



**TEKSTİL VE MÜHENDİS**  
**(Journal of Textiles and Engineer)**



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

---

**Süperhidrofob Tekstil Yüzeylerin Florsuz Bileşikler Kullanılarak Sol-Jel Yöntemi ile Modifikasyonu**

**Modification of Superhydrophobic Textile Surfaces with Sol-Gel Method by Using Non-Fluorinated Compounds**

Yaşar ERAYMAN, Yasemin KORKMAZ  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Mart 2017 (30 March 2017)

---

**Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):**

Yaşar ERAYMAN, Yasemin KORKMAZ (2017): Süperhidrofob Tekstil Yüzeylerin Florsuz Bileşikler Kullanılarak Sol-Jel Yöntemi ile Modifikasyonu, Tekstil ve Mühendis, 24: 105, 41-52.

**For online version of the article:** <https://doi.org/10.7216/1300759920172410506>



**Derleme Makale / Review Article**

# SÜPERHİDROFOB TEKSTİL YÜZEYLERİN FLORSUZ BİLEŞİKLER KULLANILARAK SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MODİFİKASYONU

**Yaşar ERAYMAN\***  
**Yasemin KORKMAZ**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Gönderilme Tarihi / Received: 12.08.2016*

*Kabul Tarihi / Accepted: 17.11.2016*

**ÖZET:** Tekstil materyallerine hidrofob karakter kazandırmak için yapılan işlemler birçok çalışmanın temel konusunu oluşturmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerde yaygın olarak kullanılan florlu bileşiklerin insan ve çevre açısından yarattığı tehditler su iticilikte yeni arayışları da beraberinde getirmiştir. Sol-jel yöntemi ile florsuz bileşikler kullanılarak nano boyutlarda sağlanan su itici özellikler yüzey modifikasyonunda önemli bir konu haline gelmiştir. Bu yöntem ile üretilen silika nanopartiküller genellikle hidrofob silan ve çapraz bağlayıcı silanlar ile modifiye edilerek yüzeye uygulanmaktadır. Bu sayede, yüzeylerin hem su itici özelliği hem de yıkama dayanımlarında artış sağlanabilmektedir. Bu çalışmada su iticilikte kullanılan temel terimler, ıslanma olayı ve bununla ilgili hesaplamalar, sol-jel yöntemi ve bu yöntemde kullanılan florsuz bileşikler hakkında bilgi verilecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperhidrofob, su itici, silan, silika, sol-jel, flor.

## MODIFICATION OF SUPERHYDROPHOBIC TEXTILE SURFACES WITH SOL-GEL METHOD BY USING NON-FLUORINATED COMPOUNDS

**ABSTRACT:** Different processes used to make textile materials to gain hydrophobic character are the main subjects of many studies. The threat posed to human and environment by fluorinated compounds commonly used in the conventional methods has brought new searches in water repellency. The water repellent properties in nanoscale with using non-fluorinated compounds by sol-gel method have become an important issue in surface modification. Silica nanoparticles, which are produced by this method, are applied to textile surface through modification of the hydrophobic silanes and silane crosslinkers. In this way, both water repellent and washing durability properties of textile surface can be enhanced. In this paper, basic terms used in the water repellency, wetting event phenomena and related calculations, sol-gel method and non-fluorinated compounds used as water repellents are discussed.

**Key Words:** Superhydrophobic, water repellent, silane, silica, sol-gel, fluorine.

\* **Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** [yasarerayman@ksu.edu.tr](mailto:yasarerayman@ksu.edu.tr)

**DOI:** 10.7216/1300759920172410506, [www.tekstilvemuhendis.org.tr](http://www.tekstilvemuhendis.org.tr)

## 1. GİRİŞ

Endüstriden tıba kadar geniş bir alanda kullanımı bulunan süperhidrofob yüzeylere olan ilgi, 1990'lı yıllarda mikro yapıların incelenmesi ve taklit edilmesi sonucu gerek pratik uygulamalarda gerekse temel araştırmalarda oldukça artmıştır [1, 2, 3]. Hidrofobluğun (su itici özellik) bir parçası olan yüzeyin pürüzlülük etkisi, deneysel olarak ilk 1930'lu yıllarda keşfedilmiştir [4]. O yıllarda su itici pamuklu tekstiller üzerine araştırmalar yapılmış, "hidrofob" terimi ise sonraki yıllarda ortaya çıkmıştır [5]. Kir partiküllerinin konvansiyonel yüzeylere güçlü bir şekilde yapışma göstermesine karşılık, çoğu süperhidrofob yüzeyin kendi kendini temizleyebilme özelliği nedeniyle bu partiküller yüzeyden kolaylıkla temizlenmektedir. Önceleri tekstil yüzeylerine su itici özellik çoğunlukla florlu bileşiklerin kullanıldığı konvansiyonel yöntemler ile kazandırılırken, bu bileşiklerin çevreye ve insan sağlığına zararlı etkilerinin olması nedeniyle alternatif kimyasal maddeler ve yöntemler araştırılmıştır [6]. Yeni yüzey modifikasyon teknikleri arasında yer alan sol-jel yöntemi ile florsuz bileşikler kullanılarak su itici yüzeylerin eldesinde çevre yükünü azaltmak ve insan sağlığına yönelik zararlı etkileri ortadan kaldırarak süperhidrofob etki elde etmek amaçlanmaktadır.

Kendini temizleme özelliğine sahip nilüfer yapraklarından ilham alınarak su ile  $150^\circ$ 'den büyük temas açısı veren süperhidrofob yüzeyler, genel olarak düşük serbest yüzey enerjili malzemeler kullanılarak ve yüzey pürüzlülüğü artırılarak elde edilmektedir [7, 8, 9]. Su ve yağ itici yüzeylerin hazırlanmasında gerekli temel kavramlara ilişkin açıklamalar aşağıda verilmiştir.

**Temas Açısı:** Katı bir yüzey ile bu katı yüzey üzerindeki sıvı damlası arasında katı, sıvı ve hava (buhar) fazlarının kesiştiği noktadan sıvı damlaya teğet olarak çizilen doğrunun eğimi "temas açısı" olarak tanımlanmaktadır [8]. Sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin (kohezyon kuvvetleri) büyüklüğü, sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı-katı arasındaki temas açısı da o kadar fazla olmaktadır [8, 10]. Temas açısı  $0-5^\circ$  arasında olan yüzeyler "süperhidrofil",  $5-90^\circ$  arasında olan yüzeyler "hidrofil", temas açısı  $90^\circ$ 'den büyük olan yüzeyler ise "hidrofob" olarak nitelendirilir [8, 11]. Katı bir yüzey üzerinde su damlasının temas açısı  $150^\circ$ 'den büyük olan yüzeyler "süperhidrofob", söz konusu sıvı bir yağ (hidrokarbon) damlası olduğunda ve bu açı  $150^\circ$ 'den büyük olduğunda ise "süperoleofob" olarak adlandırılır [8, 12, 13]. Şekil 1'de farklı yüzeylere ait sıvı temas açıları gösterilmektedir.

Sıvı viskozitesi, sıvının katı yüzeyi ıslatma hızı, sıvının sıcaklığı gibi faktörler temas açısını etkileyen başlıca faktörlerdir. Temas açısı ölçümü, optik sistemler ile yüzeydeki damlanın boyutlarına göre yapılmaktadır. Malzemenin yüzey enerjisi, gonyometrik yöntemler yardımıyla kullanılan sıvının kritik yüzey geriliminden ve meydana gelen temas açısından yararlanılarak hesaplanabilmektedir [15].

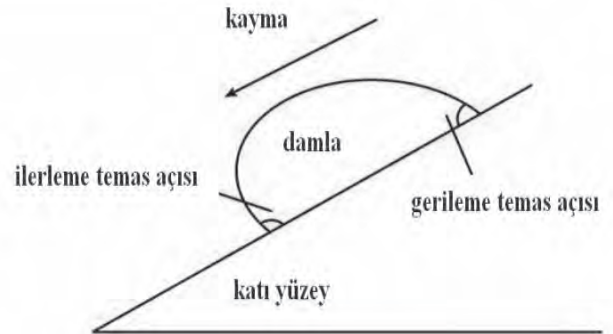
**Kayma Açısı:** Süperhidrofob ve süperoleofob bir yüzeye hafif eğim verildiğinde yüzey üzerindeki damla kaymadan ve yapış-

madan yuvarlanarak ilerlerken, hidrofil ve oleofil yüzeylerde damla yüzeye yapışmakta ve kayarak hareket etmektedir [8]. Süperhidrofob yüzeylerde damlanın yüzey üzerinden kayabilmesi için gerekli olan kayma açısı  $5^\circ$ 'den küçük olmalıdır [8, 16, 17, 18].

**Temas Açısı Histerisizi:** Eğim verilen bir yüzeyde damlanın temas açısı, ilerleyen sıvı kenarında maksimum iken gerileyen sıvı kenarında minimum olmakta ve bu durumda damla hareket etmektedir. Şekil 2'de gösterilen ilerleme ve gerileme temas açıları arasındaki fark ise temas açısı histerisizi olarak ifade edilmektedir. Bu fark ne kadar fazlaysa damlanın yüzeye adhezyonu o kadar artmaktadır [8, 19]. Temiz ve homojen bir yüzeyde bu değer düşük olurken, kirli ve pürüzlü yüzeylerde artmaktadır. Temas açısı histerisizi değeri, ideal bir yüzey halinden sapmayı göstermektedir. Süperhidrofob ve süperoleofob yüzeyler için düşük temas açısı histerisizi gerekmektedir [8, 11, 20].



Şekil 1. Farklı yüzeyler üzerindeki sıvı temas açıları [14]



Şekil 2. Temas açısı histerisizi [21]

**Yüzey Gerilimi ve Serbest Yüzey Enerjisi:** Sıvı içindeki bir molekül, çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit kuvvetle çekilirken, sıvı yüzeyindeki bir molekül sadece altındaki moleküllerin etkisiyle içeri doğru çekilmekte ve bunun sonucunda sıvı yüzeyi gergin bir zar şekline dönüşmektedir. Aynı şekilde, yüzeydeki bütün moleküller üzerinde de onları içeri doğru çeken kuvvetler etkili olduğundan, bunların arasındaki mesafe az miktarda açılır ve sıvı yüzeyindeki moleküller arasındaki ortalama mesafeden daha fazla olur. Bu mesafe artışının yarattığı gerilime "sıvının yüzey gerilimi" denir ve sıvı yüzeyi sanki gözle görülmeyen bir zarla kaplıymış gibi davranır [8]. Sıvının üst yüzey gerilimi, katı maddenin kritik üst yüzey geriliminden daha düşük olduğunda sıvı bu katı yüzeyi ıslatır. Bu nedenle, iyi bir sıvı iticilik için sıvı üst yüzey gerilimi katı üst yüzey geriliminden fazla olmalıdır [22, 23]. Serbest yüzey enerjisi ise, sıvının yüzey alanını artırmak için gerekli enerji olarak ifade edilmektedir. Su ve yağ itici özelliği artırmak için serbest yüzey enerjisini düşürecek malzemeler kullanmak gerekmektedir [24].

**Yüzey Pürüzlülüğü:** Literatürdeki birçok çalışmada, yüzey pürüzlülüğünün süperhidrofob ve süperoleofob yüzeylerin üretiminde en önemli etkenlerden biri olduğu belirtilmektedir. Kullanılan kimyasallar ile yüzey pürüzlülüğü artırılarak yüzey ve sıvı arasındaki temas alanı minimize edilmekte ve böylelikle süperhidrofob ve süperoleofob yüzeyler üretilebilmektedir [25, 26].

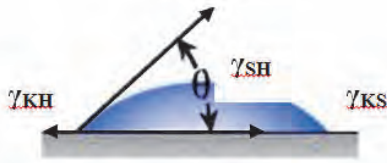
**Adhezyon:** Farklı iki madde arasında var olan ve bu iki maddenin birbirine yapışmasını sağlayan çekim kuvvetine adhezyon (yapışma) denir. Katı ile sıvı arasındaki adhezyonun az olması, su ve yağ itici özelliği artıran etkenlerden biridir [27]. Bunun yanı sıra kalıcı bir süperhidrofob etki için yüzeye uygulanan su itici özellik kazandıran madde ile tekstil yüzeyi arasında güçlü bir adhezyon oluşması gerekmektedir.

## 2. ISLANABİLİRLİK İLE İLGİLİ TEMEL DENKLEMLER

Su ve yağ itici yüzeylerin geometrisini açıklamak için 3 farklı matematiksel yaklaşım modeli kullanılmaktadır.

### 2.1. Young Denklemi

Islanabilirlikle ilgili ilk denklem, 1805'te bulunan, düz bir yüzeydeki sıvının statik temas açısını ( $\theta_Y$ ) ortaya koyan aşağıda verilen Young denklemidir (1). Damlacıklar, Şekil 3'te gösterildiği gibi katı-sıvı, katı-hava ve sıvı-hava ara yüzlerine uygun üç fazlı bir temas hattı oluşturmaktadır. Her bir ara yüzeyde yüzey gerilimi ile yaratılan kuvvetler, katı yüzeydeki damlaları çekmekte ve onların şeklini belirlemektedir [25, 28]. Young denklemine (1) göre, denge durumundaki su temas açısının ( $\theta_Y$ ) kosinüsü, doğrudan katı-hava ve katı-sıvı birim uzunluğu başına ara yüzey kuvvetlerinin farkıyla orantılıyken sıvı-hava ara yüzey kuvvetiyle ters orantılıdır [29]. Sıvı temas açısı ( $\theta_Y$ ) 20°'den büyük olduğunda  $\gamma_{KH} \approx \gamma_K$  ve  $\gamma_{SH} \approx \gamma_S$  olduğu söylenmektedir [30]



Şekil 3. Young modeli [31]

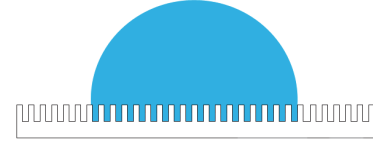
$$\cos\theta_Y = (\gamma_{KH} - \gamma_{KS} / \gamma_{SH}) \approx (\gamma_K - \gamma_{KS} / \gamma_S) \quad (1)$$

( $\theta_Y$ : Young temas açısı,  $\gamma_{KH}$ : Katı-hava ara yüzey kuvveti,  $\gamma_{KS}$ : Katı-sıvı ara yüzey kuvveti,  $\gamma_{SH}$ : Sıvı-hava ara yüzey kuvveti,  $\gamma_K$ : Katı ara yüzey kuvveti,  $\gamma_S$ : Sıvı ara yüzey kuvveti )

Şekil ve denklemden anlaşılacağı gibi sıvı ve onu çevreleyen ortamın (genellikle hava) yüzey gerilimi sabit olduğundan dolayı, katı materyalin yüzey geriliminin düşmesiyle statik su temas açısı artmaktadır. Düşük yüzey enerjili kimyasal gruplar  $\gamma_{CH_2} > \gamma_{CH_3} > \gamma_{CF_2} > \gamma_{CH_2F} > \gamma_{CH_2} > \gamma_{CF_3}$  olarak sıralanabilir. En düşük yüzey enerjisi 6,7 mJ/m<sup>2</sup> olarak CF<sub>3</sub> hegzagonal diziliminden elde edilmiştir [25].

### 2.2. Wenzel Denklemi

Tekstil yüzeylerine su itici özellik kazandırmak için yapılan çalışmalar sırasında Wenzel (1936), yüzey pürüzlülüğünün su temas açısını önemli ölçüde değiştirebileceğini ortaya koymuştur [4]. Wenzel denklemine (2) göre su, Şekil 4'te olduğu gibi yüzeydeki tüm topolojik varyasyonları takip ederek ilerlemektedir [32]. Wenzel'in denklemi homojen ıslanma olarak isimlendirilir, denklemde pürüzlü yüzeydeki su temas açısını bulmak için Young temas açısı ( $\theta_Y$ ) ve yüzey pürüzlülüğü ( $r$ ) kullanılmaktadır.



Şekil 4. Wenzel modeli [33]

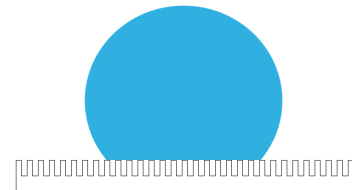
$$\cos\theta_W = r \cdot \cos\theta_Y \quad (2)$$

( $\theta_W$ : Wenzel temas açısı,  $\theta_Y$ : Young temas açısı,  $r$ : pürüzlülük faktörü)

Pürüzlülük faktörü ( $r$ ), sıvı-katı temas alanının sıvı-katı ara yüzeyinin geometrik izdüşümüne oranı olarak bulunmaktadır. Eğer pürüzlülük faktör değeri 1'e eşitse, yüzey düz bir zemin olmakta ve Wenzel denklemi Young denklemine dönüşmektedir. Ancak pürüzlü yüzeyler için bu faktörün her zaman 1'den daha büyük olduğu ve hidrofob yüzeylerin temas açısında ise artışa yol açtığı kabul edilmektedir [25, 34].

### 2.3. Cassie-Baxter Denklemi

Cassie-Baxter (1944) yüzey üzerindeki damlanın davranışında pürüzlülük etkisini açıklamak için başka bir model ortaya koymuştur. Wenzel'in aksine Şekil 5'te gösterilen bu modelde, ıslanmanın heterojen olduğu varsayılır; hava, sıvı tarafından yüzey boşluklarında hapsedilir. Bu durumda, sıvı ve katı arasındaki temas alanı minimize edilirken sıvı ile hava arasındaki alan maksimize olur. Böylece sıvı küresel damlalar oluşturmaya zorlanır. Cassie-Baxter denkleminde (3), Young temas açısı ( $\theta_Y$ ) ve katı-sıvı temas alanının su damlasının geometrik izdüşüm alanına oranı ( $f$ ) kullanılmaktadır [25, 34, 35].



Şekil 5. Cassie-Baxter modeli [33]

$$\cos\theta_C = f \cdot \cos\theta_Y + f - 1 \quad (3)$$

( $\theta_C$ : Cassie-Baxter temas açısı,  $\theta_Y$ : Young temas açısı,  $f$ : Katı-sıvı temas alanının su damlasının geometrik izdüşüm alanına oranı )



Eğer pürüzlülükteki artış nedeniyle  $f$  azalır (yani boşluklara daha fazla hava hapsedilirse), temas açısı artar. Eğer sıvı ile yüzey arasında hava hapsedilmemişse, o zaman yüzey tamamen ıslanır ve bu denklem Wenzel denklemine dönüşür. Wenzel denkleminde damlatılan sıvı, pürüzlü yüzeyin boşluklarını da doldurarak tüm yüzeye yayılır, Cassie-Baxter modelinde ise, sıvı sadece yüzeyi kaplar boşluklar ise havayla dolar. Wenzel modelinde pürüzlülükteki artış, statik su temas açısını ve histerisizi artırır. Fakat pürüzlülük faktörü 1,7 eşik değerini aştığında, su damlalarının yüzeydeki tüm boşlukları doldurması etkili olmamaktadır. Bu nedenle Cassie-Baxter modeline dönüşüm olur ve bir miktar hava su damlasının altında hapsedilir. Bu durumda pürüzlülükteki daha fazla artış, statik su temas açısını artırır ve histerisizi düşürür [25, 35].

### 3. SÜPERHİDROFOB YÜZEYLERİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİLEŞİKLER

Su itici özellik kazandırmak için kullanılan kimyasal bitim işlemi maddeleri, suyun kumaş içine nüfuziyetini engellemekte, su ve diğer sıvı damlacıkları kumaş yüzeyinde yuvarlak damlacıklar halinde tutunabilmektedir. Su itici apre için kullanılan kimyasallar, kir iticilik işleminde de kullanılmakta olup, bunların etkileri birbirlerinden farklıdır. Bu aprenin esası, mamulün lif veya ipliklerinin üzerinde çok ince bir hidrofob zar oluşturarak bu zarın liflere çekim kuvvetleriyle veya kimyasal olarak bağlanmasıdır [22].

Polarite ve hidrojen bağları gibi etkili molekül içi kuvvetlerinin bulunması kumaşa mukavemet, ısıl direnç ve kuru temizleme direnci gibi özellikler kazandırmaktadır. Bununla birlikte bu kuvvetler, dış giysilik ürünlerin kar ve yağmura karşı düşük direnç göstermesine neden olup liflerin su ile kolay ıslanmasına yol açmaktadır. Kumaşlar, su itici özelliğe sahip çeşitli kimyasal maddelerle kaplandığında bu sorun çözülebilmektedir. Su itici bileşikler, kumaşın dış yüzeyini hidrofob gruplarla kaplamaktadır. Bu hidrofob gruplar sayesinde kumaşın yüzey enerjisi düşürülmekte ve sıvı itici özellik kazandırılmaktadır. Mekanik kuvvetler veya ikincil bağlar ile kumaşa bağlanan su itici kimyasallar yıkama veya kuru temizleme sırasında zarar görmekte ya da uzaklaşmaktadırlar. Sürekli bir su itici özellik sağlamak için lif ile su itici kimyasal madde arasında kalıcı kovalent bağların oluşması, su itici maddenin yıkama veya kuru temizleme sırasında uzaklaşmasına engel olmaktadır [36]. Literatür çalışmalarında yer alan sıvı itici özellik kazandırmak için kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır [36, 37];

- Alüminyum ve zirkonyum bileşikleri
- Parafin bazlı itici maddeler
- Proteinler
- Metal kompleksleri
- Piridinyum bileşikleri
- Stearik asit bileşikleri
- Melamin ve stearyl bazlı itici maddeler
- Silikon bazlı itici maddeler
- Florokarbonlar

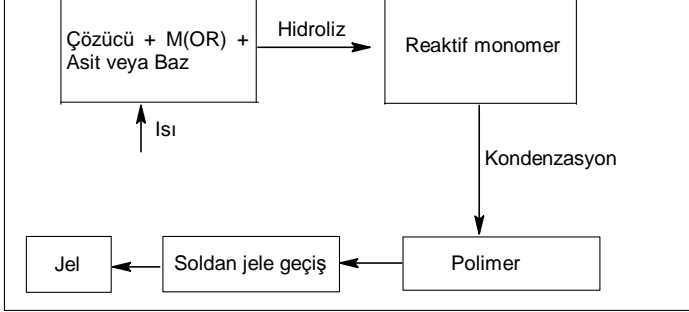
Yukarıda yer alan su ve yağ itici özellik kazandıran maddelerden florlu su iticiler düşük yüzey enerjileri nedeniyle yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 38]. Tekstil yüzeylerine su itici özellik kazandırmada, florlu bileşiklerin performansı yüksek iken [39], flor içermeyen su iticiler bu bileşiklere göre ekonomik ve ekolojik açıdan bir alternatif sunmaktadır. Florlu bileşiklerin çoğu, özellikle perflorlu bileşikler çevreye zarar vermektedir. Florlu bileşiklerin yüksek maliyetleri, deri ile temasında taşıdığı potansiyel riskleri ve çevresel zararları literatürde birçok çalışmada vurgulanmıştır [6, 40, 41, 42]. Bununla birlikte konvansiyonel yöntemlerle yüksek temas açıları elde edilmesinde hala sıkıntılar yaşanmaktadır [43]. Bu önemli dezavantajlar üzerine son zamanlarda pek çok araştırmacı, tekstil endüstrisinde konvansiyonel olarak kullanılan bu sistemlerin yer değiştirebileceği yeni yöntemler araştırmaya başlamış ve sol-jel yöntemi kullanılarak yüzeye hidrofob özellik kazandırılması alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur [37, 44, 45, 46]. Mikro ve nano yapılu su ve yağ itici yüzeylerin eldesinde sol-jel yönteminin yanı sıra elektroçekim, kimyasal buhar biriktirme, tabaka tabaka kaplama gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır [47-50].

### 4. SU İTİCİ ÖZELLİK KAZANDIRMAK İÇİN SOL-JEL YÖNTEMİ VE FLORSUZ BİLEŞİKLER İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tekstil materyallerine fonksiyonel özelliklerin kazandırılmasında, sol-jel yöntemi son yıllarda büyük ilgi görmektedir [37, 44]. Kimyasal ve fiziksel olarak modifiye edilmiş silika sol çözeltiler, tekstil materyallerine çok farklı özellikler ilave edilmesini sağlamaktadır. 50 nm'den küçük çapa sahip olan silika partiküllerinden oluşan sol çözeltileri tekstil yüzeyine oldukça iyi bağlanmakta ve transparan yapısından dolayı da yüzey görüntüsünü değiştirmemektedir [51]. Silika nanopartikül, silisyum dioksitten oluşan maddenin katı halidir. Bu partiküller, küresel şekle sahip olup çapları 7-40 nm arasında değişen oldukça küçük partiküllerdir [52]. Bu tabakalar ışık, ısı, kimyasal ve mikrop saldırılarına karşı da stabildir. Ayrıca yapılan araştırmalar bu yapıların tekstil yüzeylerinin maruz kaldığı yıkama, sürtme gibi etkilere de dayanıklı olduğunu ortaya koymuştur. Silika nanopartiküllerinden oluşan çözeltiler, flor içerikli kimyasal maddeler ile karşılaştırıldığında 120°C gibi daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir [51]. Bu kaplamalar tekstil bitim işlemlerinde emdirme ve çektirme yöntemlerinde kullanılan konvansiyonel kaplama cihazlarında oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında hazırlanabilmektedir. Ayrıca daldırma-kaplama veya püskürtme gibi yöntemler ile de bu çözeltilerin uygulanması mümkündür [44].

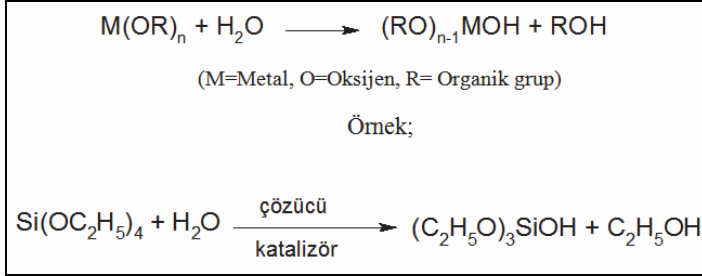
Su ve yağ iticilik ile ilgili literatür incelendiğinde en fazla karşımıza çıkan çalışmalardan biri, sol-jel yöntemi ile silika nanopartiküller oluşturarak tekstil yüzeylerinin sıvı itici özelliklerinin değiştirilmesidir. Başlıca nanopartikül üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel sürecinde (Şekil 6), sistem sıvı fazdan (sol) katı-sıvı ara faza (jel) dönüşmektedir. Silika ve diğer metal oksit maddeler ince, transparan film yüzey oluşturmak için

sol-jel yöntemiyle hazırlanabilmektedir [16]. Bu kaplamalar pamuk, cam, yün, plastik, çelik, silikon gibi çok çeşitli yüzeylere uygulanabilmektedir [16, 53].



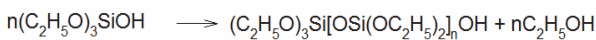
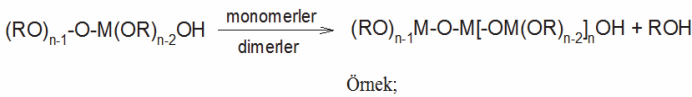
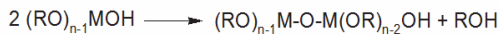
Şekil 6. Sol-jel yöntemi işlem basamakları [54] M(OR): Metal alkoksit

Sol, başlatıcı madde (prekürsör) olarak bir metal alkoksitin, bir çözücü (su ve/veya alkol) ve asidik ya da bazik katalizör ile oda sıcaklığında karıştırılmasından oluşmaktadır. Tipik bir sol-jel sürecinde başlatıcı madde, çözücü içinde çözülüp hidroliz ve polikondenzasyon tepkimeleri ile kolloidal bir yapı olan jele dönüşür. Bu aşamada kullanılan başlatıcılar, inorganik metal tuzları ya da metal alkoksit bileşikleridir [55]. Şekil 7'de gösterilen sol-jel yönteminin ilk adımında, silikon alkoksit gruplar çözücüde (su ve/veya alkol) çözülmekte ve siloksanları oluşturmak için su tarafından hidrolize uğramaktadır. Bu işlem, asit ya da baz tarafından katalize edilmektedir [56, 57].



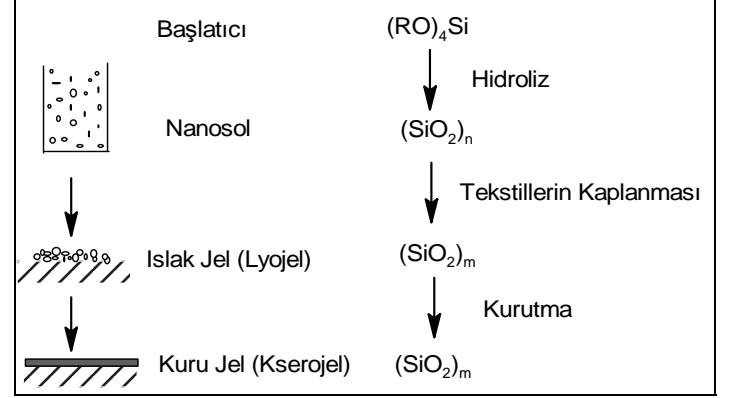
Şekil 7. Metal alkoksitlerin hidroliz tepkimesi [58]

Hidroliz devam ederken kolloid oligomerik partiküllerin oluşmasını sağlayan kondenzasyon başlamaktadır. İki siloksan molekülünün kondenzasyonu sonucu, bir adet alkol molekülü açığa çıkarak siloksanlar polisiloksanlara dönüşmektedir (Şekil 8). Daha sonraki reaksiyonda ise, kurutulan partiküllerin bir-biriyle çapraz bağlanması sağlanmaktadır. Tekstil kaplamalarında hidroliz ve kurutma şartları, kaplanan filmin yoğunluk, gözeneklilik ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [56, 57].



Şekil 8. Metal alkoksitlerin polikondenzasyon tepkimesi [58]

Sol çözeltisi substrat yüzeyine uygulandıktan sonra, nanopartiküller agregat oluşturma ve kondanse olma eğilimindedir. Bu da tekstil yüzeyinde çözücü içeren ıslak jel (lyojel) katmanını oluşturur. En son katmanı oluşturmak için bu yüzey kurutulur ve lyojel kaplamadan çözücü uzaklaştırılır ve böylelikle kuru jel (kserojel) formu oluşur (Şekil 9) [51].



Şekil 9. Sol çözeltisi ile tekstil malzemesinin kaplanması ve ıslak ve kuru jel oluşum aşamaları [44]

Sol-jel yönteminin işlem sıcaklığının düşük olması, homojenliği yüksek kaplamalar ile tekstil yüzeyine yeni özellikler kazandırması bu yöntemi avantajlı kılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen tekstiller düşük yıkama dayanımına sahip olmaktadır [59]. Silika nanopartiküller hidrofob özellikte silanların ilavesiyle fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilmekte ve yıkama dayanımlarında artış sağlanabilmektedir [60]. Monomerik alkil silan bileşikleri, hidrofob gruplu polisiloksanlar, florlu bileşikler gibi farklı kimyasal maddeler silikaya ilave olarak kullanılabilir. Bu maddeler, sıvı etkileşim özelliklerini değiştirerek hidrofobluğu, silika nanopartiküllerin yüzey pürüzlülüğünü ve silika sol ile lif yüzeyi arasındaki adhezyonu artırmaktadır. Böylece, yıkama dayanımında da bir artış sağlanabilmektedir [51, 58, 61]. Düşük hidrofob özelliğe sahip basit bir nanosol kaplaması bile lif ve su arasında bir bariyer oluşturarak lifi suya karşı korumaktadır. Dolayısıyla suyun life migrasyonu yavaşlatılmakta (sol-jel matriksinin gözeneklilik ve yüzey enerjisine bağlı olarak), bu durum da lifin su alım hızını etkilemektedir. Yapısına su itici özellikte ilave maddeler katılan yüksek hidrofobluğa sahip kaplamalar ise bu bariyer sayesinde su migrasyonunu engellemektedir [44]. Bu ilave maddeler, en son yapılan jel kaplama işleminde çapraz bağlayıcı ve kaplama ajanı olarak kullanılmaktadır [51, 58, 61]. Sol-jel yönteminde başlatıcı madde ve ilave ajan olarak kullanılan silanlar en az 1 adet Si-C bağı içeren organosilan bileşikleridir. Bir organosilan molekülü, X-R-Si(OR)<sub>3</sub> formülüne sahiptir [60].

X= Organik(Amino, vinil, alkil, ...)

R'= Metil, etil, ...

R=Aril ya da Alkil (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

Silika nanopartikülleri, çok miktarda yüzey hidroksi ve alkoksi gruplarına sahiptir ve -O-Si-O- ya da -CH<sub>2</sub>-O-Si-O- grupları sayesinde silanlar tarafından kumaş yüzeyine kovalent olarak

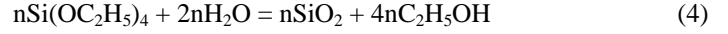
bağlanırlar (Şekil 10) [61]. Tekstil yüzeylerine su itici özellik kazandırmada yaygın olarak kullanılan hidrofob ve çapraz bağlayıcı silanlar Tablo 1'de liste halinde verilmiştir.

Literatürde HDTMS (heksadesiltrimetoksisisilan), TEOS (tetraetoksisisilan) ve GPTMS (3-glisidiloksipropiltrimetoksisisilan) karışımların hidroliz ve polikondenzasyonunu içeren sol-jel reaksiyonlarını kullanarak üretilen hibrit organik-inorganik nanokompozit kaplamalar üzerine birçok çalışma yer almaktadır [62]. Bu çalışmaların çoğunda, silika sol hazırlanmasında genellikle başlatıcı madde olarak TEOS kullanılmıştır. TEOS;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  formülüne sahip bir kimyasal bileşen olup silikonlarda çapraz bağlayıcı ajan ya da başlatıcı madde olarak kullanılmaktadır. TEOS'un avantajı, partikül dağılımını kontrol etmede kolaylık sağlaması ve diğer hidrofob ilave ajanlarla olan uyumudur [59].

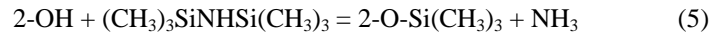
Süperhidrofob yüzey elde etmek amacıyla yapılan bir çalışmada konvansiyonel yöntem ve sol-jel teknolojisi ile işlem gören tekstil malzemelerinin su iticilik performansları karşılaştırılmıştır. Sol-jel yöntemine göre heksadesiltrimetoksisisilan (HDTMS) ile asidik koşullarda işlem gören kumaşların temas açısının ( $153^\circ$ ), konvansiyonel işleme göre florokarbon ile muamele edilen kumaşlara ( $148^\circ$ ) göre daha yüksek temas açısı değerlerine

ve daha iyi yıkama dayanımı sonuçlarına sahip oldukları bulunmuştur [44].

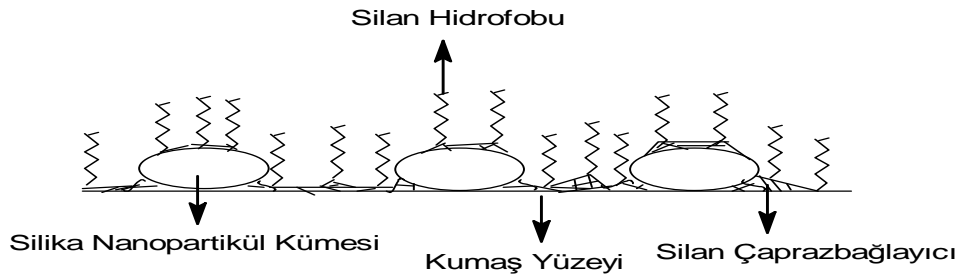
Xue ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, su ve yağ ayırma mekanizması geliştirmek amacıyla su itici poliester tekstiller üretmişlerdir. Bu çalışmada, TEOS'un hidroliz ve polikondenzasyonu ile üretilen  $\text{SiO}_2$  jeller yüzeyde bol miktarda OH grubu içermektedir (Şekil 11). Denklem (4)'te,  $\text{SiO}_2$  oluşum tepkimesi verilmiştir [63].



$\text{SiO}_2$ , yüzeydeki OH gruplarını fonksiyonel ( $\text{SiCH}_3$ )<sub>3</sub>'e çevirmek için 1,1,1,3,3,3 heksametil disilazan (HMDS) hidrofob ajanı ile reaksiyona girmiş ve bunun sonucunda hidrofob jeller üretilmiştir (5).



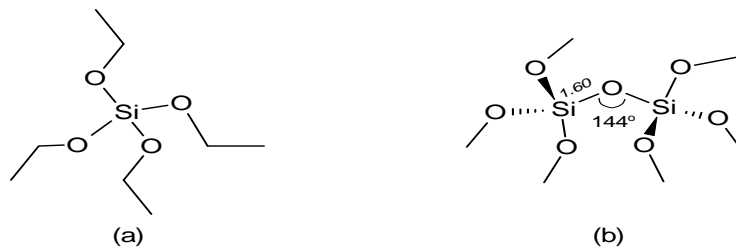
Daha sonra hazırlanan hidrofob çözelti, daldırma-emdirme-kurutma (dip-pad-dry) tekniği ile poliester yüzeye uygulanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, muamele edilmiş olan bu yüzey su ile yağın ayrıştırılmasında kullanılmıştır. Hazırlanan düzende Şekil 12'de gösterildiği gibi, tekstil materyali üzerine damlatılan su ve yağ karışımında yağ yüzeyden süzülüp behere akarken, su yüzey üzerinde boncuklar halinde kalmıştır [63].



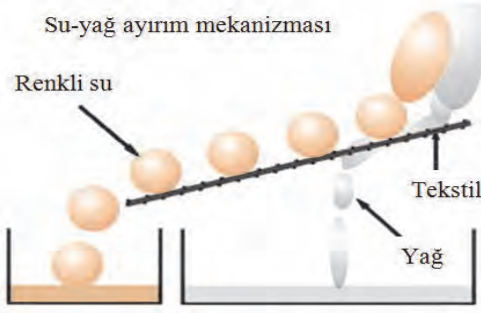
Şekil 10. Silika nanopartikül, hidrofob silanlar ve çapraz bağlayıcı silanların kumaş yüzeyine bağlanması [58]

Tablo 1. Su itici özellik kazandırmada kullanılan hidrofob silanlar ve çapraz bağlayıcı silanlar

Hidrofob Silanlar	Çapraz Bağlayıcı Silanlar
HMDS (heksametil disilazan)	TEOS( Tetraetoksisisilan)
MTEOS (Metiltrioksisisilan)	GPTMS (3-glisidiloksipropiltrimetoksisisilan)
OTEOS (Oktiltrioksisisilan)	ODTES (n-oktadesiltrioksisisilan)
DTMS (n-dodesiltrimetoksisisilan)	TMOS (Tetrametoksisisilan)
HDTMS (Hekzadesiltrimetoksisisilan)	BTEOSE (bis (trioksisisilil) etan)
OTMS (n-oktiltrimetoksisisilan)	Bis (trimetoksisisilil) etan
DTES (n-desiltrioksisisilan)	Bis (trimetoksisisilil) heksan
n-Oktadesilmetildimetoksisisilan	1,4 Bis (trimetoksisisililetil) benzen



Şekil 11. (a) TEOS [64], (b)  $\text{SiO}_2$  [65]



Şekil 12. Su-yağ ayırma mekanizması şematik diyagramı [63]

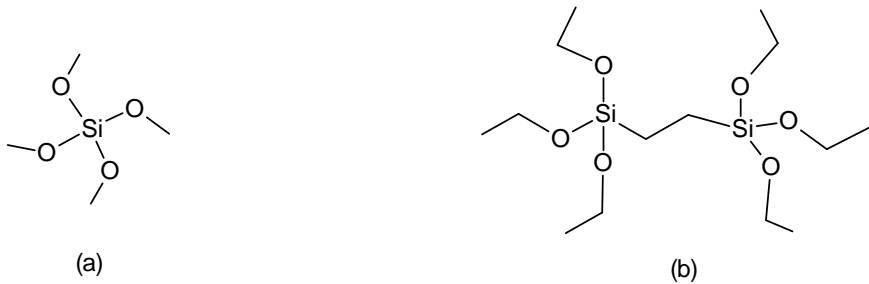
Xu ve arkadaşları, farklı hidrofob maddelerin su iticiliğe etkisini araştırmışlardır. İki farklı deney aşamasından oluşan çalışmalarının ilk bölümünde, pamuklu kumaşlar TEOS kullanılarak üretilen silika çözeltisi ile işlem gördükten sonra DTMS (n-dodesiltrimetoksisilan) hidrofob ajan ile muamele edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, işlem görmemiş pamuklu kumaşlar ZnO nanopartiküller ile kaplanmış, ardından da DTMS ile işlem görmüştür. Yapılan çalışmalarda, bu örneklerin temas açıları ve kayma açıları ölçülmüştür. Silika nanopartiküller ile işlem gören örneklerin temas açıları  $0^{\circ}$ 'den  $159^{\circ}$ 'ye çıkmış, kayma açısı ise  $29^{\circ}$  olarak ölçülmüştür. ZnO ve ardından DTMS ile işlem gören kumaşların temas açısı ise  $0^{\circ}$ 'den  $153^{\circ}$ 'ye çıkmış, kayma açısı ise  $9^{\circ}$  olarak ölçülmüştür. [66].

Farklı bir çalışmada, su itici özellik kazandırmak için kullanılan çapraz bağlayıcı silanlar arasında yer alan BTEOSE (bis (trioksisilil) etan), TMOS (tetrametoksisilan) ve TEOS, hidrofob silanlar olarak ise OTMS (n-oktiltrimetoksisilan), DTES (n-desiltrioksisilan) ve ilave olarak silika nanopartikülleri kullanılarak pamuklu kumaşların yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu ilave hidrofob ajanların kimyasal yapı-

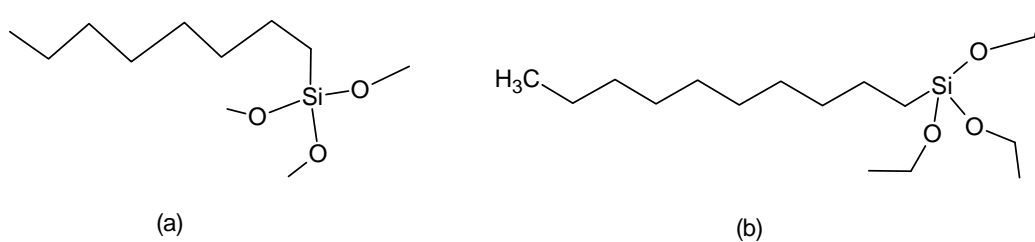
ları, Şekil 13 ve 14'te verilmiştir. Silika nanopartiküllerin eklenmesi pamuklu kumaşın su itici özelliğini ve yıkama dayanımını artırmıştır. Çalışma kapsamında silika ile ön işlem görmüş kumaşlara DTES + BTEOSE, DTES + TMOS, DTES + TEOS, OTMS + TMOS ve OTMS + TEOS olmak üzere 5 farklı ilave kimyasal ajan karışımı uygulanmıştır. DTES + BTEOSE, OTMS + TMOS ya da OTMS + TEOS karışımları, yüzeye sınırlı miktarda hidrofob özellik (temas açısı  $<120^{\circ}$ ) kazandırmıştır. DTES + TMOS ve DTES + TEOS karışımları ile muamele edilen örnekler ise, sırasıyla  $136.4^{\circ}$  ve  $138.0^{\circ}$  temas açısı değerlerini vermiştir. Bu silan karışımları arasında, OTMS ve BTEOSE karışımı en yüksek hidrofob özellik göstermiş olup bu kumaşlarda en yüksek temas açısı olarak  $139.1^{\circ}$  değeri ölçülmüştür [61].

Mahltig ve Böttcher tarafından yapılan çalışmada, 3 farklı ilave madde (farklı türde alkillialkoksisisilanlar, polisiloksan ve flor içeren silan bileşikler) ile modifiye edilen silika sol çözeltiler poliamid/pamuk ve poliester/pamuk karışımı kumaşlara uygulanarak su itici özelliğe sahip tekstiller üretilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, alkilsilan bileşiklerinin konsantrasyonunun artmasıyla hidrofob etki artmıştır. Buna paralel olarak polisiloksan ve florlu bileşikler ile kaplanan yüzeyler de yüksek hidrofob etki göstermiştir. Diğer ilave maddelerle kıyaslandığında sadece heksadesilsilan ve florlu bileşiklerin eklendiği silika sol çözeltiler ile kazandırılan su itici özellik yüksek yıkama dayanımı göstermiştir [45].

Süperhidrofob yüzey oluşturmada TEOS'un maliyetinin yüksek olması, kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle daha düşük maliyetli başlatıcılara ihtiyaç duyulmaktadır [59]. TEOS'a bir alternatif olarak literatürde yer alan ve Şekil 15'te kimyasal yapısı verilen sodyum silikat (su camı); silika sol hazırlamak için kullanılan düşük maliyetli bir başlatıcı maddedir.

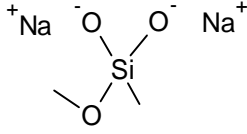


Şekil 13. (a) TMOS, (b) BTEOSE çapraz bağlayıcı silanların kimyasal formülleri [61]



Şekil 14. (a) OTMS, (b) DTES hidrofob silanların kimyasal formülleri [61]

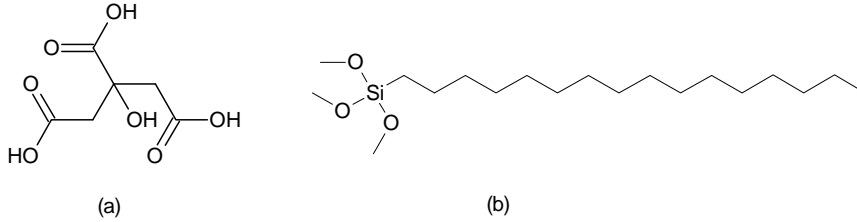




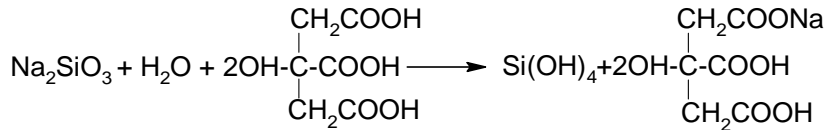
Şekil 15. Sodyum silikat [67]

Sodyum silikat kullanılarak yapılan çalışmalardan birinde sol-jel işlemi ile öncelikle sodyum silikat hidrolize edilmiş, ardından sitrik asit varlığında kondanase edilmiştir. Sitrik asit, pamuğun bitim işleminde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan 3 karboksilik asit gruplu bir moleküldür. Multi fonksiyonel heterojen aşılama reaksiyonu için kullanılan karboksilik asit grubu Si-OH grupları ile kovalent ester bağı oluşturmakta ve yıkama dayanımını artırmaktadır. Silika naopartiküller ve sitrik asit, OH grubu bakımından zengin selüloz yüzeyde hidrojen bağları sayesinde adsorbe edilmiştir. Sonrasında su itici özelliği artırmak için nanopartikül kaplı lifler HDTMS hidrofob ajanı ile işlem görmüştür. Sitrik asit ve HDTMS hidrofob ajanı kimyasal yapıları Şekil 16'da, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ise Şekil 17 ve 18'de verilmiştir. Bu çalışmada, kullanılan maddeler ile iyi bir su itici etki sağlanmış ve örneklerin temas açıları 150°'ye ulaşmıştır. Ayrıca hidrofob özelliğin yıkama dayanımı, sitrik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla artmıştır [59].

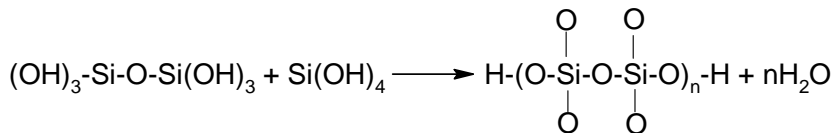
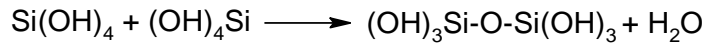
HDTMS kullanılan diğer bir çalışmada, pamuklu kumaş yüzeyine pürüzlülük kazandırmak için silika nanopartikülleri ile



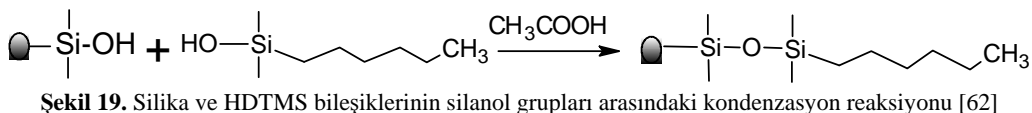
Şekil 16. (a) Sitrik asit [68], (b) HDTMS (hekzadesiltrimetoksisilan) [69]



Şekil 17. Sodyum silikatın hidroliz tepkimesi [59]



Şekil 18. Kondenzasyon ve fonksiyonel yüzey oluşum tepkimeleri [59]



Şekil 19. Silika ve HDTMS bileşiklerinin silanol grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu [62]

işlemin ardından kumaş HDTMS hidrofob ajanı ile muamele edilmiştir (Şekil 19). Daldırma-emdirme-kurutma tekniği ile yapılan kaplama işleminden sonra, temas açısı 110°'ye yükselmiştir [62].

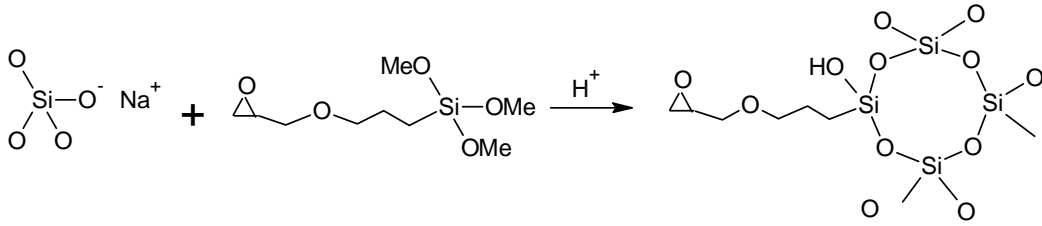
Li ve arkadaşları, başlatıcı kimyasal olarak sodyum silikat kullanarak sol-jel metodu ile süperhidrofob yüzeyleri başarıyla üretmişlerdir. Bu yüzeyler; pamuklu kumaş üzerine, sodyum silikatın hidroliz ve kondenzasyonu ile hazırlanan silika hidrosolü ile emdirme kaplama yöntemine göre elde edilmiştir. Daha sonra silikanın yüzeyi, ince film elde edebilmek için flor içermeyen bileşikler (hekzadesiltrimetoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Sonuç olarak; 151°'den daha yüksek temas açısı değerleri ile süperhidrofob kumaş üretilmiştir [70].

Shang ve arkadaşları, silika sol için sodyum silikat ve GPTMS (3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan) ya da ODTES (n-oktadesiltrimetoksisilan) kullanmışlardır. GPTMS molekülündeki hidrolize olmuş siloksanın silika sol çözeltisindeki Si-OH grubuyla reaksiyona girmesinden sonra GPTMS'nin epoksi halkası selülozun hidroksil grubuyla reaksiyona girerek pamuk lif yüzeyine bağlanmıştır [71]. Şekil 20'de, sodyum silikat ve GPTMS arasındaki hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları, Şekil 21'de GPTMS epoksi halkalarının lif yüzeyine çapraz bağlanma reaksiyonu verilmiştir.

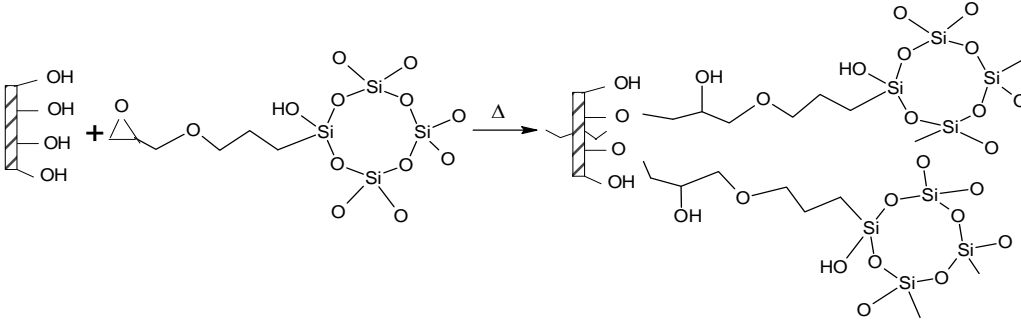
Başlatıcı madde kullanılarak üretilen sol-jel kaplamalarda silika nanopartikül boyutu ve konsantrasyonu da su iticilik performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Basu ve arkadaşları, TEOS başlatıcı kimyasalı kullanarak hidrofobik olarak modifiye edilmiş silika nanopartiküllerden sol-jel kaplamalar üretmişlerdir. Çalışmada kaplamanın hidrofob özelliğinin silika nanopartikül konsantrasyonunun artmasıyla arttığı bulunmuştur. Kaplama çözeltisindeki silika nanopartikül konsantrasyonunun ve sol-jel işlem parametrelerinin optimize edilmesiyle; kaplanan kumaş örneğinin su ile temas açısı  $166^\circ$  ve kayma açısı  $2^\circ$  'den daha az bulunmuştur [72]. TEOS başlatıcısının kullanıldığı başka bir çalışmada, pamuklu yüzey üzerinde farklı boyutlarda silika nanopartiküller ve perflorooktil amonyum silan kaplama ajanı kullanılarak su ve yağ itici özelliğe sahip kaplama elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan silika nanopartikül boyutu 115-198 nm arasında değişmekte olup, 198 nm boyutunda silika nanopartikül ve hidrofob ajan ile yapılan işlemde tüm örnekler içinde en yüksek temas açısı ( $145^\circ$ ) ve 3M- II-1988 test yöntemine göre en yüksek su iticilik değeri (4) elde edilmiştir [50].

Silanların alkil zincir uzunluğunu ayarlayarak da yüzeylerin hidrofob özelliği değiştirilebilmektedir. Genellikle, yüzeylerin

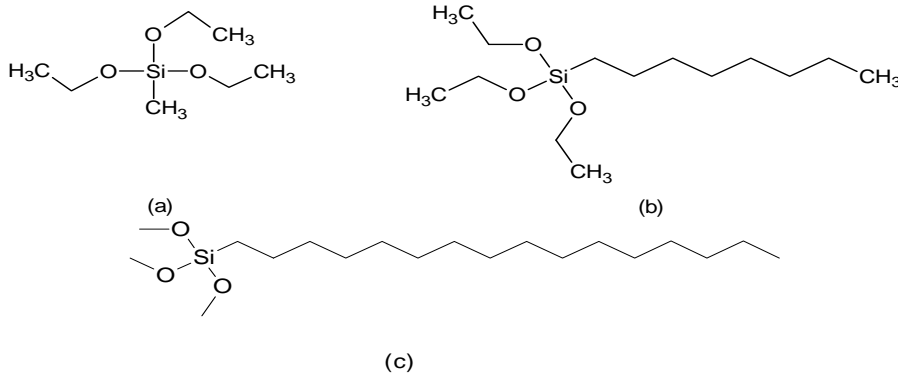
hidrofob özelliği zincir uzunluğundaki artışla artmaktadır [61, 73]. Yüzeyin hidrofob özelliğinin yıkama dayanımını artıran silan esaslı çapraz bağlayıcıları, 3 boyutlu ağ yapısının oluşumuna yardımcı olmaktadır [61]. Alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak hidrofob özelliğin artması, uzun alkil zincirleri tarafından hidrofob özellikteki silikanın örtülmesi ile açıklanmaktadır [45]. TEOS kullanılarak silika sol çözeltisi elde edilen bir çalışmada, çözeltiye Şekil 22'de verilen farklı hidrofob ajanların ilavesinin su iticilik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sol-jel işlemi ile pamuklu kumaşlara su itici özellik kazandırmada sol çözeltisine uzun zincirli alkiltrioksosilanların eklenmesi gerekmektedir. MTEOS hidrofob ajanının eklenmesiyle temas açısında önemli bir artış sağlanmazken, OTEOS ajanı ile yüzeyin temas açısı  $110^\circ$ 'ye, HDTEOS ajanı ile ise  $139^\circ$ 'ye ulaşmıştır. Çalışmada su itici özellik kazandırmak için OTEOS, HDTEOS gibi uzun zincirli ajanların eklenmesi uygun bulunmuştur. MTEOS gibi kısa alkil zincirli yapılar, su iticilik için uygun değildir. Wang ve arkadaşları, flor içeren bileşikler eklemekten de silika sol çözeltisinin uzun zincirli alkiltrioksosilanlar ile modifikasyonunun pamuklu kumaşlara su itici özellik kazandırmada etkili bir yöntem olduğu sonucuna ulaşmışlardır [74].



Şekil 20. Sodyum silikat ve GPTMS arasındaki hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu [71]



Şekil 21. GPTMS epoksi halkalarının lif yüzeyine çapraz bağlanma reaksiyonu [71]



Şekil 22. (a) MTEOS( metiltrioksosilan) [75], (b) OTEOS (Oktiltrioksosilan) [76], (c) HDTEOS (hekzadesiltrioksosilan) maddelerinin kimyasal formülleri [77]

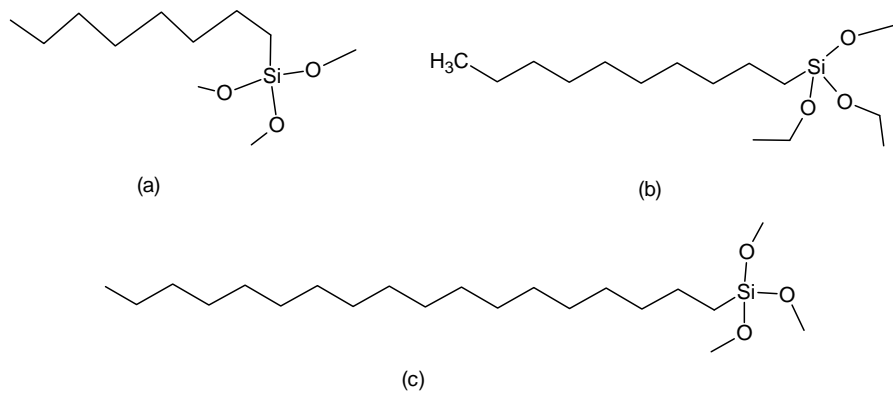
Silika nanopartikülleri, hidrofob silanlar ve çapraz bağlayıcı silanların birlikte kullanıldığı başka bir çalışmada kullanılan hidrofob ajanlar (Şekil 23) n-oktiltrimetoksisilan, n-desiltrioksisilan, n-oktadesilmetildimetoksisilan, çapraz bağlayıcı ajanlar (Şekil 24) tetraetoksisilan, tetrametoksisilan, bis (trioksisilil) etan, bis (trimetoksisilil) etan, bis (trimetoksisilil) heksan, 1,4 bis (trimetoksisililetil) benzendir. Silika nanopartikül olarak ise, farklı partikül çapına sahip nanopartiküller kullanılmıştır [58].

Çapraz bağlayıcı silan olarak tetrametoksisilan, hidrofob silan olarak n- desiltrioksisilan ve silika nanopartiküller kullanılarak işlem gören kumaş örneklerinin en yüksek temas açısı (144.2°) değerine sahip olduğu bulunmuştur. Çapraz bağlayıcı silan olarak bis (trioksisilil) etan, hidrofob silan olarak n-oktiltrimetoksisilan, ve silika nanopartikülü olarak Aerosil® 90 kullanılarak hazırlanan örnekler yıkamaya karşı en iyi dayanımı göstermiştir. Çalışmanın sonucunda, hidrofob silanın zincir uzunluğunun artmasının su iticiliği geliştirdiği ve silika nanopartiküllerin, kumaşların temas açısı değerini yaklaşık 10° artırdığı bulunmuştur. [58]. Sonuç olarak silika nanopartikülleri, hidrofob silanlar ve çapraz bağlayıcı silanların bir arada kullanılması ile kumaş yüzeyinde yüksek hidrofob özellik ve iyi yıkama dayanımı elde edildiği bulunmuştur [61].

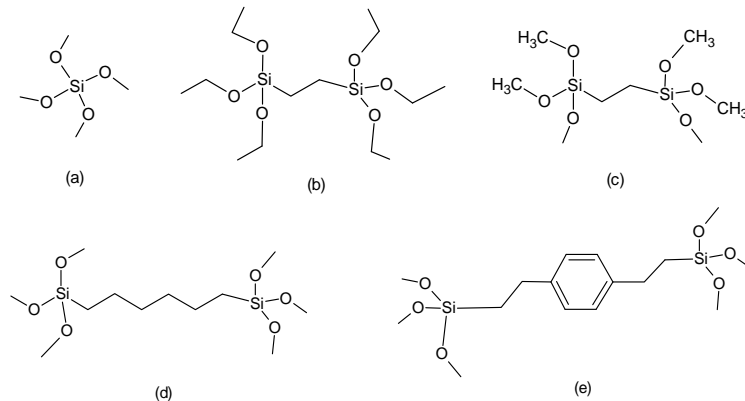
## 5. SONUÇ

Literatürde tekstil malzemelerinin süperhidrofob özelliğinin geliştirilmesi üzerine yapılmış birçok çalışma, bugün hala güncelliğini korumakta olup bu konuyla ilgili çalışmalar yapılmaya devam etmektedir. Su iticilik kimyasal maddelerine bakıldığında florlu bileşiklerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Fakat bu bileşiklerin ekolojik ve insan sağlığı açısından yarattığı sakıncalar nedeniyle yüzey modifikasyonunda yeni arayışlara gidilmiştir. Bu derleme makalesinde süperhidrofob yüzeyler hakkında temel bilgiler verilmiş olup, bu yüzeylerin florsuz bileşikler kullanılarak sol-jel yöntemi ile elde edildiği çalışmalar incelenmiştir.

Su itici yüzeylerin eldesinde sol-jel, elektroçekim ve tabaka tabaka kaplama yöntemi gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sol-jel yöntemi kullanılarak silika nanopartiküllerin üretilmesi ve yüzeye su itici özellik kazandırılması en fazla çalışılan yöntemlerden biridir. Ancak yüzeylere su itici özellik kazandırmak için silika nanopartiküllerin tek başlarına kullanılması yeterli yıkama dayanımını sağlayamamaktadır. Bunun için ilave kimyasalların kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Nanopartiküllerin kumaş yüzeyine daha güçlü bağlanmasını sağlamak için hidrofob ve çapraz bağlayıcı silanların silika nanopartiküller ile birlikte kullanılması su itici özelliğinin ve yıkama dayanımının önemli miktarda gelişmesini sağlamaktadır.



Şekil 23. (a) n-oktiltrimetoksisilan, (b) n-Desiltrioksisilan, (c) n-oktadesilmetildimetoksisilan hidrofob silanların kimyasal formülleri [58]



Şekil 24. (a) Tetraetoksisilan, (b) Bis (trioksisilil) etan, (c) Bis (trimetoksisilil) etan, (d) Bis (trimetoksisilil) heksan (e) 1,4 Bis (trimetoksisililetil) benzen çapraz bağlayıcı silanların kimyasal formülleri [58]

## KAYNAKLAR

- Nosonovsky, M., Bhushan, B., (2008), Roughness-Induced Superhydrophobicity: A Way to Design Non-Adhesive Surfaces, *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 20, 22, 225009.
- Bhushan, B., Koch, K., Jung, Y. C., (2008), Nanostructures for Superhydrophobicity and Low Adhesion, *Soft Matter*, 4, 9, 1799-1804.
- Ma, M., Hill, R.M., (2006), Superhydrophobic Surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193-202.
- Wenzel, R. N., (1936), Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 8, 988-994.
- Schuyten, H. A., Reid, J. D., Weaver, J. W., Frick, J. G., (1948), Imparting Water-Repellency to Textiles by Chemical Methods - A Review of the Literature, *Textile Research Journal*, 18, 490-503.
- Bahners, T., Textor, T., Opwis, K., Schollmeyer, E., (2008), Recent Approaches to Highly Hydrophobic Textile Surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22(3-4), 285-309.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B., (2008), Energy Transitions in Super Hydrophobicity: Low Adhesion, Easy Flow and Bouncing, *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 395005, 6pp.
- Erbil, Y.H., Uçar, İ., (2010), Kir Tutmayan Yüzeyler, *Bilim ve Teknik*, sayfa:51-57.
- Joneydi, S., Khoddami, A., Zadhoush, A., (2013), Novel Superhydrophobic Top Coating on Surface Modified PVC-Coated Fabric, *Progress in Organic Coatings*, 76, 5, 821-826.
- Schindler, W. D., Hauser, P. J., (2004), *Chemical Finishing of Textiles*, Elsevier, Woodhead Publishing, p:224, ISBN: 9781845690373
- Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z., (2008). Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application, *Journal of Materials Chemistry*, 18(6), 621-633.
- Jung, Y. C., Bhushan, B., (2009), Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/Philicity and Oleophobicity/Philicity, *Langmuir*, 25, 24, 14165-14173.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B., (2009), Superhydrophobic Surfaces and Emerging Applications: Non-Adhesion, Energy, Green Engineering, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 4, 270-280.
- <http://iteknano.com/Technology.html> [Erişim Tarihi: 21.10.2016]
- Akcalı, K., Oktav Bulut, M., (2012), Plazma Teknolojilerinin Yün Elyafı Üzerindeki Etkileri Üzerine Bir İnceleme, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, cilt:2, sayı:1, s.65-72.
- Barthlott, W., Neinhuis, C., (1997), Purity of The Sacred Lotus, or Escape From Contamination in Biological Surfaces, *Planta*, 202, 1, 1-8.
- Saraf, R., Lee, H. J., Michielsen, S., Owens, J., Willis, C., Stone, C., Wilusz, E., (2011), Comparison of Three Methods for Generating Superhydrophobic, Superoleophobic Nylon Nonwoven Surfaces, *Journal of Materials Science*, 46, 17, 5751-5760.
- Lee, H. J., Willis, C. R., Stone, C. A., (2011), Modeling and Preparation of A Super-Oleophobic Non-Woven Fabric, *Journal of Materials Science*, 46, 11, 3907-3913.
- Roach, P., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I., (2008), Progress in Superhydrophobic Surface Development, *Soft Matter*, 4, 2, 224-240.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B., (2007), Hierarchical Roughness Optimization for Biomimetic Superhydrophobic Surfaces, *Ultramicroscopy*, 107, 10, 969-979.
- Pan, Y., Bhushan, B., Zhao, X., (2014), The Study of Surface Wetting, Nanobubbles and Boundary Slip with an Applied Voltage: A Review, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5(1), 1042-1065.
- Balcı, H., (2006), Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Extrand, C. W., Kumagai, Y., (1997), An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191, 2, 378-383.
- Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., (2000), Effects of The Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 16, 13, 5754-5760.
- Sas, I., Gorga, R.E., Joines, J.A., Thoney, K.A., (2012), Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 50, 12, 824-845.
- Lafuma, A., Quéré, D., (2003), Superhydrophobic States, *Nature Materials*, 2, 7, 457-460.
- Aminayi, P., Abidi, N., (2013), Imparting Superhydro/oleophobic Properties to Cotton Fabric by Means of Molecular and Nanoparticles Vapor Deposition Methods, *Applied Surface Science*, 287, 223-231.
- Blossey, R., (2003), Self-cleaning Surfaces-Virtual Realities, *Nature Materials*, 2, 5, 301-306.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S., Newton, M. I., (2010), An Introduction to Superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*, 161, 1, 124-138.
- Balkenende, A. R., Van de Boogaard, H. J. A. P., Scholten, M., Willard, N. P., (1998), Evaluation of Different Approaches to Assess The Surface Tension of Low-Energy Solids by Means of Contact Angle Measurements. *Langmuir*, 14, 20, 5907-5912.
- Rame - hart Contact Angle Goniometers and Tensiometers, *Glossary of Surface Science Terms*, <http://www.ramehart.com/glossary.htm> [Erişim Tarihi: 05.01.2015]
- Lee, H. J., Owens, J. R., (2010), Design of Superhydrophobic Ultraoleophobic Nyco, *Journal of Materials Science*, 45, 12, 3247-3253.
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting> [Erişim Tarihi: 05.01.2015]
- Sanjay, S. L., Annaso, B. G., Chavan, S. M., Rajiv, S.V., (2012), Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012.
- Cassie A, Baxter S., (1944), Wettability of Porous Surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-51.
- Ağrgan, A.Ö., Kanat, Z.E., Özek, H.Z., (15), Nano Partiküllü Su İticilik Maddeleriyle İşlem Görmüş Pamuk Ve Polyester Dokuma Kumaşların Karşılaştırması, *Tekstil ve Mühendis*, Sayı:69, Sayfa:7-13.
- Onar, N., Mete, G., Aksit, A., Kutlu, B., Celik, E. (2015), Water-and Oil-Repellency Properties of Cotton Fabric Treated with Silane, Zr, Ti based Nanosols, *International Journal of Textile Science*, 4(4), 84-96.
- Xu, L., Zhuang, W., Xu, B., Cai, Z., (2011), Fabrication of Superhydrophobic Cotton Fabrics by Silica Hydrosol and Hydrophobization, *Applied Surface Science*, 257(13), 5491-5498.
- Černe, L., Simončič, B., (2004), Influence of Repellent Finishing on The Surface Free Energy of Cellulosic Textile Substrates, *Textile Research Journal*, 74(5), 426-432.
- Lewandowski, G., Meissner, E., Milchert, E., (2006), Special Applications of Fluorinated Organic Compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 385-391.



41. Tang W., Huang Y., Qing F.L., (2011), Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyacrylate Graft Copolymers Capable as Water and Oil Repellent Finishing Agents, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 84–92.
42. Bae, G. Y., Min, B. G., Jeong, Y. G., Lee, S. C., Jang, J. H., Koo, G. H., (2009), Superhydrophobicity of Cotton Fabrics Treated with Silica Nanoparticles and Water-Repellent Agent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1), 170-175.
43. Gowri, S., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Souto, A. P., Esteves, M. F., (2010), Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles-A Review, *Textile Research Journal*, 80(13), 1290-1306.
44. Mete, G., (2013), Sol-jel Teknolojisini Kullanarak Pamuklu Kumaşa Su, Yağ, Iticilik ve Güç Tutuşurluk Özelliklerinin Kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, ss:184.
45. Mahltig, B., Böttcher, H., (2003), Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27(1), 43-52.
46. Daoud, W. A., Xin, J. H., Tao, X., (2004), Superhydrophobic Silica Nanocomposite Coating by a Low - Temperature Process, *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9), 1782-1784.
47. Lathe, S., Rao A.V., (2012), Superhydrophobic SiO<sub>2</sub> Micro-Particle Coating by Spray Method, *Surface & Coating Technology*, 207, 489-492.
48. Mazrouei-Sebdani, Z., Khoddami, A., (2011), Alkaline Hydrolysis: A Facile Method to Manufacture Superhydrophobic Polyester Fabric by Fluorocarbon Coating, *Progress in Organic Coatings*, 72(4), 638-646.
49. Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K., Rutledge, G. C., (2005), Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition, *Macromolecules*, 38(23), 9742-9748.
50. Yu, M., Gu, G., Meng, W. D., Qing, F. L., (2007), Superhydrophobic Cotton Fabric Coating Based on A Complex Layer of Silica Nanoparticles and Perfluorooctylated Quaternary Ammonium Silane Coupling Agent, *Applied Surface Science*, 253(7), 3669-3673.
51. Mahltig, B., Helfried, H., Horst, B., (2005), Functionalization of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4385-4398.
52. Michael, G., Ferch, H., (1998), Basic Characteristics of Aerosil, Degussa Technical Bulletin, Pigment No. 11.
53. Zhang, J., Seeger, S., (2011), Polyester Materials with Superwetting Silicone Nanofilaments for Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption, *Advanced Functional Materials*, 21(24), 4699-4704.
54. Evcin, A., Sol-jel Prosesleri Ders Notları <http://www.kimmuh.com/evcin/sol-gel/solgel3.pdf> [Erişim Tarihi: 20.12.2014]
55. Hasançebi, Ö., (2006), Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
56. Mai, C., Militz, H., (2004), Modification of Wood With Silicon Compounds. *Inorganic Silicon Compounds and Sol-Gel Systems: A Review*, *Wood Science and Technology*, 37, 5, 339-348.
57. Donath, S., Militz, H., Mai, C., (2006), Creating Water-Repellent Effects on Wood by Treatment with Silane, *Holzforschung*, 60, 1, 40-46.
58. Roe, B.G., (2008), Durable Non-Fluorine Water-Repellent Fabric Finishing: Surface Treatment Using Silica Nanoparticulates and Mixed Silanes, A Thesis, Faculty of North Carolina State University in Partial Fulfillment of The Requirements For The Degree of Master of Science, Textile and Apparel, Technology and Management, Raleigh, North Carolina.
59. Liu, J., Huang, W., Xing, Y., Li, R., Dai, J., (2011), Preparation of Durable Superhydrophobic Surface by Sol-Gel Method with Water Glass and Citric Acid, *Journal of Sol-Gel Science And Technology*, 58, 1, 18-23.
60. Materne, T., De Buyl, F., Witucki, G. L., (2006), Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives, Dow Corning Corporation, USA.
61. Roe, B., Zhang, X., (2009), Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes, *Textile Research Journal*, 79, 1115.
62. Pipatchanchai, T., Srikulkit, K., (2007), Hydrophobicity Modification of Woven Cotton Fabric by Hydrophobic Fumed Silica Coating, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 44, 2, 119-123.
63. Xue, C.H., Ji, P.T., Zhang, P., Li, Y.R., Jia, S.T., (2013), Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Textiles for Oil Water Separation, *Applied Surface Science*, 284, 464-471.
64. [https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl\\_orthosilicate](https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyl_orthosilicate) [Erişim Tarihi: 15.12.2014]
65. [https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide) [Erişim Tarihi: 15.12.2014]
66. Xu, B., Cai, Z., Wang, W., Ge, F., (2010), Preparation of Superhydrophobic Cotton Fabrics Based on SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Zn Nanorod Arrays with Subsequent Hydrophobic Modification, *Surface & Coating Technology*, 204, 1556-1561.
67. [https://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum\\_silikat](https://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum_silikat) [Erişim Tarihi: 18.01.2015]
68. [https://en.wikipedia.org/wiki/Citric\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid) [Erişim Tarihi: 18.01.2015]
69. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexadecyltrimethoxysilane#section=Top> [Erişim Tarihi: 18.01.2015]
70. Li, Z., Xing, Y., Dai, J., (2008), Superhydrophobic Surfaces Prepared from Water Glass and Non-Fluorinated Alkylsilane on Cotton Substrates, *Applied Surface Science*, 254, pp. 2131-2135.
71. Shang, S.M., Li, Z., Xing, Y., Xin, J.H., Tao, X.M., (2010), Preparation of Durable Hydrophobic Cellulose Fabric From Water Glass and Mixed Organosilanes, *Applied Surface Science* 257, 1495-1499.
72. Basu, B. J., Hariprakash, V., Aruna, S. T., Lakshmi, R. V., Manasa, J., Shruthi, B. S., (2010), Effect of Microstructure And Surface Roughness on the Wettability of Superhydrophobic Sol-Gel Nanocomposite Coatings, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 56(3), 278-286.
73. Mahltig, B., Audenaert, F., Böttcher, H., (2005), Hydrophobic Silica Sol Coatings on Textiles—The Influence of Solvent and Sol Concentration, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 34(2), 103-109.
74. Wang, C. X., Li, M., Jiang, G. W., Fang, K. J., Tian, A. L., (2007), Surface Modification with Silicon Sol on Cotton Fabrics for Water-Repellent Finishing, *Research Journal of Textile and Apparel*, 11, 3, 27-34.
75. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15413.html> [Erişim Tarihi: 08.02.2015]
76. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.68741.html> [Erişim Tarihi: 08.02.2015]
77. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77027.html> [Erişim Tarihi: 08.02.2015]