



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 histerezis (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 histerezis 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 kaplamaların, 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 hidrofobiklik 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-Aminopropiltrietoksilan (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-Aminopropiltrietoksilan (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

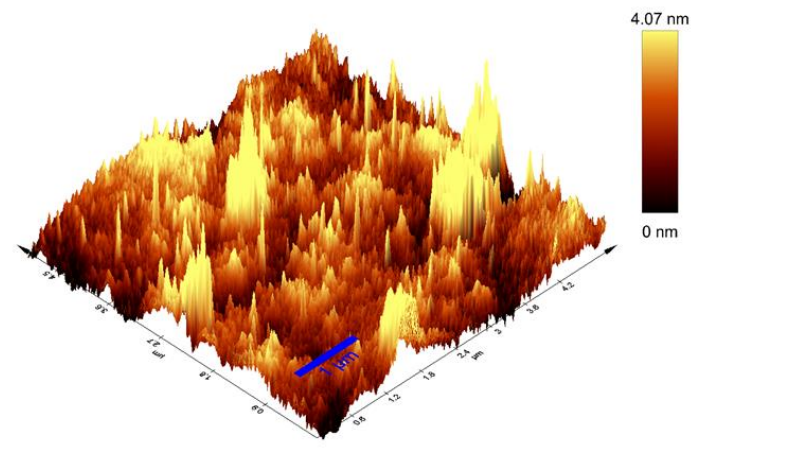
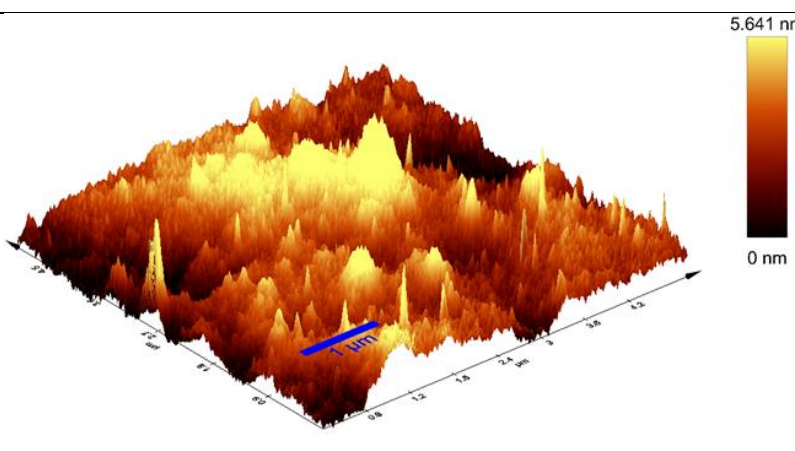
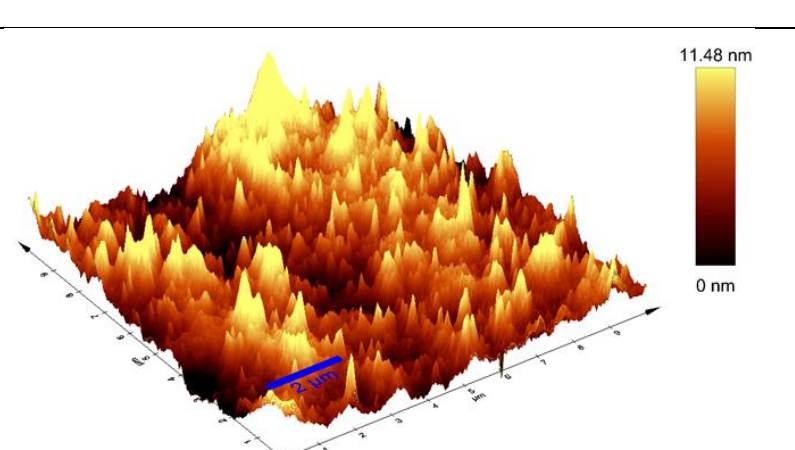
alınarak gerçekleştirildi. Optik olarak şeffaf olan TMMS/Silika ve APTES/Silika kompozit film yüzeyinin hava altındaki denge temas açısı (θ_e) ve kayma açısı (TA) değerleri, *Attention teta* optik tansiyometre ile ölçüldü. θ_e değeri, şırınganın 5 μ l damlayı bırakıp çıkarılmasından hemen sonraki ölçümü 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.

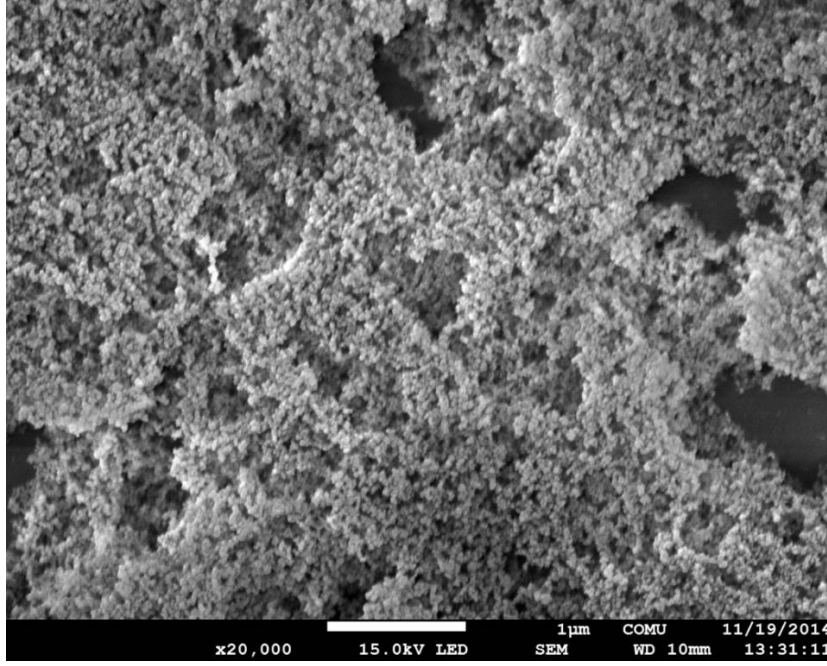
Tablo 1. Hazırlanan numunenin tanımı, % Ağırlıkça Silika içeriği, denge temas açısı ve kompozit film geçirgenliği

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

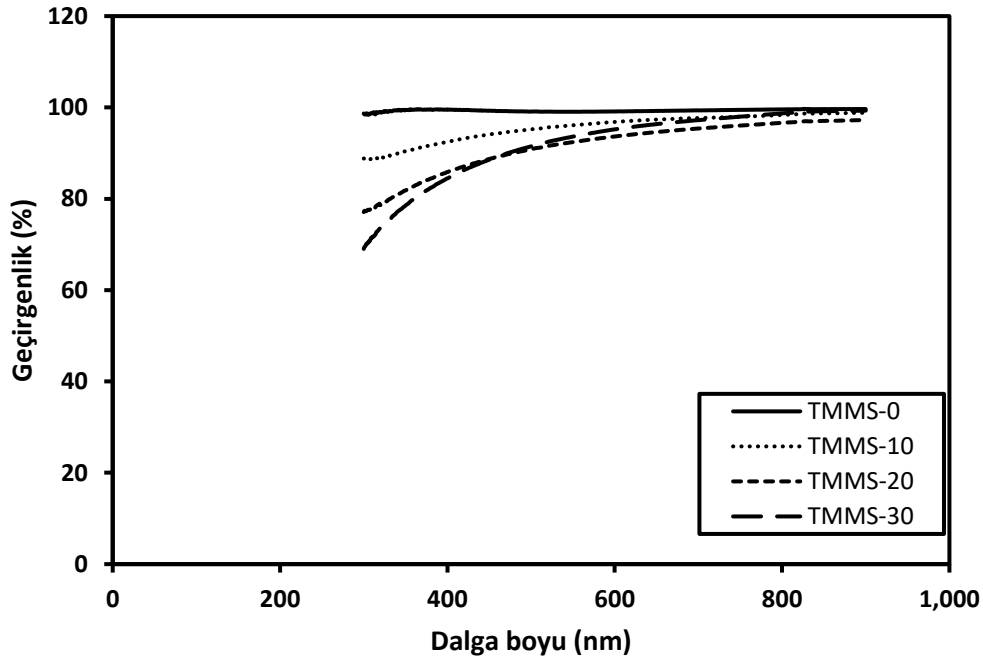
Numune	AFM görüntüleri	RMS (nm)
TMMS-10		25
TMMS-20		69
TMMS-30		105

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.

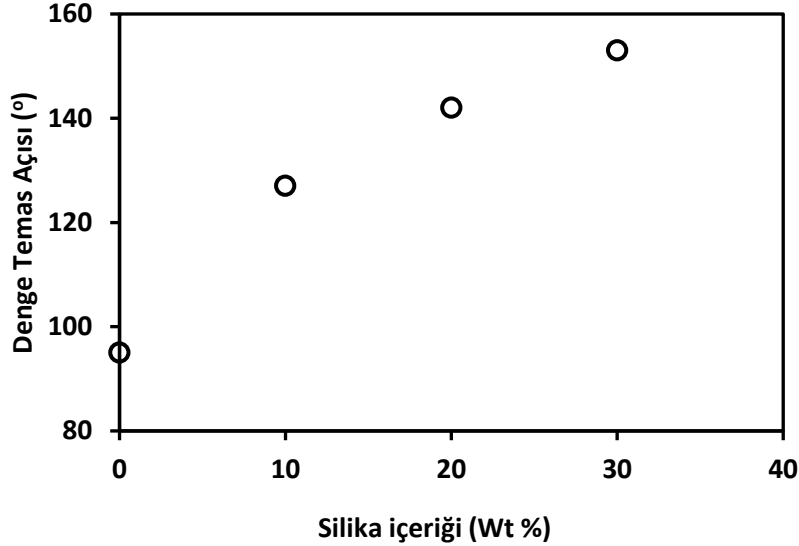


Şekil 2. TMMS-30 kompozit filminin SEM görüntüsü



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 H₂SO₄, 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 ₂ SO ₄	0,5 M H ₂ SO ₄	0,1 M NaOH	0,5 M NaOH
TMMS-0	+	+	+	+	+	-
TMMS-10	+	+	+	+	-	-
TMMS-20	+	+	+	+	-	-
TMMS-30	+	+	+	-	-	-

Yapılan deneme sonuçlarından yüzeylerin HCl ve H₂SO₄ 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), Trimetoksimetilsilan (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.