



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PEG YAN ZİNCİRLİ KARBAZOL POLİMER ESASLI UV
KORUMALI BUĞULANMAYAN CAM YÜZEY ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu KORTUN

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PEG YAN ZİNCİRLİ KARBAZOL POLİMER ESASLI UV KORUMALI
BUĞULANMAYAN CAM YÜZEY ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu KORTUN

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

Bu çalışma, TÜBİTAK kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 220M012

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Arzu KORTUN tarafından Doç. Dr. Uğur CENGİZ yönetiminde hazırlanan ve 06/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**PEG Yan Zincirli Karbazol Polimer Esaslı Uv Korumalı Buğulanmayan Cam Yüzey Üretimi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

Doç. Dr. Ömür ARAS

İmza

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : 06/01/2023

.....
İSİM SOYİSMİ

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarımı kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Arzu KORTUN

06/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezini gerçekleŐtirmemi sağlayan saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e,

Deneysel çalıŐmalarımı gerçekleŐtirmem için laboratuvar imkanlarını, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaŐan sayın Prof. Dr. Sermet KOYUNCU ve ArŐ. Gör. Sinem ALTINIŐIK'a,

Tez çalıŐmalarımı destekleyen Tırkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu (TUBITAK)'a

Çalışma suresince tım zorlukları benimle gögüsleyen, hayatımın her evresinde bana destek olan sevgili annem Saniye KORTUN'a, babam Eyyüp KORTUN'a ve yüksek lisans eğitimine baŐlamamdaki en büyük desteği sağlayan ağabeyim Oğuz KORTUN'a sonsuz minnet ve teŐekkürlerimi sunarım.

Arzu KORTUN

anakkale, Ocak 2023

ÖZET

PEG YAN ZİNCİRLİ KARBAZOL POLİMER ESASLI UV KORUMALI BUĞULANMAYAN CAM YÜZEY ÜRETİMİ

Arzu KORTUN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

06/01/2023, 65

Buğulanma, şeffaf bir yüzeyin netliğini önemli ölçüde azaltabilir, bu durum günlük hayatta rahatsız edici ve tehlikeli olabilir. Süperhidrofilik (süper su seven) yüzeyler, üzerinde su ile 10° ve altı temas açısı veren yüzeyler olarak tanımlanırlar. Bu yüzeylerin buğulanmama ve kendi kendini temizleme gibi özellikleri vardır. Bu alanda polietilen glikol polimerleri (PEG) yapısında suyu seven oksijen atomları sayesinde hidrofilik özellik göstermektedirler. Cam yüzeylerin güneş ışığının zararlı radyasyonu olan UV bölgeyi geçirmemesi de oldukça önemlidir. Konjuge polimerlerin önemli bir sınıfı olan karbazol polimerleri herhangi bir elektron akseptör ile birlikte polimerleştirilmediklerinde genellikle sadece UV bölgede absorpsiyona sahiptirler ve nötral basamakta şeffaf/renksiz formdadırlar. Bu özellikleri sayesinde cam yüzeyine kaplandıklarında şeffaf/renksiz ve aynı zamanda UV ışığı geçirmeyen yüzeyler elde edilebilir. Bu çalışmada ışık geçiren, buğulanmayan, yüksek mekanik dayanımlı ve 400 nm altında UV absorplayan cam yüzeyler üretilmiştir. Yapılan çalışmada ilk olarak karbazol konjuge yapılar içeren ve yan gruplarında polimere hidrofilik karakter kazandıracak farklı uzunluklarda PEG grupları ihtiva eden bir dizi polimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile aydınlatıldıktan sonra, optik ve elektrokimyasal ölçümler vasıtasıyla HOMO-LUMO enerji seviyeleri belirlenmiştir. Sentezlenen polimerlere ditiyol bazlı çapraz bağlayıcı eklenerek tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer yapısı belirlendikten sonra püskürtme ve döndürme teknikleri ile cam yüzeyine ince filmler oluşturulmuştur. Üretilen yüzeylerin morfolojileri SEM ve AFM ile

belirlenmiştir. Hazırlanan ince filmlerin ıslanabilirlik özellikleri yüzey temas açısı cihazı ile ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofilik yüzey, Buğulanmama, İnce film, UV absorpsiyon, Islanabilirlik.



ABSTRACT

PEG SIDE CHAIN CARBAZOLE POLYMER BASED UV PROTECTED ANTI-FOG GLASS SURFACE PRODUCTION

Arzu KORTUN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Advisor: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

01/06/2023, 65

Condensation can significantly reduce the clarity of a transparent surface, which can be uncomfortable and dangerous in everyday life. Superhydrophilic (super water-loving) surfaces are defined as surfaces that have a contact angle of 10° and below with water. These surfaces have features such as anti-fogging and self-cleaning. In this area, polyethylene glycol polymers (PEG) show hydrophilic properties thanks to the water-loving oxygen atoms in their structure. It is also very important that glass surfaces do not pass the UV region, which is the harmful radiation of sunlight. Carbazole polymers, which are an important class of conjugated polymers, usually only absorb in the UV region when they are not co-polymerized with any electron acceptor and are in a transparent/colorless form in the neutral step. Thanks to these properties, when coated on the glass surface, transparent/colorless and at the same time UV light-proof surfaces can be obtained. In this study, light-transmitting, non-fogging, high mechanical strength and UV-absorbing glass surfaces below 400 nm were produced. In the study, firstly, a series of polymers containing carbazole conjugated structures and PEG groups of different lengths in their side groups to give the polymer a hydrophilic character were synthesized. After the structures of the synthesized polymers were illuminated with FT-IR and ^1H NMR techniques, HOMO-LUMO energy levels were determined by means of optical and electrochemical measurements. The thiol en click reaction was performed by adding dithiol-based crosslinker to the synthesized polymers. After the polymer structure was determined, thin

films were formed on the glass surface by sputtering and spinning techniques. The morphologies of the produced surfaces were determined by SEM and AFM. The wettability properties of the prepared thin films were measured with the surface contact angle device.

Keywords: Superhydrophilic surface, Antifogging, Thin film, UV absorption, Wettability.



İÇİNDEKİLER

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	İ
ETİK BEYAN.....	İi
TEŞEKKÜR.....	İii
ÖZET	İv
ABSTRACT	Vi
İÇİNDEKİLER	Viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	Xi
TABLOLAR DİZİNİ.....	Xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	Xiii

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Yüzeylerin Islanabilirliği ve Denge Temas Açısı	2
1.1.1. Gerçek (Pürüzlü ve Heterojen) Yüzeylerde Temas Açısı	4
1.1.2. Wenzel Teorisi	5
1.1.3. Cassie-Baxter Teorisi	6
1.2. Süperhidrofilik Yüzeyler	7
1.3. Süperhidrofobik Yüzeyler	8
1.4. İletken Polimerler	9
1.4.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	10
1.5. Yüzey Kaplama Yöntemleri	11
1.5.1. Döndürme ile Kaplama Yöntemi	11
1.5.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi	12

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

14

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

19

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	19
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Kullanılan Ekipmanlar	20
3.3. Yöntem	20
3.3.1. 2,7-Dibromo Allil Karbazol Sentezi	22
4,4'-Dibromo-2-Nitrobifenil Sentezi	22
2,7-Dibromo Karbazol Sentezi	22
2,7-Dibromo Allil Karbazol Sentezi	23
3.3.2. Borolan Esteri Türevli Allil Karbazol	24
3.3.3. PEG Makromonomerin (DBB-PEG) Hazırlanması	24
3.3.4. Polimer Sentezi	25
3.3.5. Polimerlerin Cam Yüzeyle Kaplanması	26
3.3.6. Karakterizasyonlar	28
Kimyasal Yapı Karakterizasyonları	28
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	28
Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (H-NMR)	28
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	29
Termal Analiz Karakterizasyonları	29
Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	30
Optik Karakterizasyonları	30
Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi	30
Yüzey Karakterizasyonları	31
Yüzey Temas Açısı	31
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	31

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonları	32
4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları	32
4.1.2. ¹ H-NMR Analiz Sonuçları	33
4.1.3. GPC Analiz Sonuçları	35
4.2. Elektrokimyasal Ölçümler	38
4.3. TGA Analiz Sonuçları	39

4.3.1. TGA Analiz Sonuçları	39	
4.3.2. DSC Analiz Sonuçları	40	
4.4. Optik Karakterizasyonu	41	
4.4.1. UV-vis Analiz Sonuçları	41	
4.5. Yüzey Karakterizasyonu	45	
4.5.1. Döndürme ile Kaplama Tekniği AFM-Temas Açık Sonuçları	45	
4.5.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi AFM-Temas Açık Sonuçları	47	
4.6. Mekanik Karakterizasyon	54	
4.6.1. Kaplamaların Çizme Testi-Sertlik Yumuşaklık Denemesi	54	
4.6.2. Bant Yapıştırma-Soyma Testi	55	
4.7. Buğulanma Testi.....	55	
BEŞİNCİ BÖLÜM		60
SONUÇ ve ÖNERİLER		
KAYNAKÇA	61	
ÖZGEÇMİŞ	I	

SİMGELER VE KISALTMALAR

Γ	Yüzey Gerilimi
θ	Temas Açısı
$^{\circ}$	Derece
R	Yüzey Pürüzlülük Faktörü
Nm	Nanometre
Mm	Milimetre
Cm	Santimetre
rpm	Dakikada Devir Sayısı
dk	Dakika
PEG	Polietilen Glikol
HNO ₃	Nitrik Asit
EtOH	Etanol
H	Hidrojen
DCM	Diklorometan
KOH	Potasyum Hidroksit
Ar	Argon
THF	Tetrahidrofur
HCl	Hidroklorik Asit
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)
UV	Ultraviyole
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz Cihazı
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Deneylerde kullanılan malzemeler	19
Tablo 2	Elde edilen polimer miktarları ve yüzdesel verimler	26
Tablo 3	KP-PEG polimerlerine ait sayıca ortalama moleköl ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı (Mw) ve polidispersite (PDI) değerleri	39
Tablo 4	KP-PEG polimerleri için bozunma sıcaklıkları (T _i : ilk bozunma; T ₅₀ : %50 bozunma; T _{max} : maksimum bozunma)	41
Tablo 5	KP-PEG polimer filmlere ait pürüzlülük kalınlık ve temas açısı değerleri	49
Tablo 6	KP-PEG polimer filmleri için karekök ortalama (RMS) ve temas açısı değerleri	50
Tablo 7	KP-PEG polimer filmler için çizme testi sonuçları	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Katı yüzey üzerinde sıvı damlasının davranış şekilleri	3
Şekil 2	Bir katı yüzey üzerindeki sıvıya etki eden kuvvetlerin gösterimi	4
Şekil 3	Wenzel teorisine göre pürüzlü katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının davranışı	5
Şekil 4	Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki bir sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı ara yüzeyi (B).	6
Şekil 5	Süperhidrofilik (a), hidrofilik (b) yüzeylerdeki bir sıvı damlasının gösterimi	7
Şekil 6	Hidrofobik (a), süperhidrofobik (b) yüzeyler üzerindeki bir sıvı damlasının gösterimi	8
Şekil 7	Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler	10
Şekil 8	Substrat üzerinde döndürerek kaplamanın aşamaları	12
Şekil 9	Püskürtme ile kaplama yöntemi	13
Şekil 10	a)Kaplama cam ve çıplak camın havadaki su temas açıları. b)CMC-Fe ⁺³ -PAA kaplamanın buğulanmayı önleme performansı. c)Çıplak camın ve kaplanmış camın UV-vis iletim spektrumu, a'nın içi, CMC-Fe ⁺³ -PAA kaplı camın altındaki mor bir çiçeğin optik görüntüsüdür	14
Şekil 11	g-C ₃ N ₄ -TSG'nin süperhidrofilikliği ve şeffaflığı: (a) Kaplamadan önce (solda) ve kaplamadan sonra (sağda) temas açısı değişir; (b) Cam kaplamadan önce ve sonra görsel etki; (c) Ultraviyole spektrofotometre (UV) ile kaplamadan önce ve sonra görünür bölgedeki geçirgenlik	15
Şekil 12	(a) TiO ₂ -PHEA nanokompozit kaplama için temas açısı testlerinin dijital testlerinin dijital görüntüleri. (b) TiO ₂ -PHEA nanokompozit kaplamanın ve PHEA kaplamanın anlık temas açısının zamana göre değişimi. (c) TiO ₂ -PHEA nanokompozit kaplamanın statik temas açılarının zamana göre değişimi. TiO ₂ -PHEA nanokompozit kaplamanın laboratuvar ortamında 330 gün süreyle saklanması önceki ve sonraki temas açısı görüntüleridir.	17
Şekil 13	4,4'-Dibromo-2-nitrobifenil sentezinin şematik gösterimi	22

Şekil 14	2,7-Diboromo karbazol sentezinin şematik gösterimi	23
Şekil 15	2,7-Diboromo allil karbazol sentezinin şematik gösterimi	23
Şekil 16	Borolan esteri türevli allil karbazol yapısal formülü	24
Şekil 17	PEG fonksiyonel monomerinin hazırlanması	25
Şekil 18	Karbazol grubu içeren PEG yan zincirlerine sahip polimer sentezi	25
Şekil 19	Döndürerek kaplama cihazı	27
Şekil 20	Püskürterek kaplama cihazı	27
Şekil 21	Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi	28
Şekil 22	Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı	29
Şekil 23	Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	30
Şekil 24	Uv-vis spektrofotometre cihazı	31
Şekil 25	Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı	31
Şekil 26	DBB-PEG2000, KBA ve KP-PEG2000'e ait FT-IR spektrumları	32
Şekil 27	KP-PEG polimerlerinin FT-IR spektrumları	33
Şekil 28	KP-PEG350 polimerinin H-NMR spektrumu	34
Şekil 29	KP-PEG750 polimerinin H-NMR spektrumu	34
Şekil 30	KP-PEG2000 polimerinin H-NMR spektrumu	34
Şekil 31	KP-PEG5000 polimerinin H-NMR spektrumu	35
Şekil 32	KP-PEG350'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi	35
Şekil 33	KP-PEG750'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi	36
Şekil 34	KP-PEG2000'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi	36
Şekil 35	KP-PEG5000'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi	37
Şekil 36	KP-PEG polimerlerinin döngüsel voltamogramları	38
Şekil 37	KP-PEG polimerlerine ait TGA eğrileri	39
Şekil 38	KP-PEG polimerlerinin DSC eğrileri (a) ısıtma ve (b) soğutma	40

Şekil 39	KP-PEG polimerlerinin DCM çözeltisi içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları	41
Şekil 40	KP-PEG polimerlerinin DCM çözeltisi içerisindeki floresans spektrumları	42
Şekil 41	KP-PEG polimerler çözeltilerinden döndürerek kaplama ile hazırlanan ince filmlerin UV-vis geçirgenlik (%T) spektrumları	43
Şekil 42	KP-PEG ve KP-PEG_X polimer çözeltilerinden püskürtme ile kaplamayla hazırlanan ince filmlerin UV-vis geçirgenlik (%T) spektrumları	44
Şekil 43	KP-PEG ve KP-PEG_X polimer çözeltilerinden hazırlanan ince filmlerin toplu UV-vis geçirgenlik (%T) spektrumlarının karşılaştırılması.	45
Şekil 44	KP-PEG350 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri	45
Şekil 45	KP-PEG750 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri	46
Şekil 46	KP-PEG2000 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri	46
Şekil 47	KP-PEG5000 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri	46
Şekil 48	(a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri	48
Şekil 49	(a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri	48
Şekil 50	(a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri	49
Şekil 51	(a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri	49
Şekil 52	(a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri	50
Şekil 53	(a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri	50
Şekil 54	(a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri	51
Şekil 55	(a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri	51
Şekil 56	(a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri	52

Şekil 57	(a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri	52
Şekil 58	(a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri	53
Şekil 59	(a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri	53
Şekil 60	Bant soyuma testi için hazırlanan ornosil kaplama bölgeleri	55
Şekil 61	KP-PEG350 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	56
Şekil 62	KP-PEG350_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	56
Şekil 63	KP-PEG750 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	57
Şekil 64	KP-PEG750_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	58
Şekil 65	KP-PEG2000 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	58
Şekil 66	KP-PEG2000_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	59
Şekil 67	KP-PEG5000 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	59
Şekil 68	KP-PEG5000_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri	60

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Havadaki nemli su buharı yoğunlaştığında, buharın çiğlenme noktasına eşit veya daha düşük sıcaklığa sahip katı bir yüzey üzerinde küçük su damlacıkları meydana gelir. Su damlacıklarının yayılmasıyla kırılan ve dağılan ışığın bir sonucu olarak buğulanma gerçekleşir (Jiang vd., 2017). Buğulanma, şeffaf malzemelerin geçirgenliğini azalttığı için insanların günlük yaşamlarında sıklıkla karşılaştığı tehlikeli ve rahatsız edici bir durumdur. Örneğin gözlük, araba camı, analitik/tıbbi cihaz, solar fotovoltaik paneller, aynalar gibi benzeri aletlerin kullanımını olumsuz etkiler (Cengiz vd., 2021). Buğulanma sorununu çözmek için iki etkili yöntem geliştirilmiştir. Birincisi ısıtma yöntemi kullanılarak katı yüzey üzerindeki küçük su damlacıklarının buharlaşmasını sağlamaktır. Diğer bir yöntem ise katı yüzeye ıslanma karakteri kazandırarak buğulanmayı önlemektir (Yang vd., 2021). Isıtma yöntemi termal enerjinin maliyeti nedeniyle uygulamalarda yaygın olarak kullanılmamaktadır (Jiang vd., 2017). İkinci yöntemde ise yüzeyin ıslanabilirlik davranışını kazandırmak için buğu önleyici hidrofilik veya hidrofobik malzeme ile kaplama yapmaktır. Hidrofobik malzeme ile kaplı yüzeylerin su temas açısı 90° 'den büyük, hidrofilik malzeme ile kaplı yüzeylerin su temas açısı ise 90° 'den küçük olarak tanımlanmaktadır. Düşük yüzey enerjisine sahip temas açısı 150° 'den fazla olan yüzeyler süperhidrofobik, yüksek yüzey enerjisine sahip temas açısı 10° 'den küçük yüzeyler süperhidrofilik kabul edilir (Nundy vd., 2020). Buğulanmayı önleyen süperhidrofobik kaplamalar karmaşık üretim sistemlerine sahiptir ve bu kaplamaların yüzey optik şeffaflığı iyi değildir. Süperhidrofilik yüzeylerde ise su damlacıkları malzeme yüzeyinde ince bir su filmi oluşturarak temas açısını azalttığı için şeffaf yüzeylerde daha etkili bir performans göstermektedir (Jiang vd., 2017).

Cam yüzeylerin buğulanmasının yanında insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan güneş ışığından gelen ultraviyole (UV) radyasyon ışınlarını geçirmemesi de önemlidir. UV ışınları insan derisine veya gözlerine ulaştığında, cilt kanserine, güneş yanıklarına veya katarakt hastalığına neden olmaktadır (Wong vd., 2014). Bunun yanında tekstil malzemelerinin ve önemli sanat eserlerinin ağarmasını da sağlar. Bu nedenle UV radyasyonunun zararlı etkilerini azaltmak için UV korumalı malzemelere büyük ilgi duyulmaktadır. UV koruması, UV ışığını tamamen absorplayan ($k < 400$ nm), görünür bölge

($k > 400$ nm) için şeffaf olan organik veya inorganik malzemelerle sağlanmaktadır (Mahltig vd., 2005).

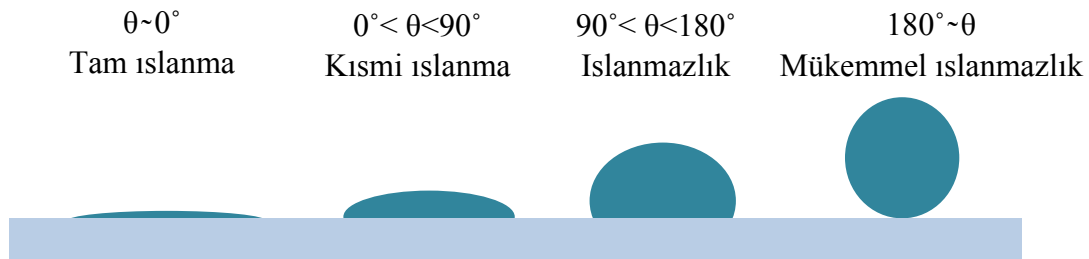
Bu tez çalışmasının amacı ışığı geçiren, buğulanmayan, 400 nm altında UV absorplayan ve mekanik dayanımı yüksek cam yüzeylerin üretilmesidir. Bu amaçla yapısında suyu seven oksijen atomları bulunan hidrofilik polietilen glikol (PEG) polimerleri kullanılmıştır. Polietilen glikolün endüstriyel kullanım alanının geniş olması, biyobozunur olması (Li ve Kao, 2003), toksik olmama, uygun faz değişim sıcaklığı, faz değişimleri sırasında hacim değişimi göstermeme gibi özellikleri nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır (Alkan vd., 2006). PEG artan molekül ağırlığının artmasıyla hem buğulanmayı daha iyi önler hem de yüzey şeffaflığının da artmasını sağlar (Jiang vd., 2017). Cam yüzeylerin buğulanmamasının yanı sıra UV bölgede absorplama yapması için konjuge polimerlerden karbazol yapılarında içeren bir dizi polimer sentezlenmiştir. Karbazol konjuge polimerleri genellikle sadece UV bölgede absorpsiyona sahiptirler ve şeffaftırlar. Bu nedenle çalışmada hidrofilik ve farklı molekül ağırlıklarıyla yapıya sağlamlık kazandıran PEG polimeri ile, UV bölgede absorplama yapan karbazol konjuge yapıları bir ana zincirde birleştirilmiştir. Ayrıca sıcaklık gereksinimi olmadan sadece UV ışık altında yüzeyde çapraz bağlanma Tiyol-en klik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. İnce filmler bu çapraz bağlanma reaksiyonu ile daha kararlı ve daha hidrofilik hale gelmiştir. Sentezlenen polimerler püskürtme ve döndürme teknikleri ile cam yüzeyine ince filmler oluşturulmuştur.

1.1.Yüzeylerin Islanabilirliği ve Denge Temas Açısı

Islanma kavramı, bir katı yüzey ile bir sıvı temas ettiğinde katı-sıvı ara yüzeyindeki çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) baskın gelerek sıvının katı yüzeyindeki temasını koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır (Ersoy vd., 2022). Islanabilirlik, bir yüzeyin kimyasal yapısı ve yüzey morfolojisi tarafından belirlenir. Yüzeyin ıslanabilirliğinin fizikokimyasal özellikler değiştirilerek ayarlanabiliyor olması birçok uygulamalı araştırma alanı içinde önem taşımaktadır (Jeong vd., 2022). Örneğin biriktirme işlemi, yapışma ve seçici absorpsiyon, kendi kendini temizleme ve buğulanmayı önleme, sıvıların mikro-akışkan cihazlarda taşınması, korozyon önleyici, buzlanma önleyici, yansıma önleyici ve

su/yağ ayrımı biyo-medikal malzemelerin geliştirilmesinde uygulanmaktadır (Ersoy vd., 2022).

Bir yüzeyin ıslanabilirliğinin kontrolü endüstriyel uygulamalarda önemlidir. Katı yüzeyle temas eden bir sıvının oluşturduğu açıya temas açısı denilmektedir (Ayçiçek, 2021). Temas açısı, bir katı yüzeyinin bir sıvı tarafından ıslanabilirliğinin nicel bir ölçüsüdür ve “ θ ” ile gösterilmektedir (Ayçiçek, 2021). Temas açısının büyüklüğü katı sıvı arasındaki çekim kuvvetleri (adezyon kuvvetleri) ile sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin (kohezyon kuvvetleri) büyüklüğüne göre değişir. Kohezyon kuvvetleri, adezyon kuvvetlerinden ne kadar büyük ise temas açısı da o kadar büyük olur (Cengiz, 2010). Katı-sıvı arasındaki bağ kuvvetli olduğunda damla yüzey üzerinde dağılır ve düşük temas açısı gösterir. Bu durum yüksek ıslatabilirlik olarak tanımlanır. Katı-sıvı arasındaki bağlar zayıf olduğunda ise temas açısı yüksektir ve ıslatabilirlik düşüktür (Canagi, 2019). Bir sıvı, katı yüzey ile temas ettiğinde tamamen yayılabilir ve temas açısı değeri sıfır derece veya sıfır dereceye yakın ölçülebilir. Bu duruma tam ıslanma denilmektedir (Ayçiçek, 2021). Temas açısı 90° 'den küçük ise kısmi ıslanma, 90° 'den büyük ise ıslanmazlık, 180° ise yüzeyler mükemmel ıslanmazlık olarak bilinir.

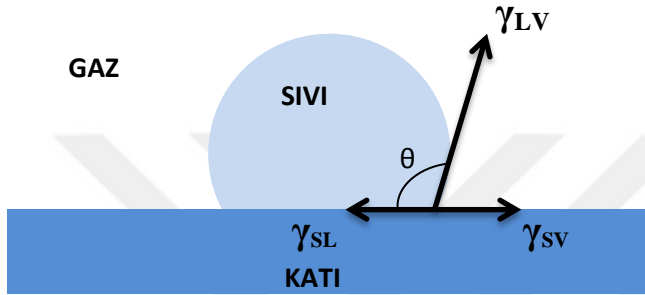


Şekil 1. Katı bir yüzey üzerinde sıvı damlasının davranış şekilleri

Bir katı yüzey üzerine sıvı damlası damlatıldığında, damla katı, sıvı, gaz fazları arasındaki ara yüzey gerilimlerine bağlı olarak dengede kalmaktadır (Şekil 1). Üç fazın denge halindeki temas açısını ortaya koyan Young denklemi aşağıda verilmiştir:

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.1)$$

Bu denklemdeki γ_{SV} : katı-gaz yüzeyler arası gerilimi, γ_{SL} : katı-sıvı yüzeyler arası gerilimi, γ_{LV} : sıvı-gaz yüzeyler arası gerilimi, θ : katı yüzey ile sıvı damlası arasındaki temas açısı [14]. Young denklemi ideal şartlarda geçerlidir. Bu şartlar katı yüzeyinin pürüzsüz olması, kimyasal olarak homojen, inert ve çözünmeyen olması durumlarıdır (Canpolat, 2018).



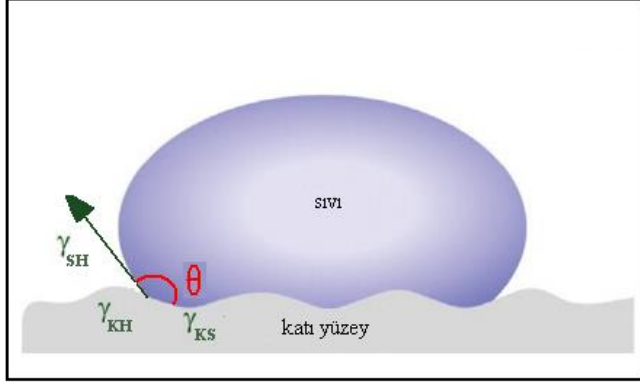
Şekil 2. Bir katı yüzey üzerindeki sıvıya etki eden kuvvetlerin gösterimi

1.1.1. Gerçek (Pürüzlü ve Heterojen) Yüzeylerde Temas Açısı

Bir katının ıslanabilirliği yüzeyin pürüzlü yapısına ve kimyasal yapısına göre değişmektedir. Islanabilirliği ilk tanımlayan Young eşitliği yalnızca ideal, düz ve pürüzsüz yüzeyler için temas açısı değerini vermektedir, ancak gerçekte yüzeylerin çoğu ideal değildir. Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak hidrofilik ve hidrofobik özellikleri arttırmaktadır. Wenzel ve Cassie-Baxter, pürüzlü yüzeylerin temas açısına olan etkisine yönelik ilk çalışmaları yapmışlardır. Pürüzlü yüzeylerin, homojen ve düz yüzeylere göre farklı temas açıları olduğunu Wenzel açıklamıştır. Cassie-Baxter'a göre pürüzlü katı yüzeylerin çukurları hava ile hapsedilmiştir ve bu hava cepleri katı-sıvı-gaz ara yüzeyleri oluşturur.

1.1.2. Wenzel Teorisi

1936 yılında Wenzel, Young eşitliğini geliştirerek pürüzlü yüzeyler ile ıslanabilirlik arasındaki ilişkiyi ifade eden teorik bir model açıklamıştır. Katı yüzey üzerindeki sıvının pürüzlü yüzeydeki gözenekleri tamamen doldurduğu kabul edilir (Şekil 3).



Şekil 3. Wenzel teorisine göre pürüzlü katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının davranışı

$$\cos\theta' = r \cos\theta \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.2'de görülen θ' ; pürüzlü katı yüzeyindeki temas açısı (Wenzel temas açısı), θ ; düzgün katı yüzeyindeki temas açısı (Young temas açısı), r ; pürüzlülük faktörünü ifade eder. Pürüzlülük faktörü, pürüzlü katı yüzeyin gerçek alanı ile düzgün (görünür) katı yüzey alanının oranına eşittir (Denklem 1.3).

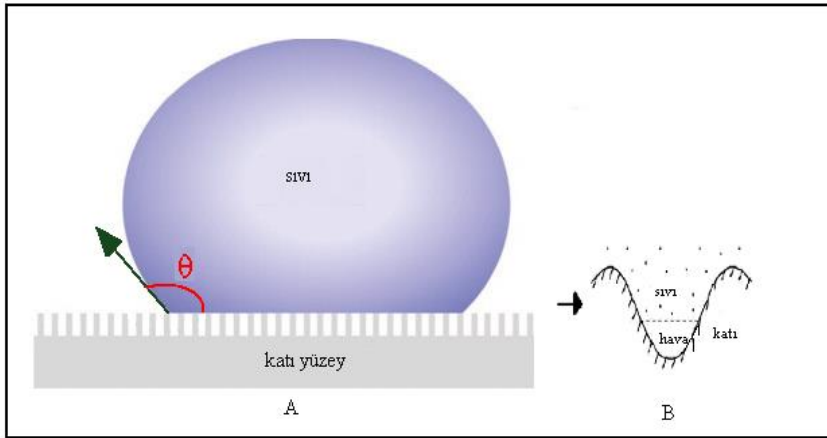
$$r = A_{\text{gerçek}} / A_{\text{görünür}} \quad (1.3)$$

$r = 1$ olduğu durumda yüzey tamamen düzgündür ve bu yüzeylerde Young eşitliği ile temas açısı hesaplanır. $r > 1$ olduğu durumda ise yüzey pürüzlüdür ve bu yüzeylerde Wenzel eşitliği ile temas açısı hesaplanır. Pürüzlülük, hidrofilik yüzeylerin temas açısı

değerini düşürerek hidrofilik yeteneğini artırırken, hidrofobik yüzeylerin ise temas açısı değerini artırarak hidrofobik yeteneğini arttırmaktadır.

1.1.3. Cassie-Baxter Teorisi

1944 yılında Cassie ve Baxter isimli bilim insanları tarafından Wenzel teorisi geliştirilmiştir. Cassie-Baxter teorisi ideal temas açısı ile pürüzlü, heterojen yüzeylerdeki temas açısı arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur. Bu teoriye göre yüzey ile temas eden sıvı, yüzey üzerindeki gözenekleri doldurmaz. Gözeneklerin içi hava ile doludur ve bu hava paketleri sıvıyı yukarıya doğru iter.



Şekil 4. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki bir sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı ara yüzeyi (B).

Hapsedilen havanın alan fraksiyonu Wenzel eşitliğine eklenerek Cassie-Baxter eşitliği ortaya konmuştur (Denklem 1.4).

$$\varphi_{\text{hava}} + \varphi_s = 1 \quad (1.4)$$

Bu eşitliğe göre φ_{hava} ; gözeneklerdeki havanın alan fraksiyonu ve φ_s ; katı-sıvı ara yüzeyinin alan fraksiyonudur. Pürüzlülüğü fazla olan yüzeylerin φ_{hava} değerinin 180° 'ye

yaklaştığında $\cos\theta_{\text{hava}} = -1$ olur. Buna göre Wenzel eşitliği düzenlediğinde Eşitlik elde edilir.

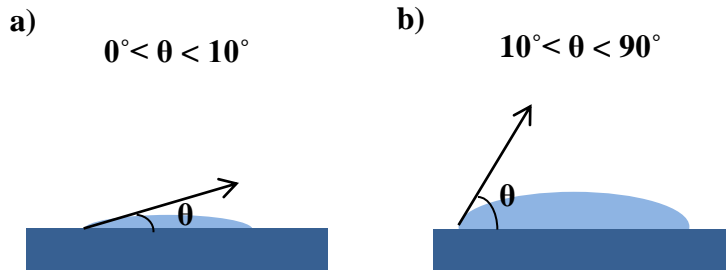
$$\cos\theta_{\text{cb}} = \varphi_s \cos\theta_s + \varphi_{\text{hava}} \cos\theta_{\text{hava}} \quad (1.5)$$

$$\cos\theta_{\text{cb}} = \varphi_s \cos\theta_s + (1 - \varphi_s) \cos 180 = \varphi_s \cos\theta_s + \varphi_s - 1 \quad (1.6)$$

$$\cos\theta_{\text{cb}} = -1 + \varphi_s (\cos\theta_s + 1) \quad (1.7)$$

1.2. Süperhidrofilik Yüzeyler

Süperhidrofilik tanımı ilk kez Fujishima ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Drecich ve Chibowski'ye göre, yüzey pürüzlülük faktörü birden büyük ($r > 1$) olduğunda su yüzey üzerinde damlacık şeklinde değil, düz bir film olarak tamamen yayılır. Bu yüzeylerin ıslanma davranışı, yüzey morfolojisi ve mikro yapısının, yüzey serbest enerjisine ve yüzey geometrik yapısına bağlıdır. Genel olarak, süperhidrofilik yüzeyler, yaklaşık 0° temas açısına sahip suyu çok seven yüzeyler olarak belirtilir. Literatürde, bazı araştırmacılar 10° 'den daha düşük su temas açısı değerleri için tanımlamıştır, fakat bazıları ise 5° 'lik su temas açısından daha düşük olarak tanımlamışlardır. Bunun sonucunda, süperhidrofilik bir yüzeyin su ile temas açısı 10° 'den daha düşük olarak tanımlandığı açıktır (Cengiz vd., 2021). Süperhidrofilik yüzeylerin doğası gereği sıcaklık farkından dolayı havadaki nemin cam yüzeye yayılması özelliği sayesinde yüzey buğulanmama özelliği gösterir. Bu yüzeylerin buğulanmama ve kendi kendini temizleme gibi özellikleri pratikte birçok uygulama alanı bulmasını sağlamaktadır.

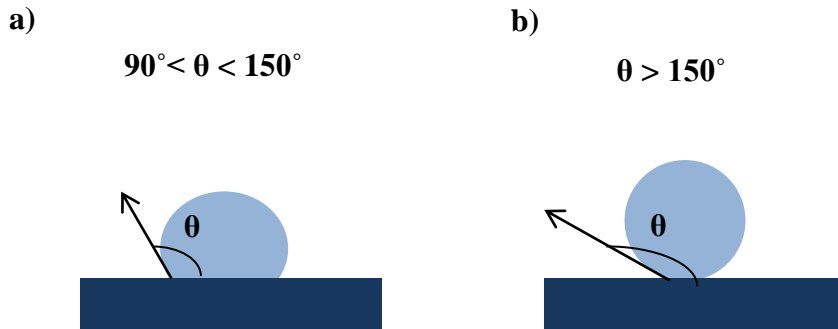


Şekil 5. Süperhidrofilik (a), hidrofilik (b) yüzeylerdeki bir sıvı damlasının gösterimi

1.3.Süperhidrofobik Yüzeyley

1900'lerde, su geçirmezlik terimi ilk kez hafif dokuma veya örgü kumaşlara uygulanmasıyla geliştirildi (Marangoni, 1871; Bartell ve Bartell, 1934; Wenzel, 1936; Cassie ve Baxter, 1944). İslanabilirlik teorilerini Wenzel ve Cassie ve Baxter geliştiren ilk kişilerdir (Wenzel, 1936; Cassie ve Baxter, 1944). Yüzey hidrofobikliği ve yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi Wenzel açıklarken, Cassie ve Baxter teorileri süperhidrofobik yüzeyler için geliştirilmiştir. Cassie ve Baxter'in ıslanabilirlik teorilerini yayınladıkları yıl doğal bir yüzey olan Triticum bitkisinin su temas açısının 150° 'den fazla olduğu tespit edildi (Fogg, 1944). Fakat 1997'de Barthlott ve Neinhuis, lotus yaprağının su geçirmezliğini açıklamasından sonra süperhidrofobik karakterlere sahip doğal yüzeylere bilim adamları ve endüstrinin ilgisi arttı (Barthlott ve Neinhuis, 1997).

Düşük temas açısı (CAH) değeri (ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açıları arasındaki fark) ve 150° 'den fazla su temas açısına (WCA) sahip yüzeyler süperhidrofobik olarak tanımlanır (Erbil, 2006; Zhu vd., 2006). Bu yüzeylerin korozyon ve buz oluşumunu azaltma, yansıma önleyici, su/yağ ayrımı, buğulanma önleyici ve kendi kendini temizleme gibi özellikleri sayesinde kullanım alanları genişlemiştir. Süperhidrofobik yüzeylerin ıslanma davranışını yüzeyin pürüzlülüğü etkilemektedir. Hidrofobik yüzeylerin pürüzlülüğündeki bir artış, yüzey ile su damlası arasında fazla miktarda hava tutabiliyorsa, düşük histerezis ve yüksek temas açıları ile süperhidrofobik olmasına sebep olabilir (Cengiz vd., 2018).



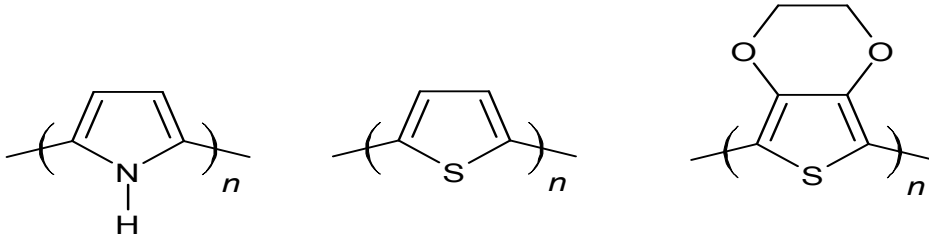
Şekil 6. Hidrofobik (a), süperhidrofobik (b) yüzeyler üzerindeki bir sıvı damlasının gösterimi

1.4. İletken Polimerler

1958 yılından itibaren iletken polimerlerin keşfiyle polimer bilimi alanında yeni bir döneme girildi. 1977’de, Heeger ve araştırmacı arkadaşları iyot katkılı poliasetilenle önemli bir iletkenlik değeri ($\sim 105 \text{ S.cm}^{-1}$) buldular (Umoren vd., 2022). Fakat poliasetilen, hava koşullarında kararsız ve işlenebilirliği zayıf bir polimerdir. Son yıllarda iletken polimerler üzerine yeni araştırmalar yapılmakta ve yeni polimerler sentezlenmesi için araştırmacılar çalışmaktadır. Araştırmacılar, iletken polimerleri farklı isimlendirmişlerdir, bunlardan bazıları: konjuge iletken polimerler, organik iletken polimerler, içsel iletken polimerler (Carbas, 2022).

Konjuge polimerlerin iletkenlik özellikleri, polimerin ana zincirindeki tek-çift bağların değişimi ve kimyasal yapısındaki değişimden kaynaklanır. Bu polimerlerin yapısındaki π bağlarının üst üste gelmesi, elektronların serbestçe hareket etmesi ve bağlı atom arasında transfer edilmesini sağlar (Umoren vd., 2022). Bu konjuge iletken polimerler kimyasal olarak değiştirilmiş fonksiyonel gruplarla birleştirildiğinde farklı elektriksel ve optik özellikler gösterirler. Bu özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bilim insanları özellikle yenilenebilir enerji alanında; güneş pilleri, enerji depolama sistemleri, sensörler ve elektrokromik (EC) malzemeler (Carbas, 2022), tıp alanında (ilaç dağıtım sistemleri, biyo yapışkanlar vb.) (Umoren vd., 2022), kaplama ve korozyon önleyici gibi çeşitli alanlarda uygulanmaktadır.

Araştırmacılar, sentezlenen ilk konjuge polimerlerden sonra polikarbazol, polifloren, politiyofen, polipirol ve polifuran gibi hava koşullarında kararlı polimerler üzerinde çalışmaktadırlar. Konjuge polimerlerin polimerizasyon işlemleri yapılmadan önce başlangıç monomerlerinin modifikasyonu yapıldığında istenilen uygulamalarda çözünürlük, stabilite, elektronik ve optik davranışlarının kontrolü sağlanabilmektedir. Polimerlerin uygulama alanları için uygunluğu hakkında iletkenlik, elektrokromik davranış, bant aralığı (Eband), en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO), floresans ve elektrolüminesans gibi yapısal özellikleri bilgi verir (Carbas, 2022).



Polipirol (Ppy)

Politiyofen (PT)

Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)
(PEDOT)

Şekil 7. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler

1.4.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimer sentezinde kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyokataliz gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Carbas, 2022). Yaygın olarak, monomerin kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle sentezlenir (Freund ve Deore, 2007).

İletken polimer sentezinde, monomer katalizör eşliğinde uygun bir çözücünde çözülerek bir yükseltgenme veya indirgenme aracıyla polimerleştirilir. Kimyasal polimerizasyonda kullanılan katkı maddesi ve katalizörün oluşacak olan polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde büyük bir etkisi bulunmaktadır. Amonyum peroksidisülfat, permanganat, hidrojen peroksit, demir (III) iyonları veya bikromat gibi kuvvetli yükseltgenlerle kimyasal polimerizasyon gerçekleştirilir. Çözeltideki monomerler bu yükseltgenlerle yükseltgenir ve katyon radikalleri oluşturur. Polimer veya oligomer oluşturmak için katyon radikal gruplar diğer monomerler veya dimer, trimer gibi türlerle reaksiyona girerler. Fazla miktarda iletken polimer sentezlendiği için kimyasal polimerizasyon avantajlıdır. Kimyasal yükseltgeyicilerin az sayıda olması kimyasal yükseltgenme tekniğini sınırlandırır. Bu yüzden reaksiyon karışımında yükseltgenmeyi kontrol etmek zorlaşır ve sentez sırasında polimer fazla yükseltgenebilir. Polimerizasyon sonunda yükseltgeyicinin karşıt iyonu polimere dopant ya da kodopant olarak katılır. Bu nedenle iletken polimer hazırlamak farklı dopantlarla zordur. Katılama seviyesi ve dopantın türü polimerin iletkenliğini ve molekül ağırlığı gibi özelliklerini etkiler.

Elektrokimyasal polimerizasyon anodik veya katodik olabilir (Carbas, 2022). Dopant olarak kullanılan anyon veya katyon sayısının fazla olması ve uygun elektrolitin kolay seçilebilmesi polimerizasyonun büyük bir avantajıdır (Freund ve Deore, 2007).

Polimerler genellikle anodik olarak polimerize olurlar. Anodik elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması katkı polimerizasyonudur ve radikal katyon boyunca ilerler. Monomerin elektron vermesi ile radikal katyon oluşur. Radikal katyon delokalize edilir ve yeni bir monomerin radikal olarak başka monomere bağlanmasıyla bir dimer oluşur. Polimer oluşana kadar zincir geliştirme aşaması devam eder (Carbas, 2022). Polimerizasyon hızı, filmin kalınlığı ve katkılanma derecesi sistemin elektrokimyasal potansiyeli veya istenen akıma göre ayarlanabilir.

İletken polimerlerin anodik elektrokimyasal polimerizasyonu aşağıdaki basamakları takip ederek oluşur:

- 1) Başlangıç basamağı, monomerin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle radikal katyon oluşumu.
- 2) Büyüme basamağı, iki radikal katyonun birleşmesiyle dimer oluşumu, dimerin yükseltgenmesiyle radikal katyon oluşumu, dimer radikal katyonun monomer radikal katyonla birleşmesi ve yapıdan iki protonun ayrılarak trimer oluşumu. Son iki basamağın tekrarlanmasıyla oligomer ve polimer oluşur.
- 3) Sonlanma basamağı, elektrot radikal türlerin bitmesiyle zincir büyüme işleminin son bulması.

1.5. Yüzey Kaplama Yöntemleri

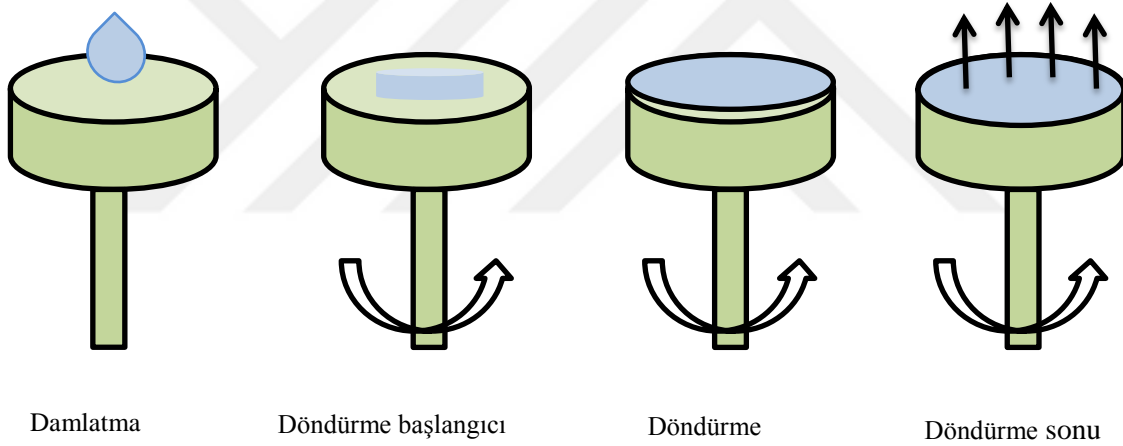
1.5.1. Döndürme ile Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

İnce filmler üretmek için az eğimli veya sert tabanlı bir tabaka üzerinde yapılan bir işlemdir. Döndürerek ince film kaplama işlemi dört aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar; kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir.

İlk kaplama aşamasında, bir miktar sıvı yüzey üzerine konulur. İkinci döndürme aşamasında ise, yüzeydeki sıvının viskozitesi ve döndürme hızı gibi etkilere dayanarak yüzeyin dışına doğru radyal bir şekilde akar. Döndürme işlemi sonunda, sıvının fazlası yüzey üzerinden taşarak dışarıya doğru dağılır. Film kalınlığı azaldıkça akışkanlığa karşı direnç arttığı için yüzeyden dışarıya doğru taşan sıvı miktarı azalır. Ayrıca akışkanlığa karşı direnç, uçucu olmayan madde konsantrasyonunun artmasıyla artar. Son buharlaşma aşaması filmlerin incelmesindeki en önemli aşamadır.

Bu kaplama yönteminin avantajlarından biri, film oluşurken düzgün bir şekilde yüzeyde yayılmasıdır. Bu nedenle yüzey boyunca film aynı kalınlıktadır. Film kalınlığının düzgün olmasında önemli iki kuvvet vardır. Bunlar; merkezci kuvvet ve sürtünme kuvvetidir. Merkezci kuvvet döndürme aşamasında yer çekimi kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Ayrıca kaplama kalınlığını kontrol parametrelerini değiştirmek kolaydır. Film kalınlığı farklı viskozitede çözelti kullanılarak veya dönme hızı değiştirilerek kolaylıkla ayarlanabilir. Bu yöntem düşük maliyetlidir ve işlem için uzun süreler gerekmez.

Büyük tabanlar yeterli hızda döndürülemediği için film yeterli incelikte olmaz. Kullanılan materyalin sadece bir kısmı kullanılır, geri kalanı boşa harcanır (Sönmezoğlu vd., 2012).

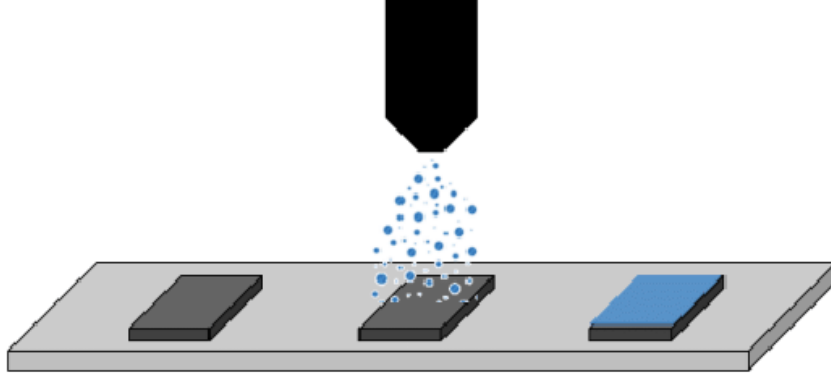


Şekil 8. Substrat üzerinde döndürerek kaplamanın aşamaları (Yilbas vd, 2019)

1.5.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi

Püskürtme yöntemi, ince film üretmek için hazırlanan çözeltinin ısıtılan taban üzerine hava ya da azot gazı yardımıyla püskürtülmesi işlemidir. Bu yöntem, ince film elde etme yöntemleri arasında en ucuz ve en kolay olanıdır. Yöntemin diğer avantajları ise basit bir yapıda olması, kaplama işlemi gerçekleşirken kolaylıkla müdahale edilebilmesi ve işlemlerin kolaylıkla takip edilebilmesidir.

Hazırlanan filmlerin kalitesi, taban sıcaklığı, püskürtme miktarı ve film kalınlığı gibi parametrelere göre değişiklik gösterir. Ayrıca püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, çözelti oranı gibi değişkenlerde kaliteli film üretiminde etkilidir (Sönmezoğlu vd., 2012).

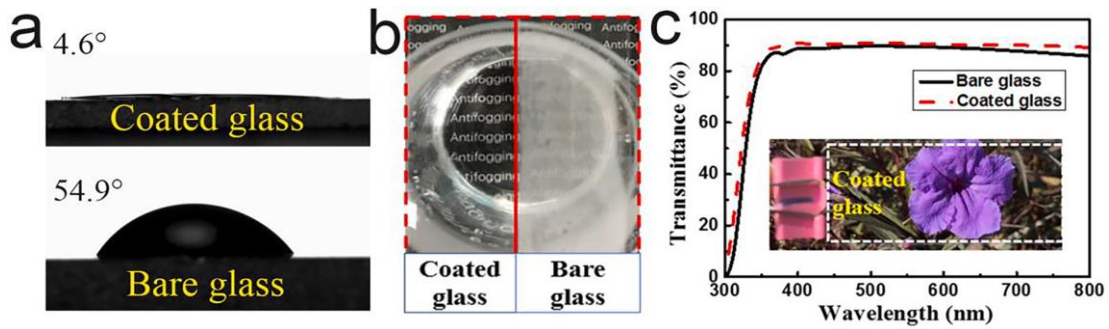


Şekil 9. Püskürtme ile kaplama yöntemi

İKİNCİ BÖLÜM

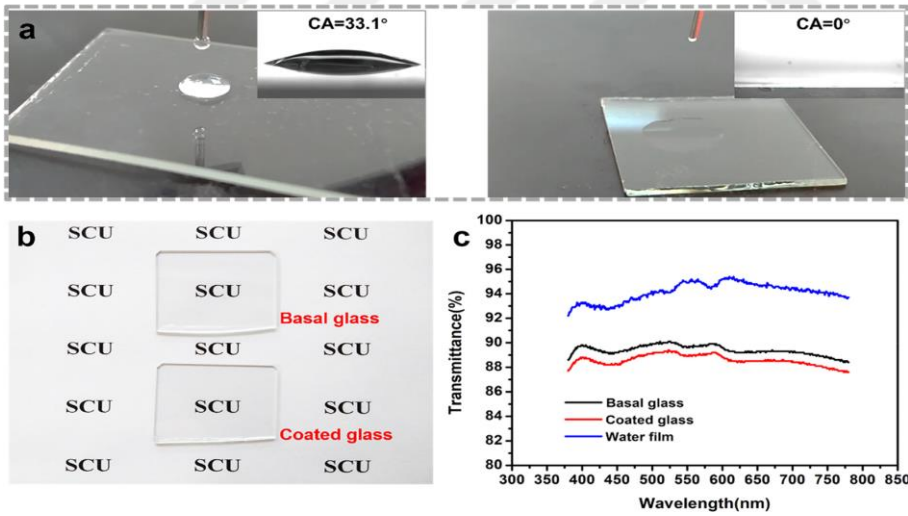
KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Wang ve ekibi (2021) tarafından şeffaf, buğulanmayan, ince bir film hazırlamak için yapılan çalışmada cam üzerine poli (akrilik asit) (PAA), karboksimetil selüloz (CMC) ve demir III klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) karışımını döndürme tekniği kullanarak kaplamıştır. PAA'yı birleştiren inorganik çapraz bağlayıcı olarak ferrik iyon seçilmiştir. CMC- Fe^{+3} -PAA içeren şeffaf kaplamalar, mükemmel buğu önleyici ve donmaya karşı direnç özelliklerine sahiptir ve su buharına maruz kaldığında çizikleri iyileştirebilir. Kaplamaların ıslanabilirliğini belirlemek için kaplanmış ve kaplanmamış cam substratların su temas açıları test edilmiştir. Kaplanmış camın temas açısı $4,6^\circ$ ölçülürken kaplanmamış camın temas açısı $54,9^\circ$ 'dir. Kompozit kaplama, yağla kirlenmeye karşı dirençliydi ve yaklaşık $3,1^\circ$ 'lik çok küçük bir su kayma açısına sahiptir. Kaplama yapılmayan cam ve kaplanmış camın görünür bölgedeki ışık geçirgenliği ultraviyole görünür spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Kaplı cam, çıplak camınki kadar yüksek geçirgenlik sergilemiştir (yaklaşık %90). Hazırlanan cam kaplama, 80 döngü boyunca bant soyma testi ve 96 saat boyunca UV radyasyona maruz bırakıldıktan sonrada buğulanmaya karşı performansını koruyabilmiştir. Ayrıca 24 saat boyunca -23°C ' de dondurulduktan sonra, kaplanmış cam hala şeffaftır (Wang vd., 2021).



Şekil 10. a) Kaplamalı cam ve çıplak camın havadaki su temas açıları. b) CMC- Fe^{+3} -PAA kaplamanın buğulanmayı önleme performansı. c) Çıplak camın ve kaplanmış camın UV-vis iletim spektrumu, a'nın içi, CMC- Fe^{+3} -PAA kaplı camın altındaki mor bir çiçeğin optik görüntüsüdür (Wang vd., 2021).

Jia ve arkadaşları (2020) bu çalışmada, basit bir buharlaştırma işlemi kullanarak grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$) katkısıyla şeffaf, süperhidrofilik cam yüzeyler ($g-C_3N_4$ -TSG) elde etmişlerdir. Süperhidrofilik şeffaf cam, çözeltinin $550^\circ C$ 'de yaygın cam malzemeler üzerinde buharlaştırılmasıyla hazırlandı. Elde edilen $g-C_3N_4$ -TSG, mükemmel süperhidrofilik, yüksek stabilite ile geçirgenlik, hava koşullarına dayanıklı, fotokatalitik, antibakteriyel aktivite, elektrik iletkenliği, anti-ultraviyole ve absorpsiyon özellikleri gibi yeni özellikler sergilemiştir. $g-C_3N_4$ -TSG'nin buharlaşma öncesi ve sonrası temas açısı değeri $33,1^\circ$ 'den 0° 'ye önemli ölçüde azaldı ve $5 \mu l$ 'lik bir su damlasının ıslanan alanı $0,305$ 'ten $1,0287 \text{ cm}^2$ 'ye yükseldi. Elde edilen ürün asıl geçirgenliğinin yalnızca $\%0,75$ 'ini kaybetti, 0° 'lik bir temas açısı ve temiz havada 150 günlük stabilite sergiledi. Ancak toz birikimi, yüksek toz koşullarında $g-C_3N_4$ -TSG performansını hızla düşürebilir. Yüzeyin önceden biriktirilmiş SiO_2 ile pürüzlendirilmesi ve florlama yoluyla yüzey enerjisinin azaltılması, yüksek tozlu bir ortamda $g-C_3N_4$ -TSG'nin hizmet ömrünü 120 güne kadar uzattı (Jia vd., 2020).



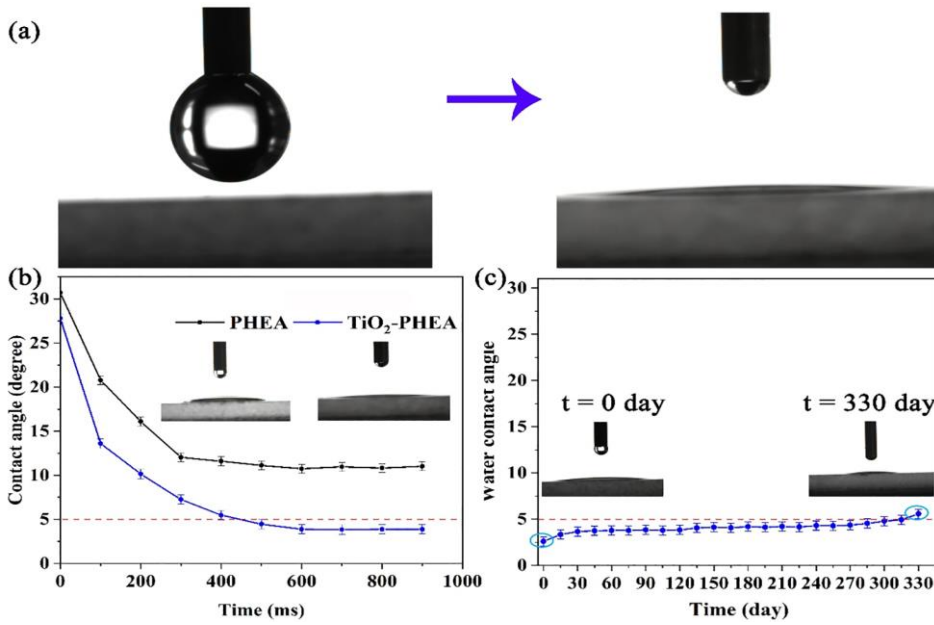
Şekil 11. $g-C_3N_4$ -TSG'nin süperhidrofilikliği ve şeffaflığı: (a) Kaplamadan önce (solda) ve kaplamadan sonra (sağda) temas açısı değişir; (b) Cam kaplamadan önce ve sonra görsel etki; (c) Ultraviyole spektrofotometre (UV) ile kaplamadan önce ve sonra görünür bölgedeki geçirgenlik (Jia vd., 2020).

Chang ve grubu (2016) yaptıkları çalışmada yüksek geçirgenliğe ve üstün mekanik özelliklere sahip iki katmanlı süperhidrofilik ince film yapısı üretmiş ve geliştirmişlerdir. Süperhidrofilik ince film, TiO_2 dispersiyon solüsyonu ve SiO_2 solüsyonunun karıştırılmasıyla hazırlanan $TiO_2 + SiO_2$ solüsyonu önceden kaplanmış yansıma önleyici kaplama substratı üzerine kaplanmıştır. Görünür bölgedeki (400-700 nm) ortalama geçirgenlik, süperhidrofilik ince filmin ve substrat arasına bir yansıma önleyici kaplama yerleştirildiği için $\% 91,3 \pm 0,1$ 'den $\%94,2 \pm 0,1$ 'e yükseltildi. İnce filmin sertliği 3H'den büyüktü. Süperhidrofilik özellik, ince film 500 g ağırlığındaki bir çelik yünü ile preslendikten ve 100 defadan fazla ileri geri hareket ettirildikten sonra muhafaza edildi. İnce filmin su temas açısı, ultraviyole ışık ışınımından sonra 10° 'den azdı ve karanlık bir yerde saklandığında süperhidrofilik 76 saat boyunca korundu. Bu sonuçlar, yüksek geçirgenliğe sahip süperhidrofilik ince filmin üstün mekanik özelliklere ve optik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Chang vd.,2016).

Cengiz ve ekibi (2021) yaptıkları çalışmada optik olarak şeffaf ve mekanik olarak kararlı süperhidrofilik yüzeyler oluşturmak için mikrodalga destekli sol-jel yöntemi ile farklı ağırlık oranlarına sahip TMOS-PVA kompozitleri kullanmıştır. PVA hidrofilik özelliğinden dolayı, TMOS ise çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga reaksiyon süresi, homo TMOS yüzeylerinin karakterizasyonuna göre optimize edildi ve geleneksel sol-jel tekniğine göre düşük maliyetle 17,5 dakika olarak düzenlendi. Hazırlanan kompozit çözelti döndürerek kaplama tekniği kullanılarak cam substratlar üzerine 60 saniye süreyle 1000 rpm'de kaplandı. Kompozit filmlerin PVA içeriğindeki artış temas açısı değerini 30° 'den 5° 'ye düşürmüştür ve aynı zamanda yüzey sertliğini 9H'den F'ye düşürdüğü tespit edilmiştir. Eğim açısı 9° olan süperhidrofilik yüzey buğulanmaya karşı iyi bir performans göstermiştir. Kompozit yüzeylerin mekanik dayanıklılığı çizilme ve yapışkan bant testleriyle karakterize edildi. Bunun yanı sıra 100 gün boyunca zamana bağlı su temas açısı ölçülmüştür (Cengiz vd., 2021).

Wu ve grup arkadaşları (2019) tarafından ham madde olarak ticari olarak elde edilen anataz TiO_2 nanoparçacıkları (NP'ler) kullanılmıştır ve trietanolamin (TEA) ile modifiye edildikten sonra TiO_2 NP'ler, herhangi bir solvent olmadan yüksek hidroksil içeriğine sahip hidroksietil akrilat (HEA) içerisine homojen olarak dağıtıldı. Yüksek geçirgenliğe ve dayanıklı süperhidrofilikliğe sahip TiO_2 organik nanokompozit kaplama hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplama, cam substratlar üzerine döndürülerek kaplanmıştır ve

oda sıcaklığında bir süre ultraviyole (UV) ışığı altında kürlenmiştir. Kompozit kaplama, süperhidrofilik (0,45 s'de 3°'den daha az su temas açısı), yüksek geçirgenlik (görünür bölge dalga boyunda %90'ın üzerinde), mekanik dayanıklılık, fotokatalitik aktivite, buğulanma ve kirlenme önleyici özellikler sergilemiştir. Laboratuvar ortamında süperhidrofilik özelliği 330 günden fazla sürebilir. Dayanıklı süperhidrofilik yüzeylerin hidrofilikliğin artması yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlanmıştır (Wu vd., 2019).



Şekil 12. (a) TiO₂-PHEA nanokompozit kaplama için temas açısı testlerinin dijital görüntüleri. (b) TiO₂-PHEA nanokompozit kaplamanın ve PHEA kaplamanın anlık temas açısının zamana göre değişimi. (c) TiO₂-PHEA nanokompozit kaplamanın statik temas açılarının zamana göre değişimi. TiO₂-PHEA nanokompozit kaplamanın laboratuvar ortamında 330 gün süreyle saklanmasından önceki ve sonraki temas açısı görüntüleridir (Wu vd., 2019).

Zhao ve çalışma arkadaşları (2011), ultraviyole ışığı olmadan yüksek geçirgenliğe ve süperhidrofilikliğe sahip TiO₂ filmleri elde etmek için, cam üzerine polietilen glikol 2000 (PEG 2000) içeren SiO₂ çözeltisi ve TiO₂ çözeltisi döndürülerek kaplamışlardır ve ardından 550°C kalsinasyonu ile gözenekli TiO₂/SiO₂ çift katmanlı filmler hazırlamışlardır. Hazırlanan gözenekli TiO₂/SiO₂ çift katmanlı filmlerin UV ışınımı olmadan süperhidrofilik

ve yüksek geçirgenlik özelliklerini göstermesi için filmlerin yüzey morfolojileri incelendi. TiO_2 zeltisindeki PEG 2000 miktarı ağırlıkça %0,5 olduğunda UV ışması olmadan süperhidrofilik özelliği göstermiştir. Ayrıca maksimum geçirgenliği %92,3'e kadar yükselmiştir ve denge temas açısı anında 3° azalmıştır. 0,16 s'den az yayılma süresi ve süperhidrofilikliği nedeniyle gözenekli TiO_2/SiO_2 ift katmanlı film buğulanmayı önleyici özellik göstermiştir. Elde edilen süperhidrofilik film, en az 60 gün karanlık odada saklandıktan sonra bile sperhidrofilikliğini korumuştur (Zhao vd., 2011).

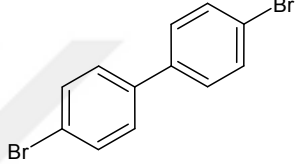
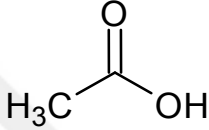
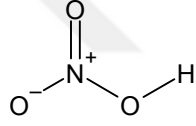
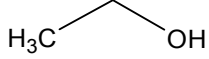
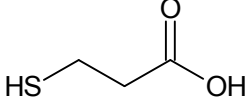
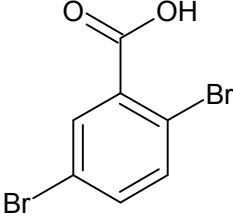


ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Tablo 1

Deneylerde kullanılan malzemeler

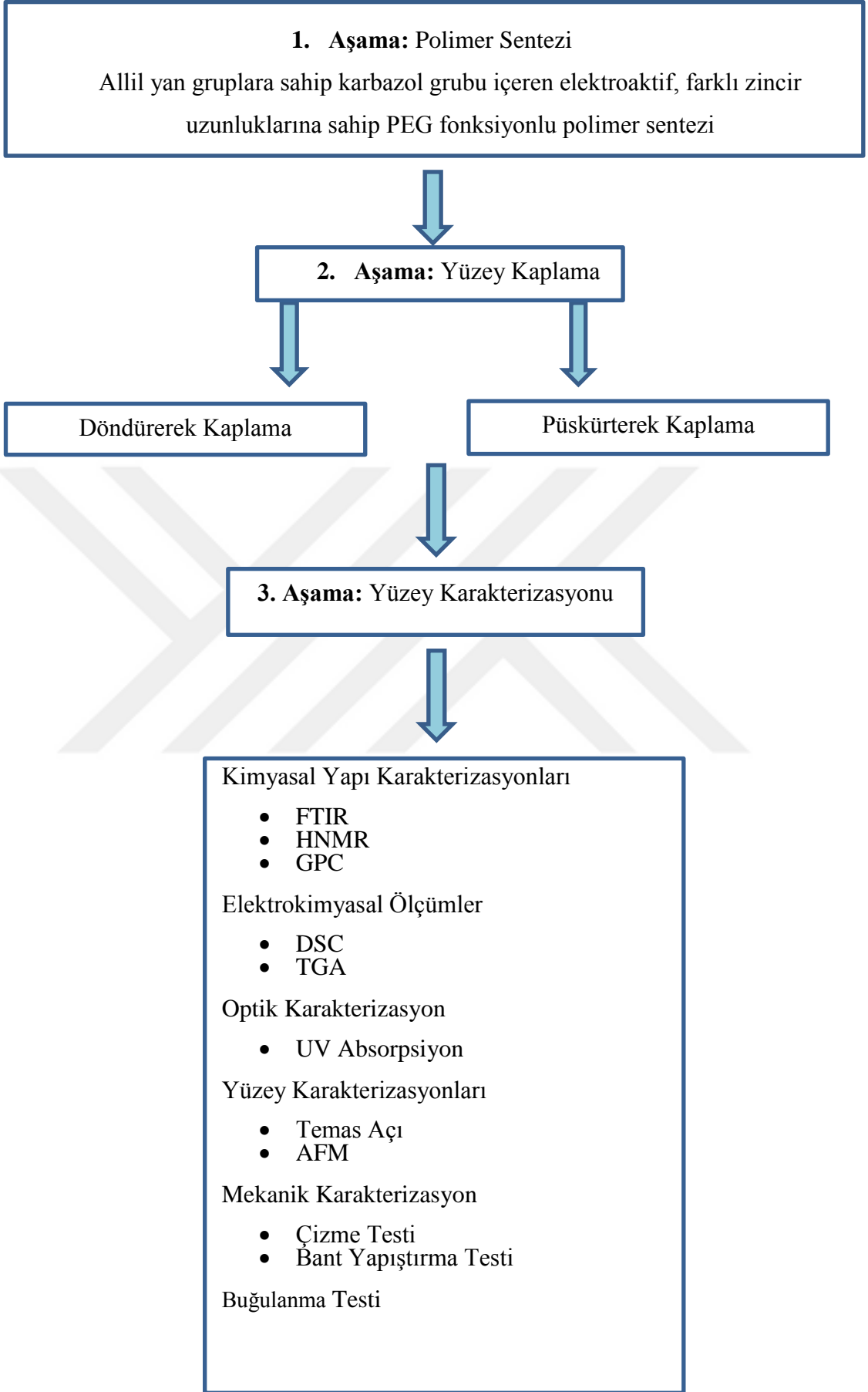
Kimyasalın Adı	Kimyasalın Formülü ve Özellikleri	Yapısal Formülü
4,4'-dibromobiphenyl	$C_{12}H_8Br_2$ MW: 312 g/mol	
Asetik Asit	CH_3COOH MW: 60,052 g/mol	
Dumanlı Nitrik Asit	HNO_3 MW: 63,01 g/mol	
Etanol	C_2H_5OH MW: 46,07 g/mol	
3-merkaptopropiyonik asit	$C_3H_6O_2S$ MW: 106,14 g/mol	
2,5-dibromobenzoik asit	$C_7H_4Br_2O_2$ MW: 279,91 g/mol	

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Tüm tartım işlemlerinde Ohaus PA 214 C analitik terazi kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin UV-absorpsiyon ölçümlerinde Analytic Jena Specord S600 model UV-vis cihazı kullanılarak 300-900 nm dalga boyu aralığında cam substratların geçirgenliği % olarak belirlendi. CH Instruments 617E model elektrokimyasal çalışma ünitesinde bileşiklerin elektrokimyasal ölçümleri yapıldı. Sentezlenen malzemelerin kimyasal yapılarını analiz etmek için Agilent Cary 630 model FTIR kullanıldı. Kimyasal yapıların molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı ölçümleri için Agilent Technologies marka 1260 Infinity model Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanıldı. Polimerlerin film yüzeyinde çapraz bağlanma işlemleri için UVP 366 nm 100 W UV lamba kullanıldı. Düşük sıcaklıklarda kurutma işlemleri için NÜVE EV 018 model vakumlu etüv kullanıldı. Bioforce Nanosciences UV-Ozon yüzey temizleyicisi ile cam substrat yüzeylerinin kaplanmadan önce temizliği yapıldı. Laurell Lite model spin coater kullanılarak cam substrat yüzeyine polimerler ince film olarak kaplandı. Attention Theta Lite Temas Açılı Ölçer cihazı ile kaplama yapılan cam yüzeylerin su temas açılı değerleri belirlendi. Hazırlanan ince filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Nanosurf Naio model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanıldı.

3.3. Yöntem

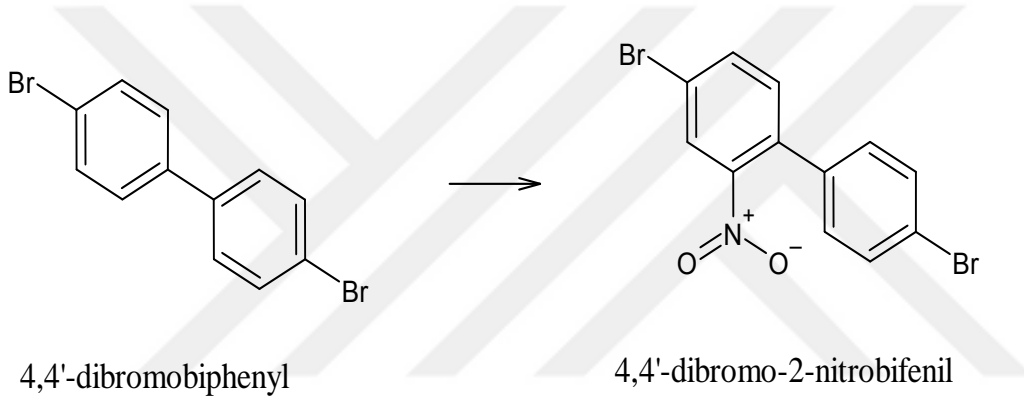
Bu tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada Suzuki polimerizasyon yöntemi kullanılarak allil yan gruplara sahip karbazol grubu içeren elektroaktif, farklı zincir uzunluklarına sahip PEG fonksiyonlu polimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlere hidrofilikliği ve kararlılığı arttırmak için 366 nm UV ışık altında tiyol en klik reaksiyonu ile çapraz bağlanma işlemi yapıldı. İkinci aşamada ise sentezlenen polimerler döndürme ve püskürtme teknikleri ile cam yüzeylere kaplandı. Son aşamada hazırlanan ince filmlerin yüzey karakterizasyonunu belirlemek için temas açılı, buğulanma, optik ve mekanik testleri yapıldı.



3.3.1. 2,7-Dibromo Allil Karbazol Sentezi

4,4'-Dibromo-2-Nitrobifenil Sentezi

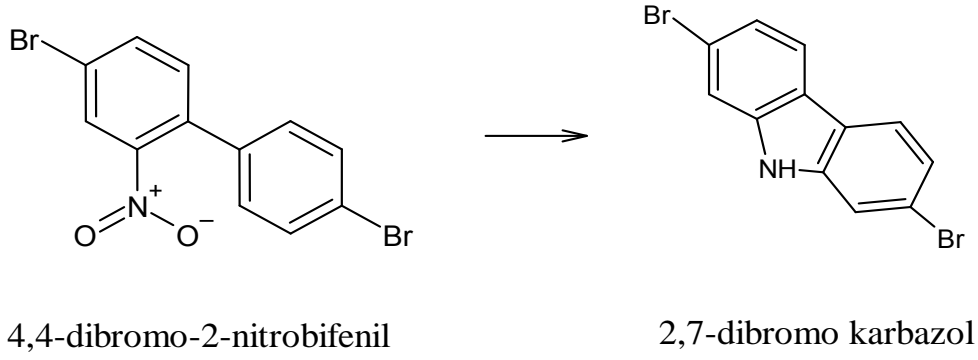
4,4'-dibromobiphenyl (10 g) ve 160 ml asetik asit (HOAc) karıştırılarak 100°C'de çözüne kadar karıştırıldı. Daha sonra ortalama 50 ml dumanlı yandan HNO₃ ve 5 ml H₂O damla damla eklendi. Ekleme bitince oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırılarak EtOH'de kristallendirildi. Sonrada buzlu suyla süzme işlemi yapıldı. Asit kokusu gidene kadar saf su ile vakumda yıkama yapıldı. Daha sonra 60 °C'de etüve koyuldu.



Şekil 13. 4,4'-Dibromo-2-nitrobifenil sentezinin şematik gösterimi

2,7-Dibromo Karbazol Sentezi

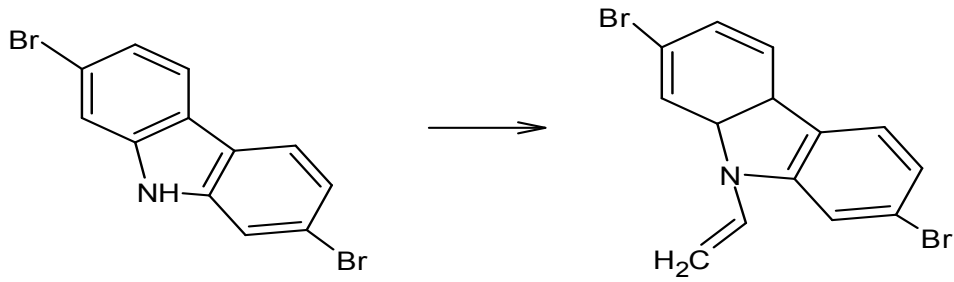
100 ml'lik reaksiyon balonuna 4,5 g 4,4'-dibromo-2-nitrobifenil ve 18 ml triethyl phosphite P(OC₂H₅)₃ eklendi ve ortamdan Ar gazı geçirildi. Sıcaklık 156 °C'ye ayarlanır ve bu şartlarda devam ederken ince tabaka kromatografisi (TLC) kontrolünde sonlandırıldı (reaksiyon Ar altında yaklaşık 24 saat devam eder). Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra mikrodestilasyon ile triethyl phosphite destile edildi. Elde edilen ham ürün H:DCM (3:1)'de kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



Şekil 14. 2,7-Dibromo karbazol sentezinin şematik gösterimi

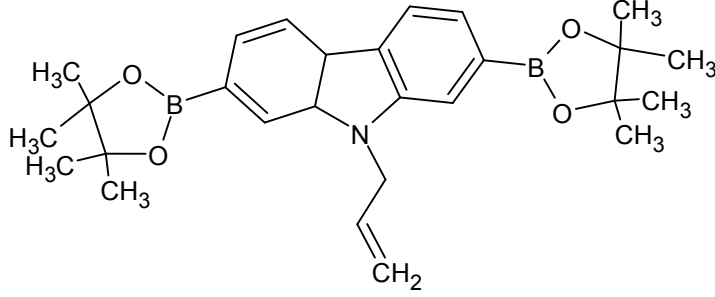
2,7-Dibromo Allil Karbazol Sentezi

Çıkış maddesi 2,7-dibromo karbazol, 1,1 kat allil bromür, 5 kat KOH, 50 ml toluende tüm maddeler sıcaklık 120°C’de karıştırıldı. Yaklaşık 3 saat reaksiyon bu şekilde devam etti ve TLC kontrolünde sonlandırıldı. Reaksiyon sonlandırıldığında EtOH’e dökülerek çözücüsü uçuruldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (yürütücü faz DCM:H).



Şekil 15. 2,7-Dibromo allil karbazol sentezinin şematik gösterimi

3.3.2. Borolan Esteri Türevli Allil Karbazol Sentezi



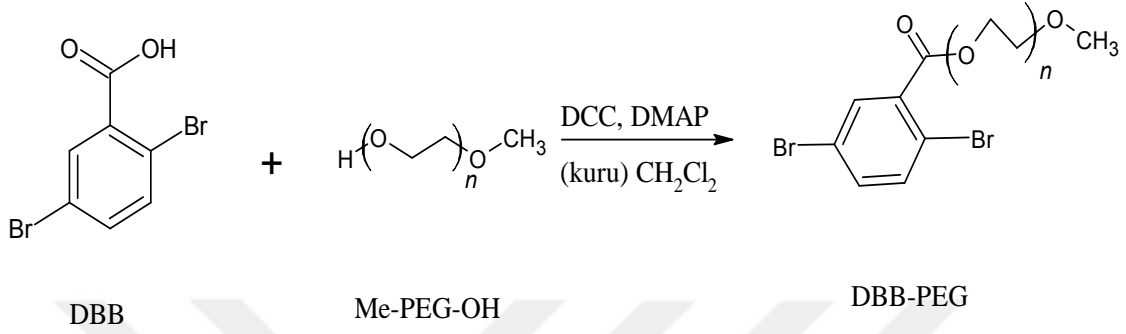
Şekil 16. Borolan esteri türevli allil karbazol yapısal formülü

Reaksiyon balonu vakum altında ısı tabancasıyla kurutulduktan sonra içerisine 2,7-dibromo allyl carbazole (1g, 2,73 mmol), 60 ml kurutulmuş THF argon altında ilave edildi. Karışım -78 °C'ye kadar soğutulduktan sonra n-Butil-Li (5 ml, 13,73 mmol) ortama ilave edildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon tekrar -78 °C'ye soğutularak, 2-izopropoksi-4,4-5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (1,67 ml, 8,17 mmol) eklendikten sonra tekrar oda sıcaklığında 24 saat reaksiyona devam edildi. Reaksiyon 300 ml buzlu 3M HCl çözeltisine dökülüp karıştırıcıda 30 dk karıştırılarak reaksiyon sonlandırıldı. Ham ürün diklorometan kullanılarak ekstraksiyon yöntemiyle alındı. Döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uzaklaştırılan ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. (yürütücü faz kloroform)

3.3.3. PEG Makromonomerinin (DBB-PEG) Hazırlanması

Me-PEG-OH (23,72 g, 11,29 mmol), 2,5-dibromobenzoik asit (DBB) (3,0 g, 10,7 mmol) ve 4-Dimetilaminopiridin (DMAP) (163,7 mg, 1,38 mmol), inert ortam ile 80 mL diklorometan (DCM) içinde hazırlandı. 25 mL kuru DCM içindeki N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC) (4,1 g, 16,4 mmol), soygazla damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım 4 gün boyunca 25°C'de karıştırıldı. DCM ile durulanmıştır. Organik fazı söndürmek için yüzde on sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃), tuzlu su kullanıldı ve daha sonra susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu. Çözücü damıtıldı ve hareketli faz olarak DCM'li bir kolondan geçti. Çözücünün vakum altında çıkarılmasından sonra karışım

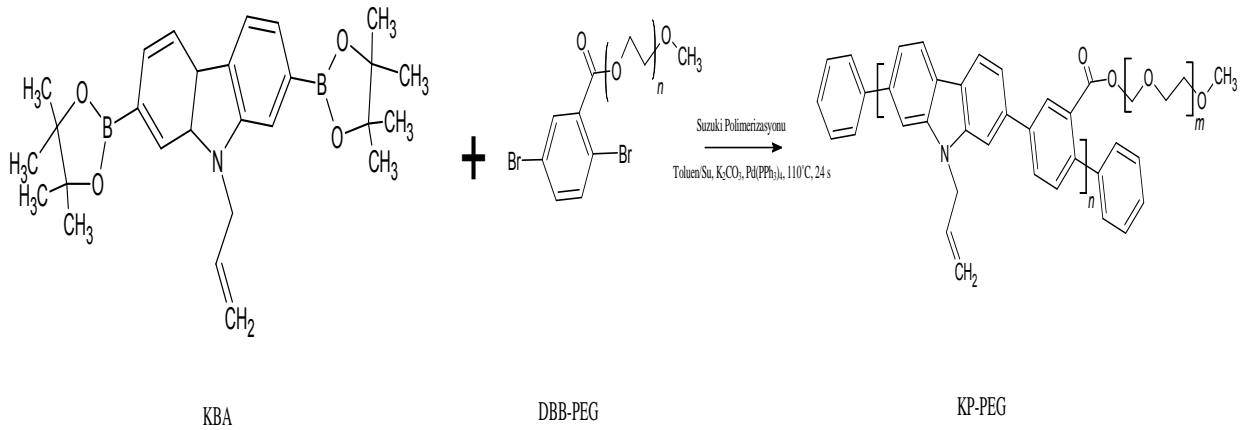
dietileter içinde çöktürülerek 20 g (%89) elde edildi. ¹H- NMR (CDCl₃, 500 MHz): d 3,90 - 3,47 (geniş), 3,44 (geniş), 7,55 (dd, J = 8,4, 2,5 Hz, 1H), 7,64 (d, J = 8,45 Hz, 1H), 7,96 (d, J = 2.5 Hz, 1H).



Şekil 17. PEG fonksiyonel makromonomerinin hazırlanması

3.3.4. Polimer Sentezi

Allil yan gruplarına sahip karbazol grubu içeren elektroaktif polimerlerin sentezinde Suzuki polimerizasyon yöntemi kullanıldı (Mucur vd., 2017). 110 °C’de 20 ml toluen, 5 ml derişik potasyum karbonat(K₂CO₃)-saf su ve Tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) katalizörü varlığında reaksiyon 24 saat sürede gerçekleştirildi. Reaksiyonu sonlandırmak için 1 ml bromobenzen ve Pd(PPh₃)₄ katalizörü eklenerek 2 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün soğuk dietil eter içerisinde çöktürüldü ve çöken ürün sinterli hunide süzüldü.



Şekil 18. Karbazol grubu içeren PEG yan zincirlerine sahip polimer sentezi

Elde edilen ürün sıcak Hegzan ve Kloroform ile soxlet ekstraksiyonu ile saflaştırıldı. Kloroform fraksiyonu alınarak kurutuldu ve % verim hesabı yapıldı. Karbazol monomerlerinden farklı uzunluklarda PEG yan zincirleri kullanılarak dört tane farklı polimer sentezlendi (Şekil 18). Elde edilen miktarlar ve yüzdesel verimler Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2

Elde edilen polimer miktarları ve yüzdesel verimler

Polimer	Elde edilen miktar	Yüzdesel verim
KP-PEG 350	0,65 g	%87
KP-PEG 750	0,72 g	%71
KP-PEG 2000	0,98 g	%66
KP-PEG 5000	1,24 g	%48

Tablodaki verimler göz önüne alındığında dibromo benzen molekülü üzerindeki PEG grubunun uzaması sonucunda polimer dönüşümünün kademeli olarak azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni yan gruptaki PEG gruplarının büyümesi sonucunda moleküle sterik engel yaratarak polimer dönüşüm yüzdesini düşürür.

3.3.5. Polimerlerin Cam Yüzeylere Kaplanması

Sentezlenen polimerler döndürerek kaplama tekniği ve püskürterek kaplama tekniği ile cam yüzeyler üzerine kaplandı. Kaplama yapılmadan önce Bioforce Nanosciences UV-Ozon yüzey temizleyicisi ile cam substrat yüzeyleri temizlendi.

Döndürerek Kaplama: Laurell EDC-650-15B spin coater cihazı kullanılarak 26x76 mm boyutlarındaki mikroskop camı üzerine polimer çözeltisi damlatıldı ve 1000 rpm hız aralığında 1 dakika boyunca kaplama yapıldı.



Şekil 19. Döndürerek kaplama cihazı

Püskürterek Kaplama: 26x76 mm boyutlarındaki mikroskop camlarına 60 mm püskürtme mesafesi, 2000 mm/dk püskürtme hızında, 1 mm aralık, 2 mm taşma aralığında ve 12 tekrar cihaz koşullarında kaplama yapıldı.



Şekil 20. Sprey kaplama cihazı

3.3.6. Karakterizasyonlar

Kimyasal Yapı Karakterizasyonları

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

Sentezlenen yapıların kimyasal reaksiyon sonucunda yeni oluşan ve kaybolan bağlarını belirlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Analizler için Agilent Cary 630 model FTIR kullanılmıştır. Ölçümler 500-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.



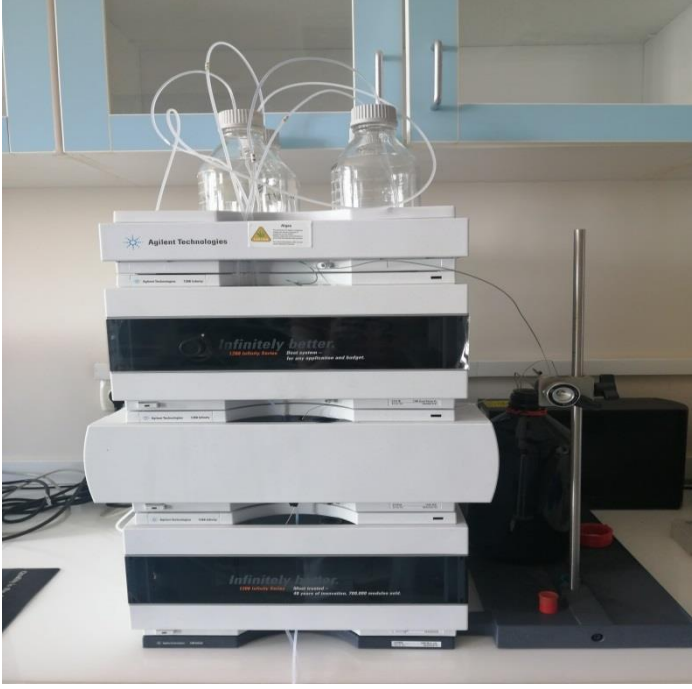
Şekil 21. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (H-NMR)

Sentezlenen polimerlerin ve çıkış bileşiklerinin yapısal karakterizasyonları için JEOL ECX-400 marka model Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi kullanıldı. Çalışma yöntemi, manyetik bir alan içerisinde bulunan, spin kuantum sayısı sıfır olmayan bir çekirdeğin belli bir frekans değerinde radyo dalgası fotonuyla rezonansa gelmesi durumuna dayanır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen kimyasal yapıların molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı ölçümleri için Agilent Technologies marka 1260 Infinity model Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılmıştır.

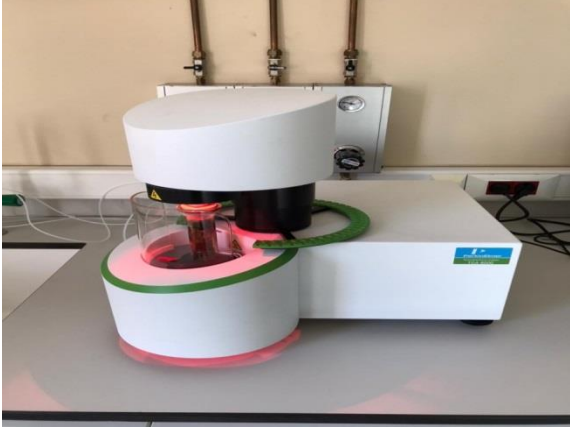


Şekil 22. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı

Termal Analiz Karakterizasyonları

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Elde edilen malzemelerin belli sıcaklıkta kontrollü şekilde ısıtılarak ağırlık değişimleri gözlemlenmek için Perkin ELMER TGA 8000 termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Kimyasal veya fiziksel bağların yüksek sıcaklıklarda kopmasıyla numunelerde ağırlık değişimi meydana gelir. TGA eğrileri sıcaklığa karşı kütle kayıpları çizilerek kaydedildi.



Şekil 23. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Kütlesi bilinen polimerler ısıtılır, soğutulur ya da sabit sıcaklıkta tutulurken ısı kapasitesindeki değişimler ölçülür.

Optik Karakterizasyonları

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

Moleküllerin optik özelliklerinin belirlenmesinde UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrofotometreler kullanıldı. 300 nm ile 1100 nm dalga boyları arasında ölçüm yapan Analytic Jena Specord S600 model UV-vis spektrofotometre ile kaplanan cam yüzeylerin kaplanmamış cam yüzeylerle karşılaştırmalı olarak ışık geçirgenlik ve UV absorpsiyon testleri yapıldı. Ölçümler hem çözelti içerisinde hem de cam yüzeyinde katı fazda gerçekleştirildi. Ayrıca ince filmlerin reflektans ve yüzde geçirgenlik testleride yapıldı.



Şekil 24. UV-vis spektrofotometre cihazı

Yüzey Karakterizasyonları

Yüzey Temas Açısı

Kaplanan cam yüzeylerin Attention Thea Lite Temas açı ölçer cihazı ile su temas açısı değerleri belirlendi. Cihaz ile ölçüm yapılırken 3 μ l su damlası kullanılır. Bilgisayar kontrollü otomatik dispenser ile yüzey üzerinde su damlası oluşturulur. Su damlasının görüntüsü saniyede 60 resim çekebilen yüksek çözünürlüklü bir kamera ile kaydedilir. Cihaz damlanın temas açısı değerini, görüntü analizi yaparak ortalama bir değer olarak verir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Nanosurf Naio model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile hazırlanan ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü belirlendi. Atomik kuvvet mikroskobu ince film yüzeylerini ince bir uç ile tarama yaparak yüzeyin üç boyutlu topografik görüntüsünü elde etmede kullanılır.



Şekil 25. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazı

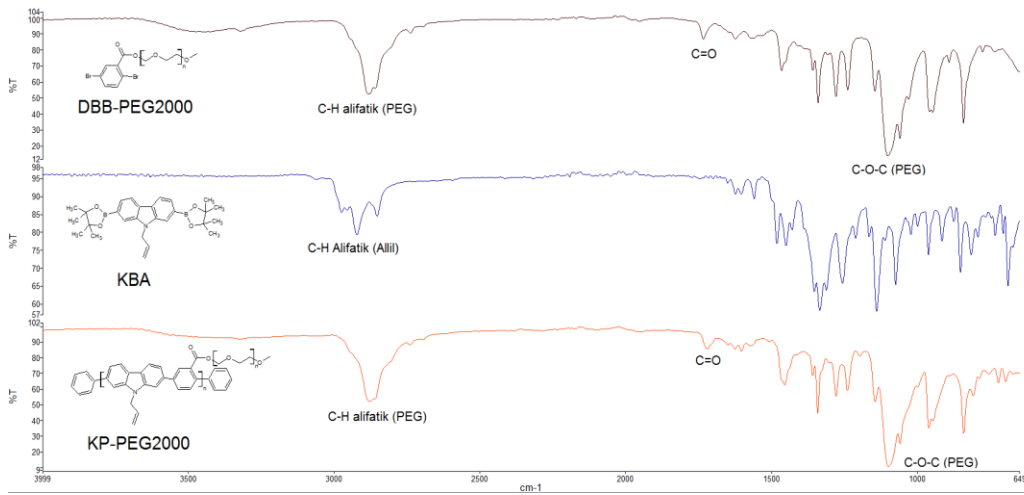
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonları

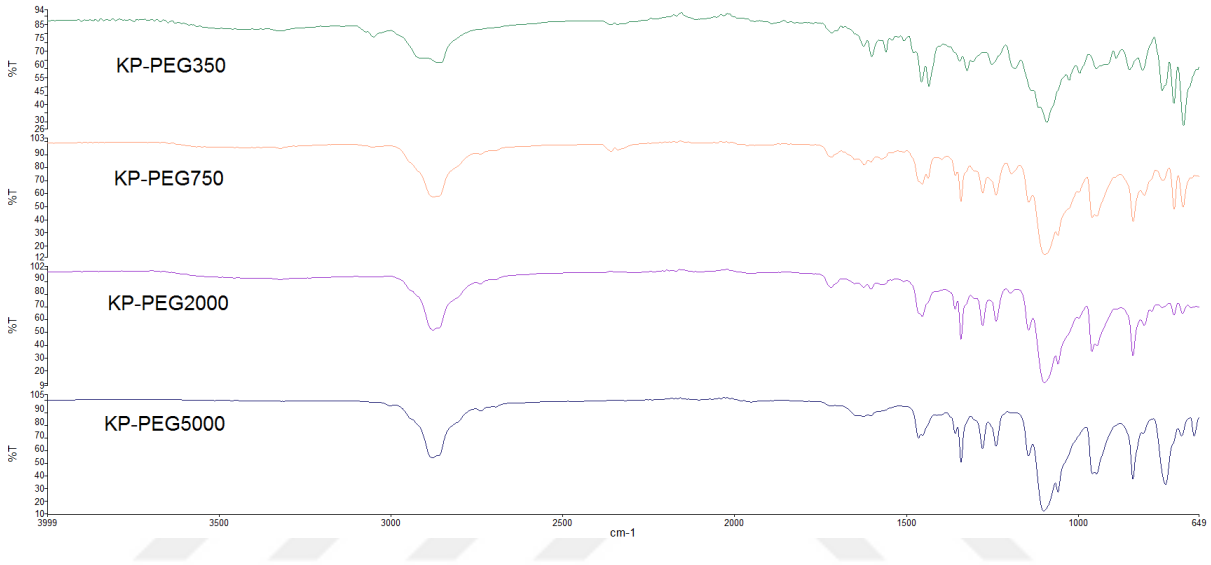
4.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları

Sentezlenen yapıların kimyasal karakterizasyonunda FT-IR tekniği kullanıldı. FT-IR spektrum sonuçlarına göre gerçekleşen reaksiyonlardaki kimyasal bağ değişimleri gözlemlendi. Tüm polimerlerde ana iskelet yapısı aynı olduğu için FT-IR spektrumlarında benzer değişimler gözlemlendi. Çıkış bileşiği olan DBB-PEG2000'in yapısındaki uzun polieter gruplarından kaynaklanan C-H alifatik titreşimler şiddetli ve geniş bir band şeklinde 2800 cm^{-1} civarında gözlenirken C-O-C bağlarına ait titreşimler ise yine yaygın bir şekilde 1100 cm^{-1} civarında gözlemlendi. Diğer çıkış bileşiği olan bis boronik ester türevli KBA'nın FT-IR spektrumlarına bakıldığında allil gruplarına ait gerilme titreşimleri 2930 cm^{-1} civarında gözlemlendi. Sonuç ürünü olan KP-PEG 2000 polimerlerinin FT-IR spektrumlarında polieter gruplarına ait C-H ve C-O-C pikleri yine aynı şekilde gözlenirken polieter grubu ile konjuge ana iskelet arasındaki C=O bağı çıkış bileşiği olan DBB-PEG 2000'de 1731 cm^{-1} 'de gözlemlendi ve ana zincirde oluşan konjuge yapıya bağlı olarak KP-PEG 2000'de C=O bağı 1717 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Şekil 26).



Şekil 26. DBB-PEG2000, KBA ve KP-PEG2000'e ait FT-IR spektrumları

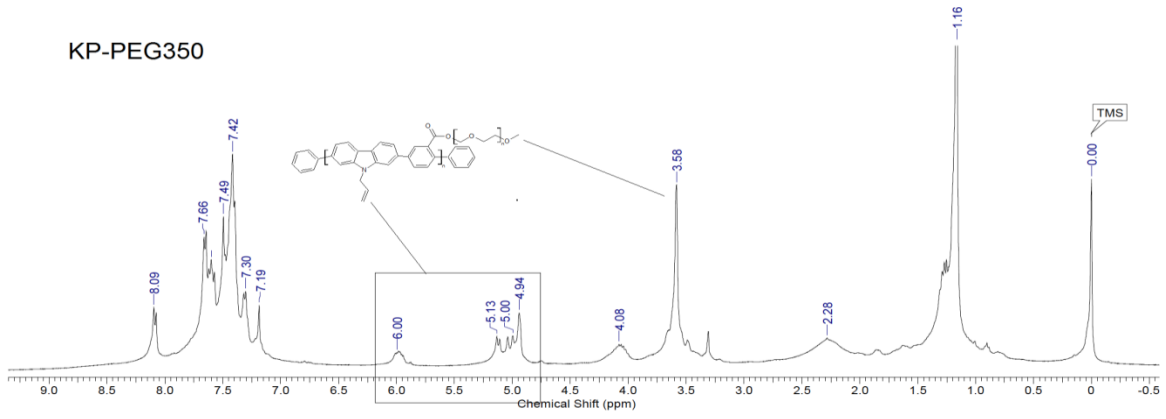
Şekil 27’de KP-PEG polimerlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması yapıldı. Polimer yapıları arasındaki tek fark polieter yan gruplarının uzunluğudur. FT-IR spektrumlarına bakıldığında polieter gruplarının 350’den 5000’e uzaması ile 2800 civarındaki ve 1100 cm^{-1} ’deki C-H ve C-O-C titreşim bandlarının şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlemlendi (Şekil 27).



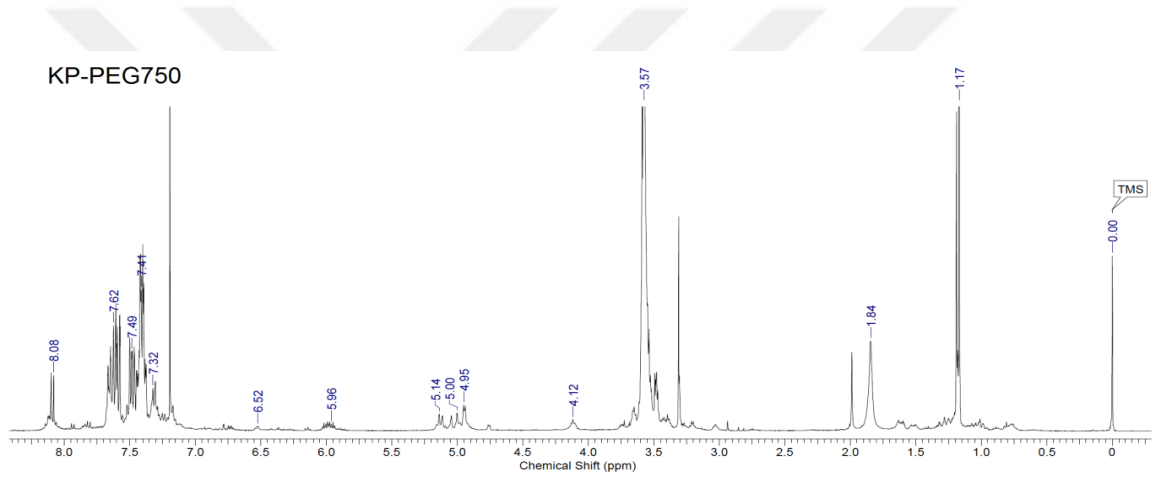
Şekil 27. KP-PEG polimerlerinin FT-IR spektrumları

4.1.2. $^1\text{H-NMR}$ Analiz Sonuçları

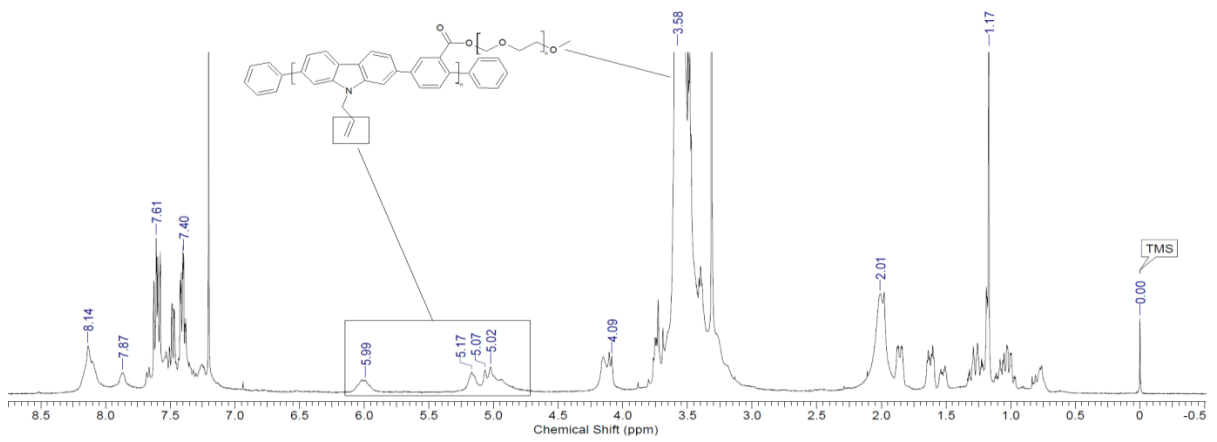
Sentezlenen polimerlerin ve çıkış bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapısal karakterizasyonları gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında en temel iki grup yan gruptaki allil ve polieter gruplarıdır. Şekil 30’ de KP-PEG2000’in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Burada PEG gruplarındaki polieter zincirlerine ait protonlar 3,58 ppm’de çok şiddetli bir şekilde gözlemlendi. Ayrıca allil yan gruplara ait protonlar 5,99, 5,17, 5,02 ppm’de gözlemlendi. 8,1-7,40 aralığında gözlenen sinyaller konjuge aromatik zincire aittir.



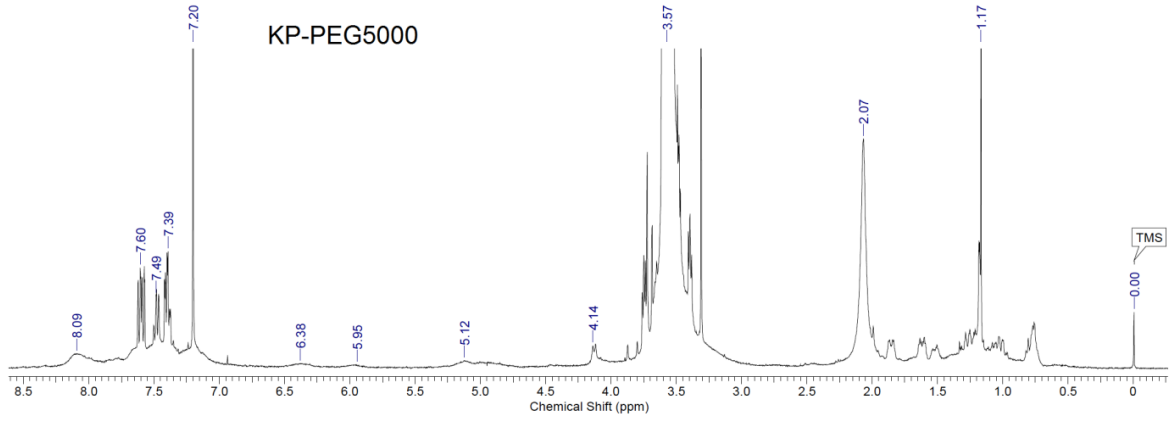
Şekil 28. KP-PEG350 polimerinin H-NMR spektrumu



Şekil 29. KP-PEG750 polimerinin H-NMR spektrumu



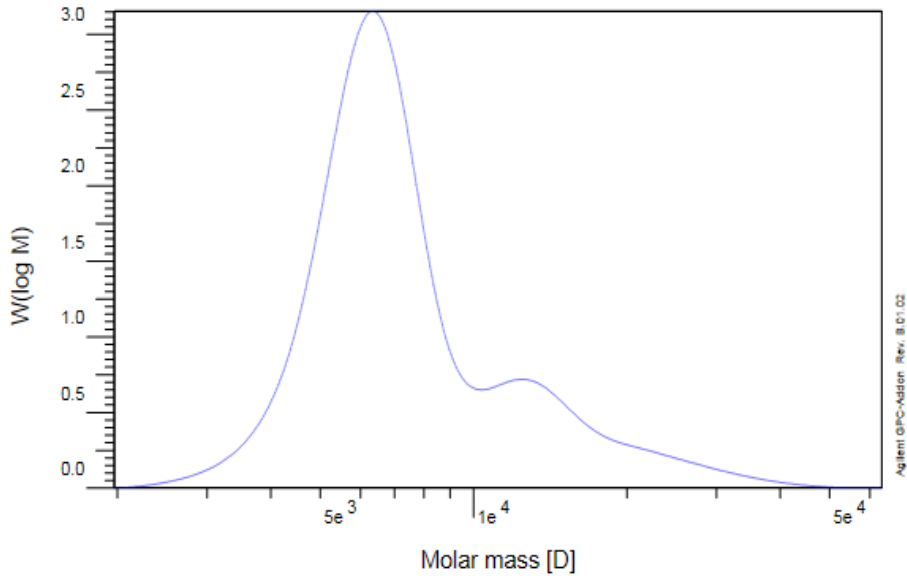
Şekil 30. KP-PEG2000 polimerinin H-NMR spektrumu



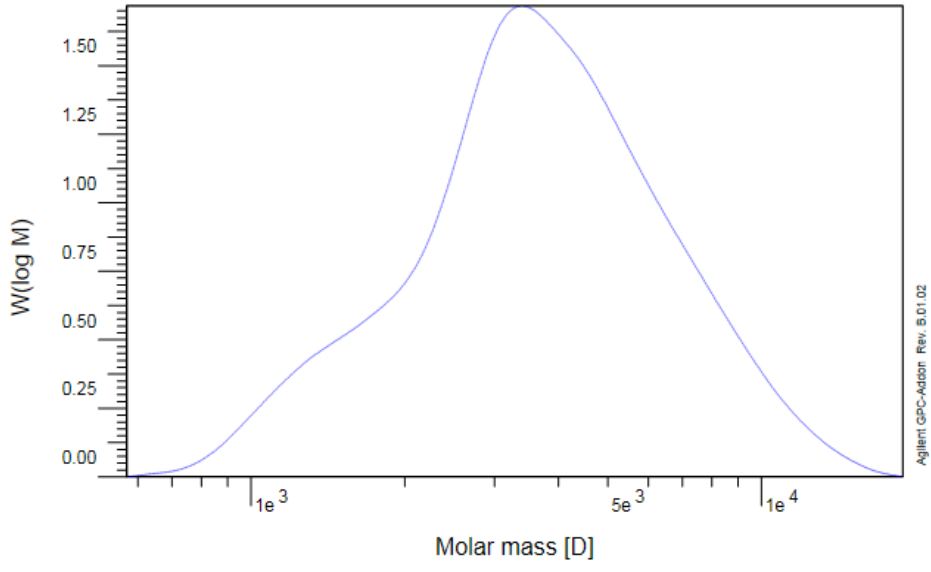
Şekil 31. KP-PEG5000 polimerinin H-NMR spektrumu

4.1.3. GPC Analiz Sonuçları

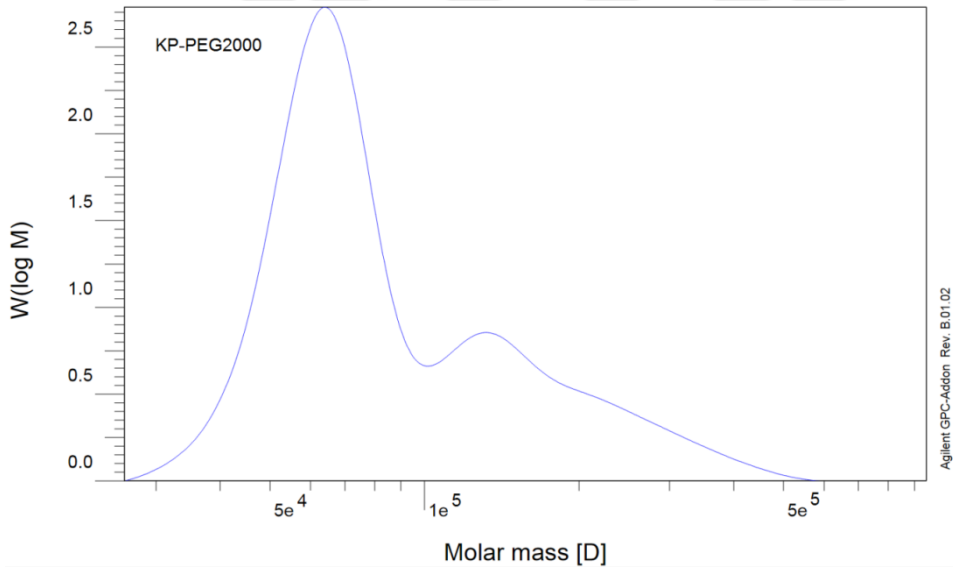
Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı (M_n , M_w) ve molekül ağırlığı dağılımı (PDI) ölçümleri Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) tekniği ile gerçekleştirildi. KP-PEG polimerlerine ait GPC molekül ağırlığı dağılım eğrisi aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



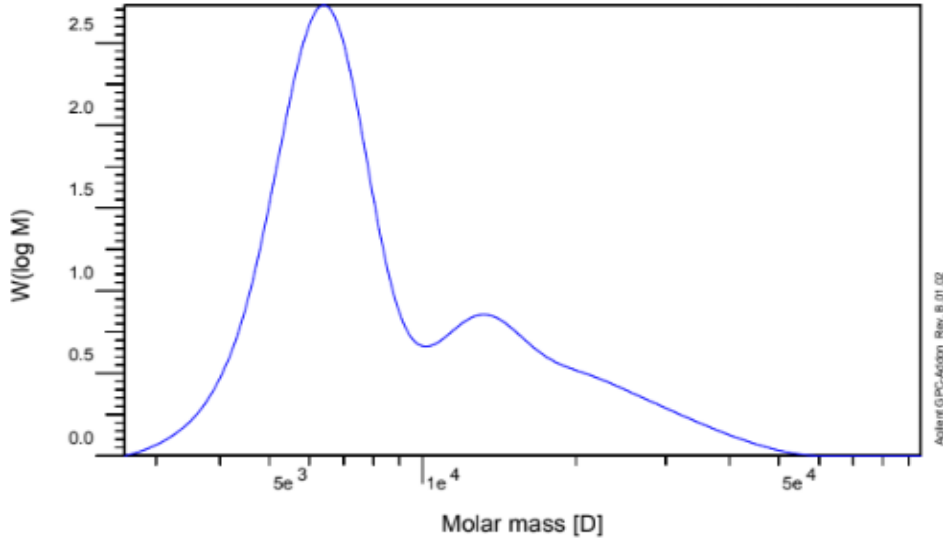
Şekil 32. KP-PEG350'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi



Şekil 33. KP-PEG750'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi



Şekil 34. KP-PEG 2000'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi



Şekil 35. KP-PEG5000'e ait molekül ağırlığı dağılım eğrisi

Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımlarına bakıldığında PEG yan gruplarının ağırlığı arttıkça molekül ağırlığının da doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Polimerlerin tekrarlanan birim sayılarına bakıldığında ortalama 20-25 tekrarlanabilirliğin yakalandığı görülmüştür. Polidispersite (PDI) değerlerine bakıldığında ise tüm polimerlerin oldukça makul bir molekül ağırlığı dağılımına sahip oldukları görüldü. Polimerlerin düzgün morfolojide ince film oluşturabilmeleri için yüksek molekül ağırlığı ve düşük polidispersiteye sahip olması oldukça önemli bir parametredir.

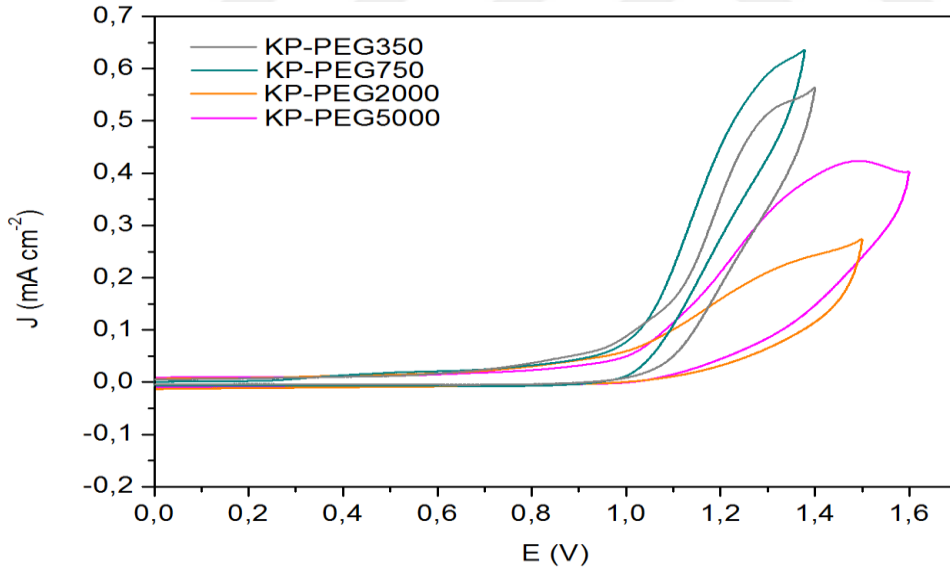
Tablo 3

KP-PEG polimerlerine ait sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidispersite (PDI) değerleri

Polimer	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
KP-PEG350	18240	34160	1.87
KP-PEG750	26490	30290	1.14
KP-PEG2000	73390	138860	1.89
KP-PEG5000	123150	194890	1.58

4.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda “Döngüsel Voltametri” (CV) tekniği kullanıldı. Tüm ölçümler diklorometan (DCM) içerisinde Tetrabütülamonyum hegzaflorofosfat (TBAPF₆) elektrolit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı. Burada konjuge polimer zincirinin yükseltgenme potansiyelini belirlemek için polimerlerin elektrolit çözelti içerisindeki ölçümleri 100 mV/s tarama hızında anodik bölgede gerçekleştirildi. Pozitif bölgede yapılan tarama sonucunda tüm polimerler için yükseltgenmenin +1V civarında başladığı görüldü. Bunun yanında PEG yan gruplarının elektron-donör etkisi sebebi ile bu grupların uzunluğunun artması sonucunda yükseltgenmenin daha geniş bir aralıkta gerçekleştiği görüldü. Sonuç olarak tüm polimerlerin etkili elektron-donör özellik gösterdikleri elektrokimyasal ölçümlerden tespit edildi.

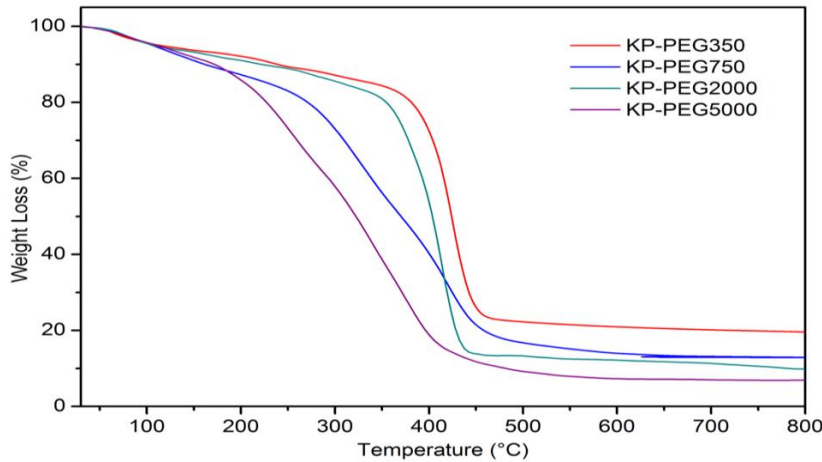


Şekil 36. KP-PEG polimerlerinin döngüsel voltamogramları

4.3. Termal Analiz Karakterizasyonu

4.3.1. TGA Analiz Sonuçları

KP-PEG polimerlerinin azot gazı altında ısıtıldıktan sonra 25-800°C arasında TGA tekniği kullanılarak termal analizleri yapılmıştır. Bozunma aşaması için sıcaklıklar, 800°C'lik bir sıcaklıkta elde edilen kalıntı verimi yüzdesi ile birlikte Tablo 4'de listelenmiştir. 100°C civarındaki bozunma, hidrofilik PEG yan zinciri yoluyla suyun uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Ayrıca, 200°C civarındaki ilk bozunma aşaması, esas olarak PEG'nin bozunmasına bağlanır ve ikinci bozunma aşaması, polimer ana zincirinin bozunmasına bağlanabilir. KP-PEG polimerlerinin ağırlık kaybı 115°C'de başlar ve yaklaşık 450°C'de biter; bu kütle kaybı, polimer alt birimindeki C-O ve C-C bağlarının termal bozunmasından kaynaklanır. KP-PEG750 ve 5000'in ayrışmasının 115-450°C civarında kademeli olarak meydana geldiği ve bundan sonra bu polimerlerde kayıp oranlarının yavaşladığı açıktır. Öte yandan, KP-PEG350 ve 2000 yaklaşık 400°C'ye kadar diğer polimerlere göre yapılarını korumuş ve ana bozunmaları 400-450°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Sonuç olarak, KP-PEG polimerlerinin yüksek termal stabilitesi, PEG zincirinin konjuge omurga olarak karbazol ile güçlü kovalent etkileşiminden kaynaklanır. Yapılarında polar gruplar içeren PEG güçlü dipol momente sahiptir. Ana polimer zincirinin kütlece büyük miktarda olması nedeniyle, bu etkileşim KP-PEG350'de en güçlüydü. Ayrıca, polimer yapısındaki karbazol-fenilen bazlı ana zincir parçasının kütle yüzdesi olarak kalıntı miktarı arttı.



Şekil 37. KP-PEG polimerlerine ait TGA eğrileri

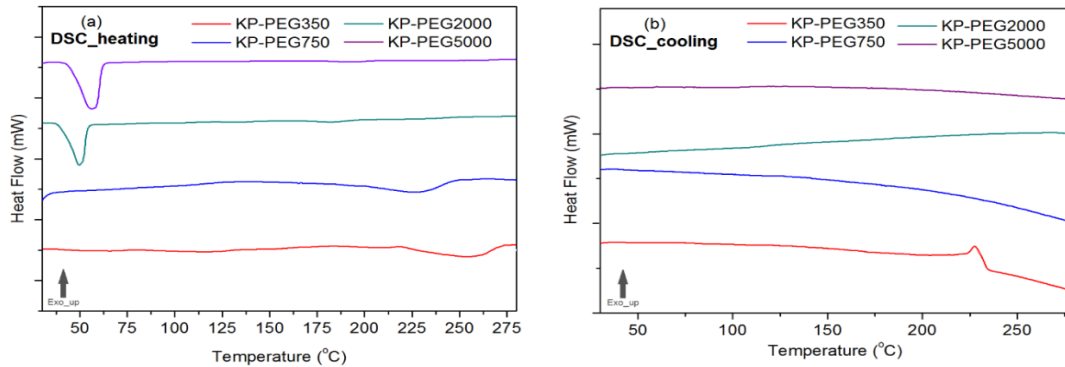
Tablo 4

KP-PEG polimerleri için bozunma sıcaklıkları (T_i : ilk bozunma; T_{50} : %50 bozunma; T_{max} : maksimum bozunma)

Polimer	T_i (°C)	T_{50} (°C)	T_{max} (°C)	800°C'de kalıntı (ağırlıkça %)
KP-PEG350	62.24	424.15	424.35	19.56
KP-PEG750	83.40	369.24	419.99	12.84
KP-PEG2000	80.04	403.34	413.27	9.88
KP-PEG5000	85.42	319.34	375.31	7.11

4.3.2. DSC Analiz Sonuçları

Uzun polieter zincirli KP-PEG2000 ve KP-PEG5000'in DSC eğrilerinde 49,5 °C ve 56,7 °C'de gözlenen endotermik piklerin polimerlerin erimesine bağlı olduğu düşünülmektedir (Şekil 38.a). Daha kısa polieter zincirlerine sahip KP-PEG350 ve KP-PEG750'nin camı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri sırasıyla 257 °C ve 227 °C olarak gözlemlendi. Soğutma eğrisinde 228°C kristalinite piki ise sadece KP-PEG350'de ekzotermik olarak gözlemlendi (Şekil 38.b). Polimerlerdeki artan PEG uzunluğuna bağlı olarak kristalin davranışın arttığı mikroskop ve AFM görüntüleri ile de kanıtlandı. Bu durum kristalinite sonucu filmlerde görünür bölgede transmittans değerini düşürerek filmlerin opak forma geçmesine sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

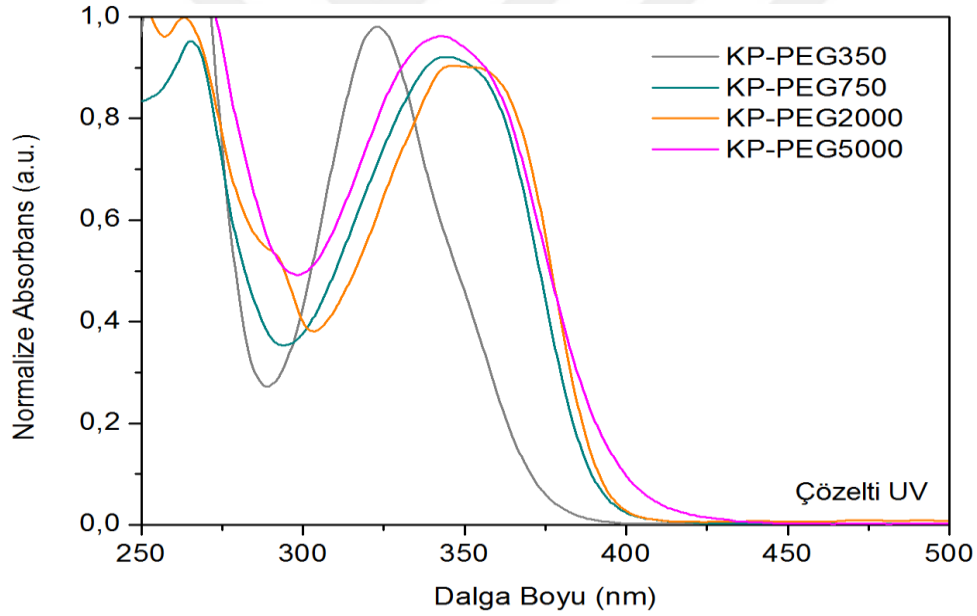


Şekil 38. KP-PEG polimerlerinin DSC eğrileri (a) ısıtma ve (b) soğutma.

4.4. Optik Karakterizasyonu

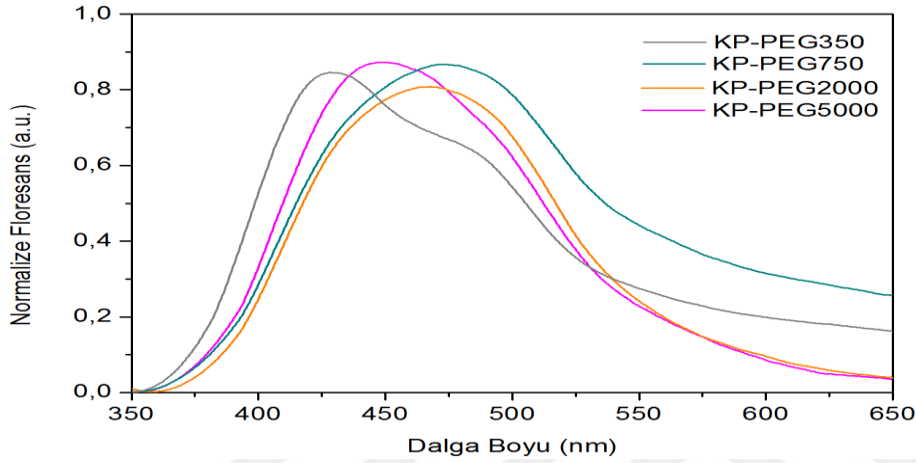
4.4.1. UV-vis Analiz Sonuçları

Sentezlenen KP-PEG polimerlerinin çözelti fazında optik karakterizasyonu gerçekleştirildi. DCM içerisinde absorpsiyon ve floresans spektrumları alınan polimerlerin grafikleri Şekil 39’da görülmektedir. Absorpsiyon grafiklerine bakıldığında polimerlerin sadece UV bölgede (400 nm’ye kadar) absorpsiyon yaptıkları açıkça görülmektedir. Ayrıca ana zincirdeki karbazol içeren elektroaktif konjuge yapıdan kaynaklanan absorpsiyon bandının yan zincirdeki PEG grubunun uzunluğunun artması ile genişlediği ve PEG grubunun elektron-donör etkisi ile bir miktar batokromik kaymaya (yüksek dalga boyuna) uğradığı gözlenmiştir.



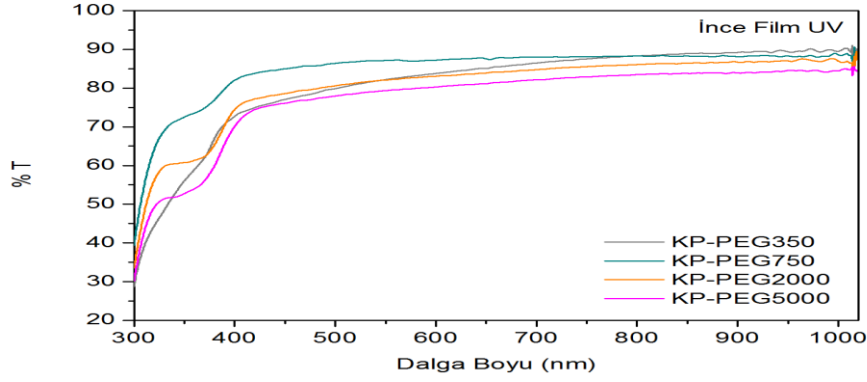
Şekil 39. KP-PEG polimerlerinin DCM çözeltisi içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları

KP-PEG polimerlerinin DCM çözelti içerisindeki floresans spektrumları polimerlerin absorpsiyon bandlarının maksimum noktalarından uyarılması ile gerçekleştirildi (Şekil 40). Benzer kimyasal yapılarından dolayı polimerlerin floresans spektrumları yaklaşık 450-500 nm merkezli mavi-turkuaz renkte geniş bir floresans bandına sahip oldukları tespit edilmiştir.



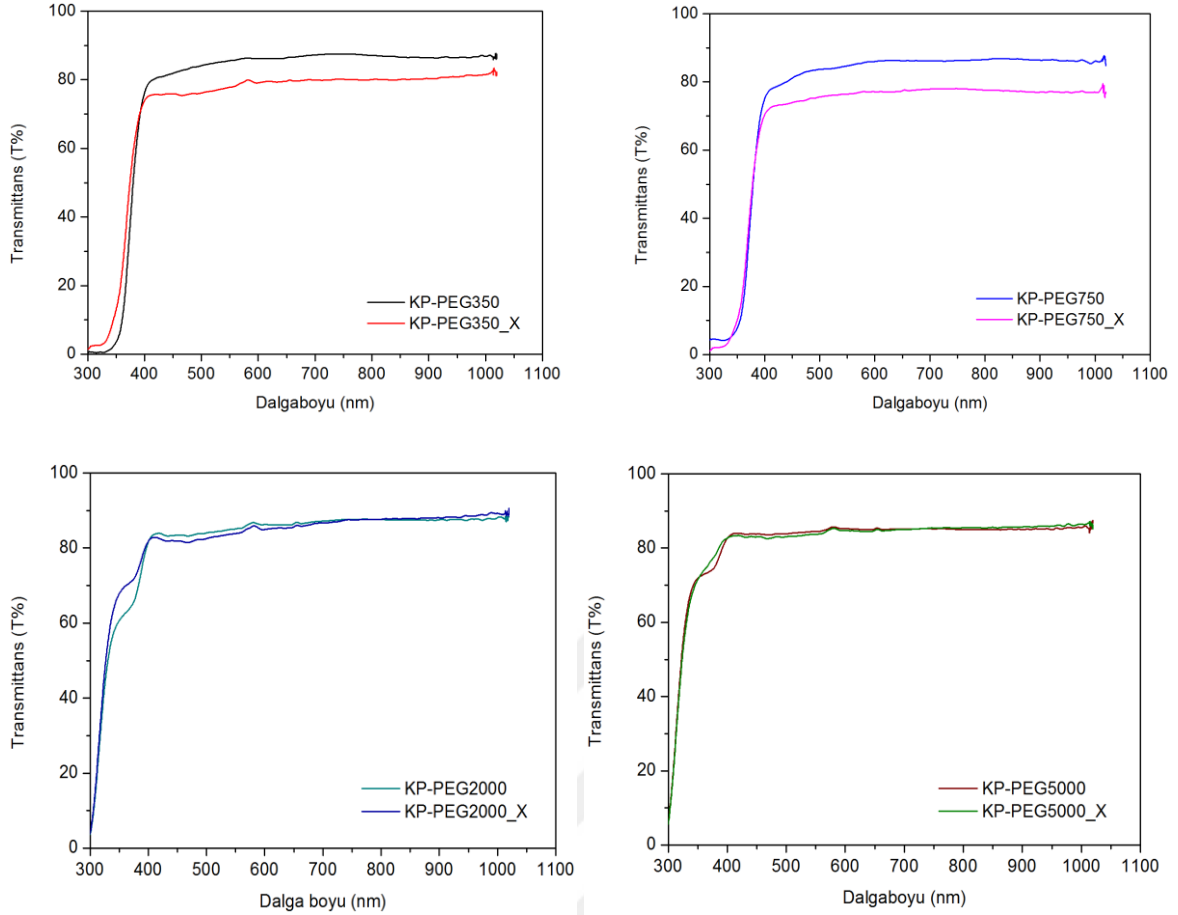
Şekil 40. KP-PEG polimerlerinin DCM çözeltisi içerisindeki floresans spektrumları

KP-PEG polimerlerinin kloroform içerisinde %2'lik (20 mg polimer-1 ml kloroform) çözeltileri hazırlandı ve döndürme ile kaplama tekniği kullanılarak 1000 rpm hızında 26x76 mm'lik cam yüzeyler üzerine kaplamalar yapıldı. Kaplanan ince filmlerin geçirgenlik testleri yapıldı. KP-PEG polimer kaplı filmlerde yan gruptaki PEG yapılarının uzunluğunun artmasına bağlı olarak görünür bölge geçirgenliğinde belli bir düşüş gözlemlendi. Ayrıca tüm polimer filmlerin 300-400 nm arasında UV bölgedeki geçirgenlikleri %60-40 aralığında olduğu tespit edildi (Şekil 41).



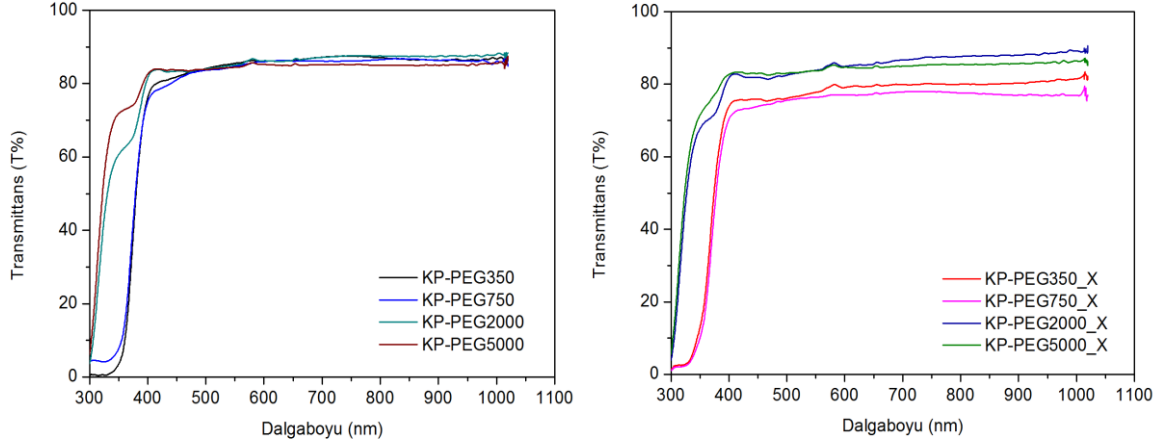
Şekil 41. KP-PEG polimer çözeltilerinden döndürerek kaplama ile hazırlanan ince filmlerin UV-vis geçirgenlik (%T) spektrumları.

Püskürtme ile kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler hazırlanmıştır. Sprey kaplama cihazı ile polimer çözeltisinin cam yüzeyinde daha homojen dağıldığı ince filmler elde edilmiştir. Kaplamaların temas açısı değerlerine, yüzey morfolojilerine ve UV-Vis geçirgenlik değerlerine püskürtme mesafesi, püskürtme basıncı, püskürtme tekrarı ve nozzle açısının etkisi incelenmiştir. KP-PEG polimer çözeltileri hazırlanan camların görünür bölgedeki maksimum ışık geçirgenlik değerlerinin %80'nin üzerinde olduğu görülmüştür (Şekil 42). KP-PEG polimer filmlerin 300-400 nm arasında UV ışığı absorplama kapasitesi özellikle KP-PEG350 ve KP-PEG750 polimer filmleri için oldukça yüksektir. Döndürerek kaplama ile üretilen camlardan daha yüksek UV koruma özelliği gösteren camlar elde edilmiştir. Ayrıca döndürerek kaplama yöntemiyle hazırlanan camlara kıyasla yapıdaki PEG yan grubunun uzunluğundaki artışla görünür bölgedeki ışık geçirgenliği azalmayıp hemen hemen tüm filmler için yaklaşık değerlerde olduğu gözlenmiştir. Ancak PEG yan gruplarının uzunluğunun artmasına bağlı olarak camların UV ışık absorplama kapasitesinde azalma olmuştur. Bu durumun sebebi ise UV absorplama özelliği sağlayan ana iskeletteki karbazol konjuge yapıların polimer içindeki yüzdesinin PEG gruplarının artışı ile azalmasıdır. Püskürtme ile kaplamayla hazırlanan camlarda, filmlerin tamamen homojen olarak elde edilmesi bu etkinin daha açık görülmesinin sebebi olarak düşünülmektedir.



Şekil 42. KP-PEG ve KP-PEG_X polimer çözeltilerinden püskürtme ile kaplamayla hazırlanan ince filmlerin UV-Vis geçirgenlik (%T) spektrumları.

Mekanik dayanıklılığı sağlamak için yapıların altında yer alan allil gruplar ve ditiyol çapraz bağlayıcı arasında 366 nm ışık kullanılarak film yüzeyinde çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan 3-merkaptopropiyonik asit oranı çözelti içinde %1 olduğunda ve reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde reaksiyon ortamı optimum şartlara ulaşmıştır. Polimerlerin çapraz bağlanma işlemleri sırasında süperhidrofilik karakteri desteklemesi açısından oksijen köprülü ditiyol bileşiği kullanılmıştır. Şekil 43'da görüldüğü gibi KP-PEG2000_X ve KP-PEG5000_X polimer filmlerinde kaplama çözeltisine %1 oranında eklenen çapraz bağlayıcı camların transmittans özelliklerini önemli ölçüde etkilememiştir. Fakat aynı oranda çapraz bağlayıcı eklenerek hazırlanan KP-PEG350_X ve KP-750_X filmlerin görünür bölgede transmittans değerleri yaklaşık %5 azalmıştır.

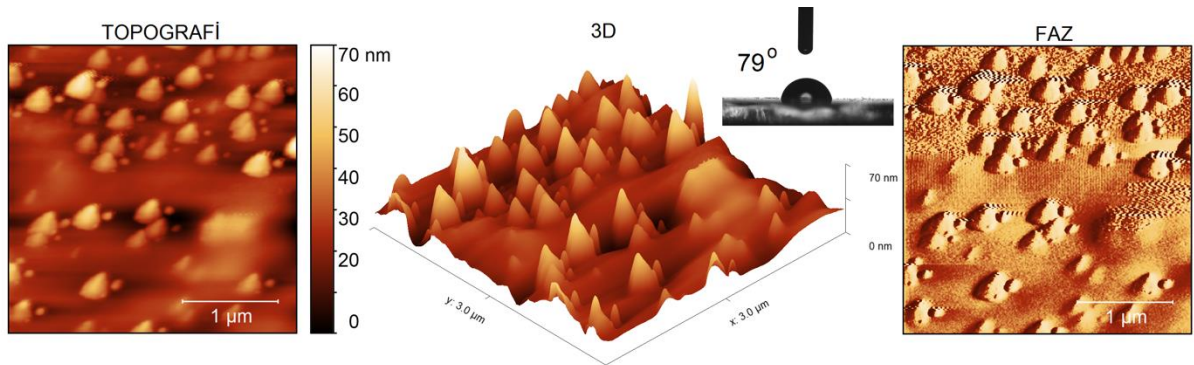


Şekil 43. KP-PEG ve KP-PEG_X polimer çözeltilerinden hazırlanan ince filmlerin toplu UV-Vis geçirgenlik (%T) spektrumlarının karşılaştırması.

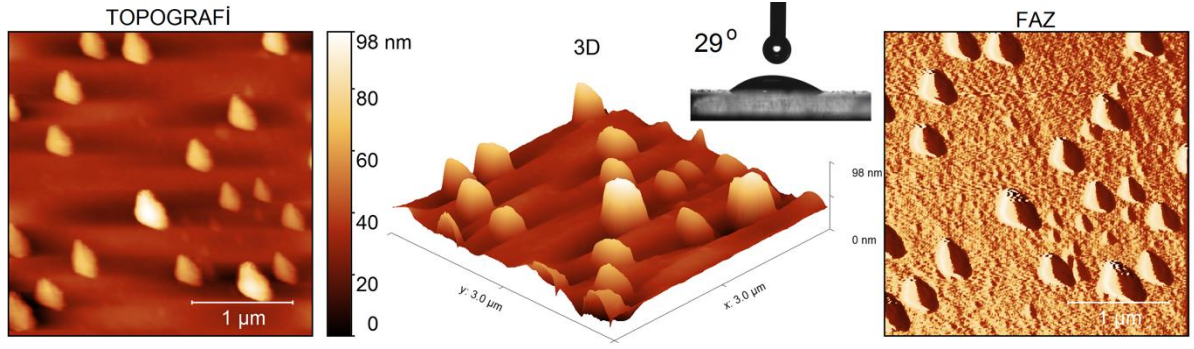
4.5. Yüzey Karakterizasyonu

4.5.1. Döndürme ile Kaplama Tekniği AFM-Temas Açısı Sonuçları

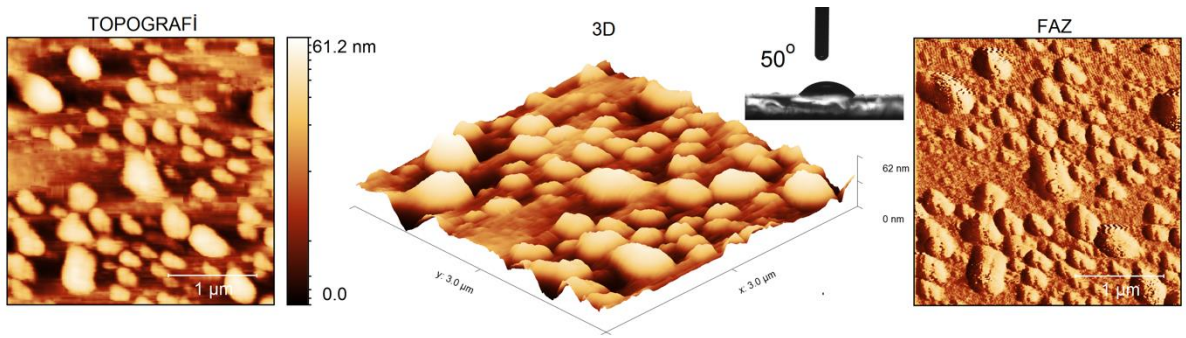
Aynı şartlarda (aynı konsantrasyon ve aynı döndürme hızı) hazırlanan ince filmlerin AFM ölçümleri ve temas açıları incelendi. İnce filmlerin kalınlıkları AFM tekniği ile filme jilet ile çizik atılarak profilometre modunda belirlendi ve filmlerin kalınlıklarının 0,8 ile 1,3 μm aralığında olduğu saptandı. AFM görüntüleri incelendiğinde tüm polimerlerde PEG yan grubun artışına bağlı olarak morfolojinin tanecikli yapıdan geniş topaklanmalara doğru değiştiği gözlemlendi. Ayrıca pürüzlülük değerlerine bakıldığında 1,8 ile 3,9 nm gibi düşük bir dağılımda olduğu saptandı. Su ile temas açısı ölçümleri sonucunda 29-85° arası açılar gözlemlendi. Yapılan ölçümler AFM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde pürüzlülüğün artması ile yüzey alanının artmasına bağlı olarak daha düşük temas açılı yüzeyler elde edildi.



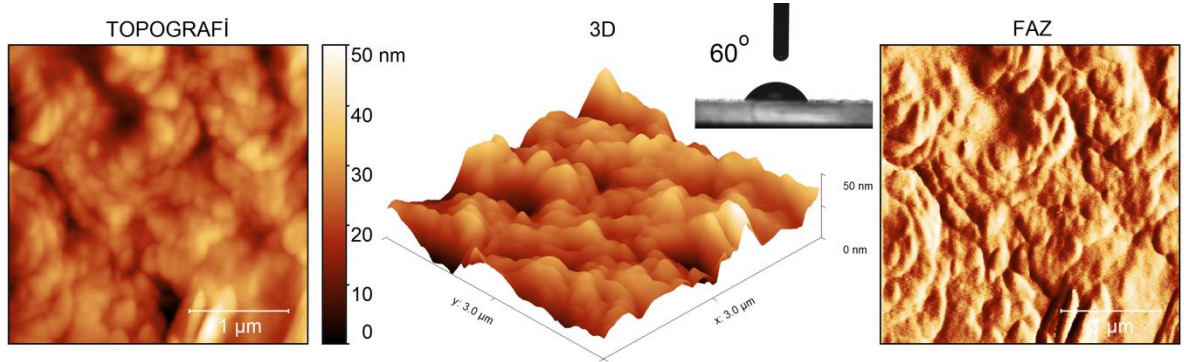
Şekil 44. KP-PEG350 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri



Şekil 45. KP-PEG750 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri



Şekil 46. KP-PEG2000 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri



Şekil 47. KP-PEG5000 polimerine ait AFM ve su temas açısı görüntüleri

Tablo 5

KP-PEG polimer filmlere ait pürüzlülük, kalınlık ve temas açısı değerleri

Polimer	Pürüzlülük R _a (nm)	Pürüzlülük R _q (nm)	Kalınlık (μm)	Temas Açısı
KP-PEG350	2,600	3,672	0,7	79°
KP-PEG750	3,900	8,053	0,9	29°
KP-PEG2000	2,563	3,196	1,1	50°
KP-PEG5000	1,226	1,483	1,3	60°

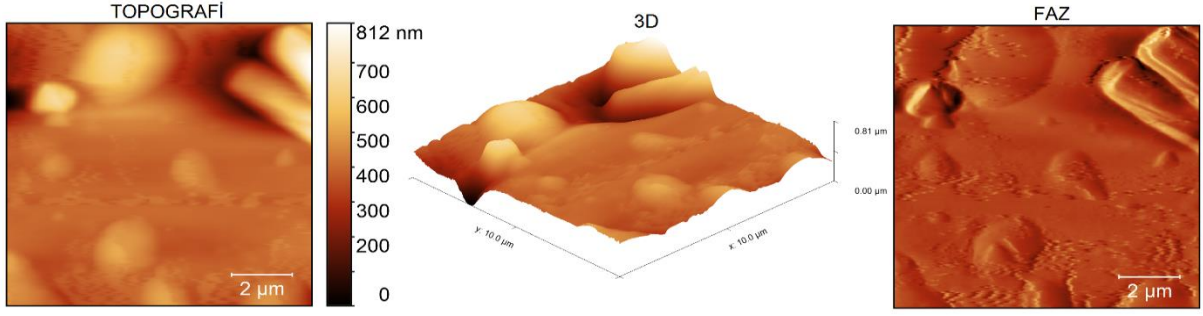
4.5.2. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi AFM-Temas Açısı Sonuçları

Püskürtme yöntemi ile polimer kaplanan camların AFM görüntüleri, mikroskop görüntüleri ve temas açıları analiz edilerek belirlenmiştir. KP-PEG ve bunların çapraz bağlı polimerleri olan KP-PEG_X'lerden elde edilen 8 farklı camın yüzey özellikleri incelendiğinde çapraz bağlı polimer kaplı filmlerin pürüzlülük değerleri ile orantılı olarak temas açısı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Çapraz bağlayıcı katkısının asıl amacı olan mekanik dayanımı artırmasının yanında temas açısı değerini azaltmıştır. KP-PEG750 polimer filmi en yüksek pürüzlülük değeri ve en düşük temas açısı değerine ulaşmıştır (Tablo 6). Kristalinite artışı en fazla en kısa PEG yan grubuna sahip KP-PEG350 polimerine ait filmde görülmüştür. Polimerlerde PEG yan gruplarının uzaması ile aglomerasyonun artması en fazla Şekil 58'de yani KP-PEG5000 ve KP-PEG5000_X ile hazırlanan filmlerin mikroskop görüntülerinde gözlenmiştir.

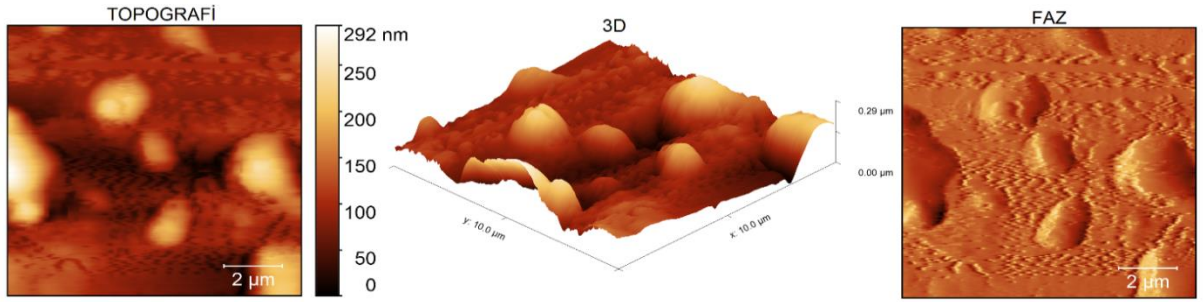
Tablo 6

KP-PEG polimer filmler için karekök ortalama(RMS) ve temas açısı değerleri.

Polimer	RMS (nm)	Temas Açısı(°)
KP-PEG350	8,39	61,91
KP-PEG350_X	13,71	38,07
KP-PEG750	12,52	41,02
KP-PEG750_X	20,20	12,90
KP-PEG2000	7,75	67,36
KP-PEG2000_X	9,31	55,81
KP-PEG5000	5,32	84,92
KP-PEG5000_X	12,71	41,14

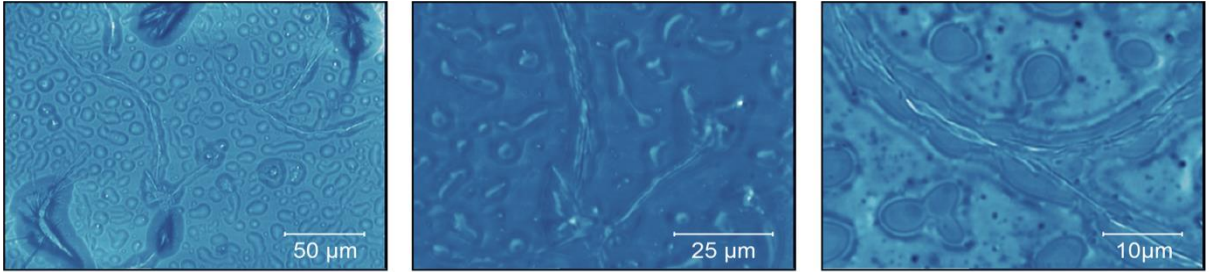


(a)

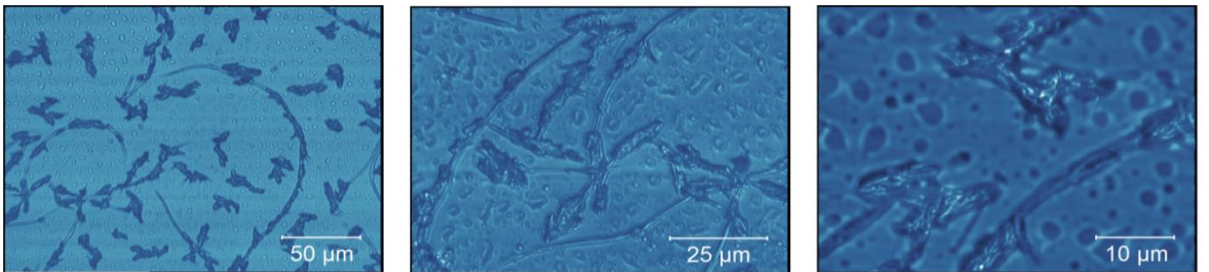


(b)

Şekil 48. (a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri

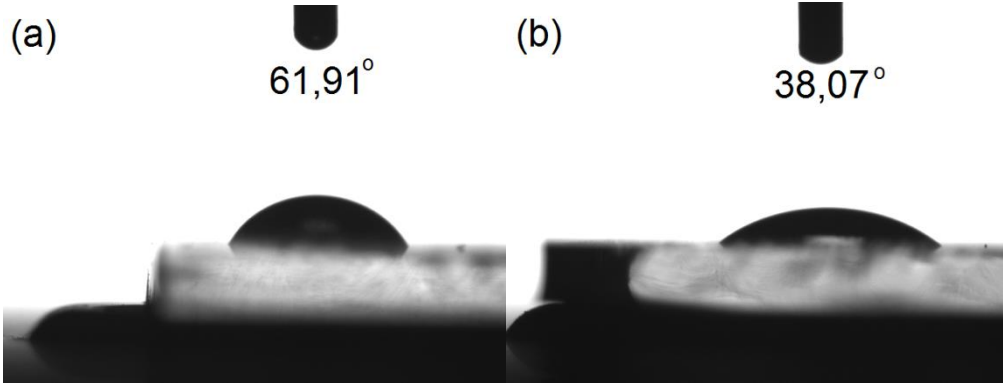


(a)

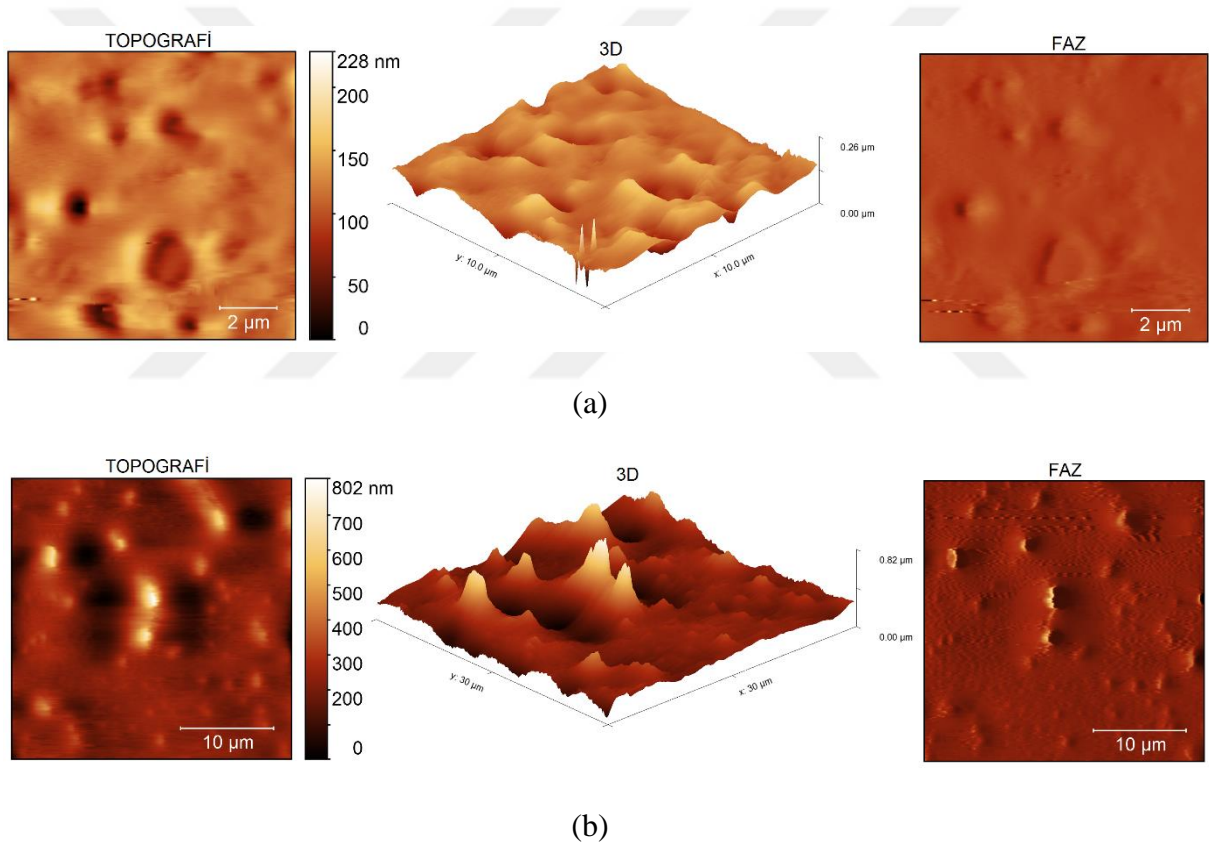


(b)

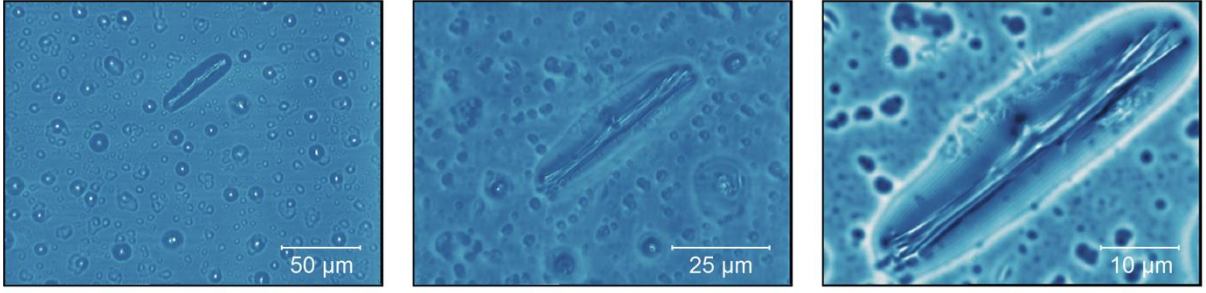
Şekil 49. (a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri



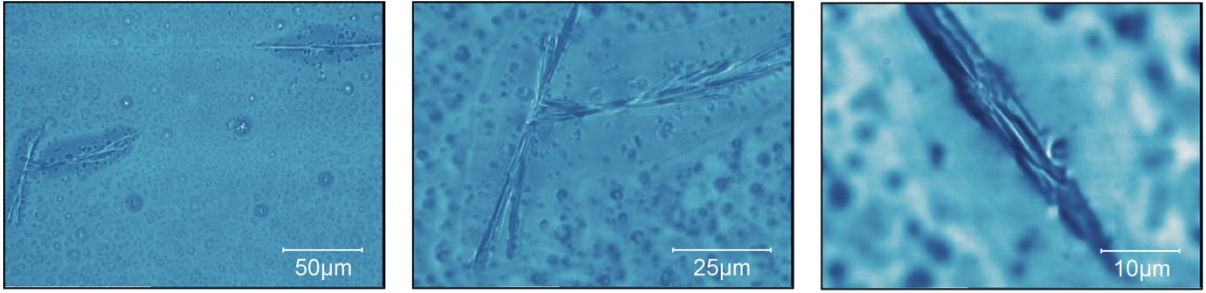
Şekil 50. (a) KP-PEG350 ve (b) KP-PEG350_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri



Şekil 51. (a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri

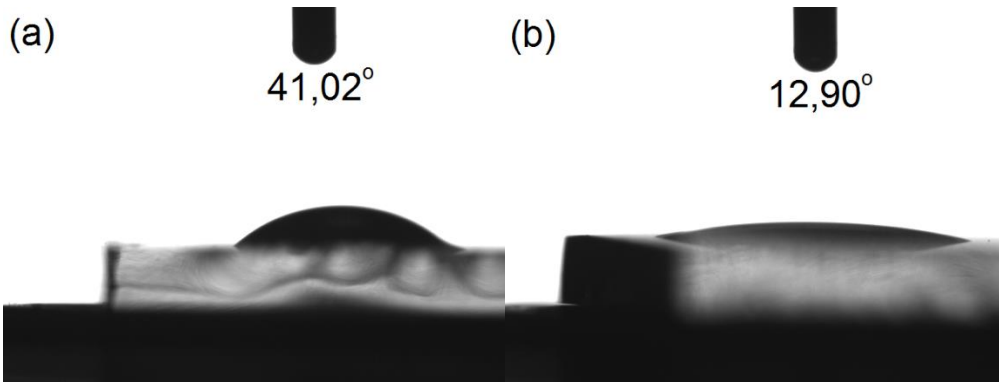


(a)

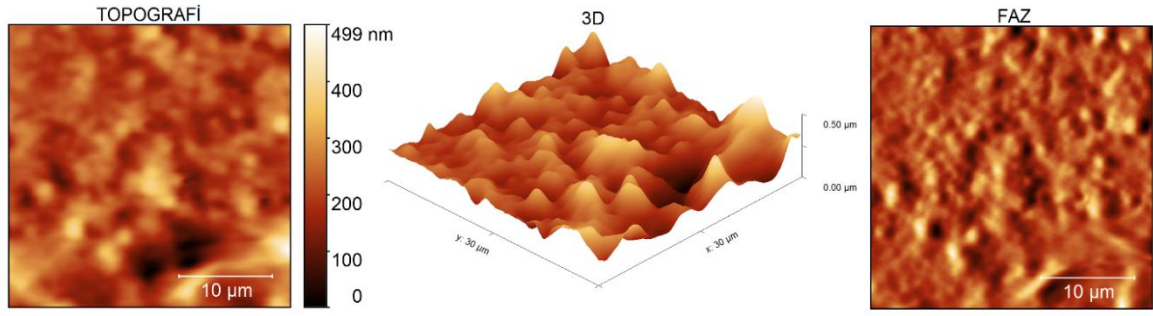


(b)

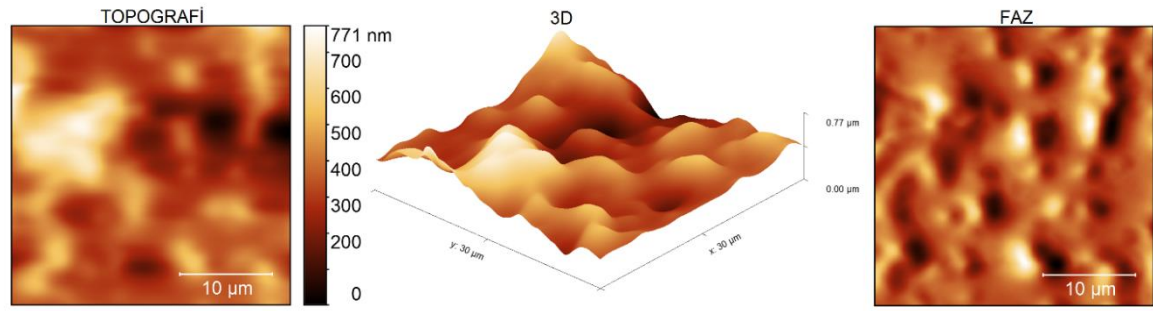
Şekil 52. (a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri



Şekil 53. (a) KP-PEG750 ve (b) KP-PEG750_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri

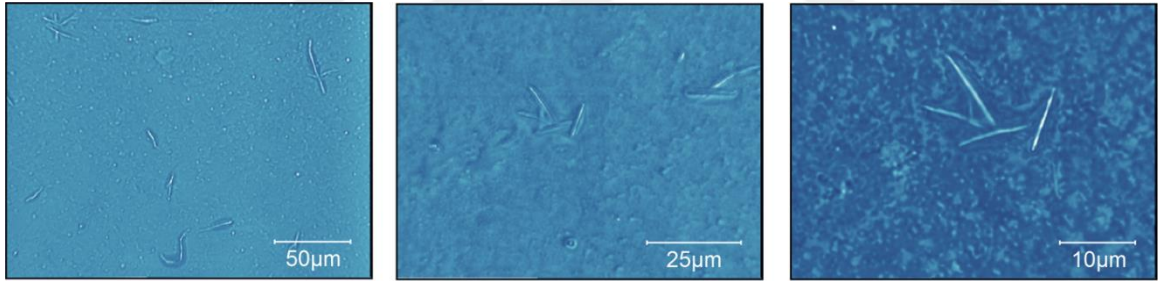


(a)

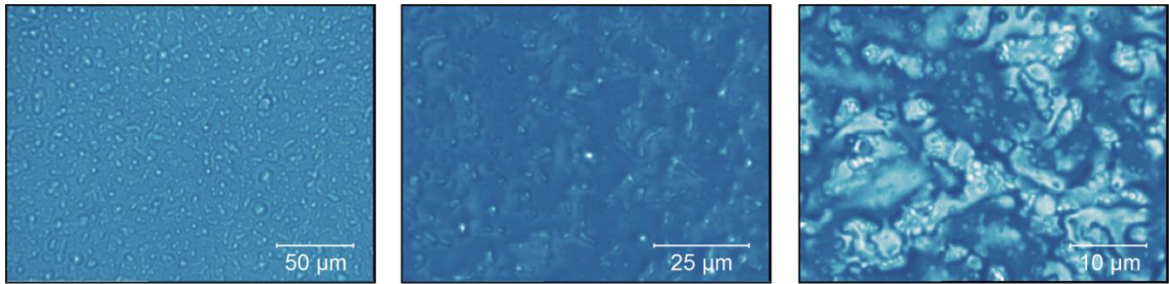


(b)

Şekil 54. (a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri

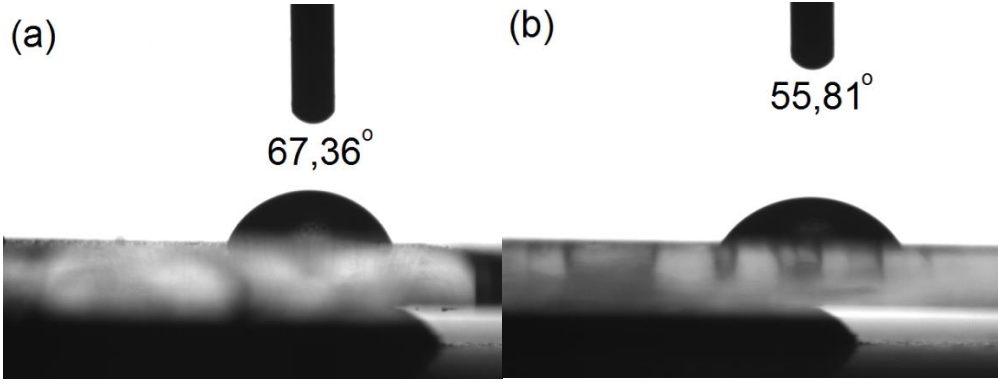


(a)

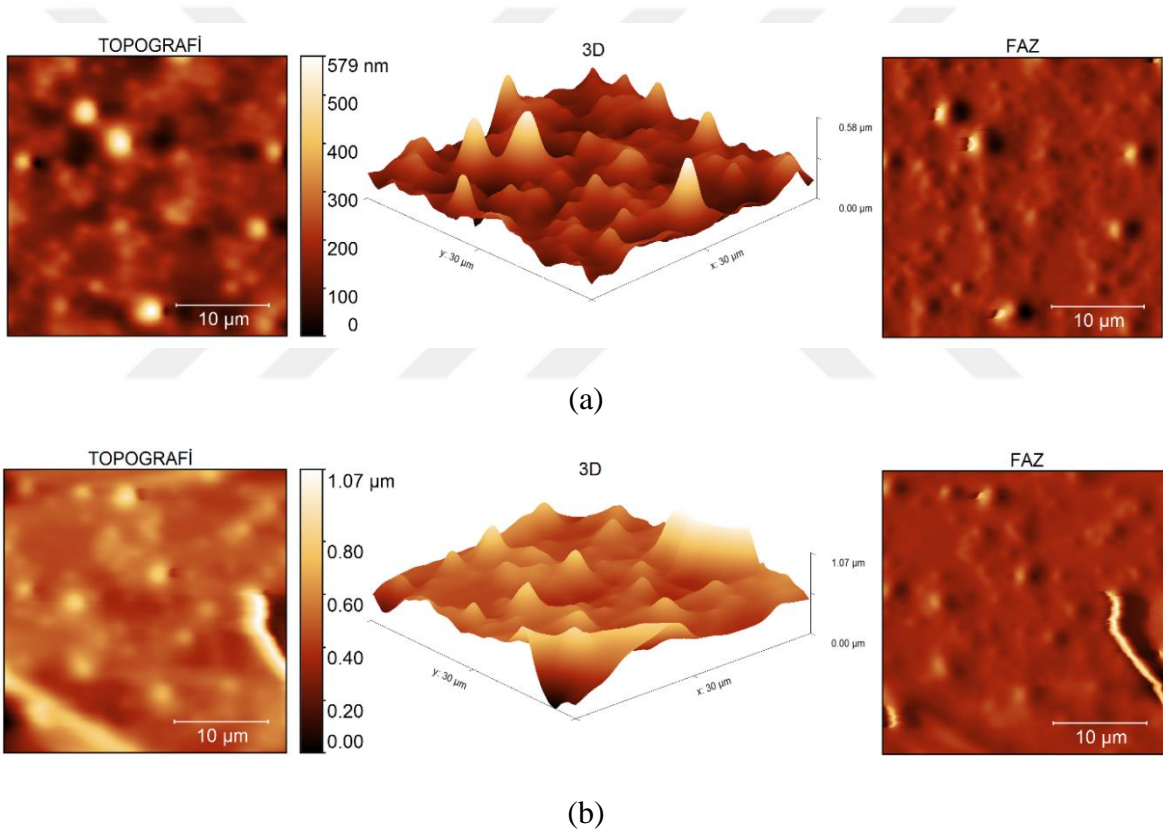


(b)

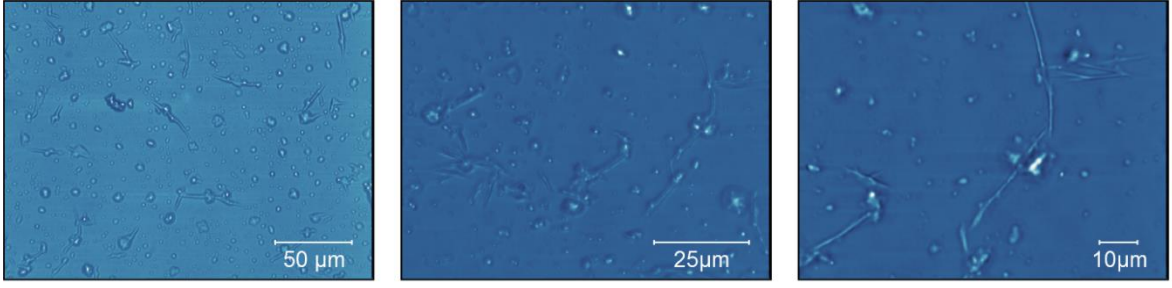
Şekil 55. (a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri



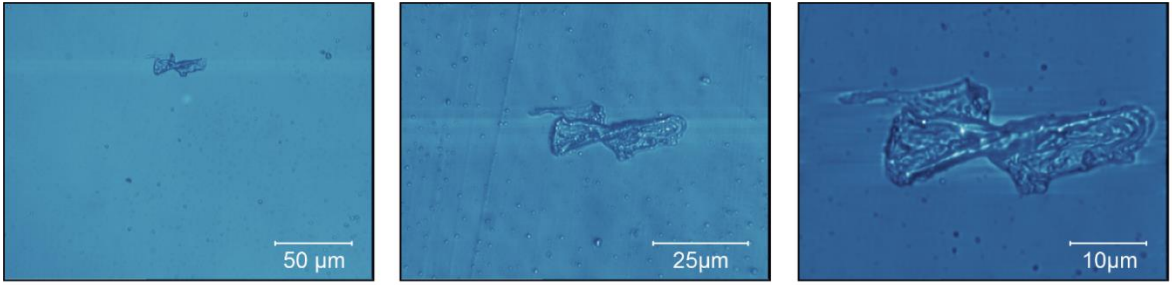
Şekil 56. (a) KP-PEG2000 ve (b) KP-PEG2000_X polimer filmlerine ait temas açığı görüntüleri



Şekil 57. (a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait AFM görüntüleri

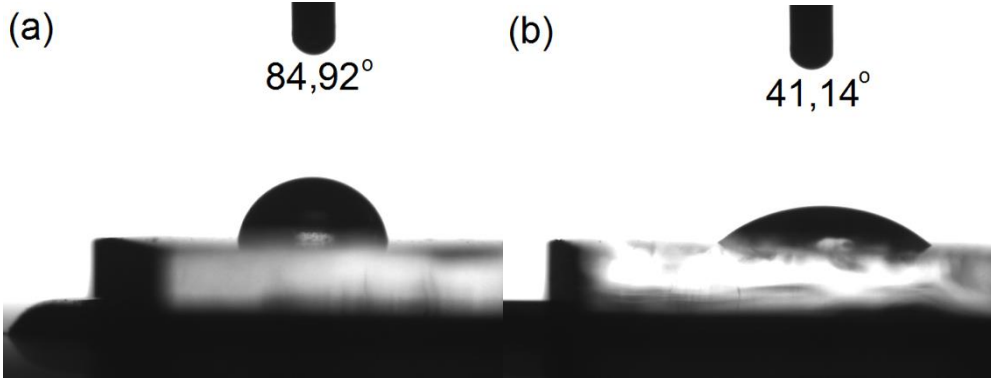


(a)



(b)

Şekil 58. (a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait konfokal mikroskop görüntüleri



Şekil 59. (a) KP-PEG5000 ve (b) KP-PEG5000_X polimer filmlerine ait temas açısı görüntüleri

4.6. Mekanik Karakterizasyon

4.6.1. Kaplamaların Çizme Testi - Sertlik Yumuşaklık Denemesi

Çizme testi, sertleşmiş organik kaplama filmin yüzey sertliğini standart sertlikteki kurşun kalemler kullanılarak belirlemeye yarayan bir test yöntemidir (ISO 15184). Kalem sertliği testlerinde yumuşaktan serte doğru standart sertlikteki kalemler kullanılır: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H, 9H. Zımpara kağıdı kullanılarak ucu kare kesiti verecek biçimde şekillendirilen kalemlerle kaplı yüzey çizilir. Kurşun kalem yüzey üzerinde çizik oluşturmak 45° açı yapacak şekilde sabit basınçla hareket ettirilir (Erichsen Model 291). Bir dizi test yapılarak görsel analiz ile hangi kalemin yüzeye zarar verdiği tespit edilir. Kaplama yüzeyi siyah kurşun kalem ile bazı durumlarda en yumuşak silgi ile hafifçe silinir ve görsel olarak kaplama üzerinde kalıcı bir iz olup olmadığı kontrol edilir. Kaplama yüzeyinde kalıcı iz bırakmayan en sert kalem sertlik derecesi, filmin kalem sertliği olarak belirlenir. Tablo 7’de yüzeylerin sertlik sonuçları görülmektedir.

Tablo 7

KP-PEG polimer filmler için çizme testi sonuçları

Polymer	F	H	3H	6H
KP-PEG 350	-	√	√	√
KP-PEG 350_X	-	√	√	√
KP-PEG 750	-	√	√	√
KP-PEG 750_X	-	√	√	√
KP-PEG 2000	-	√	√	√
KP-PEG 2000_X	-	√	√	√
KP-PEG 5000	-	√	√	√
KP-PEG 5000_X	-	√	√	√

Yapılan sertlik testlerinin sonuçlarına göre tüm yüzeylerin orta sertlik derecesine sahip olduğu (F) görülmektedir. F sertlik derecesi organik kaplamalarda yeterli bir sertlik derecesidir. Organik yüzeylerin sertlik dereceleri inorganik yüzeylere göre daha azdır.

4.6.2. Bant Yapıştırma- Soyma Testi

Bant yapıştırma testi için kaplanan yüzeyler Şekil de görüldüğü gibi 2 bölgeye ayrılmıştır. 1. bölgesine 3M Scotch bant 5000 Pa kuvvetle yapıştırılıp 30 saniye bekletildikten sonra her iki yüzeyin su temas açısı değerleri alınarak test sonuçları raporlanmıştır.

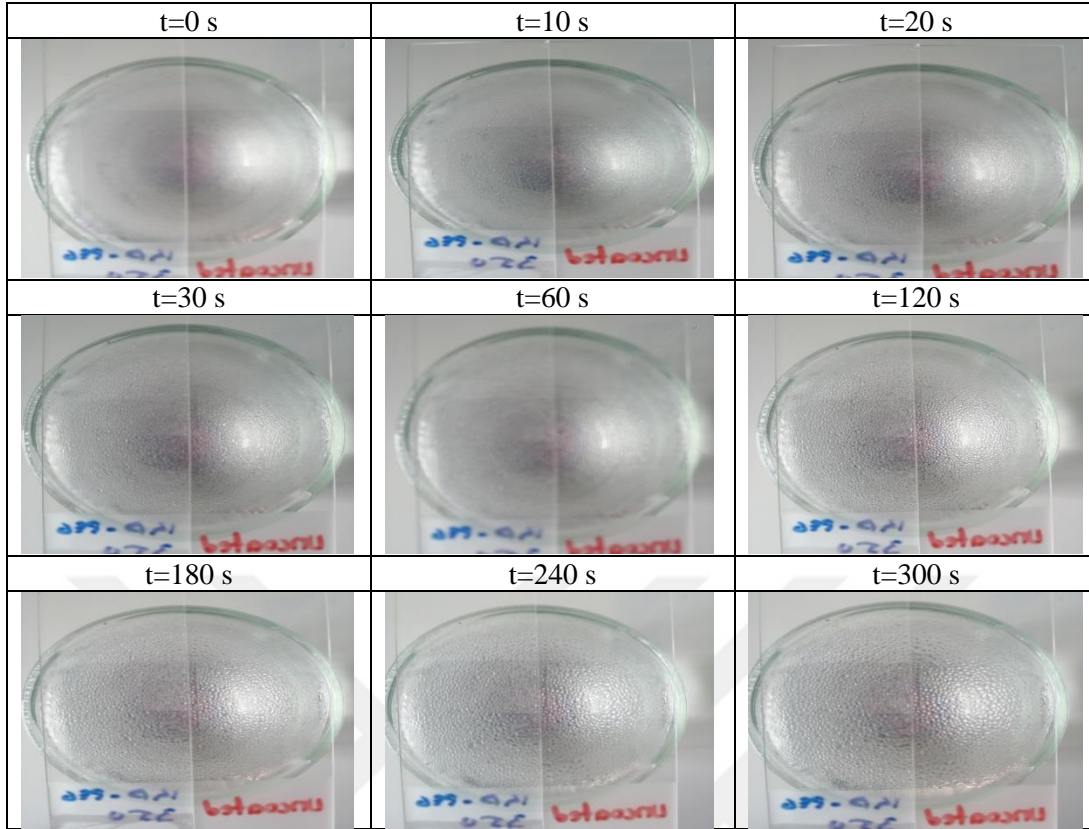


Şekil 60. Bant soyma testi için hazırlanan Ormosil kaplama bölgeleri

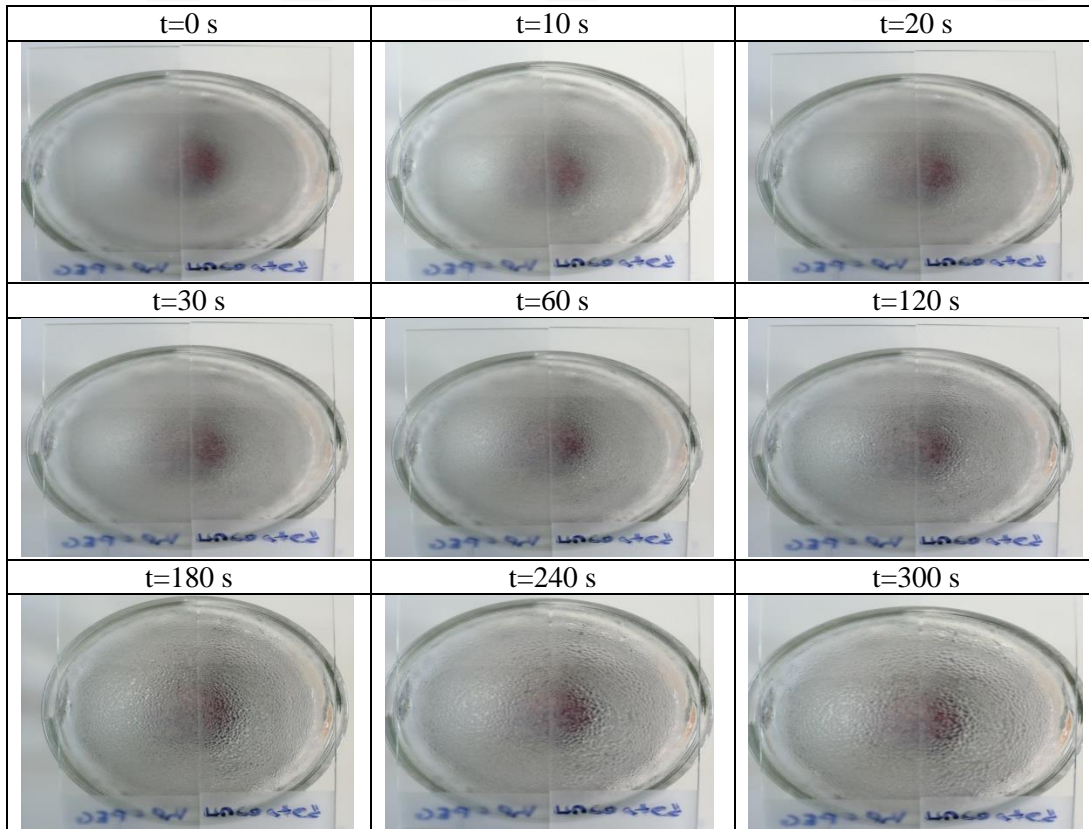
Yapılan test sonuçlarına göre KP-PEG polimer yüzeylerin su temas açılarında %10-15 arasında (5° ve altı farklılık) temas açısı değişimi vardır. Bu açı değişimi yüzeyin mekanik test dayanımı için kayda değer bir açı değişimi olmadığı için tüm yüzeylerin bant testleri başarılıdır.

4.7. Buğulanma Testi

Buğulanma testi 60°C sabit sıcaklıkta tutulan bir beher üzerine polimer kaplanmış cam yüzeyler ve kaplanmamış temiz cam yüzeyler aynı anda konularak yapılmıştır. Cam yüzeyler belirli aralıklarla görüntülenerek 5 dakika boyunca buğulanması test edilmiştir. Yüzeylerin buğulanması beherin alt yüzeyindeki amblemden anlaşılmaktadır.

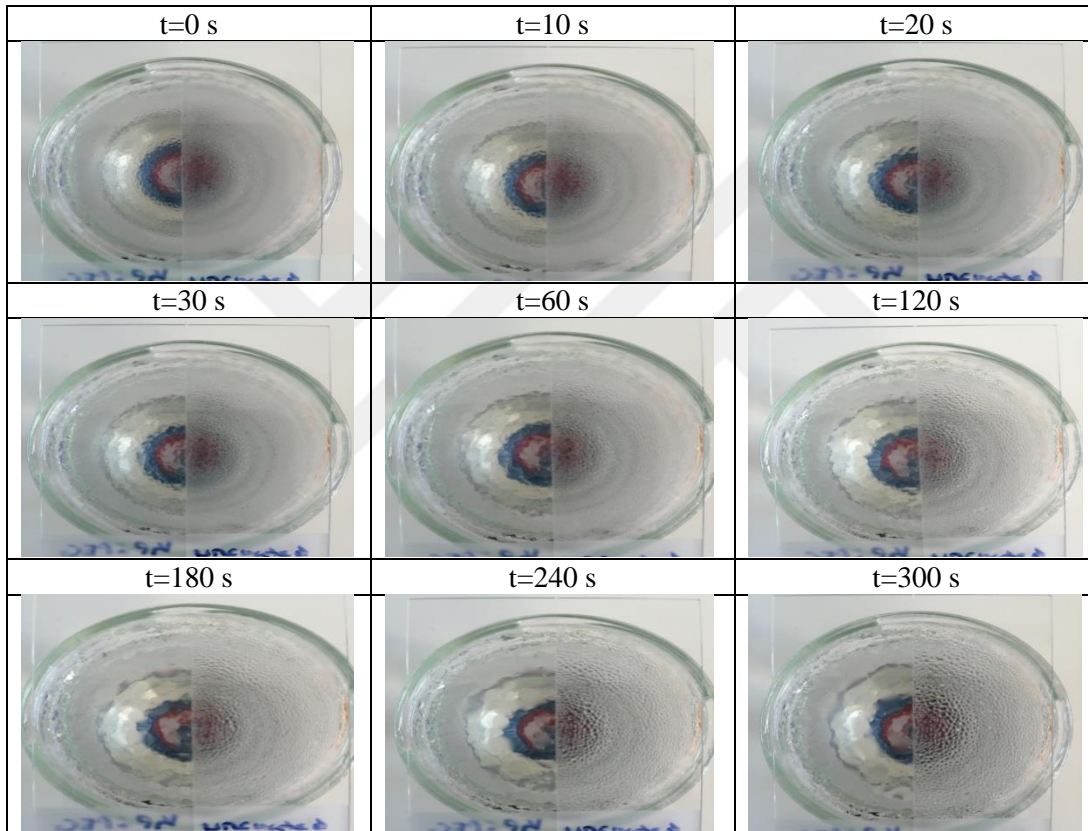


Şekil 61. KP-PEG350 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri

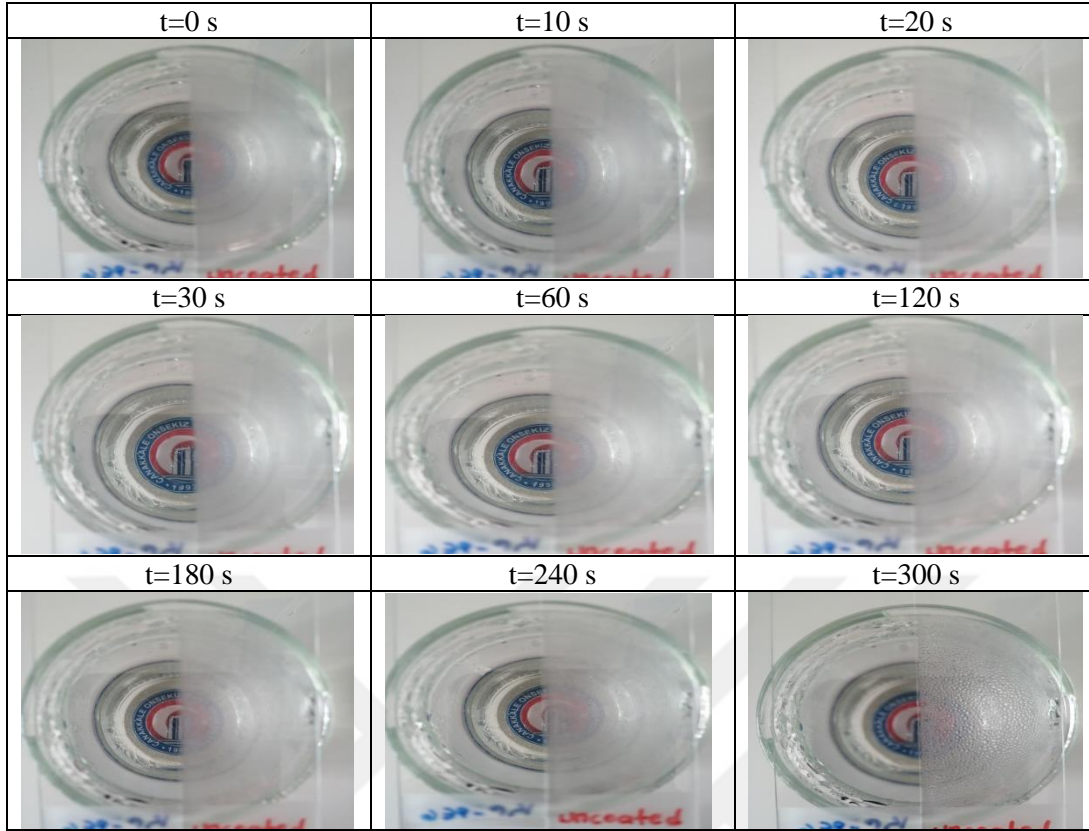


Şekil 62. KP-PEG350_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri

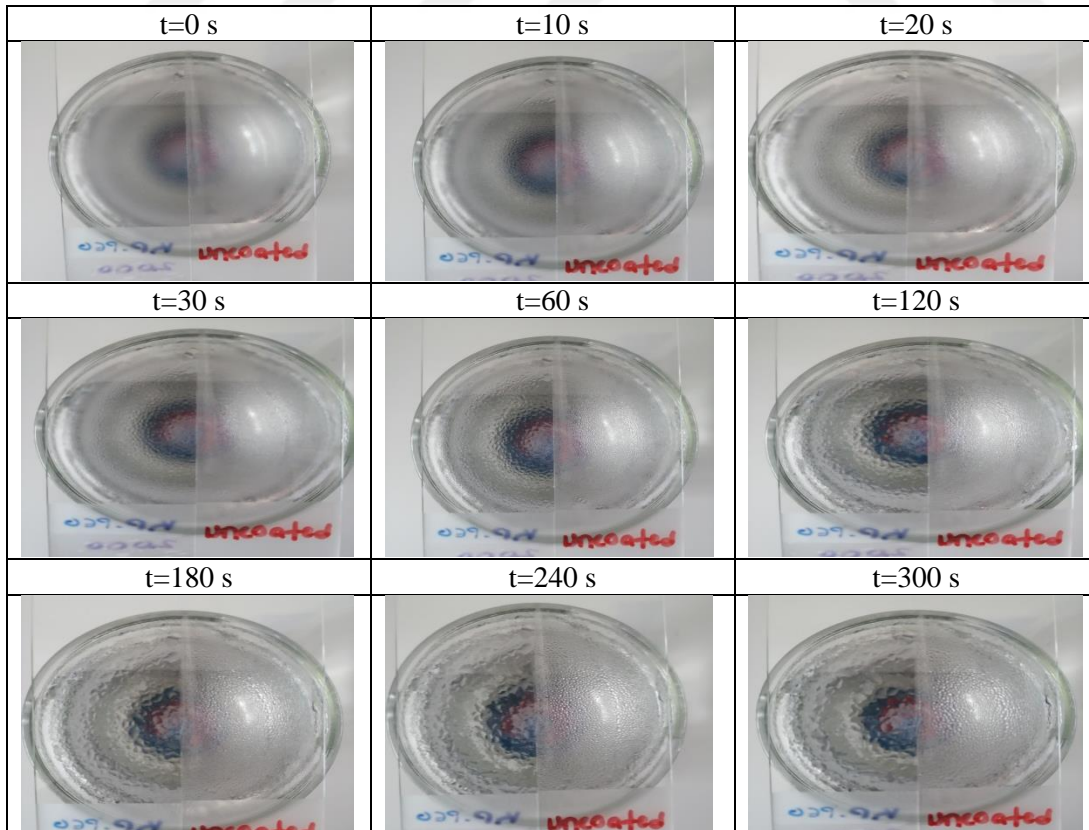
KP-PEG750 ve KP-PEG750_X polimer kaplı ince filmler diğer polimer çözeltisi kaplı filmlere göre daha iyi buğulanmama performansı göstermiştir(Şekil 63 ve Şekil 64). Bu filmlerin çapraz bağlayıcı katkılı olup olmamasına göre buğulanma olaylarında farklılıklar görülmektedir. Çapraz bağlayıcı katkılı KP-PEG750_X polimer kaplı filmler buğulanma testi başladığı andan itibaren 5 dakika boyunca hiçbir aralıkta buğulanma performansı göstermeyerek şeffaf kalmayı başarmıştır. Bu durum en yüksek pürüzlü yüzey ve en düşük temas açısına sahip olması ile açıklanabilir.



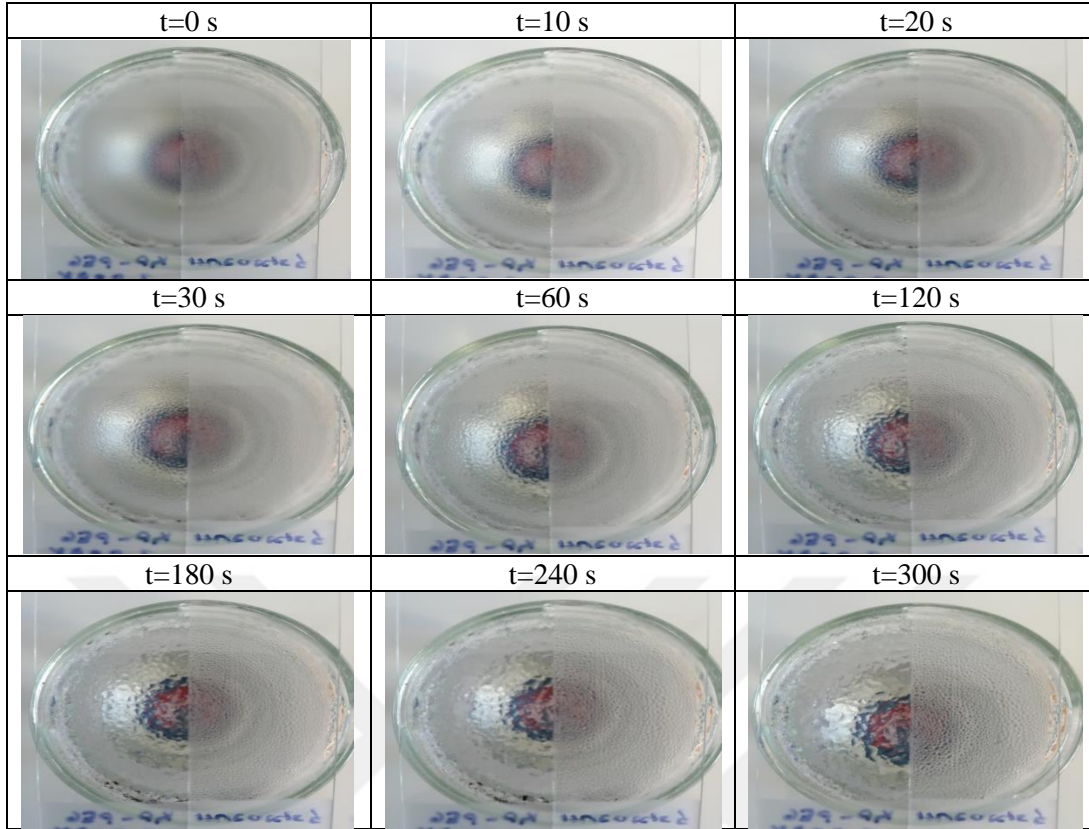
Şekil 63. KP-PEG750 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri



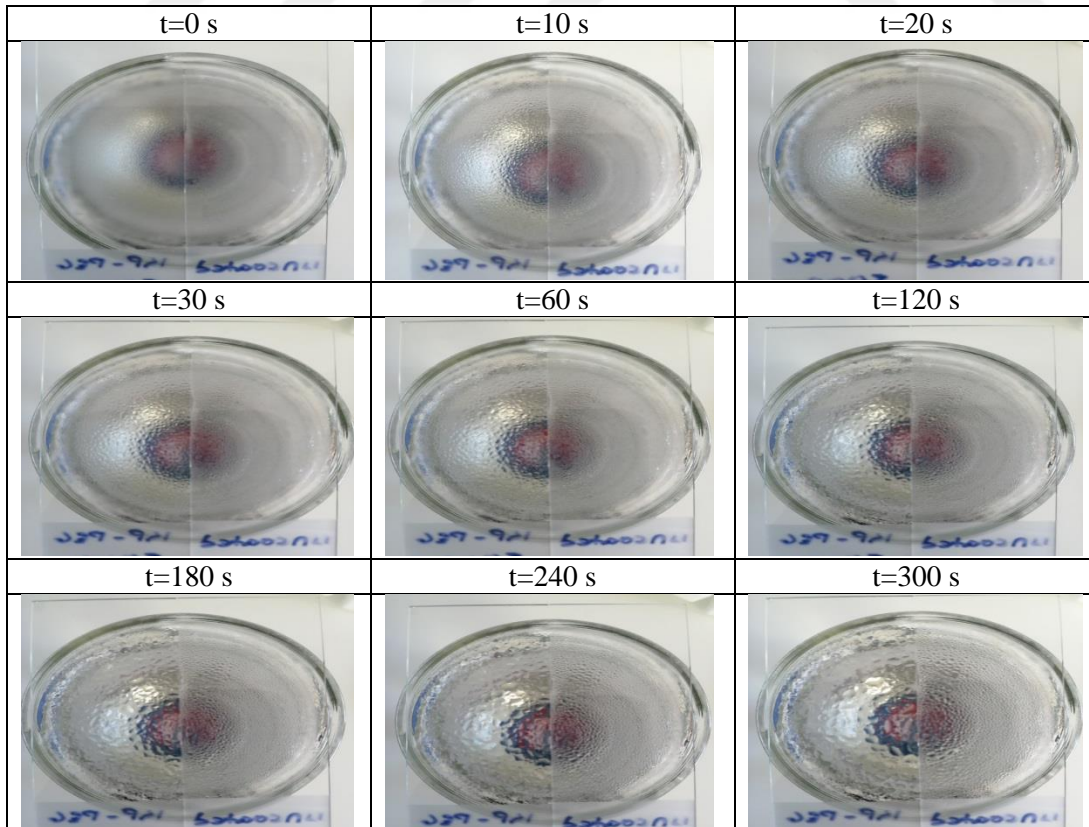
Şekil 64. KP-PEG750_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri



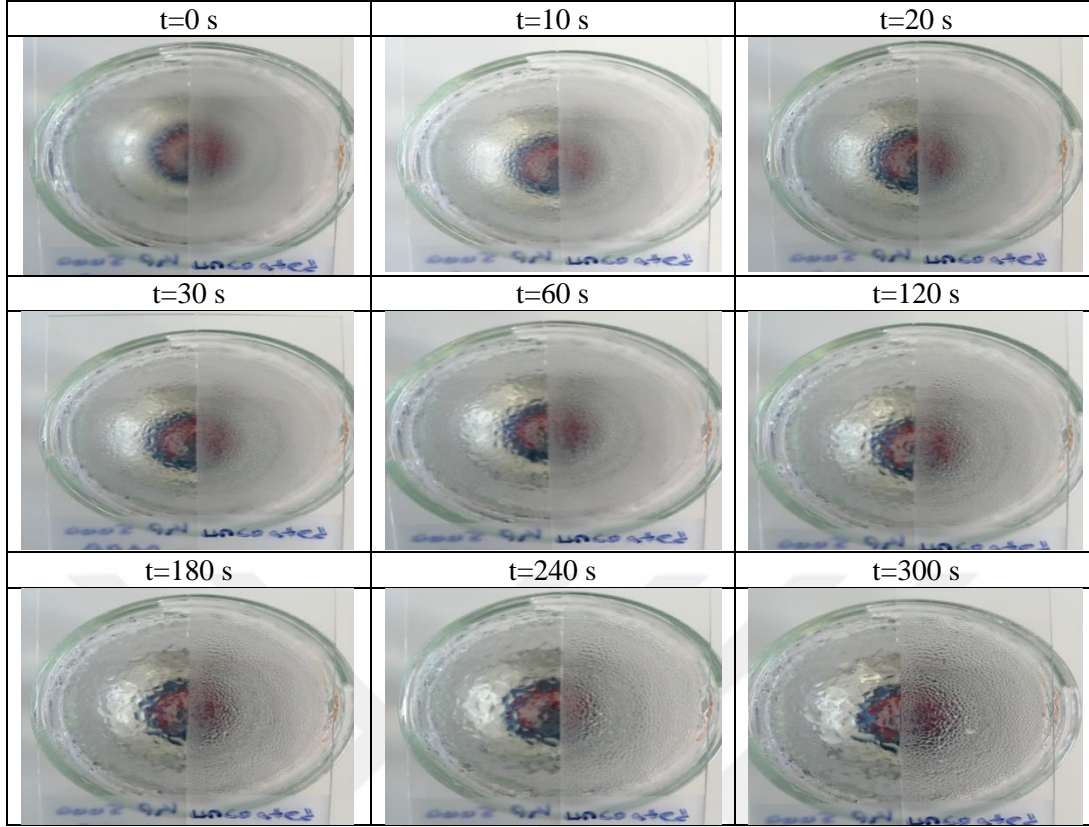
Şekil 65. KP-PEG2000 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri



Şekil 66. KP-PEG2000_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri



Şekil 67. KP-PEG5000 polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri



Şekil 68. KP-PEG5000_X polimer filmine ait zamana bağlı buğulanma görüntüleri

KP-PEG750 ve KP-PEG750_X polimer çözeltisi ile hazırlanan ince filmler dışındaki polimer kaplı cam yüzeylerin buğulanma testleri sırasında buhar molekülleri yoğunlaşarak yüzeyde homojen olarak dağılmışlardır. Yüzeydeki buğu taneciklerinin ışığı kırması ve dağıtması sonucunda buğulanma meydana gelmiştir. Bu durum ince film yüzeylerinin düşük pürüzlülük ve yüksek temas açısı değerleriyle açıklanabilir. KP-PEG750 ve KP-PEG750_X ince filmlerinin sırasıyla 12,52 nm-20,20 nm pürüzlülük değerleri ve 41°-13° su temas açısı değerleri nedeniyle test sonucunda mükemmel buğulanma önleyici bir yüzey özelliği sergileyerek bu çalışmanın amacına uygun bir yüzey olduğu görülmüştür.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ilk önce Suzuki polimerizasyon yöntemi kullanılarak allil yan gruplara sahip karbazol konjuge yapılar içeren ve yan gruplarında polimere hidrofilik özellik kazandıran farklı uzunluklarda PEG grupları içeren elektroaktif polimerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlere sıcaklık gereksinimi olmadan sadece UV ışık altında tiyol-en klik çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer çözeltileri döndürme ile kaplama tekniği kullanılarak 1000 rpm hızında cam yüzeyler üzerine kaplama gerçekleştirildi. Ayrıca püskürtme ile kaplama yöntemiyle de ince filmler hazırlanmıştır. Sprey kaplama cihazıyla polimer çözeltinin film yüzeyinde daha homojen dağıldığı ince filmler elde edilmiştir. Tüm polimerler sadece UV bölgede absorpsiyon yapıp görünür bölgede ışığı geçirmezlerdir. Ama döndürerek kaplama ile üretilen camlardan daha yüksek UV koruma özelliği gösteren camlar elde edilmiştir. PEG yapılarının uzunluğu arttıkça görünür bölge geçirgenliğinde de azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni UV absorplama yeteneğini sağlayan ana iskeletteki karbazol konjuge yapılarının PEG yapılarının artışı ile polimer içindeki yüzdesinin azalmasıdır. Çapraz bağlayıcı eklenerek yapılan çalışmalarda ise püskürtme ile kaplama yöntemiyle daha iyi sonuçlar elde edildiği için bu yöntemle çalışmalara devam edilmiştir. KP-PEG ve bunlara eklenen çapraz bağlayıcılı KP-PEG_X kaplı sekiz cam yüzeyden çapraz bağlayıcı kaplı yüzeylerin pürüzlülük değerleri ile orantılı olarak temas açısı değerleri de düşmüştür. AFM ve RMS sonuçlarına göre KP-PEG750_X'in pürüzlülük değerlerinin diğer yüzeylere göre daha yüksek olması ve temas açısı değerinin 13° olması nedeniyle buğulanma testi boyunca buğulanmama özelliği göstererek yapılan tez çalışmasının hedefine uygun bir yüzey olduğunu göstermiştir.

Yapılan tez çalışması sonucunda süperhidrofilik, buğulanmayan, UV absorplayan, ve mekanik dayanımı yüksek cam yüzeyler üretilmiştir. Günümüzde gözlük camları, otomotiv sektöründe pencereler, HUD, LED ve dış mekan dijital reklam panoları gibi uygulama alanlarında kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- Alkan, C., Sarı, A., Uzun, O. (2006). "Poly (ethylene glycol)/acrylic polymer blends for latent heat thermal energy storage". *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 52, 3310–3314.
- Ayçiçek, M. (2021). Yüksek Lisans Tezi. Nano SiO₂ ve ZrO₂ katkılı polyester matrisli kompozit malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bartell, F.E., Bartell, L.S., 1934. Quantitative correlation of interfacial free surface energies. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2205.
- Canagir, O.C. (2019). Yüksek Lisans Tezi. Su tutmaz işlevli seramik sır tasarımı. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Canpolat, Y. (2018). Yüksek Lisans Tezi. Grafen oksidin kontrollü kimyasal indirgenmesi ile yüzeyde temas açısı kontrolü sağlanması. Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Carbas, B.B. (2022). "Fluorene based electrochromic conjugated polymers: A review". *Polymer*, 254, 1250140. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125040>
- Cassie, A.B.D., Baxter, S., 1944. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* 40, 546.
- Cengiz, O. (2010). Temas açısı ölçüm cihazı tasarımı (Yüksek lisans tezi), Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Cengiz, U., Okay, H., Satı, S. (2021). "Mechanically stable superhydrophilic antifog surface by microwave assisted sol-gel method". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 120, 360-367. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.025>
- Chang, Y., Wei, H., Kuo, C., Liao, W., Huang, S., Lee, C. (2016). "High transmittance superhydrophilic thin film with superior mechanical properties". *Thin Solid Films*, 618, 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.028>
- Erbil, H. Y. (2006) Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Blackwell Publishing, Oxford.

- Ersoy, B., Çiftçi, H., Evcin, A., Şen, H. (2022). “Camın Çeşitli Sıvılar ile Islanabilirliği ve Kullanılan Temas Açısı Test Sıvılarının Serbest Yüzey Enerjisi Değerine Etkisi”. *J Characterization*, 2, 147-160.
- Fogg, , G.E., 1944. Diurnal fluctuation in a physical property of leaf cuticle. *Nature* 154, 515.
- Freund, M.S. and Deore, B. 2007. Self-doped conducting polymers. John-Wiley&Sons Ltd, pp. 11-17, 75, 97, 219, Chichester.
- Jeong, J., Heo, Y., Cho, J., Roh, Y., Kim, S.J., Lee, C., Lee, J. (2022). “Nanostructure-based wettability modification of TiAl6V4 alloy surface for modulating biofilm production: Superhydrophilic, superhydrophobic, and slippery surfaces”. *Journal of Alloys and Compounds*, 923, 166492.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166492>
- Jia, L., Zhang, H., Wu, P., Liu, Q., Yang, W., He, J., Liu, C., Jiang, W. (2020). “Graphite-like C3N4-coated transparent superhydrophilic glass with controllable superwettability and high stability”. *Applied Surface Science*, 532, 144309. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147309>
- Jiang, Y., Li, Y., Wang, X., Piao, L., Shi, Z., Cui, Z. (2017). “Fabrication of new transparent and hydrophilic hybrid anti-fog coating from silane coupler modified by polyethylene glycols”. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 33, 150-154.
- Kaya Topçu, A.S., Erdogan, E., Cengiz, U. (2018). “Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method”, *Colloid and Polymer Science*, 296,1523–1532.
- Li, J., Kao, W.J. (2003). “Synthesis of polyethylene glycol (PEG) derivatives and PEGylated-peptide biopolymer conjugates”. *Biomacromolecules*, 4, 1055-1067.
- Mahlting, B., Böttcher, H., Rauch, K., Dieckmann, U., Nitsche, R., Fritz, T. (2005). “Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers”. *Thin Solid Films*, 485, 108 – 114. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.056>

- Marangoni, C., (1871). "Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen". *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 143, 337.
- Mucur, S. P., Kacar, R., Meric, C., Koyuncu, S. (2017). "Thermal annealing effect on light emission profile of polyfluorenes containing double bond subunit". *Organic Electronics*, 50, 55-6.
- Neinhuis, C., Barthlott, W., (1997). "Characterization and distribution of water-repellent, selfcleaning plant surfaces". *Ann. Bot*, 79, 667.
- Nundy, S., Ghosh, A., Mallick, T.K. (2020). "Hydrophilic and Superhydrophilic Self-Cleaning Coatings by Morphologically Varying ZnO Microstructures for Photovoltaic and Glazing Applications". *ACS Omega*, 5, 1033-1039. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02758>
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). "İnce film üretim teknikleri". *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5):389-401.
- Umoren, S.A., Solomon, M.M. ve Saji, V.S. (2022). "Polymeric Materials in Corrosion Inhibition Fundamentals and Applications". Chapter 19 - Conducting polymers Pages 443-466.
- Wang, J., Wang, D., Wang, J., Zhao, W., Wang, C. (2011). "High transmittance and superhydrophilicity of porous TiO₂/SiO₂ bi-layer films without UV irradiation". *Surface and Coatings Technology*, 205, 3596-3599. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.033>
- Wang, X., Li, S., Huang, J., Mao, J., Cheng, Y., Teng, L., Chen, Z., Lai, Y. (2021). "A multifunctional and environmentally-friendly method to fabricate superhydrophilic and self-healing coatings for sustainable antifogging". *Chemical Engineering Journal*, 409, 128228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128228>
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.* 28, 988. Yan, Y.Y., Gao, N., Barthlott, W., 2011. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 169, 80.

- Wong, T., Lau, K., Tam, W., Leng, J., Etches, J. (2014). "UV resistibility of a nano-ZnO/glass fibre reinforced epoxy composite". *Materials and Design*, 56, 254-257. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.014>
- Yang, Y., Sun, T., Ma, F., Huang, L., Zeng, Z. (2021). "Superhydrophilic Fe³⁺ Doped TiO₂ Films with Long-Lasting Antifogging Performance". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 3377-3386. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18444>
- Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., Ali, H. (2019). Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility Surfaces for Self-Cleaning, (s.45-98). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3>
- Zhang, Y., Zhang, S., Wu, S. (2019). "Room-temperature fabrication of TiO₂-PHEA nanocomposite coating with high transmittance and durable superhydrophilicity". *Chemical Engineering Journal*, 371, 609-617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.038>
- Zhu, Y., Zhang, J., Zheng, Y., Huang, Z., Feng, L., Jiang, L. (2006). "Stable, Superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments". *Adv Funct Mater*, 16(4), 568-574.

