



**NANOPARTİKÜL TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK
YÜZEYİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

TUĞBA GÜN



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOPARTİKÜL TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğba GÜN

Doç. Dr. Bilgen Osman
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2017
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğba GÜN tarafından hazırlanan “Nanopartikül Temelli Süperhidrofobik Yüzeğin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Bilgen OSMAN

Başkan: Doç. Dr. Bilgen Osman

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye: Prof. Dr. Asım Olgun

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye: Prof. Dr. Nalan TEKİN

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü müdürü

29.10.2017

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserleri kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahriyat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/05/2017

Tuğba GÜN
İmza



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOPARTİKÜL TEMELLİ SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğba GÜN

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bilgen OSMAN

Bu çalışmada, cam yüzeyinde mikro/nano boyutta yüzey pürüzlülüğüne sahip süperhidrofobik bir kaplama hazırlandı. Süperhidrofobik yüzey, cam yüzeyin poli(divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester) [(poli(DVB-MAPA))] polimeri ile kaplanması ile elde edildi. Polimerizasyonda N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomer, divinilbenzen (DVB) ise çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. İlk olarak, polimerizasyon karışımındaki MAPA ve DVB miktarının yüzey hidrofobitesine katkısı araştırıldı. Cam yüzey farklı DVB-MAPA oranları kullanılarak poli(DVB-MAPA) film ile kaplandı. Poli(DVB-MAPA) kaplı yüzeylerin su ile yaptıkları temas açıları ölçüldü. En yüksek temas açısı 94° olarak belirlendi. Elde edilen poli(DVB-MAPA) film kaplı yüzey FTIR, XPS, SEM ve temas açısı analizleri ile karakterize edildi. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey 1,4 bütandiol varlığında MAPA ve DVB'nin UV polimerizasyonu ile hazırlandı. 1,4 bütandiol miktarının yüzey hidrofobitesine katkısı araştırıldı. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyler SEM ve temas açısı analizleri ile karakterize edildi. Süperhidrofobik yüzeyin temas açısı 162° , yüzey serbest enerjisi ise $37,34 \text{ mN/m}$ olarak belirlendi. Ayrıca poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin asit, baz, sıcaklık ve gün ışığı dayanım testleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler : Süperhidrofobik yüzey, temas açısı, yüzey serbest enerjisi, mikro/nano pürüzlülük

2017, xii + 121 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLE-BASED SUPERHYDROPHOBIC SURFACE

Tuğba GÜN

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Bilgen OSMAN

In this study, a superhydrophobic coating with micro/nano roughness was prepared on glass surface. The superhydrophobic surface was obtained by coating the glass surface with poly(divinylbenzene-N-methacryloyl-amido-L-phenylalanine ethyl ester) [poly(DVB-MAPA)] polymer. N-methacryloyl-amido-L-phenylalanine ethyl ester (MAPA) and divinylbenzene (DVB) were used as a monomer and a cross-linker, respectively. Firstly, the effect of the amount of MAPA and DVB on the surface hydrophobicity was investigated. The glass surfaces were coated with poly(DVB-MAPA) films in variable DVB to MAPA ratios. The water contact angles of the poly(DVB-MAPA) films on glass surfaces were measured. The highest contact angle was determined as to 94° . The surface was also characterized with FTIR, XPS and SEM analyzes. To obtain superhydrophobic surface from poly(DVB-MAPA) polymer, MAPA and DVB were polymerized in the existence of 1,4 butanediol by using UV photopolymerization technique. The poly(DVB-MAPA) superhydrophobic surface was characterized with SEM analysis and contact angle measurements. The water contact angle of the superhydrophobic surface was determined as to 162° . The surface free energy was calculated as 37,34 mN/m. In addition, the stability of the prepared superhydrophobic surface to acids, bases, temperature and daylight was evaluated.

Key words : Superhydrophobic surface, contact angle, surface free energy, micro/nano roughness

2017, xii + 121 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Necati Beşirli'ye ve Doç. Dr. Bilgen Osman'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü'nde laboratuvar çalışmalarım sürecinde yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Sevgi Sözügeçer, laboratuvar çalışma arkadaşlarım Aslı Göçenoğlu Sarıkaya, Emel Yeşilova, Merve Gümrükçü, Tuğba Yapıcı'ya, Recep Karalı'ya destek ve güzel dostlukları için teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımın bütün aşamalarında yanımda olan, sonsuz bir anlayış ve çaba ile desteğini esirgemeyen ve bana cesaret veren sevgili eşim Doğuş Aydemir'e; tüm hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her koşulda sevgi ve ilgilerini yanımda hissettiğim, tüm eğitim ve öğrenim hayatım boyunca bana her türlü fedakarlığı gösteren sevgili annem Ayşe Gün, babam Kadir Gün ve kardeşim Mustafa Gün'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca anlayış, destek ve yardımlarını esirgemeyen Karsan Otomotiv A.Ş. değerli yöneticilerim Z. Ece Türker, Levent Erdoğan'a ve çalışmalarımda laboratuvar desteği sağlayan Karsan Otomotiv A.Ş. boyahane laboratuvar çalışanları ve yöneticisi Sn. Ali İşcan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

TUĞBA GÜN

29.05.2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Temas Açısı.....	5
2.1.1. Temas açısı karmaşası (Histerisis).....	7
2.1.2. Pürüzlülüğün temas açısına etkisi.....	9
2.1.2.1. Wenzel teorisi.....	9
2.1.2.2. Cassie-Baxter teorisi.....	10
2.1.3. Temas açısı ölçüm yöntemleri.....	12
2.1.4. Optik teleskop yöntemi (Gonyometre).....	12
2.1.4.1. Durgun damla (Sessile Drop) yöntemi.....	12
2.1.4.2. Yakalanmış kabarcık yöntemi (Captive Bubble Method).....	13
2.1.4. Tensiyometre.....	14
2.1.5. Washburn yöntemi.....	15
2.2. Yüzey Gerilimi.....	15
2.2.1. Sıvıların yüzey gerilimi.....	15
2.2.2. Katıların yüzey gerilimi.....	17
2.2.3. Yüzey serbest enerjisi (SFE).....	18
2.2.3.1. Ara yüzey etkileşimleri.....	18
2.2.3.1.1. Young eşitliği.....	18
2.2.3.1.2. Yüzey serbest enerjisi (SFE) ve moleküller arası etkileşimler.....	19
2.2.3.2. Yüzey serbest enerjisi hesaplama metodları.....	21
2.2.3.2.1. Fowkes metodu.....	21
2.2.3.2.2. Owens-Wendt metodu.....	22
2.2.3.2.3. Van Oss-Chaudhury-Good metodu.....	23
2.2.3.2.4. Zisman metodu.....	24
2.3. Nanoteknoloji.....	25
2.3.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	26
2.3.2. Nanoteknolojinin avantajları.....	27
2.4. Biyomimetik.....	29
2.4.1. Biyomimetik tasarım örnekleri.....	30
2.4.1.1. Doğadan esinlenerek tasarlanan makinalar ve binalar.....	30
2.4.1.2. Doğadan esinlenerek tasarlanan malzemeler.....	33
2.4.1.3. Kendi kendini temizleme etkisi - nilüfer çiçeği.....	35
2.5. Süperhidrofobik Yüzeyler.....	37
2.5.1. Doğada süper hidrofobik yüzeyler.....	38
2.5.1.1. Çöl böceği.....	38
2.5.1.2. Nilüfer çiçeği.....	39
2.5.1.2.1. Kendi kendini temizleme özelliği - lotus etkisi.....	40
2.5.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler.....	45
2.5.2.1. Yüzey serbest enerjisi düşük malzemeler.....	46
2.5.2.1.1. Florokarbonlar.....	46

2.5.2.1.2. Silikonlar.....	47
2.5.2.1.3. Organik maddeler.....	48
2.5.2.1.4. İnorganik maddeler.....	49
2.5.2.2. Süperhidrofobik yüzey hazırlama yöntemleri.....	49
2.5.2.2.1. Litografi.....	49
2.5.2.2.2. Şablon çıkarma.....	50
2.5.2.2.3. Elektroçekim.....	52
2.5.2.2.4. Faz ayrımı metodu.....	54
2.5.2.2.5. Sol jel metodu.....	56
2.5.2.2.6. Aşındırma metodu.....	59
2.5.2.2.7. Kimyasal buhar biriktirme metodu.....	61
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	63
3.1. Materyal.....	63
3.2. Yöntem.....	64
3.2.1 N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentezi.....	64
3.2.2. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin karakterizasyonu.....	64
3.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) analizi.....	64
3.2.3. Süperhidrofobik yüzeyin hazırlanması.....	64
3.2.3.1. Cam yüzeylerin temizlenmesi ve modifikasyonu.....	64
3.2.3.2. Cam yüzeyin poli(DVB-MAPA) film ile kaplanması.....	65
3.2.3.3. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin hazırlanması.....	66
3.2.4. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu.....	67
3.2.4.1. Temas açısı analizi.....	67
3.2.4.2. Yüzey serbest enejisinin (SFE) belirlenmesi.....	68
3.2.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	68
3.2.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	68
3.2.4.5. Temas açısı karmaşası analizi.....	69
3.2.4.6. Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin dayanıklılık testleri.....	69
3.2.4.6.1. Termal kararlılık.....	69
3.2.4.6.2. Gün ışığı dayanımı.....	70
3.2.4.6.3. Asit dayanımı.....	70
3.2.4.6.4. Alkali dayanımı.....	70
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	71
4.1. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	71
4.2. Divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester [poli(DVB-MAPA)] polimerinin karakterizasyonu.....	73
4.3. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu.....	77
4.3.1. Temas açısı analizi.....	78
4.3.2. Yüzey serbest enejisinin (SFE) ölçümü.....	87
4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	93
4.3.4. Temas açısı karmaşası.....	97
4.3.5. Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin dayanıklılık testleri.....	100
4.3.5.1. Termal kararlılık.....	103
4.3.5.2. Gün ışığı dayanımı.....	105
4.3.5.3. Asit dayanımı.....	107
4.3.5.4. Alkali dayanımı.....	109

5. SONUÇLAR.....	111
KAYNAKLAR.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	121



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Simgeler	Açıklama
φ	Alan Fraksiyonu
γ	Ara Yüzey Gerilimi
θ_R	Gerileyen Temas Açısı
θ_A	İlerleyen Temas Açısı
W	İş
r	Pürüzlülük Faktörü
θ	Temas Açısı

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AAO	Anodik alüminyum oksit
AIBN	N,N-azobisisobütironitril
BDO	1,4 Bütandiol
BA	Butil akrilat
BMA	Bütilmetakrilat
MWCNT	Çok katmanlı karbon nanotüpleri
DMF	Dimetilformamit
DIM	Diiodometan
DVB	Divinilbenzen
EDMA	Etilendimetakrilat
EG	Etilen glikol
FAS	Floroalkilsilan
FSM	Florlu silan molekülleri
FTCS	2H-Perflorododesiltriklorosilan
FMA	Floro alkil metakrilat
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopi
GGF	Girifalco–Good–Fowkes
İPA	İzopropilalkol
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
MMA	Metilmetakrilat
MTES	Metiltrietoksisilan
MAPA	N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester
NMP	N-metil-2-pirolidin
PAMs	Poli- α -metil stiren
Zonyl-TM	Perfluoro alkil etil metakrilat
PFOS	Perflorooktan sülfonat
PBZ	Polibenzoksazin
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen
PMMA	Polimetilmetakrilat
PC	Polikarbonat
PP	Polipropilen

PS	Polistiren
PEEK	Polieter eter keton
PTFE	Politetrafloro etilen
PVDF	Polivinilidenflorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SFE	Yüzey serbest enerjisi
TA	Temas Açısı
THF	Tetrahidrofuran
TEOS	Tetraetil ortasilikat
TMMS	Trimetilmetoksisilan
TMCS	Trimetilklorosilan
UV	Ultra viyole
XPS	X Işını fotoelektron spektroskopisi
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.1.	Temas açısının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.1.2.	Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.....	6
Şekil 2.1.1.1.	Temas açısı karmaşası (histeresis): θ_A : ilerleyen θ_R : gerileyen temas açısı.....	8
Şekil 2.1.2.1.1.	Wenzel modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlası.....	9
Şekil 2.1.2.2.1.	Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlası.....	11
Şekil 2.1.4.1.1.	Durgun damla (sessile drop) yönteminin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.1.4.2.1.	Yakalanmış kabarcık yönteminin (captive bubble) şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.1.5.1	Tensiyometrenin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.2.1.1.	Sıvıların yüzey gerilimi: (a) sıvılarda moleküller arası çekim (b) yüzey gerilimi etkisi.....	16
Şekil 2.3.1.1.	Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	27
Şekil 2.4.1.1.1.	Yusufluk ve helikopter.....	30
Şekil 2.4.1.1.2.	Akbaba ve akbabadan esinlenerek tasarlanan uçak kanadı.....	31
Şekil 2.4.1.1.3.	Yalıçapkını kuşu ve hızlı tren.....	32
Şekil 2.4.1.1.4.	Uyluk Kemigi ve Eyfel Kulesi.....	33
Şekil 2.4.1.2.1.	Ağaç kurbağası.....	34
Şekil 2.4.1.2.2.	Gecko kertenkelesinin ayağı.....	35
Şekil 2.4.1.3.1	Nilüfer çiçeği ve SEM görüntüsü.....	36
Şekil 2.4.1.3.2.	Aslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlacığı.....	36
Şekil 5.1.	(a) Süperhidrofilik ve (b) süperhidrofobik yüzey.....	37
Şekil 2.5.1.1.1.	(a) Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklendirilmesi (b) Çöl böceği sırtındaki mükemmel su toplama tekniklerinin laboratuvar ortamında oluşturulması.....	39
Şekil 2.5.1.2.1.	(a) Nilüfer çiçeği yaprağının taramalı elektron mikroskopu görüntüsü ve (b) yaprak üzerindeki su damlasının görüntüsü.....	40
Şekil 2.5.1.2.1.1.	Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar.....	41
Şekil 2.5.1.2.1.2.	Nilüfer yaprağının yüzey yapısı ve kendi kendini temizleyebilme özelliği.....	41
Şekil 2.5.1.2.1.3.	Yunus balığı ve süperhidrofobik kaplanmış gemi.....	42
Şekil 2.5.1.2.1.4.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış giysiler ve süperhidrofobik malzemeye kaplanmamış giysiler.....	43
Şekil 2.5.1.2.1.5.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış mutfak ve banyo ürünleri.....	43
Şekil 2.5.1.2.1.6.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış elektronik cihazlar.....	43
Şekil 2.5.1.2.1.7.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış güneş panelleri.....	44
Şekil 2.5.1.2.1.8.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış otomotiv camları.....	44
Şekil 2.5.1.2.1.9.	Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış zemin ve ahşap yüzeyler.....	45
Şekil 2.5.2.1.1.1.	Pürüzlü hale getirilen düşük yüzey serbest enerjili florokarbonların SEM görüntüleri (a) kalıp kullanılarak elde edilen gözenekli florokarbon polimer film-16 (b) gözenekli polipirol film.....	47
Şekil 2.5.2.2.2.1.	(a), (b) Şablon çıkarma yöntemiyle üretilen HPDE için SEM görüntüleri (c) süperhidrofobik HPDE yüzeyinde su damlacığının görüntüsü (d) AAO şablonu ve ekstrüzyon basıncı ile süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi metodunun şematik gösterimi.....	51
Şekil 2.5.2.2.3.1.	Basit bir elektroçekim yöntemi.....	52
Şekil 2.5.2.2.3.2.	(a) Boncuk fiber morfolojisi (b) ve (c) boncuksuz fiber morfolojisi.....	53
Şekil 2.5.2.2.4.1.	Farklı ZnO oranlarında hazırlanan PP/ZnO yüzeyin temas açısı değeri.....	55
Şekil 2.5.2.2.5.1.	Farklı silika oranlarında cam yüzeyin su ile temas açısı değişimi.....	58

Şekil 2.5.2.2.7.1.	CVD çalışma mekanizması: 1) gazın malzeme yüzeyine difüzyonu 2) gazın malzeme yüzeyine absorpsiyonu 3) gaz ve malzeme arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi 4) oluşan üründen gaz desorpsiyonu 5) üründen atık gazın uzaklaştırılması.....	61
Şekil 3.2.3.2.1.	Cam yüzeyin poli(DVB-MAPA) ile kaplanması.....	66
Şekil 3.2.4.1.1.	Temas açısı ölçüm prensibi (KSV Instruments).....	67
Şekil 4.1.1.	N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentez reaksiyonu.....	71
Şekil 4.1.2.	N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerine ait FTIR spektrumu.....	72
Şekil 4.2.1.	Poli(DVB-MAPA)] polimerine ait FTIR spektrumu.....	74
Şekil 4.2.2.	Poli(DVB-MAPA)] polimerinin kimyasal yapısı.....	75
Şekil 4.2.3.	(a) Poli(DVB-MAPA) film ve (b) poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye ait XPS spektrumu.....	76
Şekil 4.3.1.1.	Kaplama yapılmamış cam yüzeyin su ile yaptığı temas açısı ölçümü.....	78
Şekil 4.3.1.2.	(1:0,3), (1:0,35), (1:0,40), (1:0,45), (1:0,50), (1:0,55), (1:0,60), (1:0,65), (1:0,70) DVB-MAPA/BDO (hacimce) oranlarında poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeylerin su ile yaptığı temas açıları.....	82
Şekil 4.3.3.1.	SEM görüntüleri: poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzeye (a) 20.00x ve (b) 50.00x büyütme oranı, poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye ait (c) 15.000x ve (d) 30.000x büyütme oranı.....	93
Şekil 4.3.3.2.	Kütlece farklı monomer/çözücü oranlarında oluşan süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri (a) 20:80 ve (b) 55:45 (2.000x büyütme).....	94
Şekil 4.3.3.3.	(a ve b) Süperhidrofobik HDPE yüzeylerin SEM görüntüleri (c) Süperhidrofobik HDPE yüzeyinde su damlasının görüntüsü.....	95
Şekil 4.3.3.4.	(a) Proses süresi 5 sa. olan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (b) proses süresi 25 sa. olan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (5.500x büyütme)	96
Şekil 4.3.3.5.	(a) Kaplamasız ve işlem görmemiş Al yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (1.000x büyütme) (b) aşındırılmış ve TCMS kaplı Al yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (5.000x büyütme)	96
Şekil 4.3.3.6.	(a) PTFE kaplı işlem görmemiş cam yüzeyin SEM görüntüsü (b) kumlanmış PTFE kaplı cam yüzeyin SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.3.4.1.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyinden su damlasının kayma görüntüsü.....	99
Şekil 4.3.4.2.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyinin temas açısı karmaşası ölçüm yöntemi.....	99
Şekil 4.3.5.1.1.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) termal kararlılık testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) termal kararlılık testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü.....	103
Şekil 4.3.5.1.2.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) 85 ⁰ C'de bekletilmeden önceki SEM görüntüsü (b) 85 ⁰ C'de 7 gün bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.....	104

Şekil 4.3.5.2.1.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) gün ışığı dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) gün ışığı dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü.....	105
Şekil 4.3.5.2.2.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) gün ışığı dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) gün ışığı dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.3.5.3.1.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) asit dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) asit dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü.....	107
Şekil 4.3.5.3.2.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) asit dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) asit dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü.....	108
Şekil 4.3.5.4.1.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) alkali dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) alkali dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü.....	109
Şekil 4.3.5.4.2.	Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) alkali dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) alkali dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.2.1. XPS Analiz Sonuçları.....	77
Çizelge 4.3.1.1. Cam yüzeyin ve farklı DVB-MAPA oranlarında hazırlanan poli(DVB-MAPA) film ile kaplanan cam yüzeylerin su ile yaptığı temas açıları.....	79
Çizelge 4.3.2.1. Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin H ₂ O, E.G., DIM ve formamid ile yaptığı temas açıları ve yüzey serbest enerjileri (SFE)	87
Çizelge 4.3.2.2. Farklı pürüzlülükteki PTFE yüzeylerin fowkes ve zisman metoduna göre ölçülen SFE sonuçları.....	90



1. GİRİŞ

Günümüzde çok hızlı bir şekilde gelişmekte olan araştırma alanlarının başında gelen nanoteknoloji, atom ve moleküllerin biraraya getirilmesi ile metrenin bir milyarda biri yani nanometre büyüklüğünde boyutlarda işlevli yapıların oluşturulması şeklinde tanımlanmaktadır. Mevcut teknolojilerin küçültülerek daha ileri düzeyde duyarlı sistemlerin oluşmasına imkan sağladığından daha iyi yapılmış, daha uzun süre dayanan, daha temiz, güvenli ve akıllı ürünleri evde, iletişimde, ulaşımda, tarım, tıp, kimya, fizik, biyoteknoloji ve endüstrinin her alanında kullanmak mümkün hale gelmektedir.

Nanomalzemelerin yükselişi disiplinler arası çalışmaların sonucudur. Özellikle tıp ve biyoteknolojik alanlarda kullanılmak üzere çeşitli özelliklerde nanoboyutlarda nanomalzemeler sentezlenmeye başlanmıştır. Bu sayede kendi kendini temizleyen boyalardan, kirlenmeyen kumaşlara; kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesinden, günlerce etkisini kaybetmeyen kremlere; tek şarbon mikrobunu bile algılayabilen sensörlerden, bakterileri öldürdüğünden dolayı kokmayan çoraplara ve mikrop barındırmayan buzdolaplarına kadar hayatımıza girmeye başlayan nanoteknoloji büyük bir teknoloji devrimi olarak algılanmaktadır (Adamson 1990, Erbil ve ark. 2003).

Birçok farklı alanı etkileme potansiyeline sahip olan nanoteknoloji yardımıyla malzemelerin özellikleri daha iyi anlaşılmış, bu sayede süperhidrofilik ve süperhidrofobik özellikli akıllı nano malzemeler geliştirilmiştir. Akıllı mikro ve nano yüzeyler üzerinde yapılan araştırmaların artmasının en önemli nedeni; bu yüzeylerin yapışmama, kirlenmeme ve kendi kendini temizleme gibi özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanlarının olmasıdır. Süperhidrofobik malzemelerin kirlenmeyen kumaşlar, dış cephe kaplamaları, buğulanmayan uçak ve araba camları, güneş panelleri, elektronik cihazlar, metalik, ahşap kaplamalar gibi çeşitli alanlarda kullanımı mümkündür.

1990'lı yılların sonlarına doğru bilim adamları doğada birçok örneği yer alan süperhidrofobik yüzeyler üzerine araştırma yapmaya başlamışlardır. Böylece süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde nanoteknolojinin yanında biyomimetik bilimini de kullanmışlardır. Biyomimetik, doğada var olan canlıları mühendislik

yöntemleri kullanarak çözümlmek, canlıların (hayvan, bitki vb.) kimyasal, biyolojik yapı, hareket ve diğer işlevlerini mühendislik bilgisi içinde açıklamaktır. Günümüzün gelişen teknolojisinde bilim adamları doğada var olan canlıların spesifik özelliklerini saptamakta ve bu özellikleri kullanarak bilime katkı sağlamaktadır.

Doğada kendi kendini temizleyen ve süperhidrofobik yüzeye sahip en güzel örnek bataklıkta yetişen ve yaşayan nilüfer (lotus) çiçeğidir (Dorree ve Rüche 2009, Zhu ve ark. 2010). Nilüfer çiçeğinin yaprakları, çamur ile kirlendiğinde bile üzerinde hiçbir kirlilik barındırmamaktadır. Bu nedenle süperhidrofobik yüzeylerin kendi kendini temizlemesi 'lotus etkisi' olarak da adlandırılır.

Lotus yapraklarının SEM fotoğrafları incelendiğinde yüzeyinde nano ve mikro yapıların yer aldığı ve bu yapıların yüzeye pürüzlülük kazandırdığı gözlemlenmiştir (Nun ve ark. 2002). Araştırmalar yaprak yüzeyinde bulunan vaks tabakasına da yoğunlaşmıştır ve vaksın farklı bileşenlerden oluştuğu bulunmuştur. Bu bileşenler uzun zincirli hidrokarbonlar, alkoller, asitler ve triterpenlerdir. Bileşenlerin kimyasal yapısı yüzeyin serbest enerjisinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu bileşenlerin miktarları türden türe, yaştan yaşa ve yaprağın bir bölgesinden diğer bölgesine farklılık göstermektedir (Taylor, 2011). Doğadan ilham alınarak yapılan bu çalışmaların neticesinde bilim adamları sentetik metotlarla doğayı taklit ederek süperhidrofobik yüzeyler elde etmeyi başarmışlardır.

Süperhidrofobik yüzeyler suyla yaptıkları temas açısına göre adlandırılır. Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümü olan temas açısı, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Su ile yaptığı temas açısı 150° 'den büyük yüzeyler "süperhidrofobik yüzeyler" olarak adlandırılır. Hidrofobik yapılar doğada hemen hemen bütün bitkilerde ve kanatlı birçok hayvanda bulunur. Fakat birçoğu nilüfer çiçeği gibi kendi kendini temizleme özelliğine sahip değildir. Çünkü bir yüzeyin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olması için süperhidrofobik olması yeterli değildir. Aynı zamanda su damlasının yuvarlanması için yüzeye verilen açının da 5° 'den küçük olması gerekmektedir. Eğer bir yüzey nilüfer çiçeğinde olduğu gibi hem süperhidrofobik hem de 5° 'den daha küçük bir kayma açısına sahipse, yüzeyde kirler su damlacığının yüzeyine

yapışır ve onunla birlikte yuvarlanarak yüzeyi terk ederler (McHale ve ark. 2004, Bhushan ve Jung 2011).

Son yıllarda endüstri ve teknolojiye sıklıkla kullanılmaya başlanan süperhidrofobik yüzeyler doğanın taklit edilmesiyle sentezlenebilmektedir. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik göstermesi için iki temel gereksinim bulunmaktadır: yüzey serbest enerjisinin düşük olması ve yüzeyin mikro/nano boyutta pürüzlülüğe sahip olması. Bu iki temel gereksinim süperhidrofobik yüzey sentezlenmesinde iki temel metoda öncülük etmektedir. Birincisi, yüzey serbest enerjisi düşük hidrofobik bir malzemeden pürüzlü yüzeylerin sentezlenmesidir. İkincisi ise pürüzlü hidrofilik bir yüzeyin kimyasal olarak modifiye edilmesi veya hidrofobik bir malzemenin uygulanmasıdır (Bhushan ve Jung, 2011). 1990'lı yılların sonlarından itibaren süperhidrofobik yüzeylerin sentezlenmesi ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Florlanmış polimerler en çok tercih edilen malzemelerdendir. Çünkü $-CF_3$ grupları içeren yüzeylerin düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalar, malzemelerin kimyasal yapısının süperhidrofobik özellik göstermesi için yeterli olmadığını, aynı zamanda yüzeyin mikro/nano boyutta pürüzlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur (Nishino ve ark. 1999). Yüzeyde oluşan pürüzlerin arasına dolan hava paketçikleri sayesinde, katı yüzey ve su damlacığı arasındaki etkileşim azalarak temas açısı artmakta ve buna bağlı olarak su damlasının kayma açısı da oldukça azalmaktadır. Çünkü yüzeyden hareket etmek için fazla enerji harcamak zorunda değildir.

Düşük yüzey serbest enerjili malzemelerin kullanılarak yüzeyleri pürüzlü hale getirilmek amacıyla plazma/lazer/kimyasal aşındırma, litografi, elektroçekim, faz ayrımı ve şablon çıkarma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Pürüzlü yüzeyleri kimyasal olarak yüzey serbest enerjisi düşük bir malzemeyle modifiye etmek amacıyla sol-jel metodu, daldırma ile kaplama, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Celia ve ark. 2013).

Bu tez çalışması kapsamında, süperhidrofobik polimerik malzeme elde edilerek cam yüzeyler üzerine kaplandı. Mikro/nano boyutunda yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi amacıyla 1,4 Bütandiol (BDO) çözücüsü varlığında, N-metakriloil-amido-L-fenilalanin

etil ester (MAPA) ve divinil-benzen (DVB) polimerizasyonu gerçekleştirilerek cam yüzeyinde poli(DVAB-MAPA) içeren süperhidrofobik kaplama yapıldı. Elde edilen süperhidrofobik yüzey FTIR, SEM, XPS, temas açısı ve kayma açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Hazırlanan süperhidrofobik yüzeyin yüzey serbest enerjisi (SFE) Zisman metodu kullanılarak hesaplandı. Farklı BDO:DVB/MAPA oranlarının, kaplanan cam yüzelerde sperhidrofobite üzerine etkisi incelendi. Ayrıca elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin aside, baza, sıcaklığa ve gün ışığına dayanımı test edildi.

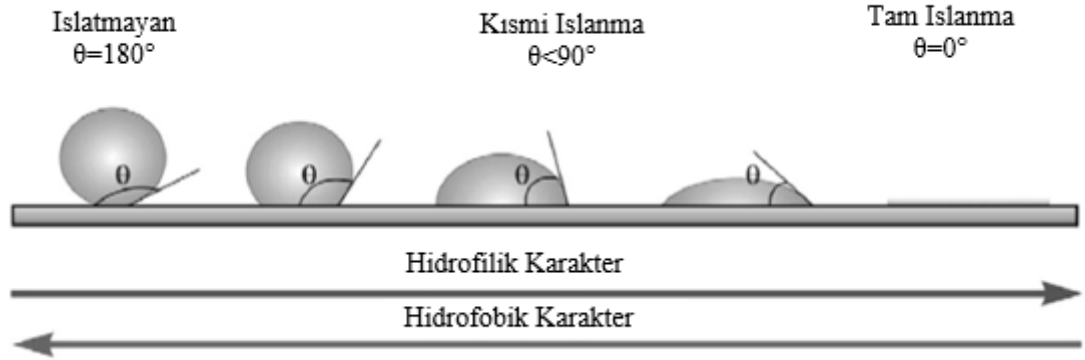


2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Temas Açısı

Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi arasında bir açı oluşmaktadır. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arasındaki çekim kuvvetleri (adezyon kuvvetleri) arasındaki farka bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olmaktadır (Barnes ve Gentle 2005).

Katıların yüzey gerilimi henüz bağımsız olarak ölçülemediğinden katı maddelerin yüzeylerinin karakterizasyonunda kullanılan en hassas yöntemlerden biri de katı-sıvı-gaz faz sınırındaki temas açısının ölçümüdür.



Şekil 2.1.1. Temas açısının şematik gösterimi (Krasowska ve ark. 2009).

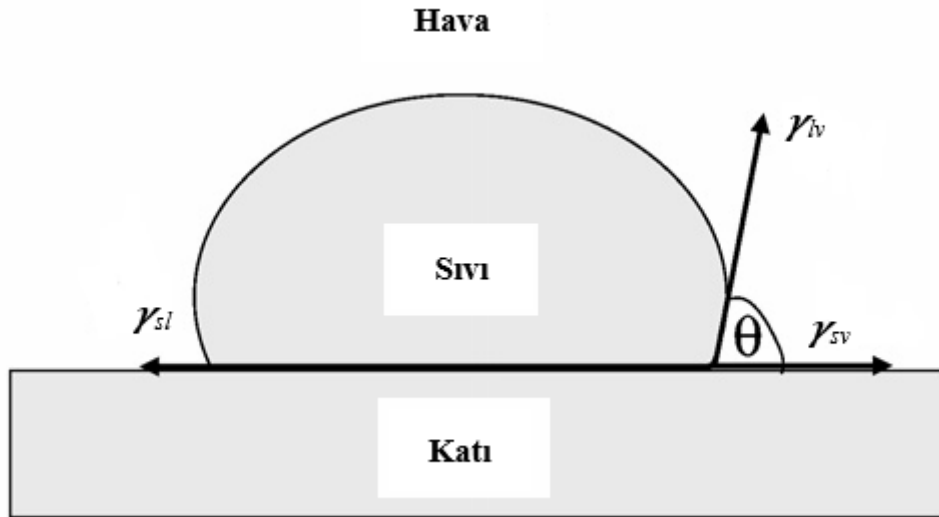
Şekil 2.1.1'de θ , temas açısı olarak adlandırılır ve bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı ölçümü katı yüzeylerin hidrofobik karakterinin ölçümü için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında dinamik denge söz konusudur, dolayısıyla yüzey serbest enerjisi (SFE) her noktada aynıdır; fakat katı yüzeylerde yüzey serbest enerjisi her noktada eşit değildir.

Katı yüzeyler üzerinde sıvıların temas açıları Thomas Young tarafından önerilen Eşitlik 2.1.1 ile açıklanabilir (Young 1805). Young temas açısı ideal yüzeylerdeki denge temas açısını ifade etmektedir. Denge temas açısı yüzey şartlarına bağlıdır. Young eşitliğinin geçerli olabilmesi için, katı yüzeyin ideal yani; pürüzsüz, homojen, inert, çözünmeyen, non-reaktif, gözeneksiz ve deforme olmayan bir yüzey olması gerekmektedir.

$$\cos\theta = \left(\frac{\gamma_{sv}-\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}\right) = 1 \quad (2.1.1)$$

Eşitlik 2.1.1.'e göre θ temas açısını, γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} ise sırasıyla katı-buhar (hava), katı-sıvı ve sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimini ifade etmektedir. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri Şekil 2.1.2' de verilmiştir (Young 1805).



Şekil 2.1.2. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri

Katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$), $\cos\theta$ değeri pozitif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatır ve temas açısı 90° ile 0° arasındadır. Bu yüzeylere '**hidrofilik**' denir. Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük ise ($\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$), $\cos\theta$ değeri negatif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatmaz ve temas açısı 90° ile 150° arasındadır. Bu yüzeylere '**hidrofobik**' denir. Temas açısının 150° 'den büyük olduğu yüzeylere ise '**süperhidrofobik**' denir (Ma ve Hill 2006).

Young eşitliğinin termodinamiksel olarak açıklaması Dupré (1869) tarafından yapılmıştır (Eşitlik 2.1.2).

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.1.2)$$

W_A ; sıvı ile katı arasındaki tersinir adezyon işidir. Eşitlik 2.1.2, sıvı ve katı fazın ayrılması için gerekli tersinir adezyon işinin, sistemin serbest enerjisine (katı-buhar, sıvı-buhar ve katı-sıvı ara yüzeylerinin birim alanının serbest enerjilerinin) eşit olduğunu gösterir.

Yüzey serbest enerjisi (SFE) yüzey alanını birim miktar arttırmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.1.3)$$

Yüzey serbest enerjisi birimi olarak genellikle mN/m veya mJ/m² kullanılmaktadır. Young eşitliğine göre (Eşitlik 2.1.1) düşük yüzey serbest enerjisi (ya da yüzey gerilimi) büyük temas açısı demektir.

2.1.1. Temas açısı karmaşası (Histerezis)

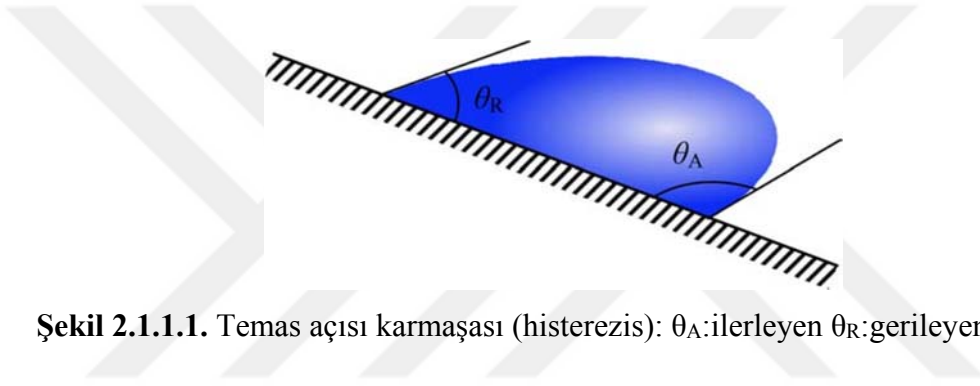
Young eşitliğinin (Eşitlik 2.1.1) geçerli olabilmesi için, katı yüzeyin ideal yani; pürüzsüz, homojen, inert, çözünmeyen, non-reaktif, gözeneksiz ve deforme olmayan bir yüzey olması gerekmektedir. Ancak gerçekte pek çok yüzey ideal değildir. Gerçek yüzeylerde birden çok temas açısı değerinin ölçülmesi mümkündür. Şekil 2.2.1'de görüldüğü üzere ideal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye küçük bir eğim verildiğinde; düşük seviyedeki temas açısı artarken (θ_A), yüksek seviyedeki temas açısı azalır (θ_R) ve damla yüzeyden kayar (Dettre ve Johnson 1964).

Temas açısı arttıkça sıvı-katı ara yüzeyi azalır ve damla ile katı yüzeyi arasındaki etkileşim zayıflar. Bu durumda sınır bölgesine ulaşıncaya kadar damla hareketine devam

eder. Pratikte ilerleyen temas açısı (θ_A) gerileyen temas açısından (θ_R) büyüktür, denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının arasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur.

Temas açısı karmaşası ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farka eşittir ve ideal halden sapmayı gösterir (Eşitlik 2.1.1.1).

$$\theta_{karm} = \theta_A - \theta_R \quad (2.1.1.1)$$



Şekil 2.1.1.1. Temas açısı karmaşası (histerezis): θ_A : ilerleyen θ_R : gerileyen temas açısı

Temas açısı karmaşası sıvı viskozitesinin bir özelliği değildir ve genellikle süperhidrofobik yüzeyler için temas açısı değerinin yanında tanımlanması gereken ikinci bir özelliktir. Süperhidrofobik yüzeyler yüksek temas açısı değerlerinin yanında genellikle çok düşük temas açısı karmaşasına sahiptir. Yüksek temas açısı değeri sıvının yüzeyi ıslatmamasını tanımlarken, düşük temas açısı karmaşası ise sıvının katı yüzeye karşı düşük adezyon kuvvetine sahip olduğunu ve kolaylıkla yüzeyden uzaklaşabileceğini göstermektedir. Genellikle süperhidrofobik yüzeyler için temas açısı karmaşası 5° 'den küçüktür ve pürüzlülüğün dikkatli bir şekilde kontrol edildiği yüzeylerde değerin 1° 'nin altına inmesi sağlanabilir. Ancak gerçek yüzeylerde tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir (Nosonovsky ve Bhushan 2009).

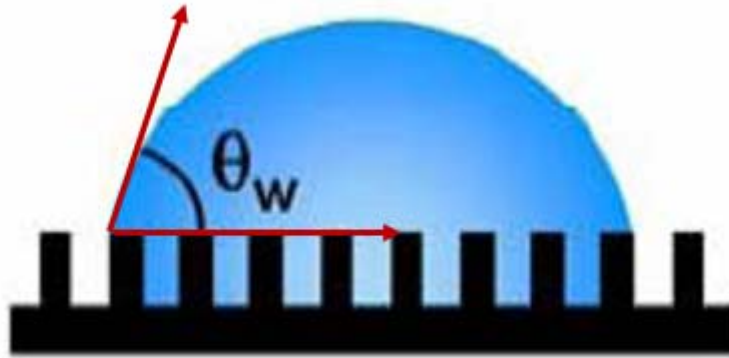
2.1.2. Pürüzlülüğün temas açısına etkisi

Sıvıların katı yüzeyini ıslatabilirliği ilk olarak Young eşitliği (Eşitlik 2.1.1) ile açıklanmış olup, ıslanabilirlik katının kimyasal yapısına ve yüzeyin pürüzlülüğüne göre değişmektedir. Young denklemi sadece ideal, pürüzsüz yüzeyler için temas açısını vermektedir, fakat gerçekte birçok yüzey ideal değildir. Ayrıca yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerini arttırabilmek için kullanılan yöntemlerden biri yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktır.

Yüzey pürüzlülüğünün ve heterojenliğinin temas açısına etkisi ilk olarak Wenzel (1936) ve Cassie-Baxter (1944) tarafından araştırılmıştır.

2.1.2.1. Wenzel teorisi

Yüzey pürüzlülüğü ile ıslanabilirlik arasındaki ilişki ilk olarak 1936 yılında Wenzel tarafından geliştirilen bir modelle açıklanmıştır. Wenzel (1936) eşitliği (Eşitlik 2.1.2.1.1), sıvının damlacık boyutunun katı yüzeyindeki gözenek boyutundan yeterince büyük olduğu ve gözenekleri tamamen doldurduğu durumlarda geçerlidir. Wenzel modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlasının görünümü Şekil 2.1.2.1.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1.2.1.1. Wenzel modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlası

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2.1.2.1.1.)$$

Eşitlik 2.1.2.1.1’de görülen θ_w ; pürüzlü katı yüzeyindeki ortalama temas açısı (Wenzel açısı), θ ; ideal katı yüzeyindeki temas açısı (Young açısı), r ; ise pürüzlülük faktörünü ifade etmektedir. Pürüzlülük faktörü r , katı yüzeyin gerçek yüzey alanı ve görünür (kesit) yüzey alanının birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.1.2.1.2.).

$$r = \frac{A_{gerçek}}{A_{kesit}} \quad (2.1.2.1.2)$$

$r = 1$ olduğu durum ideal bir yüzeyi ifade etmektedir ve bu yüzeylerde temas açısı Young eşitliği ile hesaplanır. $r > 1$ olduğu durum ise pürüzlü yüzeyi ifade etmektedir ve bu yüzeylerde temas açısı Wenzel eşitliği ile hesaplanır.

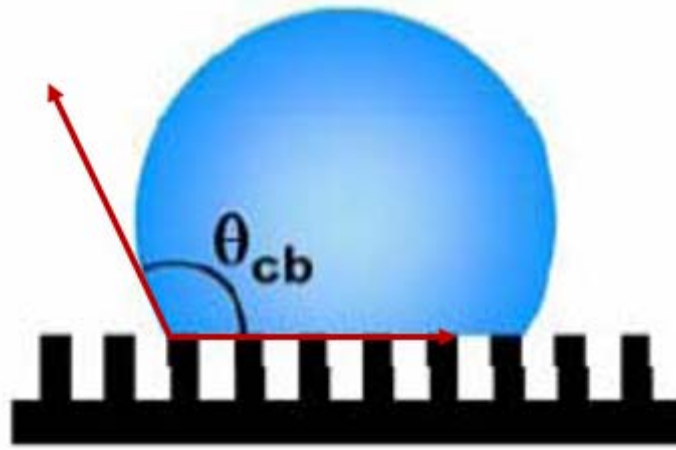
Wenzel eşitliği aşağıdaki iki durumu içerir :

1. $\theta < 90^0$ (hidrofilik katı), $\theta_w < \theta$ durumu
2. $\theta > 90^0$ ve $\theta_w > \theta$ durumu

Hidrofilik yüzeyler için pürüzlülük temas açısını azaltmakta dolayısıyla hidrofilik özelliği arttırmaktadır. Bunun yanında hidrofobik yüzeyler için pürüzlülük temas açısını arttırmakta dolayısıyla hidrofobik özelliği arttırmaktadır.

2.1.2.2. Cassie-Baxter teorisi

Cassie ve Baxter isimli bilim adamları 1944 yılında Wenzel teorisini bir aşama daha geliştirerek heterojen yüzeylerdeki görünür temas açısı ile ideal temas açısı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır (Cassie ve Baxter 1944). Cassie-Baxter modeline göre sıvı temas halinde olduğu pürüzlü katı yüzeyi üzerindeki boşlukları doldurmaz. Pürüzlü yüzey üzerinde tamamen hava ile dolmuş olan girintilerin oluşturduğu hava paketçikleri sıvıyı tamamen yukarı itmiştir. Bu durumda, ara yüzeyler sadece katı-sıvı ve sıvı-gaz fazından oluşmaktadır. Şekil 2.1.2.2.1’de Cassie-Baxter modeline pürüzlü bir yüzeyde sıvı damlasının oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.1.2.2.1. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlası

Bu sayede, Wenzel eşitliğine ilave olarak, hapsedilen havanın alan fraksiyonu eklenerek, Cassie-Baxter eşitliği elde edilmiştir (Eşitlik 2.1.2.2.2). Bu eşitlikte yer alan φ_{hava} ; hapsedilen havanın alan fraksiyonunu ve φ_s ; katı-sıvı ara yüzeyinin alan fraksiyonunu göstermektedir.

$$\varphi_{\text{hava}} + \varphi_s = 1 \quad (2.1.2.2.1)$$

Pürüzlülük oranı fazla olan yüzeylerde θ_{hava} 'nın 180° 'ye yaklaştığı düşünülürse; $\cos\theta_{\text{hava}} = -1$ olacaktır. Bu durumda Wenzel eşitliği tekrar düzenlenecek olursa; Eşitlik 2.1.2.2.2. elde edilir (Cassie ve Baxter 1944).

$$\cos\theta_{cb} = \varphi_s \cos\theta_s + \varphi_{\text{hava}} \cos\theta_{\text{hava}} \quad (2.1.2.2.2)$$

$$\cos\theta_{cb} = \varphi_s \cos\theta_s + (1 - \varphi_s) \cos 180 = \varphi_s \cos\theta_s + \varphi_s - 1 \quad (2.1.2.2.3)$$

$$\cos\theta_{cb} = -1 + \varphi_s (\cos\theta_s + 1) \quad (2.1.2.2.4)$$

Cassie-Baxter modeli, Wenzel modeline göre gerçek sistemler için çok daha uygun sonuçlar vermektedir. Ancak eşitlikte yer alan φ_{hava} ve φ_s parametrelerinin hesaplanması oldukça zordur.

2.1.3. Temas açısı ölçüm yöntemleri

Katıların temas açısının ölçülmesinde en sık kullanılan yöntemler; optik teleskop yöntemi (gonyometre), durgun damla, tensiyometre ve Washburn yöntemidir. Gözeneksiz katıların temas açısı değerlerinin ölçülmesinde optik teleskop ve tensiyometre yöntemleri kullanılırken, gözenekli katılar için durgun damla, tensiyometre ve Washburn yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin ölçüm prensipleri aşağıda özetlenmiştir.

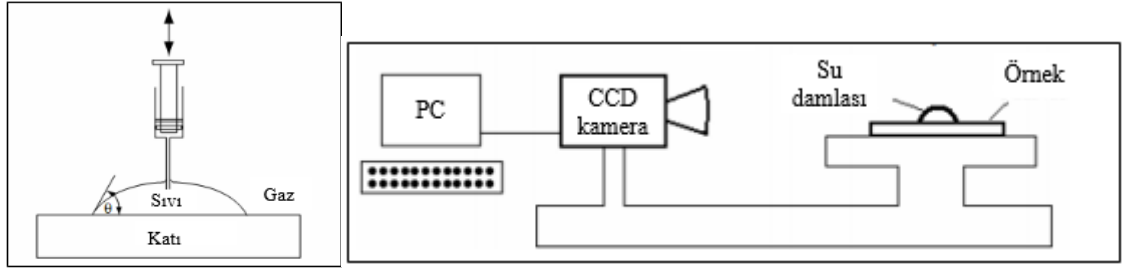
2.1.4. Optik teleskop yöntemi (Gonyometre)

Optik teleskop yöntemi ile öncelikle bir sıvının katı yüzeyi ile teması sonucu oluşturduğu damlanın yüzey ile kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğrafların filmlerinden yararlanarak, sıvı damlasının yüzey ile teması sonucu oluşturduğu açının tanjant değeri ölçülerek temas açısı hesaplanır.

Gonyometrik olarak temas açısı ölçümlerinde durgun damla yöntemi (sessile drop method) ve yakalanmış kabarcık yöntemi (captive bubble method) olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır.

2.1.4.1. Durgun damla (Sessile Drop) yöntemi

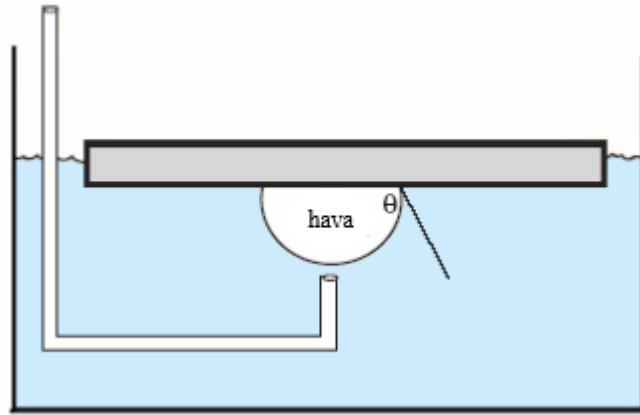
Durgun damla yöntemi katı/sıvı ikili faz sisteminden oluşur. Bu sistem, katı örneğin açılma (gonyometre) üzerine yerleştirilerek, mikrosiringa ile yüzeye sıvı (su) damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Yapılan çalışmalar temas açısı ölçümlerinin örnek üzerindeki damla hacminden bağımsız olduğunu göstermiştir (Waluyo ve ark 2006). Oluşan sıvı (su) damlasının temas açısı, bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle hesaplanır; temas açısının ölçülmesi için kullanılan test düzeneği Şekil 2.1.4.1.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1.4.1.1. Durgun damla (sessile drop) yönteminin şematik gösterimi

2.1.4.2. Yakalanmış kabarcık yöntemi (Captive Bubble Method)

Yakalanmış kabarcık yönteminin temeli katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava/sıvı kabarcıkları bir mikro şırınga yardımıyla gönderilir. Bu kabarcıkların oluşturdukları temas açıları doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır (Şekil 2.1.4.2.1).



Şekil 2.1.4.2.1. Yakalanmış kabarcık yönteminin (captive bubble) şematik gösterimi

Her iki yöntemle oluşturulan temas açısı tanjant çizgisini çekerken araştırmacıdan doğacak hatayı bilgisayar analizi ile asgariye indirebilir. Yöntemin olumsuz bir yönü fiber (teller) gibi yeterince geniş olmayan yüzeylerde damlacığın tutunamamasıdır.

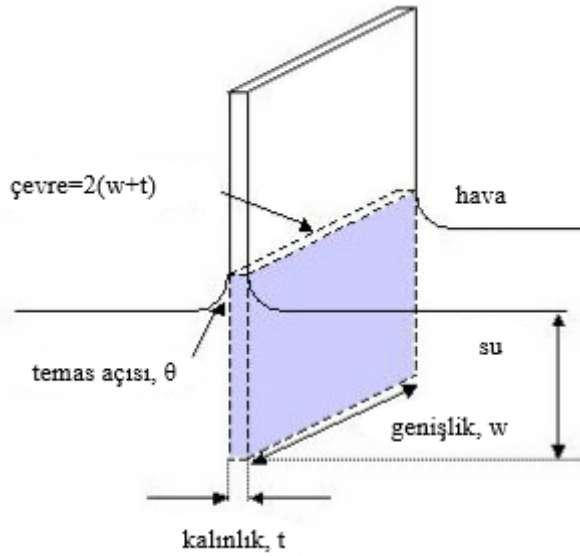
2.1.5. Tensiyometre

Tensiyometrik yöntem, katı bir örneğin bir test sıvısı ile temas geldiği andaki kuvvetin ölçülmesi prensibine dayanır. Dinamik tensiyometrenin kullanılabilmesi için temas açısı etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin bilinmesi gerekmektedir. Bundan dolayı ilk önce yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da DuNöuy halka yöntemiyle ölçülür.

Katı örnek, dengelenmiş sıvı üzerine asılır. Sıvının bulunduğu tablanın yükselmesiyle katının sıvı ile teması artar ve dengede farklı kuvvetler yer alır. Sıvının katı ile temas geçtiği noktaya “0 dalma derinliği” denir.

Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve kaldırma kuvvetleri toplamına eşit olacaktır. Islatma kuvveti, sıvı-hava arasındaki yüzey geriliminden, katının çevresinden ve temas açısının kosinüs değerinden bulunur. Sıvı içine daldırılmış sıvının temas açısı, ilerleyen temas açısı θ_A ve gerileyen temas açısı θ_R ile bulunur (Büklü 2006).

$$F_{\text{toplam}} = \text{Islatma Kuvveti} - \text{Kaldırma Kuvveti}$$



Şekil 2.1.5.1 Tensiyometrenin şematik gösterimi

Tensiyometrik ölçüm yapabilmesi için ilk olarak katının daldırılması için yeterli miktarda sıvı bulunmalıdır. Ayrıca, katı örnek uygun geometride oluşturulmalı ve tensiyometrenin dengede asılı kalabilmesi için uygun büyüklükte olmalıdır. Katının sıvıya temas eden her iki tarafı da aynı yüz özelliklerine sahip olmalıdır (Şekil 2.1.5.1). Katının daldırılması için yeterli miktarda sıvı bulunduğu gonyometrik yaklaşımda bir problem olan fiberler üzerindeki temas açıları da bu metotla ölçülebilir. Bu nedenle tensiyometrik yöntem gonyometrik yöntemle göre daha avantajlı olmaktadır (Doğancı 2007).

2.1.6. Washburn yöntemi

Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm zordur. Bu problemi çözmek için uygun yöntem Washburn tarafından geliştirilmiştir. Gözenekli bir katı bir sıvı ile temas halindeyse, sıvı gözenekler içinde aşağıdaki eşitliğe göre yükselir:

$$T = \frac{\eta}{C^2 \rho \gamma \cos \theta} M^2 \quad (2.1.6.1)$$

Eşitlik 2.1.6.1’de yer alan T; temastan sonraki zaman, M; absorblanan kütle, θ ; temas açısı, C; materyal sabiti, ρ ; sıvının yoğunluğu ve γ ; sıvının yüzey gerilimi, η ; sıvının viskozitesidir.

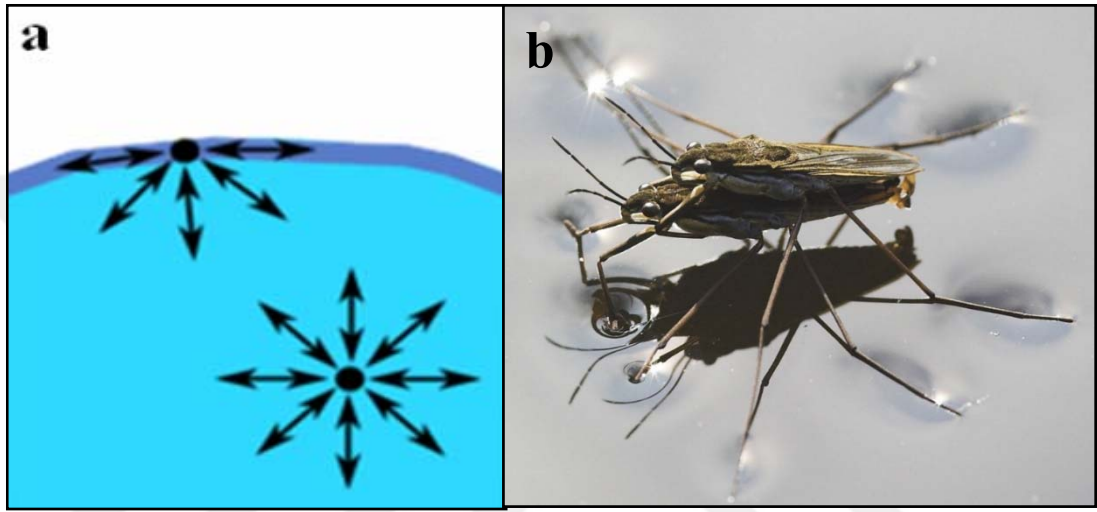
2.2. Yüzey Gerilimi

2.2.1. Sıvıların yüzey gerilimi

Sabit sıcaklık ve basınç altında sıvıların yüzey alanını birim miktarda arttırmak için gerekli olan iş miktarına yüzey gerilimi adı verilir. Yüzey geriliminin oluşumu molekül boyutunda incelendiğinde, Şekil 2.2.1.1’de görüldüğü gibi sıvı içerisindeki moleküller üzerine etkiyen çekim kuvvetleri birbirlerini dengelemektedir. Sıvı yüzeyindeki moleküller incelendiğinde ise; moleküller üzerine etkiyen çekim kuvvetlerinin dengede olmadığı görülür. Sıvı yüzeyinde meydana gelen sıvı-buhar ara yüzeyi gözönüne alındığında, buhar fazındaki yoğunluğun sıvı fazından daha düşük olması nedeniyle sıvı

yüzeyindeki moleküller sıvı içine doğru çekilen net bir kuvvetin etkisi altındadır. Yüzeyi küçültme eğiliminde olan bu kuvvetler yüzey gerilimini meydana getirir. Yüzey gerilimi; sıcaklığa ve sıvının türüne göre farklılık gösterir. Eşitlik 2.2.1.1’de yer alan ∂W ; iş, ∂A ; birim alan ve γ ; yüzey gerilimini ifade etmektedir (Barnes ve Gentle 2005).

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} \quad (2.2.1.1)$$



Şekil 2.2.1.1. Sıvıların yüzey gerilimi: (a) sıvılarda moleküller arası çekim (b) yüzey gerilimi etkisi

Bir sıvının yüzeyinde oluşan yüzey gerilimi gerilmiş elastik bir zar gibi davranma eğilimindedir. Bu nedenle Şekil 2.2.1.1.b’de görüldüğü üzere bazı böceklerin su üzerinde yürümesine olanak verir. Doğal olarak sıvılar termodinamik açıdan kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirmeye yani yüzey alanlarını minimize etme eğilimindedir. Bu sebepten sıvı damlaları yüzey geriliminin etkisiyle verilen bir hacim için en küçük yüzey alanına sahip olan kürenin şeklini alırlar.

Serbest yüzey enerjisi ise; sabit sıcaklık koşulları altında birim yüzey alanını 1 m² genişletmek için harcanması gereken enerjidir. Sıvılar için yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur. Yüzey gerilimi sıvıların yüzeyleri dışında, katıların yüzeyleri ve çeşitli fazların ara yüzeyleri için de söz konusudur.

A ve B sıvıları birbirleriyle temas halindeyken, eğer A ve B moleküllerinin çekimi A ile A veya B ile B arasındaki çekim kuvvetinden daha küçük ise o zaman bu iki sıvı karşılıklı bulunabilecektir. Bu durumda bir ara yüzey ve ara yüzey gerilimi söz konusu olacaktır. Bazen iki sıvı karşılıklı olarak birbirinde doymuş buldukları zaman bunların ara-yüzey gerilimi, her iki sıvının ayrı ayrı ölçülen yüzey gerilimleri arasındaki farkla ilişkilidir. Çok eski ve pek de geçerli olmayan “Antonow kuralına” göre bu amaçla aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A - \gamma_B \quad (2.2.1.2)$$

Bir A sıvısı, içerisinde çözünmeyen bir B sıvısı üzerinde kendiliğinden yayılırsa bu işlem sonucunda serbest enerji azalması vardır (Baykut ve Berkem 1975). Moleküller birbiri içerisine karıştıkça ara yüzey gerilimi düşer.

Sıvıların yüzey geriliminin ölçülmesi için pek çok farklı yöntemin kullanılması mümkündür. Ancak bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar kapiler yükselme metodu ve damla ağırlığı yöntemleridir.

2.2.2. Katıların yüzey gerilimi

Sıvılarda olduğu gibi katı yüzeylerde de molekül üzerine etkiyen kuvvetler denkleşmemiş olduğundan yüzey serbest enerjisi meydana gelir. Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında dinamik denge söz konusudur. Bundan dolayı yüzey serbest enerjisi (SFE) her noktada aynıdır, fakat katı yüzeylerde yüzey serbest enerjisi (SFE) her noktada eşit değildir. Sıvı yüzeyinde kopma meydana gelirken, katı yüzeyinde kırılma meydana gelir. Sıcaklık, hem sıvı hem de katı yüzey gerilimine ters orantılı etki yapar.

Polimerlerin yüzey serbest enerjisi (SFE), kütle (bulk) fazın elastik ve viskoz özellikleri yüzünden doğrudan ölçülemez. Bu nedenle ancak dolaylı ölçümler yapılabilir. Polimerik yapılarda yüzeyde yer alan moleküllerin hareketi sıvılara oranla daha küçük olduğu için, sıvılar için geçerli olan kapiler kanunları katı polimerlere uygulanamaz. İlaveten, katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini (SFE) minimize edebilecek makroskopik özellikleri

genellikle göstermezler. Katıların çoğu dengeye gelmemiş durumdadır ve pratik olarak yüzey yapıları bazı eksiklik, engebeli ve yüzey dalgalarından ötürü geniş ölçüde “donmuş” olarak nitelendirilir. Bu nedenle katıların yüzey enerjilerini belirlemek için teorik bir metot yoktur (Barnes ve Gentle 2005).

2.2.3. Yüzey serbest enerjisi (SFE)

Yüzey serbest enerjisi (SFE), katı yüzeyler üzerindeki sıvıların temas açısının ölçülmesiyle tahmin edilebilmektedir. Yüzey gerilimi ölçüm sonuçları test edilen sıvının termodinamik özelliklerini, temas açısı ölçüm sonuçları ise katı-sıvı ara yüzeyinin termodinamik özelliklerini yansıtır. Katı yüzeylerin termodinamik özelliklerinin karakterizasyonu için detaylı bir analiz yöntemi gerekmektedir. Genellikle katı yüzeyinde farklı birkaç sıvının temas açısı ölçülerek elde edilen denklemlerin çözümlenmesi ile katının serbest yüzey enerjisi hesaplanır (Shaw 1992).

2.2.3.1. Ara yüzey etkileşimleri

2.2.3.1.1. Young eşitliği

Katı yüzeyler üzerinde sıvıların temas açıları Young (Eşitlik 2.1.1) eşitliğinden faydalanılarak hesaplanır. Eşitlik 2.1.1. buhar fazının ara yüzey gerilimi ihmal edilerek aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (2.2.3.1.1.1)$$

ya da

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos\theta \quad (2.2.3.1.1.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte, γ_s ; katının yüzey serbest enerjisi (SFE), γ_{sl} ; katı sıvı ara yüzeyinin yüzey serbest enerjisi (SFE), γ_l ; sıvının yüzey serbest enerjisini göstermektedir.

Eşitlik 2.2.3.1.1.2 ve temas açısı ölçüm sonuçları, polimerik malzemelerin yüzey serbest enerjisini (SFE) hesaplamak için kullanılan en basit yöntemdir. Yirminci yüzyılın ortalarından itibaren adsorbsiyon, kataliz ve ıslanabilirlik üzerine yapılan ara yüzey etkileşimleriyle ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Yapılan bu teorik ve deneysel çalışmaların sonucunda, özellikle polimer malzemelerin yüzey serbest enerjisini (SFE) hesaplamak için çeşitli metodlar belirlenmiştir.

Eşitlik 2.2.3.1.1.1'de yer alan sıvının yüzey serbest enerjisi (SFE- γ_l) ve katı yüzeyin temas açısı (θ) kolaylıkla hesaplanabilir, fakat katı sıvı ara yüzeyinin yüzey serbest enerjisi (SFE- γ_{sl}) hesaplanırken, genellikle sıvının katı yüzeyindeki adsorbsiyon etkisi de hesaba katılır. Bununla beraber birçok araştırmacı polimer yüzeylerindeki sıvının adsorbsiyon etkisini çok düşük sayarak ihmal etmektedir. Bu nedenle Eşitlik 2.2.3.1.1.1'i çözebilmek için γ_s , γ_{sl} ve γ_l arasındaki ilişkilere yönelik bazı ek varsayımlar yapılması gerekmektedir. Bu varsayımların niteliksel ve fiziksel yorumlanması ile polimerik malzemelerin serbest yüzey enerjilerinin hesaplanması için metodlar belirlenmiştir.

2.2.3.1.2. Yüzey serbest enerjisi (SFE) ve moleküller arası etkileşimler

Bir katının (ve sıvının) yüzey serbest enerjisi çeşitli moleküller arası kuvvetlerin etkisindedir. Bu kuvvetler, yüzey serbest enerjisi (SFE) ölçülecek katının ve ölçüm sıvısının özelliklerine göre değişebilir; örneğin van der Waals kuvvetleri (özellikle London dispersiyon kuvvetleri), hidrojen bağı (örneğin suda) ve metal bağı (örneğin civada) içerebilir.

Fowkes, bir katının (ve sıvının) yüzey serbest enerjisinin (SFE), moleküller arası kuvvetlerini katılarını yansıttığını ve SFE'nin bu kuvvetlerin katılarının toplamı olduğu varsayımında bulunmuştur (Eşitlik 2.2.3.1.2.1).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_{s+}^p + \gamma_{s+}^h + \gamma_{s+}^i + \gamma_{s+}^{ab} + \gamma_s^0 \quad (2.2.3.1.2.1)$$

Eşitlik 2.2.3.1.2.1’de yer alan γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h , γ_s^i ve γ_s^{ab} sırasıyla dispersiyon, polar, hidrojen, indüksiyon ve asit baz bileşenleridir, γ_s^o ise tüm artık bileşen kuvvetlerinin katkıları olarak değerlendirilir.

Fowkes (1964,1972), dispersiyon kuvvet katkısının elektron dipol momenti dalgalanmalarından kaynaklanan London dispersiyon kuvvetleri etkileşimleri sonucu meydana geldiğini açıklamaktadır. Bu etkileşimler komşu atomların ve moleküllerin birbirini çekmeleri sonucu meydana gelir. Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan dipol/dipol (Keesom) ve dipol/indüklenmiş dipol (Debye) etkileşimlerini ise indüksiyon kuvvetleri katkısı (γ_s^i) olarak dikkate almıştır.

Fowkes ağırlıklı olarak, sadece dispersiyon kuvvetleri etkileşimlerinin yer aldığı 2 fazlı sistemleri incelemiştir ve Eşitlik 2.2.3.1.2.2’yi türetmiştir.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad (2.2.3.1.2.2)$$

Owens ve Wendt (1969) Fowkes’in eşitlik 2.2.3.1.2.1’de verilen varsayımını önemli ölçüde değiştirerek, katı-sıvı ara yüzey serbest enerjisinin sadece moleküllerin dispersiyon ve polar etkileşimlerin katkılarının toplamı olduğunu ifade ederek Eşitlik 2.2.3.1.2.3’ü türetmişlerdir.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} \quad (2.2.3.1.2.3)$$

Son olarak vanOss, Chaudhury ve Good (1986,1988) katı sıvı ara yüzey moleküllerinin etkileşim kuvvetleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Van Oss, Chaudhury ve Good’a göre katının yüzey gerilimi iki bileşen arasındaki Lifshitz-van der Waals kuvvetlerinin (γ^{LW}) ve Lewis asit-baz etkileşimlerinin (γ^{AB}) toplamıdır ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\gamma_{sl} = \{(\gamma_s^{LW})^{0.5} - (\gamma_l^{LW})^{0.5}\}^2 + 2\{(\gamma_s^+)^{0.5} - (\gamma_l^+)^{0.5}\} \cdot \{(\gamma_s^-)^{0.5} - (\gamma_l^-)^{0.5}\} \quad (2.2.3.1.2.4)$$

Eşitlik 2.2.3.1.2.4’de yer alan γ^+ , γ^- sırasıyla asidik ve bazik bileşenleri ifade etmektedir.

2.2.3.2. Yüzey serbest enerjisi hesaplama metodları

2.2.3.2.1. Fowkes metodu

Fowkes (1964, 1968) apolar bir katının serbest yüzey enerjisini ($\gamma_s = \gamma_s^d$) hesaplamak için eşitlik 2.2.3.2.1.1 ve 2.2.3.1.2.2'nin kombinasyonu ile aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \gamma_l^2 (1 + \cos\theta)^2 / (4\gamma_l^d) \quad (2.2.3.2.1.1)$$

Dispersif bir SFE ölçüm sıvısı kullanıldığında $\gamma_l = \gamma_l^d$ olacaktır ve bu durumda Eşitlik 2.2.3.2.1.1 aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0,25 \gamma_l (1 + \cos\theta)^2 \quad (2.2.3.2.1.2)$$

Fowkes metodu aynı zamanda polar ve dispersif özellikteki katların SFE'sini hesaplamak için de kullanılır. Bu durumda $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ve $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$ olacaktır. Öncelikle dispersif sıvı ile katı yüzeyinin temas açısı (θ) ölçülür ve Eşitlik 2.2.3.2.1.2'den γ_s^d hesaplanır. Sonra dispersif ve polar özellikte ($\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$) SFE ölçüm sıvısı ile katının temas açısı ölçülür ve hesaplanan γ_s^d ve θ_p aşağıdaki eşitlik 2.2.3.2.1.3'te yerine koyularak γ_s^p değeri hesaplanır (Eşitlik 2.2.3.2.1.3).

$$\gamma_s^p = \{0,5\gamma_l (1 + \cos\theta_p) - (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5}\}^2 / \gamma_l^p \quad (2.2.3.2.1.3)$$

Fowkes eşitliğinin hesaplanabilmesi için yüzey serbest enerjisi bileşenleri bilinen su ve diiyodometanın SFE ölçüm sıvısı olarak kullanılması önerilmektedir. Su bipolar ve dispersif özellikte bir sıvıdır ($\gamma_l^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ ve $\gamma_l^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$), diiyodometan ise apolar ve dispersif özellikte bir sıvıdır ($\gamma_l = \gamma_l^d = 50,8 \text{ mJ/m}^2$) (Dann 1970).

Fowkes metodu genellikle özel laboratuvar çalışmalarında, apolar polimerlerin SFE'sini hesaplamada kullanılır.

2.2.3.2.2. Owens-Wendt metodu

Owens Wendt metodunda ise (1969), Fowkes metoduna benzer varsayımlar yapılmıştır. Fakat SFE hesaplama metodu farklılık göstermektedir. Owens ve Wendt Eşitlik 2.2.3.1.1.2 ve 2.2.3.1.2.3'ün kombinasyonu ile Eşitlik 2.2.3.2.2.1'i türetmiştir.

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0,5} = 0,5 \gamma_l (1 + \cos \theta_p) \quad (2.2.3.2.2.1)$$

Eşitlik 2.2.3.2.2.1'de iki bilinmeyen $(\gamma_s^d$ ve γ_l^p) olduğu için en az iki adet SFE ölçüm sıvısının kullanılması gerekmektedir. Böylece Eşitlik 2.2.3.2.2.1'den Eşitlik 2.2.3.2.2.2 türetilmektedir.

$$\begin{aligned} x + ay &= b(1 + \cos \theta_1) \\ x + cy &= d(1 + \cos \theta_2) \end{aligned} \quad (2.2.3.2.2.2)$$

Eşitlik 2.2.3.2.2.2'de yer alan x ; $(\gamma_s^d)^{0,5}$, y ; $(\gamma_s^p)^{0,5}$, θ_1 ve θ_2 SFE ölçüm sıvılarının temas açılarıdır ve a, b, c, d ise SFE ölçüm sıvıları yüzey serbest enerjisi sabitlerini ifade etmektedir. Owens-Wendt metodu ile SFE hesaplamak için, seçilecek ölçüm sıvılarından bir tanesi mutlaka bipolar bileşenli, diğeri ise dispersif özellikte olmalıdır. Owens-Wendt metodunun uygulanabileceği ikili SFE ölçüm sıvılarına örnek olarak : su-diiyodometan, su- α bromo naftalin, gliserol-diiyodometan, gliserol- α bromo naftalin, formamid-diiyodometan ve formamid- α bromo naftalin verilebilir. Owens Wendt metodu genellikle polimer malzemelerin serbest yüzey enerjisi (SFE) hesaplamalarında uygulanır ve SFE ölçüm sıvısı olarak su-diiyodometan kullanılır.

2.2.3.2.3. Van Oss-Chaudhury-Good metodu

Asit-baz metodu olarak bilinen bu metod, Van Oss-Chaudhury-Good (1986) yaklaşımına dayanmaktadır. Bu yaklaşım sıvı ve katı ara yüzeyindeki moleküller arasındaki elektron alma ve verme etkileşimleri dikkate alınarak Van Oss, Good ve Chaudhury tarafından önerilmiştir (1988). Eşitlik 2.2.3.1.1.2 ve 2.2.3.1.2.4'ün kombinasyonu ile Eşitlik 2.2.3.2.3.1 türetilmiştir. Asit-baz yaklaşımı kullanılarak, polar bileşenler asit ve baz bileşenlerine ayrılır.

$$(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW})^{0,5} + (\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{0,5} + (\gamma_s^- \gamma_l^+)^{0,5} = 0,5(1+\cos\theta) \quad (2.2.3.2.3.1)$$

Eşitlik 2.2.3.2.3.1'de γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- ile ifade edilen üç farklı bilinmeyen bulunmaktadır. Bu nedenle, özellikleri bilinen en az üç SFE ölçüm sıvısının kullanılması gerekmektedir. Seçilecek SFE ölçüm sıvılarının en az biri apolar diğer ikisi bipolar özellikli olmalıdır. Genellikle standart test sıvısı olarak yüzey gerilim bileşenleri bilinen diiyodometan, su ve formamid gibi sıvılar kullanılır. Diiyodometan, Lewis asit etkileşimi göstermeyen (dispersif) apolar özellikte bir sıvıdır. Formamid ise yüksek oranda bazik özellik gösterirken, su ise düşük oranda asidik karakter gösteren bipolar ve eşit asit-baz karakteri gösterir (Rieke 1997).

Van Oss-Chaudhury-Good metodu katı yüzeyin özellikleri hakkında bilgi verir. Fakat üç farklı sıvının kullanılması nedeniyle temas açısı ölçümlerindeki küçük farklılıklara duyarlı olması bir dezavantajdır (Hansen 2004).

2.2.3.2.4. Zisman metodu

Zisman kritik yüzey serbest enerjisini (γ_c) açıklamıştır (Fox ve Zisman 1952). Zisman'a göre katının kritik yüzey serbest enerjisi (γ_c), bu katı ile temas halinde bulunan sıvının serbest yüzey enerjisine (γ_1) eşittir, bu durum temas açısının sıfır olduğu koşullarda geçerlidir.

Zisman metoduna göre kritik yüzey serbest enerjisi (γ_c) ölçülecek katı için, çeşitli apolar sıvıların homolog serileriyle birlikte, sıvının yüzey serbest enerjisine karşı (γ_c) $\cos \theta$ grafiğe geçirilir; $\cos \theta = 1$ olduğu durumlar için γ_c ve γ_1 değerleri birbirine eşittir.

Ölçüm sonuçları grafiğe geçirildiğinde lineer bir doğru ve Eşitlik 2.2.3.2.4.1 elde edilir.

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_1) \quad (2.2.3.2.4.1)$$

Eşitlik 2.2.3.2.4.1'de yer alan b, lineer doğru ile x eksenini arasında kalan açının tanjantıdır. Eşitlik 2.2.3.2.4.1 ve 2.2.3.1.1.1'in kombinasyonu ile γ_c ve γ_s arasında ilişki kurulur ve Eşitlik 2.2.3.2.4.2 elde edilir.

$$\gamma_s = (b\gamma_c + 1)^2 / (4b) \quad (2.2.3.2.4.2)$$

Zisman metodu, polimerlerin yüzey karakterizasyonunun yapılmasında, ıslanabilirlik davranışlarının sergilenmesinde ve serbest yüzey enerjisinin hesaplanmasında tercih edilen bir metottür (Shaw 1992).

2.3. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, metrenin bir milyarda biri yani nanometre büyüklüğünde boyutlarla uğraşan yeni bir teknolojidir. Maddelere, milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara inerek yeni sentez özellikleri kazandıran nanoteknoloji, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her yönüne girecektir. Nanoteknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanma kabiliyetini ifade eder. Nanoteknolojide atomlar veya moleküller tek tek alınıp hassas şekilde birleştirilerek istenen ürün elde edilir.

Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçütlerine inince kuantum davranışlar, bilinen klasik davranışların yerini almakta, fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermeye başlamaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikler, yapının büyüklüğüne ve atom yapısının ayrıntılarına, dışardan sisteme bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve yerine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir. Mevcut nanoyapıya yabancı bir atomun ilave edilmesi, elektronik özellikleri, (örneğin elektrik iletkenliği) fark edilebilir şekilde değiştirmektedir. Bu yabancı atom bir geçiş elementi olduğunda ilave edildiği nanoyapıya manyetik özellikler kazandırabilmektedir. Kısaca, bir nanoyapının fiziksel özellikleri, bağ yapısı ve dolayısı ile mukavemeti, nanoyapının büyüklüğüne ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler gösterebilmektedir. Atomları hareket ettirebilecek boyutlarda aletler geliştirilebildiği takdirde, doğadaki atomik dizilim taklit edilerek herşey kopyalanabilir. Çünkü maddeleri farklı kılan; en küçük birim olan atomların dizilişlerindeki çeşitliliğidir. Nanoteknoloji ile atomları hareket ettirerek bu çeşitliliğe bir ölçüde ulaşılabilir. Örneğin, karbon atomlarından oluşan elmas kristali iyi bir yalıtkan olduğu halde, bir boyutlu karbon atom zinciri altın ve gümüş atom zincirlerinden bile daha iyi bir iletken olabilmektedir.

Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışları kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlar; nanoteknoloji ise ya yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi, ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanmayı amaçlar. Bir başka deyişle nanoteknoloji, bilinen moleküllere yeni atom ve moleküller ekleyerek işlevsel duruma sokar ya da kuantum noktalar ve teller, tüpler gibi yapay yapılar tasarlayıp sentezler. Bu şekilde sentezlenen yapılar çok aktif olabilir, önemli kimyasal süreçlere aracılık eder ve olağanüstü elektronik veya manyetik özellikler sergilerler. Nanoteknoloji bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim gösterir (Çıracı, 2006).

2.3.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörlerden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan nano boyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Başlıca uygulama alanlarını aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

a) *Endüstriyel alan:* Mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, opto elektronik elemanların imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabaka katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, çip ve CD üretimidir .

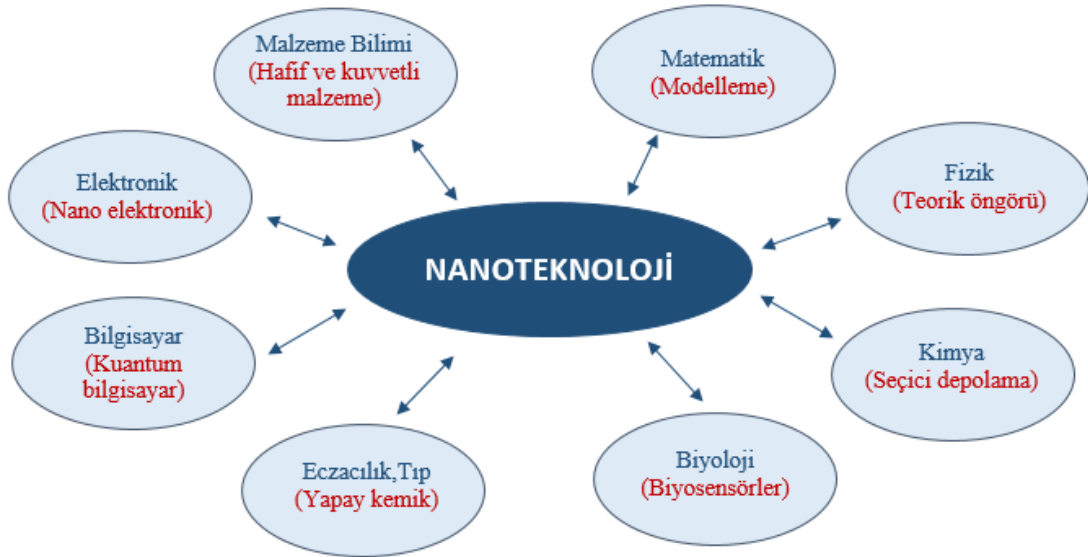
b) *Tıp ve sağlık alanı:* Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahi), teşhis edici kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikör ve DNA dedektörleri hazırlama, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok hasta ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesidir .

c) *Bilimsel araştırmalar:* Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birleştirilmesi. mikroorganizmaların taşınması, DNA modifikasyonudur. Nanoteknolojinin yeni kullanım alanlarının araştırılmasıdır.

d) *Çevre ve enerji*: Nanomalzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nanokompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması mümkün olacaktır.

e) *Savunma sektörü*: Nanoteknoloji askeri uygulamalar konusunda bir çok alanda potansiyel vaatmektedir. Geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi, daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş kamuflaj ve akıllı sistemler bir çok Ar-Ge çalışmasının gerçekleştirildiği alanlardır (Doğan,2006).

Nanoteknolojinin diğer alanlarla olan ilişkisi Şekil 2.3.1.1’de verilmiştir.



Şekil 2.3.1.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

2.3.2. Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) aralığında) çalışarak, gelişmiş veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm’den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya

çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100 nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Nanoteknoloji bu noktada önem kazanmaktadır. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği bir çok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim bir çok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyon kullanılan parçaların az yer kaplamasının yanında, üretimde daha az malzeme ve enerji kullanımı, daha ucuz ve kolay nakliye imkanı sağlaması gibi önemli getirileri de vardır.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren bir çok endüstride kullanılan toleranslar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlanan parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir. Günümüzde ise mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha bir çok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir (Bayındır,2010).

Kendi kendini temizleyen yüzeyler, kolay temizlenen yüzeyler, hava temizliğini artıran ve kalitesini iyileştiren malzemeler, bulanık yüzeyi engelleyen kaplamalar, kendi kendini onaran beton, ısı yalıtımı sağlayan malzemeler, ultraviyole ve kızılötesi ışıklardan koruyan kaplamalar ve filmler, yanmayı geciktirici malzemeler, duvar yazısı tutmayan yüzeyler, yansımayı önleyen cam yüzeyler, antibakteriyel malzemeler, parmak izi tutmayan yüzeyler, çizilmeyi ve aşınmayı önleyen kaplamalar, LED ampuller gibi örnekler nanoteknolojinin yapı alanına getirdiği en önemli yeniliklerdendir.

Kendi kendini temizleyen, bir başka deyimle “akıllı yüzeyler” olarak adlandırılan uygulamalar, nanoteknolojik yaklaşımlarla üretilen yüzey geliştirme yöntemleridir. Yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğine sahip ürünler olarak üretilmesi çevrenin korunmasına katkı, enerjiden ve zamandan tasarruf ve dolayısıyla da yüksek katma değer

oluşmasına imkan sağlayacağı için araştırmacı ve sanayicilerin son yıllarda oldukça yoğun bir şekilde üzerinde çalıştığı bir konudur.

2.4. Biyomimetik

Biyomimetik doğada ve canlılarda bulunan modelleri ve sistemleri inceleyen, sonra da bunları taklit ederek veya bunlardan ilham alarak teknolojik gelişmelere ve günümüz problemlerine çözüm getirmeyi amaçlayan bilim dalıdır. Doğadaki tasarımlar en az malzeme ve enerji ile en fazla verim almaları, kendi kendilerini onarma özellikleri, geri-dönüşümlü ve doğa-dostu olmaları, sessiz çalışmaları, estetik, dayanıklı ve uzun ömürlü olmaları bakımından teknolojik çalışmalara örnek teşkil ederler.

İnsanoğlu tarihin ilk zamanlarından bu yana doğadan esinlenerek çok sayıda tasarım geliştirmiş olsa da bu metot ilk defa 1960'da "Bionic" ve daha sonra 1969'da "Biomimetic" (Schmitt, 1969) isimleriyle anılmıştır. Biyomimetik, içerisinde biyolojiyi, kimyayı, fiziği, materyal bilimlerini ve mühendisliği içerir. Yunanca kökenli olan biyomimetik'in 'bio-' kelimesi yaşamı ifade ederken '- mimesis' kelimesi kopyalamak anlamına gelmektedir.

R. Bonser 1985–2005 yılları arasında Amerika'da "Biologically inspired" (Bonser, 2006) "biomimetic" veya "bionic" terimlerini içeren patentleri araştırmıştır. Yapılan çalışmada doğadan esinlenen tasarım metodunun son yirmi yılda yaygınlaştığını ve endüstriyel uygulamalarda oldukça başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Biyomimetik, biyonik ve biyomimikri kelimelerinin eş anlamlı olduğuna dair çeşitli kaynaklar vardır. Temeldeki anlamları benzer olsa da ortaya çıkışları ve kullanım alanları farklılaşmıştır. Biyomimikri Benyus (1997) tarafından ortaya atılan bir kavramdır ve doğadan ilham alınarak yapılan teknolojik yenilik anlamına gelmektedir. Biyomimikri doğadaki herhangi bir sistemi modelleyerek tasarımının yapılmasıdır. Biyonik ise insan vücudundaki sistemlerin (dolaşım sistemi, iskelet sistemi vb.) taklididir. Günümüzde kullanımı olan, yürüyemeyen bir insana takılan biyonik bacaklar ile yürütmesi, kolu olmayan insanlara yapılan biyonik kollarla ellerini kullanabilmesi biyonik bilimine

örnektir. Biyomimetik çeşitli canlıların ve biyokimyasal sistemlerin taklididir. Yani bir canlının kimyasal yapısını veya ürettiği bir kimyasalı inceleyip bu kimyasalın taklit edilmesidir.

2.4.1. Biyomimetik tasarım örnekleri

2.4.1.1. Doğadan esinlenerek tasarlanan makinalar ve binalar

Helikopterlerin tasarımında uçuş yetenekleri ve stili, denge sistematiğiyle yusufçuk örnek alınmıştır. Yusufçuğun çok hızlı ve ani yön değiştirme, uçuş manevralarındaki uyum ve avını yakalamak için uzun süre havada asılı kalabilme kabiliyetinin taklit edilmesi sayesinde gelişmiş hava özelliklerine sahip hava araçlarının tasarımı ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.4.1.1.1. Yusufçuk ve helikopter

Kuşların kanat şekli, uçabilmelerinde rol oynayan en önemli faktördür. Turna ve akbaba gibi iri kuşların kenar tüyleri yukarı doğru kıvrılarak enerji verimliliği sağlar. Özel kanat ucu donanımları sayesinde kalkıştaki rüzgar direnci azaldığından taşıyıcı yüzey uçlarının aerodinamik özelliği güçlenmiş olur.

Kuşların uçuş şekilleri ve kanat yapıları tam anlamıyla bir tasarım harikasıdır. Kuşlardaki bu eşsiz tasarım yıllardan beri uçak mühendislerinin ilham kaynağı olmuştur. Bir uçak uçarken basınç farklılıklarından dolayı büyük kanatların ucunda burğu şeklindeki hava akımları oluşur. Bu tip hava akımları, uçuş esnasında uçakta olumsuz etkiler oluşturur. Havacılık araştırmaları için yapılan incelemelerde, akbaların uçarken teleklerini (kanatlarının uçlarında yer alan büyük tüyleri) bir elin parmakları gibi açtıkları tespit edilmiştir. Bu gözlemin sonucunda araştırmacılar, akbabanın kanat uçlarını örnek alarak küçük metal kanatçıklar yapmayı ve bunları uçaklarda denemeyi düşünmüşlerdir. Ayrıca kuş kemiklerinin içleri boştur, bu nedenle de son derece hafiftir. Modern uçakların kanatları da kuş kemiklerinden ilham alınarak içleri boş olarak tasarlanmaktadır (Gifford 1999).



Şekil 2.4.1.1.2. Akbaba ve akbabadan esinlenerek tasarlanan uçak kanadı

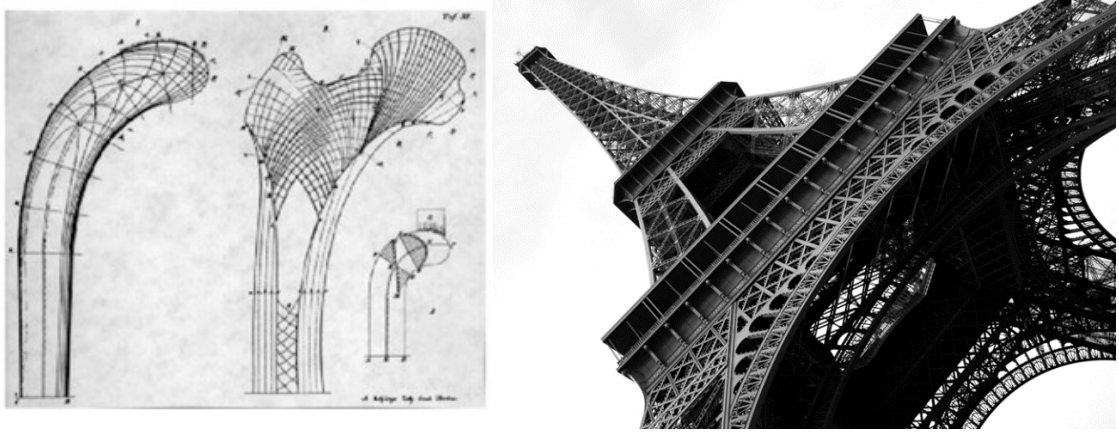
Bir balıkçıl olan yalıçapkını kuşu küçük ama gayet hızlı ve etkili bir avcı olarak bilinir. Gagaları sayesinde gökyüzünden diklemesine suya çok hızlı dalabilen kuşlardır. Japon Demiryolları Teknik Araştırma Enstitüsü ve Kyushu Üniversitesi geliştirdiği dünyanın en hızlı giden yolcu treninin tünellerden çıkarken çok fazla ses çıkarması sorununa yalıçapkını kuşunu inceleyerek farklı bir çözüm buldular. Yalıçapkını kuşu suya dalış yaparken tıpkı trenin tünele girdiği zaman hava direnci nedeniyle ani değişiklikler yaşamasına benzer değişiklikler yaşar. Trenin burnu, ön farlar da dahil olmak üzere tıpatıp yalıçapkını kuşunun gagası taklit edilerek tasarlandı. Trenin bu tasarımdan sonra tünellerden çıkarken yaşanan ses patlamasının önüne geçilebildi ve %10 daha hızlı

gitmeye başladı. Aynı zamanda elektrik kullanımı %15 oranında azaldı (Yuran ve ark. 2010).



Şekil 2.4.1.1.3. Yalıçapkını kuşu ve hızlı tren

Paris’te bulunan Eyfel Kulesi mimarideki doğadan esinlenerek tasarlanan (biyomimetik tasarım) bina ve yapılara örnek teşkil eder. Biyomimetik tasarımın mimarideki ilk örneklerinden Eyfel kulesi uyluk kemiğinin başındaki yapıdan ilham alınarak tasarlanmıştır (Barnes, 2007). Zürih’teki anatomi profesörü Hermann Von Mayer uyluk kemiğinin başındaki yapının iç içe geçmiş birçok kıvrımlı yapıdan oluştuğunu gözlemlemiş, İsveç’li mühendis Karl Culmann ise bu yapının mühendislikteki önemini ve üzerinde oluşan basıncın etkisine dayanıklı olduğunu farketmiş, uyluk kemiğinin yapısının kalçadan gelen gücü uzun bacak kemiklerine en iyi şekilde aktardığını ortaya koymuştur. Uyluk kemiği, insan vücudunun en hafif, uzun ve en çok direnç gösteren kemiğidir. Eyfel Kulesi de uyluk kemiğinde olduğu gibi, içerisi uzun ince liflerle dolu boru şeklinde sarmal ve boşluklu bir yapıya sahiptir ve bu sayede dayanıklı, esnek, hafif ve rüzgar faktöründen etkilenmeyen havalandırılmalı bir sistem haline gelmiştir (Rao 2003).



Şekil 2.4.1.1.4. Uyluk Kemiği ve Eyfel Kulesi

2.4.1.2. Doğadan esinlenerek tasarlanan malzemeler

Fiberglas tekniği, teknolojiye 20. yüzyılda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu malzeme canlılarda var oldukları ilk günden beri mevcuttur. Örneğin timsahın derisi fiberglas ile aynı yapıda bir malzemedir. Bilim adamları okun, bıçağın ve hatta bazen kurşunların bile işlemediği timsah derisinin neden bu kadar sağlam olduğunu yakın bir zamana kadar bilmiyorlardı. Konuyla ilgili yapılan araştırmalar çok ilginç sonuçlar vermiş ve timsahın sırt derisinde özel bir doku bulunduğunu göstermiştir. Bu dokuya sağlamlığını veren malzeme, içinde kullanılan kolajen protein lifleridir. Bu liflerin özelliği ise dokuların içerisine eklenerek dokunun yapısını güçlendirmeleridir. Günümüzde fiberglas mimari, otomotiv, deniz taşıtları üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Yuran, 2010).

Ağaç kurbağaları yaprakların ıslak ve alt tarafına tutunabilme yeteneğine sahiptir. Küçük ayaklarıyla vücut ağırlıklarını nasıl başaşağı bir şekilde taşıdıkları her zaman doğanın mucizelerinden biri olarak görülmüştür. Ağaç kurbağası ayağı incelendiğinde ince bir mukus tabakası üzerinde mikroskobik kanallara sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.4.1.2.1).

Kurbağa ıslak bir yaprağın üzerinde iken fazla su ayağındaki pençeler arasından kanallarla taşınır. Pençelerin çift mekanizması ve mukus, kurbağaların yüzeyi kuru, ıslak, kaygan veya pürüzlü olmasına bakmaksızın yaprak altında ve üstünde durabilmelerini sağlar. Bilim adamları, bu kurbağanın ayak parmaklarının tasarımını kullanarak

normalden 30 kat daha güçlü süper yapışkan bant yaptılar. Ayrıca bu ayak parmaklarının fonksiyonlarını kopyalayarak, yeni bandın temiz olarak sökülebilmesi ve tekrar tekrar kullanılabilmesi sağlandı. Kurbağanın ayak kanallarında olduğu gibi bant üzerindeki kanallar da sıvı ile dolduruldu. Böylece yüzey geriliminin nesnelere biraraya çekip, suyu emen bir sünger ile birbirine yapıştırması sağlandı. Araştırmacılar ağaç kurbağası çalışmalarının çekiş gücünü koruyarak suyu uzaklaştıran otomobil lastiği tasarımları geliştirileceğine inanmaktadırlar (Deyoung ve Hobbs 2009).

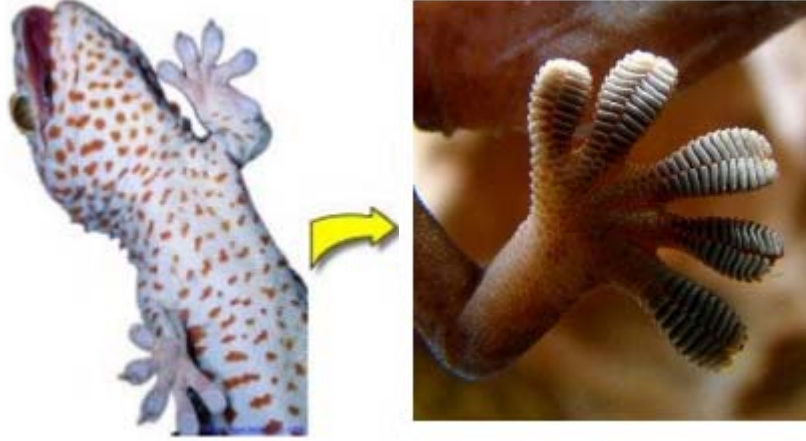


Şekil 2.4.1.2.1. Ağaç kurbağası

Doğadan esinlenilerek yapılan tasarımların tekstildeki örneklerinden biri "Gecko" denen bir kertenkeleden esinlenerek üretilen mobilya örtüleridir. Gecko'nun özelliği çok yüksek kuvvetlerde dahi tutunduğu yerden düşmemesidir.

Gecko nemli tropik bölgelerde yaşayan bir kertenkele türüdür. Düz duvara tırmanması ve cilalı bir tavanda başaşağı bir konumda rahatça hareket edebilme özelliği ile diğer türlerinden ayrılmaktadır. Düz bir tavana tek ayağı ile tutunup, vücudunu aşağı bırakarak asılı durabilirler. Gecko bu kabiliyetini vakum ya da doğal bir yapışkana değil, ayaklarının tabanındaki farklı tasarıma borçludur. Mikroskobik incelemeler bu hayvanın ayak parmaklarında ince fırça gibi çok sayıda tüyün olduğunu göstermiştir (Şekil 2.4.1.2.2). Her tüy daha ince tüylere ayrılır ve bu tüyler hayvanın yüzeye tutunmasını sağlar. Bu yaklaşım geliştirilerek tırmanma aletleri, ameliyatlarda kemikleri yapıştırma

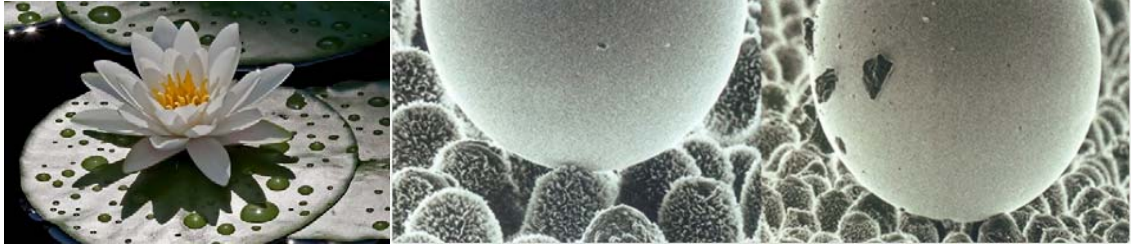
ve yapı malzemeleri gibi birçok alanda kullanım olanağı sağlanmıştır (Deyoung ve Hobbs, 2009).



Şekil 2.4.1.2.2. Gecko kertenkelesinin ayağı

2.4.1.3. Kendi kendini temizleme etkisi - nilüfer çiçeği

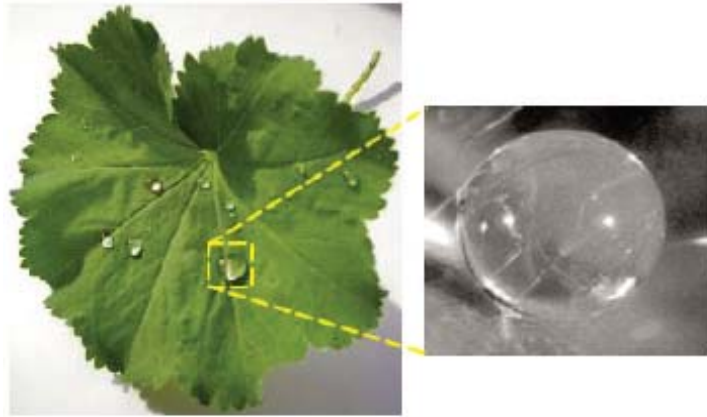
Yıllardır “Nilüfer Çiçeği” yapraklarının kendi kendisini temizleyebilme özelliği nedeni ile birçok Asya ülkesinde temizlik sembolü olarak bilinmektedir. Çamur ile kirlendiğinde bile yüzeyinde hiç bir kirlilik kalmamaktadır. Çünkü yaprakların yüzeyi hidrofobik özelliği sayesinde suyu tutmaz, yaprak yüzeyine düşen su damlacığı yuvarlanırken kir, toz tanecikleri ve mantar sporlarını da beraberinde götürür. Sadece su değil, bal veya tutkal bile lotus çiçeğinin yapraklarında tutunamaz. Lotus bitkisinin bu özelliği, düşük yüzey enerjisine sahip olması ve yüzeyinde yer alan mikro ve nano yapıların yüzeye kazandırdığı pürüzlülüktен kaynaklanmaktadır (Şekil 2.4.1.3.1). Bu gözlemler, sentetik metotlarla doğanın taklit edilmesiyle süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesini sağlamıştır. Kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzeyler dış bina kaplamaları, pencere camları, kir tutmayan kumaşlar gibi birçok kullanım alanına sahiptir.



Şekil 2.4.1.3.1 Nilüfer çiçeği ve SEM görüntüsü

Doğada hidrofobik yüzeylere kelebek kanadı, pirinç yaprağı, lahana yaprağı, latin çiçeği örnek olarak verilebilir (Barthlott and Neinhuis, 1997).

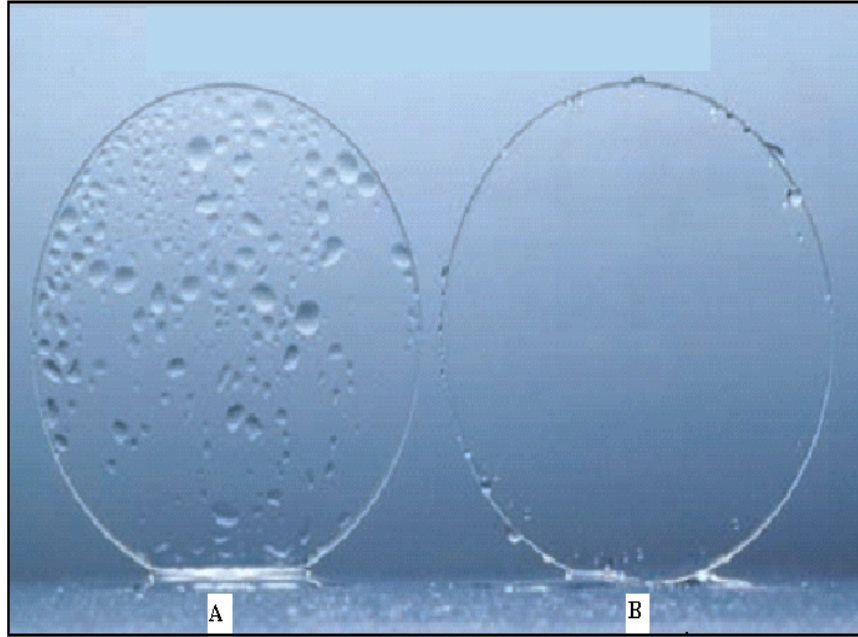
Hidrofobik yapı hemen bütün bitkilerde bulunur. Yağmurdan sonra bitkilerin yapraklarına dikkat edilirse, su damlacıklarının genelde yayılmak yerine farklı bölgelerde toplandıkları görülür. Ama pek çok bitkide damlalar, nilüferdeki gibi küçük bir eğimle kaymak yerine yüzeye yapıştıkları için, bu bitkiler kendi kendilerini temizleyemezler. Aslanpençesi bu tür bitkilere örnektir, 180^0 'ye yakın temas açısına sahiptir. Bu çiçeğin yapraklarının yüzeyi (kutikula tabakası) saçsı yapılarla kaplıdır, bu saçsı yapılar su damlasını yüzeyden yukarıya kaldırarak neredeyse yüzeye temasını keserler (Şekil 2.4.1.3.2) (Özgür ve ark. 2007).



Şekil 2.4.1.3.2. Aslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlacığı (Özgür ve ark. 2007).

2.5. Süperhidrofobik Yüzeyler

Bir yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilik olarak adlandırılması yüzeye sıvının yaptığı temas açısına bağlıdır. Temas açısı, bir katının sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel bir ölçümüdür. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa yani temas açısı $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ ise bu yüzeye hidrofilik yüzey; su damlası yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa yani temas açısı $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ ise bu yüzeye hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeye yaptığı açı 5° 'den küçükse bu yüzeye süperhidrofilik; su damlası nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeye yaptığı açı $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ise süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılır. Süperhidrofilik ve süperhidrofobik bir cam yüzeyin görünümü Şekil 2.5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. (a) Süperhidrofilik ve **(b)** süperhidrofobik yüzey (Çıracı ve ark. 2006).

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Yüzey pürüzlülüğünün artması hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120° 'yi geçmez. Ancak

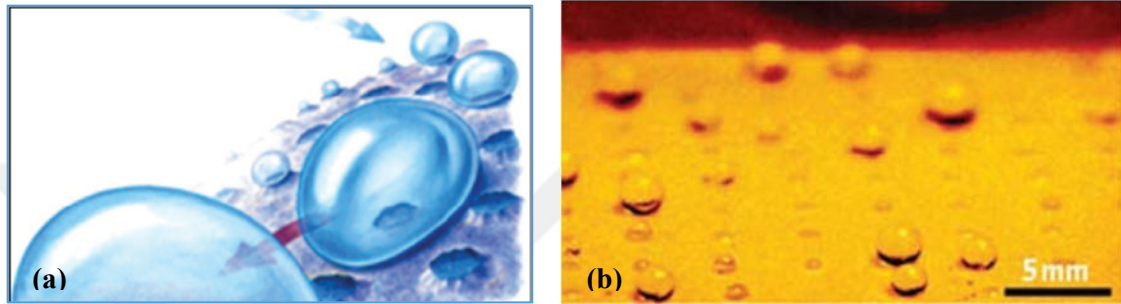
hidrofobik yüzeyler üzerindeki nano boyuttaki pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasına neden olduğu için aradaki etkileşim azalır, dolayısıyla temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar (Özgür ve ark. 2007).

2.5.1. Doğada süper hidrofobik yüzeyler

2.5.1.1. Çöl böceği

Afrika'nın güneyindeki Namib çölünde yaşayan, kanatları yumrularla kaplı küçük çöl böceği Stenocaranın, toprağın bir damla suya hasret olduğu aşırı sıcak zamanlarda hayatını nasıl devam ettirdiği bilim adamlarınca merak edilmiş ve araştırılmıştır. Atlantik okyanusu kıyısındaki Namib çölü dünyanın en az yağmur alan bölgelerinden birisi olarak bilinir. Az yağan yağmur da yüksek sıcaklıktan dolayı hemen buharlaşarak havaya karışır. Namib çölündeki tek nem kaynağı sabahın erken saatlerinde Atlantik üzerinden esen rüzgardır. Çöl böceği, sabahın erken saatlerinde bir kum tepeliğinin üzerinde kanatları rüzgara 45° açıyla bakacak şekilde durur ve nemli rüzgarın esmesini bekler. Rüzgarın içindeki normalden daha küçük su damlacıkları, Stenocara'nın kanatlarındaki yumruların üzerinde toplanmaya başlar. Birleşen su damlacıkları belirli bir büyüklüğe ulaştınca yer çekiminin etkisiyle aşağı doğru hızla yuvarlanıp çok kısa süre içerisinde böceğin ağzına düşerler. Böylece böcek taze sabah suyunu içmiş olur. Çöl böceğinin hayatta kalmasını sağlayan kanatları üzerindeki mikro ve nanoyapılardır. Böceğin kanatları, işlevsel iki farklı yapıyı barındırmaktadır (Şekil 2.5.1.1.1.a). Kanatları kaplayan yumruların üzerinde 0.5 milimetre çapında yanardağ kraterini andıran çukurcuklar bulunmaktadır. Suyu sevmeyen süperhidrofobik özelliğe sahip yumrular, kanat üzerinde 0,5-1,5 milimetre aralıklarla dizilmiştir ve üzerlerindeki çukurcuklar suyu seven hidrofilik özelliğe sahiptir. Sabah saatlerinde okyanus üzerinden esen rüzgar içerisindeki 1-40 mikrometre (saç telinin kalınlığı yaklaşık olarak 50 mikrometredir) boyutlara sahip su damlacıkları, suyu seven çukurcuklarda toplanıp 4-5 milimetre çapına sahip büyük bir damla haline gelirler. Belirli bir büyüklüğe ulaşan bu damlalar yer çekiminin etkisiyle böceğin kanadından aşağı doğru yuvarlanmaya başlarlar. Bu andan itibaren üzeri cilayla kaplı süperhidrofobik, yüzeyler devreye girer. Yumruları ve arasındaki olukları altıgen bir yapı oluşturacak şekilde kaplayan 10 mikrometre boyutlarındaki yarı küresel süperhidrofobik

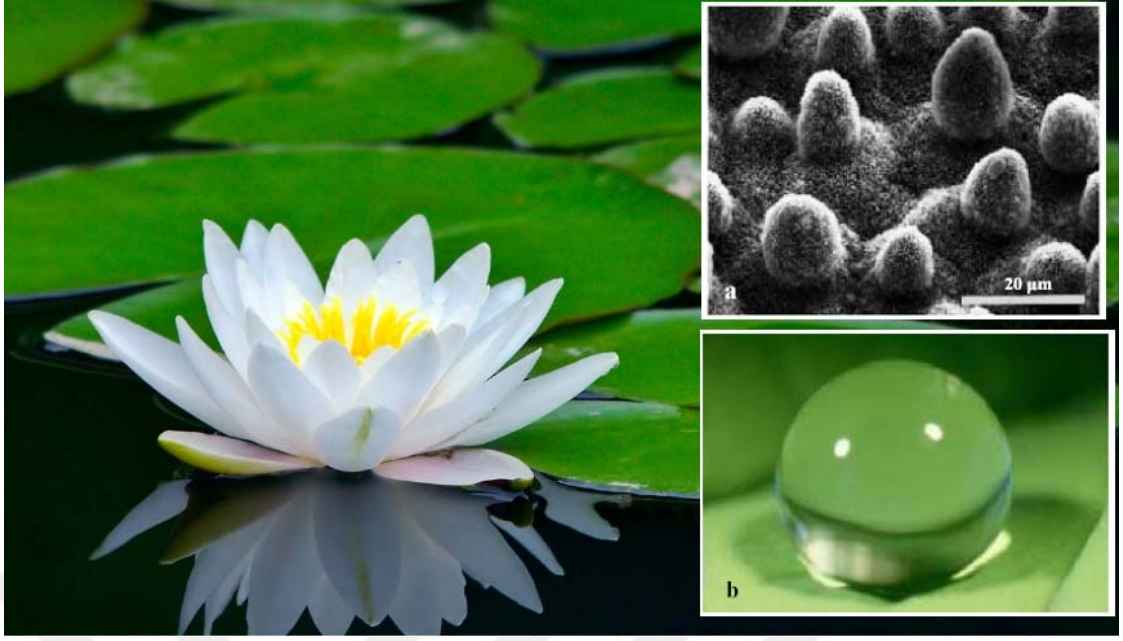
yüzey, suyun buharlaşmasına fırsat vermeden böceğin ağzına iletme görevini başarıyla yerine getirir. Suyu iten bu yüzeylerin altıgen şeklinde dizili olmasının nedeni mümkün olduğunca çok yeri bu yüzeyleri üst üste bindirmeden kaplayabilmek; yani az malzemeyle maksimum alanı kaplamaktır. Eğer oluklar süperhidrofobik olmasalardı, su aşağıya doğru ilerlerken rüzgardan dolayı başka yöne akabilir ya da sıcaklığın etkisiyle buharlaşabilirdi (Özgür ve ark. 2007).



Şekil 2.5.1.1.1. (a) Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklendirilmesi (b) Çöl böceği sırtındaki mükemmel su toplama tekniğinin laboratuvar ortamında oluşturulması (Özgür ve ark. 2007).

2.5.1.2. Nilüfer çiçeği

Doğadan süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyen yüzeylere verilebilecek en bilinen örneklerden biri, nilüfer çiçeğidir (Şekil 2.5.1.2.1). Nilüfer çiçeğinin yaprakları her zaman temizdir ve üzerinde toz barındırmaz. Bu yapraklar, birbirinden 10-15 mikrometre uzaklıkta bulunan 5-10 mikrometre çapında küçük yumrucuklarla kaplıdır. Bunların yanı sıra bütün yüzey 1 nanometre çapındaki hidrofobik tabaka ile örtülüdür. Su damlaları yaprak yüzeyine temas ettiğinde, hem hidrofobik kaplamadan, hem de yüzey pürüzlülüğünden dolayı 170° 'ye yakın bir temas açısı oluştururlar.

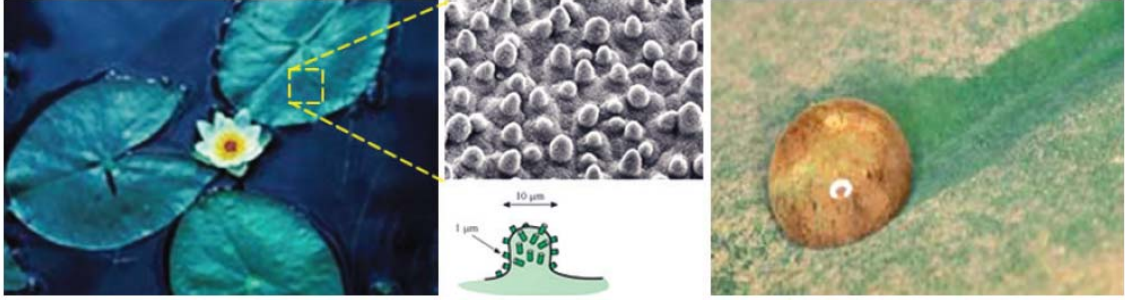


Şekil 2.5.1.2.1. (a) Nilüfer çiçeği yaprağının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve **(b)** yaprak üzerindeki su damlasının görüntüsü

2.5.1.2.1. Kendi kendini temizleme özelliği - lotus etkisi

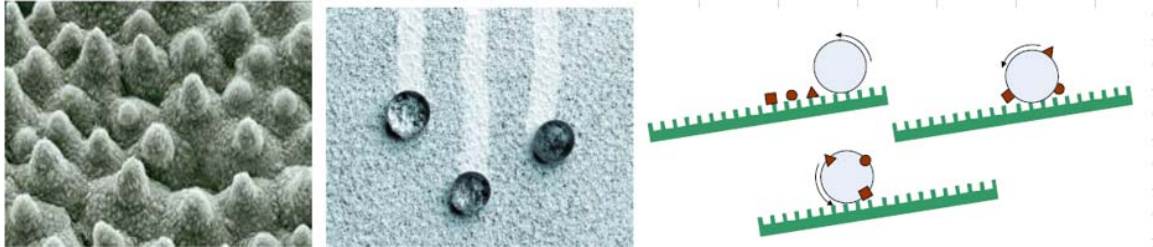
Abrahamson (1982), bir Nilüfer yaprağının yüzeyini ve su damlasının 150° temas açısını birlikte yaratan hidrofobikliği tarif etmiştir. Ancak kendi kendini temizleme davranışının nedenini ortaya koyamamıştır. 1997 yılında Bonn Üniversitesinden botanikçi Wihhelm Barthlott Nilüfer yaprağının Lotus Etkisi olarak da adlandırılan kendi kendini temizleme davranışını ilk kez açıklayan kişi olmuştur (Barthlott and Neinhuis, 1997).

Bir yüzeyin kendini temizleme özelliğine sahip olması için sadece süperhidrofobik olması yeterli değil; bunun yanı sıra su damlasının yuvarlanması için yüzeye verilen açının da 5° dereceden az olması gerekmektedir. Bu açı kayma açısıdır. Eğer bir yüzey nilüfer yaprağında olduğu gibi hem süperhidrofobik hem de 5° 'den daha küçük kayma açısına sahipse, yüzeydeki kirler su damlacığının yüzeyine yapışır ve onunla birlikte yuvarlanarak yüzeyi terk eder (Şekil 2.5.1.2.1.1).



Şekil 2.5.1.2.1.1. Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar (Özgür ve ark. 2007).

Süperhidrofobik yüzey üzerindeki damla kaymamakta, yuvarlanarak ilerlemektedir. Damla, üzerinde kirlilik taşıdığı anda partikül ve yüzey arasındaki adsorpsiyon kuvveti statik sürtünme kuvvetinden büyük ise kir yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Genellikle kirlilik uzaklaştırmak için gerekli kuvvet, kir ve yüzey arasındaki temas alanının minimum seviyede olması nedeniyle çok düşüktür. Sonuç olarak damla, kirli partikülleri de beraberinde yuvarlayarak götürmekte ve yüzeyi temizlemektedir, Şekil 2.5.1.2.1.2’ de Nilüfer yaprağının yüzey yapısı ve buna bağlı olarak kendi kendini temizleme durumu gösterilmektedir (Özdoğan ve ark. 2006).



Şekil 2.5.1.2.1.2. Nilüfer yaprağının yüzey yapısı ve kendi kendini temizleyebilme özelliği (Çıracı ve ark. 2006).

Doğadan ilham alınarak hazırlanan süperhidrofobik yüzeyler endüstriyel alanda ve günlük hayatta hayatı kolaylaştırmaktadır. Süperhidrofobik kaplamaların, kaplama yapılan ekipmanlarda korozyonu önlemesi, kirlenmeyi engellemesi ve diğer tehlikeli kimyasallardan koruması gibi pratikte birçok kullanım alanı vardır. Bunların başında denizcilik endüstrisi gelmektedir. Bu teknoloji geminin suyla temas eden bölümlerinde istenmeyen mikroorganizmaların gelişmesini ve türemesini engeller ayrıca gemilerde daha hızlı gitmeye olanak sağlar ve yakıt maliyetinin azalmasına katkıda bulunur, aynı

zamanda doğada yunus balıklarının yüzey yapısında aynı özellik görülmektedir (Şekil.2.5.1.2.1.3).



Şekil 2.5.1.2.1.3. Yunus balığı ve süperhidrofobik kaplanmış gemi

Bunun dışında süper hidrofobik kaplama otomotiv endüstrisinde, ön camın üzerinde su takılmalarını engellemek için kullanılmaktadır. Sağlık sektöründe, bu kaplamalar uzun süre dayanıklılıkları ve anti bakteriyel özellikleri sayesinde cerrahi aletlerde kullanılmaktadır.

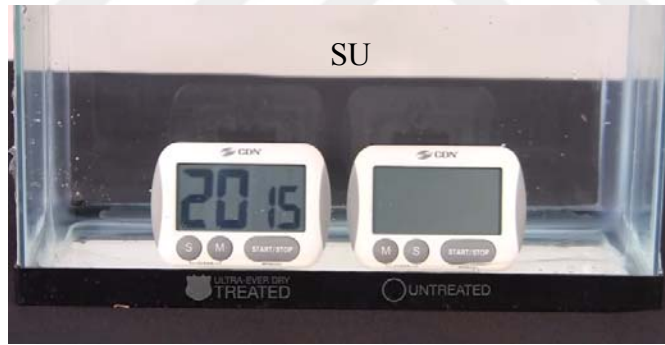
Kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzeyler bir çok avantaja sahip olduğundan ve insanoğlunun işlerini kolaylaştırdığından dolayı enerji, tekstil ve elektronik gibi bir çok farklı endüstride uygulama alanı bulabilmektedir. Günümüzde birçok insan günlük yaşantısı içinde kendi kendini temizleyen tekstil ürünleri kullanmak ister çünkü kullanılacak süperhidrofobik yüzeyler sayesinde kirlenen yere çok az bir su dökülmesi sonucunda kullanılan ürün ıslanmadan ürünün temizlenmesi mümkündür (Şekil 2.5.1.2.1.4). Benzer uygulamalar sadece tekstil endüstrisinde kullanılmaz ocak, lavabo, duşkabinleri ve tuvalet yüzeyleri gibi yüzeylerde de kullanılarak ev hanımlarının işlerini kolaylaştırmaktadır (Şekil 2.5.1.2.1.5).



Şekil 2.5.1.2.1.4. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış giysiler ve süperhidrofobik malzemeye kaplanmamış giysiler



Şekil 2.5.1.2.1.5. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış mutfak ve banyo ürünleri



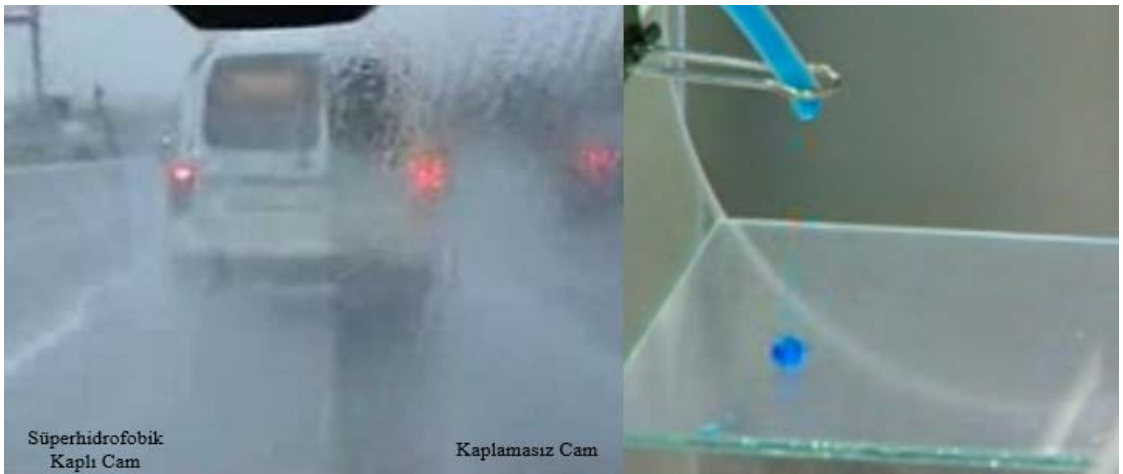
Şekil 2.5.1.2.1.6. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış elektronik cihazlar

Güneş panelleri genelde çöl gibi çok toz olan ortamlara kurulmasından dolayı yüzeyleri çok kısa zamanda kirlenmektedir. Bu durum aşırı ısı nedeniyle verimi düşen güneş hücrelerinin, kapasitelerinin çok altında çalışmalarına neden olmaktadır. Bunun önüne geçilmesi için yüzeylerin temizlenmesi gerekmektedir. Yüzeze zarar vermeden ve temizleme maliyetlerini en aza indirerek, güneş hücrelerinin ömrünü kısaltmadan temizlik işlemini yapabilmeyen en kolay yolu ise güneş hücrelerinin yüzeylerinin süperhidrofobik yüzeylere dönüştürülmesi ile mümkün olmaktadır (2.5.1.2.1.7).



Şekil 2.5.1.2.1.7. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış güneş panelleri

Kendi kendini temizleyen cam yüzeyler de son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Özellikle cam miktarı fazla olan yapılarda ya da büyük vitrinli iş yerlerinde dış cephe camlarına süperhidrofobik malzemeyle kaplanmasıyla kendi kendini temizleme özelliği kazandırılıyor. Süperhidrofobik kaplamalar otomotiv endüstrisinde de kullanılmaya başlanmıştır, otomobil koltuk kumaşlarının yanısıra camlara da süperhidrofobik malzemeyle kaplanarak kendi kendine temizleme özelliği kazandırılmaktadır. Özellikle kötü hava koşullarında, sağanak yağmur diğer araçlardan sıçrayan su veya çamur sürücünün görüşünü engellediği için kaza riskini de beraberinde getirmektedir. Süperhidrofobik malzemelerin kullanılmasıyla sürücünün görüşünün engellenmesi büyük ölçüde ortadan kalkarak, sileceklerin kullanılmamasına da imkan vermektedir.



Şekil 2.5.1.2.1.8. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış otomotiv camları

Süperhidrofobik kaplamalar, metal yüzeylere de uygulanarak buzlanmayan, paslanmayan, tesisat işlerinde de kullanılabilir uzun ömürlü malzemeler elde edilmektedir. Süperhidrofobik kaplamalar inşaat sektöründe oldukça uygulama alanı bulmaktadır, zemin, beton ve bina cephe kaplamalarıyla su sızdırmaz, kir tutmaz dayanıklı yüzeyler elde edilmektedir. Süperhidrofobik kaplama birçok yüzeyde olduğu gibi ahşap yüzeylerde de uygulanarak, kir, nem, küfe karşı uzun süreli koruma sağlamakta ve ahşap eşyanın ömrünü uzatmaktadır.



Şekil 2.5.1.2.1.9. Süperhidrofobik malzeme ile kaplanmış zemin ve ahşap yüzeyler

2.5.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler

Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik göstermesi iki temel gereksinime dayanmaktadır; bunlar yüzey serbest enerjisinin düşük olması ve yüzeyin pürüzlü olmasıdır. Bu iki temel gereksinim süperhidrofobik yüzeylerin sentezlenebilmesi için iki temel yaklaşımı meydana getirmiştir: yüzey serbest enerjisi düşük hidrofobik malzemelerden pürüzlü yüzeylerin sentezlenmesi ve pürüzlü bir yüzeyin üzerine yüzey serbest enerjisi düşük bir malzemenin uygulanması (Ma ve Hill, 2006).

2.5.2.1. Yüzey serbest enerjisi düşük malzemeler

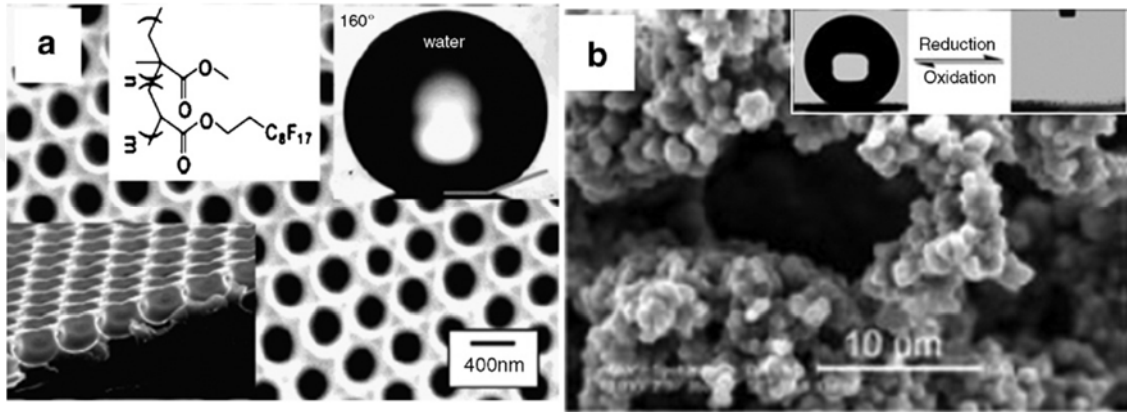
2.5.2.1.1. Florokarbonlar

-CF₃ grupları içeren yüzeylerin düşük yüzey serbest enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Çünkü flor küçük atomik yarıçapa ve bütün atomlar içinde en büyük elektronegatifliğe sahiptir. Bu nedenle C atomu ile kararlı kovalent bağ oluşturur ve bunun sonucunda düşük yüzey serbest enerjili yüzeyler elde edilir. Flor elementi karbon, hidrojen gibi diğer atomlarla yer değiştirdikçe yüzey serbest enerjisi artar. Fonksiyonel grupların yüzey serbest enerjisi; -CF₃ < -CF₂H < -CF₂ < -CH₃ < -CH₂ şeklinde sıralanır. Bütün yüzeyler için en düşük yüzey serbest enerjisi hegzagonal sıkı paket -CF₃ grupları ile elde edilir. Ancak bu şekilde elde edilen flor içeren düzgün hidrofobik yüzeylerin temas açısının 120°'yi geçmediği belirlenmiştir (Coulson 2000, Nishino 1999). Bu nedenle genellikle süperhidrofobik yüzeyler için, düşük yüzey serbest enerjili malzemelerin birleştirici etkisi ile mikro/nano ikili yapılar önerilmektedir.

Florokarbonlar sahip oldukları düşük yüzey serbest enerjileri sayesinde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çeşitli yöntemlerle bu polimerlerin pürüzlülüğünün artırılmasıyla süperhidrofobik özellik gözlemlendiği görülmüştür. Zhang ve arkadaşları, bir politetrafloroetilen (teflon) tabakayı gerdirerek süperhidrofobik bir yüzey oluşturmanın basit ve etkili bir yolunu açıklamışlardır. Gerilmiş tabaka yüzeyinde oluşan lifli kristallerin yüzeye süperhidrofobik özellik kazandırdığı görülmüştür (Zhang ve ark. 2004).

Shiu ve arkadaşları, teflon tabakayı oksijen plazma ile işleme tabi tutup yüzeyin pürüzlülüğünü arttırarak, temas açısı 168° olan süperhidrofobik bir yüzey elde etmişlerdir (Shiu ve ark. 2005). Sınırlı çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle, birçok florokarbon, süperhidrofobik yüzey oluşturmak için doğrudan kullanılmaz. Fakat pürüzlendirilmesi genellikle kolay olan farklı malzemelerle karıştırılarak kullanılırlar.

Yabu ve Shimomura (2005), nemli bir ortamda florokarbon polimer çözeltisini kalıba dökerek mikro/nano boyutta gözenekli süperhidrofobik membran hazırladılar. Membran küçük gözenek boyutundan dolayı saydamdı. Xu ve arkadaşları (2005), elektro polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon kombinasyonu ile, iki kat pürüzlendirilmiş perflorooktan sülfonat (PFOS) katkılı iletken polipirol tabaka ürettirler. Yüzeyin süperhidrofobik özelliği, uygulanan elektrokimyasal proses koşullarının değişmesi ile değişiklik gösterdi.



Şekil 2.5.2.1.1.1. Pürüzlü hale getirilen düşük yüzey serbest enerjili florokarbonların SEM görüntüleri (a) kalıp kullanılarak elde edilen gözenekli florokarbon polimer film-16 (b) gözenekli polipirol film (Xu ve ark. 2005).

2.5.2.1.2. Silikonlar

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi amacıyla kullanılan yüzey serbest enerjisi düşük diğer malzeme ise silikonlardır. Polidimetilsiloksan (PDMS) gibi silikonlar çeşitli yöntemler kullanılarak kolayca süperhidrofobik yüzeylere dönüştürülebilirler. Krohasani ve arkadaşları (2005), yüzey pürüzlülüğünü arttırmak amacıyla CO₂ titreşimli lazer aşındırma metodunu kullanarak temas açısı 175⁰ olan süperhidrofobik PDMS yüzeyler üretmişlerdir.

Jin ve arkadaşları (2005), PDMS elastomerlerinin yüzeyini pürüzlendirmek için lazerle aşındırma yöntemini kullanarak temas açısı 160⁰'den büyük, kayma açısı 5⁰'den küçük süperhidrofobik yüzeyler elde ettiler.

Sun ve arkadaşları (2005), PDMS'a süperhidrofobik özellik kazandırabilmek için nano dökme metodunu kullanmışlardır. İlk olarak nilüfer çiçeğinin yaprağını orjinal kalıp olarak kullanıp negatif PDMS kalıbı hazırlamışlardır ve daha sonra negatif kalıbı pozitif PDMS kalıbı olarak orjinal nilüfer çiçeğinin yaprağının kopyasını hazırlamak amacıyla kullanmışlardır. Elde edilen PDMS nilüfer çiçeği yaprağıyla aynı yüzey yapısına ve süperhidrofobik özelliğe sahiptir. Nilüfer çiçeği yaprağı (parafinik vaks kristalleri ile kaplı, $-CH_2$, 30-32 mN/m) ve elde edilen PDMS yüzeyinin ($-CH_3$, 20 mN/m) yüzey serbest enerjileri birbirine çok yakındır, dolayısıyla iki yüzey de birbirine benzer süperhidrofobik özellik göstermektedir.

PDMS'nin düşük yüzey enerjisini kullanmanın bir diğer yolu polistiren ve polidimetilsiloksan (PS-PDMS) gibi blok kopolimeri kullanmaktır. Örneğin Ma ve arkadaşları (2005), PS-PDMS blok kopolimeri yüzeyi üzerinde elektroçekim yöntemini kullanarak 150-400 nm aralığında çaplara sahip pürüzlülük elde etmişlerdir. Elde edilen PS-PDMS kopolimer yüzeyinin temas açısı 163^0 olarak ölçülmüş ve yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür.

2.5.2.1.3. Organik maddeler

Florokarbonlar ve silikonlar dışında; parafinik hidrokarbonlar, poliamid, polikarbonat gibi organik malzemeler de nano boyutta yüzey pürüzlülüğü artırılarak süperhidrofobik özellik gösterirler. Lu ve arkadaşları (2004), süperhidrofobik polietilen (PE) yüzeyi üretmek için ucuz ve kolay bir yöntem önermişlerdir. Temas açısı 173^0 'ye kadar ölçülen yüzeylerin elde edilmesinde PE/Ksilen çözeltisine, sikloheksan eklenerek, faz ayrımı metodu ile nano pürüzlü yüzeyler elde etmişlerdir.

Jiang ve arkadaşları (2004), elektroçekim yöntemiyle ve PS-dimetilformamit (DMF) çözeltisinin kaplanacak yüzeye püskürtülmesiyle nano gözenekli süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Poliamid, polikarbonat ve alkil keten dimer gibi diğer organik maddeler kullanarak yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla da süperhidrofobik özellikte malzemeler elde edilmektedir.

2.5.2.1.4. İnorganik maddeler

ZnO ve TiO₂ gibi bazı inorganik maddeler kullanılarak süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması mümkündür. Nakajima ve arkadaşları (2000), TiO₂ foto katalizörünü kullanarak ve yüzeye floroalkil silan kaplama yaparak şeffaf süperhidrofobik filmler sentezlemişlerdir. Yüzeyin mikro yapısını ve pürüzlülüğünü TiO₂ konsantrasyonu ile ayarlamışlardır. TiO₂ konsantrasyonun artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün ve temas açısının da arttığını gözlemlemişlerdir.

2.5.2.2. Süperhidrofobik yüzey hazırlama yöntemleri

Düşük yüzey serbest enerjili malzemelerin pürüzlü hale getirilmesi ile süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde kullanılan yöntemler genellikle tek aşamalı süreçlerdir ve kolaydır. Fakat sadece küçük bir grup malzeme ile sınırlıdır. Yüzeyi pürüzlü hale getirmek amacıyla aşındırma, litografi, elektroçekim, faz ayrımı, şablon çıkarma gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Pürüzlü yüzeyleri kimyasal olarak yüzey serbest enerjisi düşük bir malzemeyle modifiye etmek süperhidrofobik yüzeylerin uygulama alanlarını arttırmaktadır. Yüzeyi kimyasal olarak modifiye etmek amacıyla sol-jel, daldırma ile kaplama, kendiliğinden yerleşme, kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal biriktirme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Celia ve ark. 2013).

2.5.2.2.1. Litografi

Litografi yöntemi geniş alanda periyodik olarak yerleştirilmiş, mikro/nano desenler elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Süperhidrofobik yüzeylerin sentezlenmesinde kullanıldığı gibi nanoboyutta cihazların üretilmesinde ve sensör teknolojisinde de kullanılmaktadır.

Litografik yöntemler; fotolitografi, elektron ışın litografisi, X-ışını litografisi, soft litografi, nano-küre litografisi vb... türleri vardır. Bu yöntem, yüzeyin morfolojisinin ve

kimyasal yapısının kontrol altında tutulmasına olanak sağladığı için avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemle, mikro/nano boyutta değişik çaplarda, yükseklik ve aralıkta dairesel sütunlu, kare sütunlu, yıldız biçimli, girintili yüzeyler elde edilebilir. Bu sayede yüzeyin pürüzlülüğü ile ıslanabilirlik özellikleri arasındaki ilişki kurulmasına olanak sağlar.

Shieh ve arkadaşları (2010), nano sütun diziler ile karakterize bir süperhidrofobik silikon yüzey üretmişlerdir. Öncelikle yüzeyde litografi ve kuru aşındırma metodu ile nano sütunlar elde etmişler ve hidrojen plazma aşındırma işlemi ardından son olarak yüzey - CHF₃- plazma ile yüzeye hidrofobik özellik kazandırmışlardır. Bu yüzeyler, yüksek temas açısı ve düşük temas açısı karmaşası gösteren kararlı süperhidrofobik özellikte yüzeylerdir.

Soft litografi iki boyutlu ve üç boyutlu düzenli yapıların hazırlanması için tercih edilen bir litografi tekniğidir. Bu işlem için uzaklaştırılabilir bir şablon olarak çözünebilir malzemeler kullanılır. Örneğin Bernagozzi ve arkadaşları (2012), nanopatikül polistiren (PS) ve PMMA karışımı ile süper hidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Karışım, cam bir plaka üzerine kaplanmıştır ve daha sonra PS, sikloheksan içinde çözülerek yüzeyden uzaklaştırılmıştır. 400 nm boyutunda PS nanopatiküllerinin kullanımında yüzeyin su ile 174° gibi yüksek bir temas açısına sahip olduğu görülmüştür.

Martines ve arkadaşları (2005), elektron ışını litografisi yöntemiyle nano çubuk şeklindeki yapılarla desenlenmiş yüzeyler sentezlemişlerdir. Sonra bu yüzeyleri oktadesiltri-klorosilan bileşiği ile hidrofobikleştirmişlerdir. Elde edilen yüzeyin temas açısını 164°, temas açısı karmaşasını 1° olarak hesaplamışlardır.

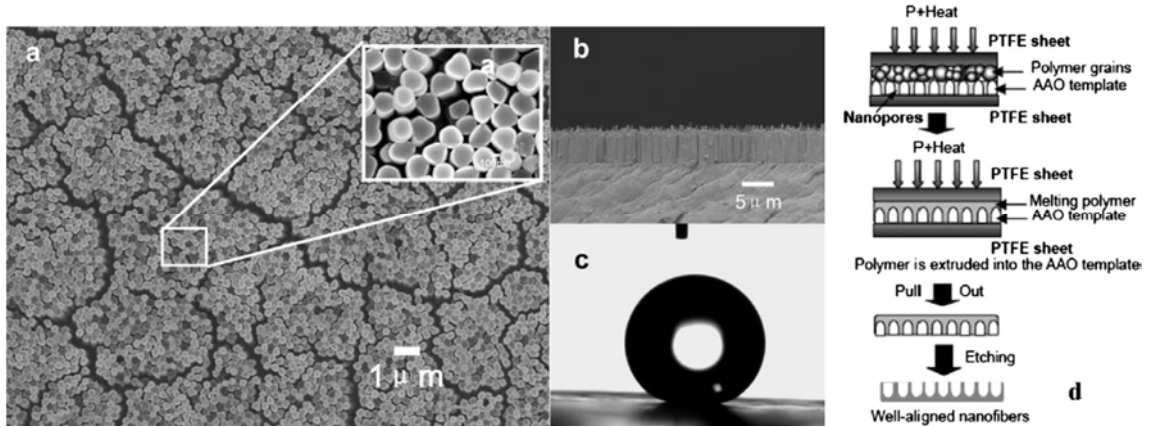
2.5.2.2.2. Şablon çıkarma

Şablon çıkarma metodu kullanılarak, süperhidrofobik karakteristikte birçok canlı türünün yüzey yapısı kolayca kopyalanabilmektedir. Şablon çıkarma metodunda, öncelikle şablon kalıbı hazırlanır, ardından malzeme şablon boşluklarında preslenir ve yüzeyin kopyası çıkarılır, son olarak da elde edilen yüzey şablondan ayrılır. Bu yöntemle yüzeyler ne kadar

karmaşık olursa olsun yüzey yapısı kolayca kopyalanabilmektedir. Bu yöntemin tek dezavantajı geniş ölçeklerde ve büyüklüklerde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilememesidir.

Bu yöntemle mikro/nano pürüzlü yüzeyler elde etmek için, genellikle nano ölçekli gözeneklere sahip bir metal oksit membran, kalıp görevini görmektedir ve genellikle silindirik nanogözeneklere sahip altıgen geometrideki anodik alüminyum oksit (AAO) kullanılır. Polimer çözeltisi bir kalıp içerisine yerleştirilir ve üzerinde bulunan suya basınç uygulanarak bu çözeltinin kalıbın içerisindeki nano-gözeneklerden akması sağlanır. Nanofiberler aşağıda bulunan özel bir çözelti içerisinde katılaştır ve kararlı bir yapıya sahip nanofiberler elde edilir. Nanofiberlerin çapını kalıp içerisinde bulunan nano-gözeneklerin çapı belirlemektedir.

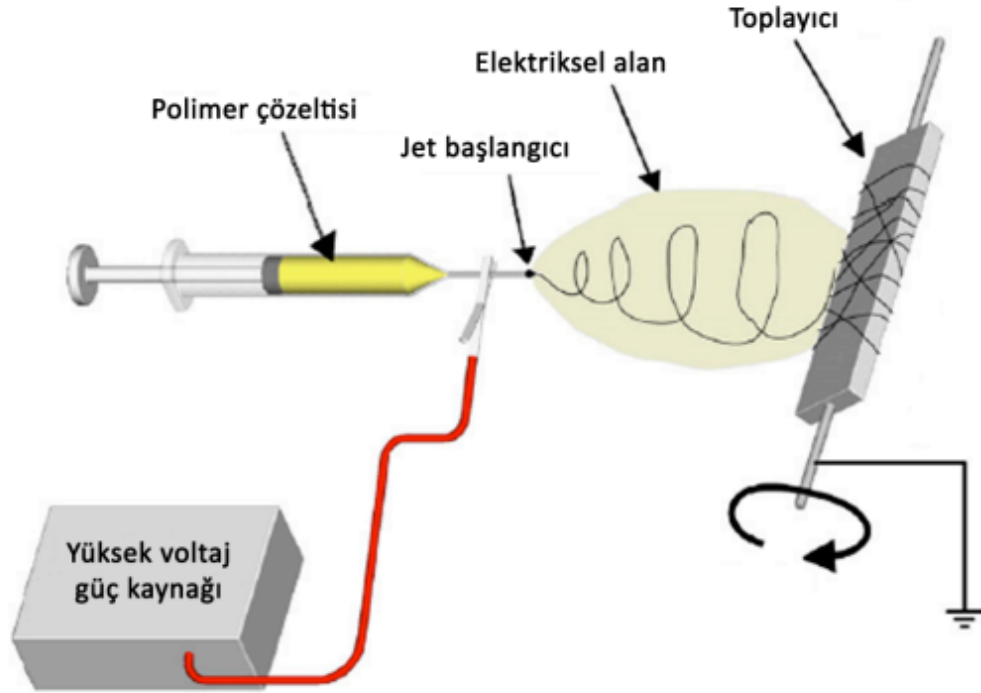
Sheng ve ark. (2009), AAO şablonu içinde ekstrüzyon ile süperhidrofobik nano-gözenekli yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) elde etmiştir. Elde edilen yüzeyin su ile temas açısı 150° dir ve 5° den düşük kayma açısı ile AAO şablonları ve ekstrüzyon basıncı ile çeşitli süperhidrofobik HDPE nano yüzeyler hazırlanmıştır (Şekil 2.5.2.2.1).



Şekil 2.5.2.2.1. (a), (b) Şablon çıkarma yöntemiyle üretilen HPDE için SEM görüntüleri (c) süperhidrofobik HPDE yüzeyinde su damlacığının görüntüsü (d) AAO şablonu ve ekstrüzyon basıncı ile süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi metodunun şematik gösterimi (Sheng ve ark. 2009).

2.5.2.2.3. Elektroçekim

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de elektroçekim tekniğidir. Elektroçekim yöntemi birçok polimer çözeltisi ya da eriyiklerinden nano boyutta pürüzlü yüzeylerin üretilmesinde kullanılan basit ve çok yönlü bir üretim tekniği olduğu için son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu yöntemde, polimer uygun bir çözücüde çözülür ya da ısı ile eritilir ve bir şırınga içine nakledilir. Daha sonra polimer çözeltisine ya da eriyiğine ve şırınganın açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya yüksek gerilim (50 kV'ya kadar) uygulanır. Sonuç olarak toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 30 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen fiberler üretilmektedir (Çakmak ve ark. 2011).

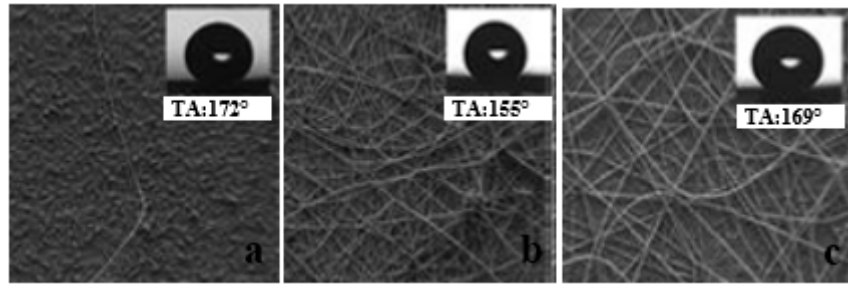


Şekil 2.5.2.2.3.1. Basit bir elektroçekim yöntemi (Çakmak 2011)

Bu yöntem, yapay ve doğal polimerlere, polimer alaşımlara ve nano partiküller veya aktif maddelere, metal ve seramiklere uygulanabilir. Elektroçekim yaygın olarak polimerlerde kullanılsa da seramik kullanımı yüzeyin termal kararlılığının artmasını sağlar.

Hardman ve arkadaşları (2011), polimerlere katkı maddeleri ilave ederek yüzey hidrofobitesini kontrol etmeye çalışmıştır. Örneğin polistiren (PS) varlığında, katkı malzemesi olarak floroalkil uçtan fonksiyonelleştirilmiş PS malzemeler kullanılmıştır. Elektroçekim işlemi sırasında katkı maddeleri göç ederek yüzey hidrofobitesinde artışa yol açmıştır. Floroalkil uç gruplarının sayısının etkisi ve floroalkil uçtan fonksiyonelleştirilmiş katkı malzemelerinin molekül ağırlığının yüzeyin süperhidrofobik özelliğine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, düşük molekül ağırlıklı katkı malzemelerinin ya da floroalkil uç gruplarının sayısının artırılmasının yüzeyin süperhidrofobik özelliğini sağladığını göstermiştir. Bununla birlikte, bütün katkılar için yüzeyin su ile temas açısının maksimum olduğu derişim %4 olarak belirlenmiştir. %4'den daha yüksek derişimlerde katkı malzemeleri kullanıldığında yüzeyin su ile yaptığı temas açısının azaldığı görülmüştür. Derişimin artmasıyla çözeltilde yüzeye göç edemeyen yığın tabakalar oluşmaktadır.

Cengiz ve arkadaşları (2012), perfluoro alkil etil metakrilat (Zonyl-TM), butil akrilat (BA) ve metilmetakrilat (MMA) içeren terpolimer poly(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA)'i, süperkritik CO₂ içerisinde 200 bar basınçta ve 80°C sıcaklıkta heterojen serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemiştir. Sentezlenen terpolimerlerin nanofiberleri elektroçekim tekniği ile, bu terpolimerin DMF içerisindeki çözeltilisinden elde edilmiştir. Oluşan fiber tabakaların morfolojileri ve nanofiber çapları karakterize edilmiştir. Nanofiberler çaplarının, deneme şartlarına bağlı olarak 450 ile 1450 nm arasında değiştiği görülmüştür ve elde edilen yüzeyin su ile yaptığı temas açısı değerleri nano boncuk-fiber morfolojisine bağlı olarak maksimum $172 \pm 1^\circ$ olarak ölçülmüştür. Tekdüze fiber ve boncuk-fiber morfolojisi, terpolimerin elektroçekim ile farklı derişimlerde alüminyum yüzeye gönderilmesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.5.2.2.3.2).



Şekil 2.5.2.2.3.2. (a) Boncuk fiber morfolojisi (b) ve (c) boncuksuz fiber morfolojisi (Cengiz ve ark. 2012)

Sarkar ve arkadaşları (2011), cam plakalar üzerine poliviniliden florür (PVDF) ve florlu silan molekülleri (FSM) ile çift katmanlı süperhidrofobik kaplamaları elektroçekim tekniğini kullanarak elde etmişlerdir. FSM'nin konsantrasyonu arttıkça oluşan nano-gözenek boyutlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, ilk denemede cam yüzey % 5 PVDF içeren bir çözelti ile kaplanmıştır. İkinci denemede ise önce %5 PVDF, sonra % 10 FSM ve % 1 PVDF içeren bir karışım ile kaplanmıştır, ikinci deneme ilkinde göre daha düşük bir akış hızında çökelmiştir ve suyla yaptığı temas açısı 170^0 olarak ölçülmüştür. Kayma açısı da $<1^0$ dir.

2.5.2.2.4. Faz ayrımı metodu

Faz ayrımı gözenekli polimer filmler üretmek için yıllardır kullanılan bir üretim tekniğidir. Bu yöntem, homojen polimer çözeltisinin termodinamik yöntemle polimerce zengin ve fakir fazlara ayrılarak gözenekli bir yapı elde edilmesine dayanır. Gözenekli polimerlerin hazırlanması için genellikle çöktürücüler kullanılır. Polimer malzemenin gözenekliliğini arttırmak için iki veya daha fazla farklı polar çöktürücüler de seçilebilir.

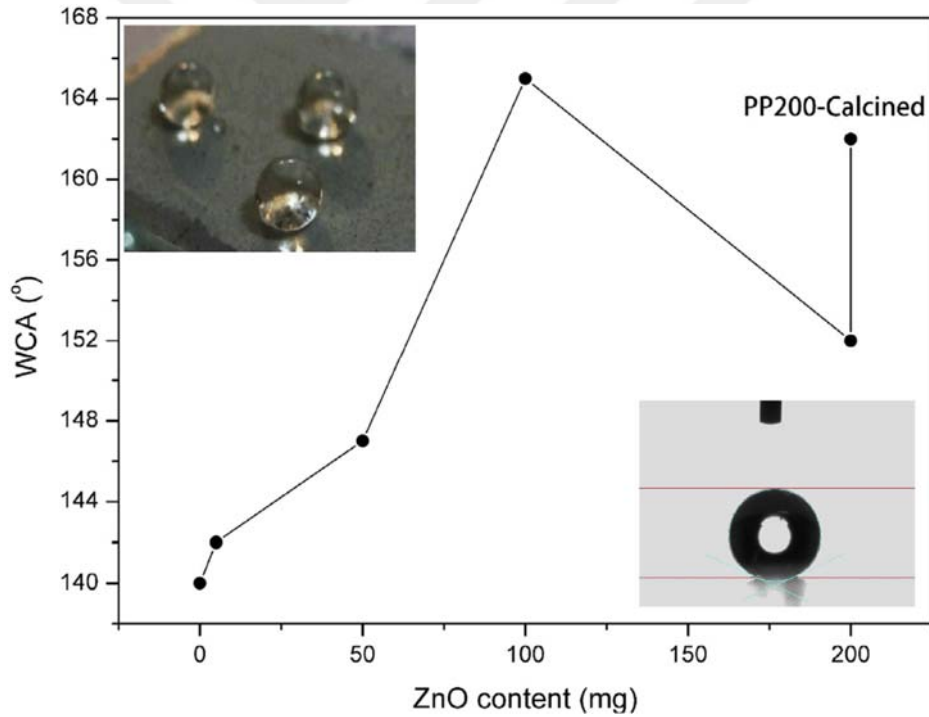
Kullanılan çöktürücülerin polaritesini ve konsantrasyonunu değiştirerek elde edilen polimerik malzemenin hem gözenek boyutu hem de oluşan ağ yapının bağlantı şekli kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Diğer tekniklerden farklı olarak faz ayrım metodu çok özel ekipman gerektirmeyen basit bir işlemdir (Ma ve Zhang,1999).

Genellikle polimerler düşük polariteye sahip çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu durumda polimerleşme prosesinde faz ayrımı işlemi daha uzun sürede gerçekleşir ve polimerin gözenek boyutu küçük olur (Liu ve ark. 2014).

Liu ve arkadaşları (2014), mikro/nano pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için 1,4 bütandiol (BDO) ve N-metil-2-pirolidin (NMP) çözücülerinin varlığında, bütülmetakrilat (BMA) ve etilendimetakrilat (EDMA)'ın in-situ polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çözücülerin bileşimleri ve monomerlerin çözücülere kütle oranlarını sırasıyla değiştirerek, polimerizasyon karışımlarının morfolojisini ve süperhidrofobik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları polimer

yüzeyin su ile yaptığı temas açısının $159,5^{\circ}$ ve kayma açısının $3,1^{\circ}$ olarak ölçülmesiyle yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür.

Hejazi ve arkadaşları (2014), faz ayrımı metodunu kullanarak, yüzey serbest enerjisi oldukça düşük polipropilen (PP) ve nanoboyutta çinko oksit (ZnO) ile süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. ZnO içeriğinin artmasıyla elde edilen yüzeyin süperhidrofobik özelliğinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle PP yüzeye süperhidrofobik özellik kazandırması için faz ayrımı metodu uygulanmıştır. Bu amaçla PP çözücüsü olarak ksilen kullanılmıştır. Yüzey sadece PP ile kaplandığında su ile yaptığı temas açısı 140° , sadece ZnO ile kaplandığında su ile yaptığı temas açısı 98° olarak ölçülmüştür. Faz ayrımı metodu uygulanarak hazırlanan nanokompozit yüzeyin su ile yaptığı temas açısı ise 165° , kayma açısı da 4° olarak ölçülmüştür (Şekil 2.5.2.2.4.1).



Şekil 2.5.2.2.4.1. Farklı ZnO oranlarında hazırlanan PP/ZnO yüzeyin temas açısı değeri (Hejazi ve ark. 2014).

Erbil ve arkadaşları (2003), faz ayrımı metodunu kullanarak polipropilen gibi basit ve ucuz bir poliolenin polimerini kullanarak süperhidrofobik bir yüzey sentezlemişlerdir. Polimer derişimi ve film oluşturma sıcaklığının değiştirilmesinin temas açısı ve yüzey

pürüzlülüğü üzerine etkisini inceleyerek; sadece polipropilen varlığında elde edilen kaplamanın temas açısını 104^0 olarak ölçerken, yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla bu temas açısını 160^0 'ye kadar arttırdıklarını raporlamışlardır.

Fan ve arkadaşları (2011), poli- α -metil stiren (PAMs) polimerinden faz ayırımı metodunu kullanarak süperhidrofobik yüzey sentezlemişlerdir. Bu çalışmada polimer çözünürlüğü çok iyi olan ve su ile uyumlu dimetil formamid (DMF) çözücü olarak kullanılmıştır. Kıyaslama amacıyla aynı çalışmayı tetrahidrofur (THF) çözücüsünü kullanarak tekrarlamışlardır ve iki çalışmanın sonucunda da süperhidrofobik filmler elde etmişlerdir. Bu çalışmada yüzey pürüzlülüğünün artırılması amacıyla etanol ve su çöktürücü olarak kullanılmış ve deneyler tekrarlanmıştır. Çalışmalarının sonucunda sadece PS-THF çözeltisiyle kaplı filmin temas açısı 92^0 olarak ölçülürken, %49 etanol varlığında elde edilen yüzeyin temas açısı $154,6^0$ ölçülmüştür. Kayma açısının da 8^0 olarak ölçülmesiyle elde edilen yüzeyin lotus yaprağı yüzeyine yakın özelliklerde olduğunu açıklamışlardır. Sadece PS-DMF çözeltisiyle kaplı filmin temas açısı 106^0 olarak ölçülürken, çözeltinin içine çöktürücü olarak su katıldığında temas açısının 162^0 'ye yükseldiğini açıklamışlardır kayma açısını da 9^0 olarak ölçmüşlerdir.

Aruna ve arkadaşları (2011), faz ayırım metodunu kullanarak süperhidrofobik polistiren film elde etmişlerdir. Bu çalışmada çözücü olarak tetrahidrofur, çöktürücü olarak da etanol kullanılmıştır. Elde edilen PS filmin yüzey ile yaptığı temas açısı 150^0 , kayma açısı ise $<2^0$ olarak hesaplanmıştır. Etanolün hacimsel olarak %'sinin artmasıyla temas açısının arttığı ve kayma açısının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu çalışmada PS miktarının ve hacimsel etanol %'sinin değişmesiyle polistiren mikroyüzeyinin yapısındaki değişim incelenmiştir. Temas açısının artmasıyla yüzeyin yapışma özelliğinin azaldığı görülmüştür.

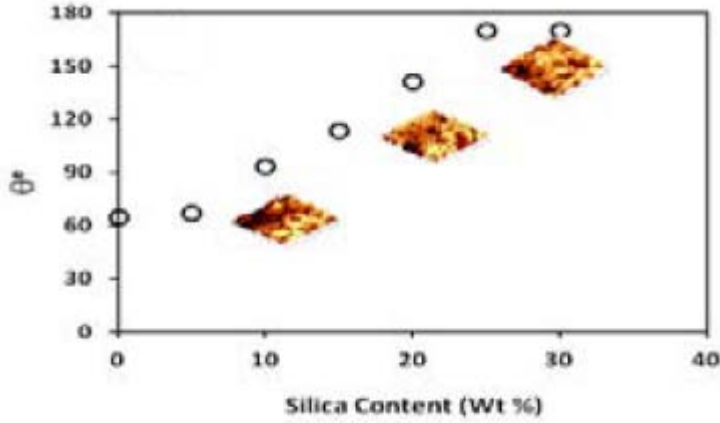
2.5.2.2.5. Sol jel metodu

Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan sol jel sentezi, inorganik malzemeler hazırlamak için geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Sol jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı

koşullarda yürütülmesidir. Katı hal proseslerinin aksine sol-jel prosesi, son ürüne ön başlatıcı türlerinin dönüşümü sırasında reaksiyon yolunda moleküler seviyede kontrol imkânı sunmaktadır. Böylece sol-jel prosesi, çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine olanak sağlar. Sol-jel kimyası, bir yandan suyun ligand oluşturma ve çözücü olarak ikili rolü ve metal oksit ön başlatıcılarının suya karşı reaktivitesinden dolayı, ve diğer yandan sentez protokolünün tekrarlanabilirliğini sağlamak için sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gereken reaksiyon parametrelerinin çok sayıda olması (metal alkoksit ön başlatıcılarının hidroliz ve kondenzasyon hızı, pH, sıcaklık, karıştırma yöntemi, oksidasyon hızı, vb.) nedeniyle oldukça karmaşık bir prosestir (Toygun ve ark. 2013).

Sol-jel metodu metaller, camlar, silikon yüzeyler, kumaşlar, polimerler gibi çok çeşitli katı yüzeylere biyomimetik süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Sol jel reaksiyonları süperhidrofobik yüzeyler imal etmek için serbest yüzey enerjisini değiştirmede ve yüzey morfolojisini uygun hale getirmede oldukça etkili bir prosestir. Proses şartları ve reaksiyon karışımları değiştirilerek, malzemenin yüzey pürüzlülüğü kontrol edilebilir. Süperhidrofobik sol jel kaplamaları, genellikle sıcaklığa karşı iyi direnç gösterir.

Kaya ve arkadaşları (2015), sol-jel tekniği ile tek adımda ışık geçiren, güneş ışığına ve ortam şartlarına dayanıklı kendi kendini temizleyen süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Bu amaçla, tetraetil ortasilikat (TEOS) ve hidrofobik silikadan oluşan kompozit çözelti hazırlayıp döndürerek kaplama metodu ile cam yüzeyleri kaplamışlardır. TEOS monomeri metanol-su karışımı içerisinde 50°C'de 90 dakika karıştırılarak, 0,1 M NH₄F katalizörü varlığında reaksiyona sokulur. Daha sonra ortama THF/izopropilalkol (İPA) içerisinde çözülmüş hidrofobik silikalar eklenir ve cam yüzeyine döndürerek kaplama metodu ile kaplanır. Artan silika oranı ile kaplanan cam yüzeyin su temas açısı değerinin 65°'den 170°'nin üzerine arttığı görülmüştür ve çalışma sonucunda 3°'den az kayma açısı elde edilmiştir. AFM görüntüleri silika miktarı oranının artmasıyla yüzey pürüzlüğünün de arttığını göstermektedir.



Şekil 2.5.2.2.5.1. Farklı silika oranlarında cam yüzeyin su ile temas açısı değişimi (Kaya ve ark. 2015).

Ma ve arkadaşları (2012), hammadde olarak alüminyum tri-sek-butoksit ($Al(O\text{-}sek\text{-}Bu)_3$) kullanarak alümina çözeltisinden kendi kendini temizleyen yüzeyler elde etmeyi başarmışlardır. Elde edilen bu koloidal çözelti cam plakaların yüzeyine $400^{\circ}C$ 'de döndürerek kaplama metodu ile kaplanmıştır. Alümina nanopartikülleri sayesinde $1\mu m$ boyutunda yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir. Nano boyutta yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için kaplanan cam plaka 5 dakika kaynar su içine batırılmıştır ve su ile temas açısı ölçüldüğünde yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür.

Mahadik ve arkadaşları (2010), sol-jel metodunu kullanarak metiltrietoksisilan (MTES), trimetiltetoksisilan (TMMS) ve trimetilklorosilan (TMCS)'dan oluşan kompozit çözeltiden daldırarak kaplama metodu ile cam plakaları kaplamışlardır. Elde edilen cam yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 172° , kayma açısı da 2° olarak ölçülmüştür.

Sol jel yöntemi düşük maliyetli, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve geniş uygulama alanlarının olması nedeniyle düşük yüzey enerjili yüzeylerin sentezlenmesi için oldukça avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemle silika partiküllerinin floropolimerlerle birleşmesi kolaylıkla sağlanabilir. Elde edilen polimer çözeltilerinin yüzeye kaplanması için de daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, spreyleme ve dökerek kaplama gibi birçok yöntem mevcuttur. Mutlu ve ark. (2015), avantajlı ve ucuz bir yöntem olan sol jel tekniğini kullanarak, düşük yüzey enerjisine sahip fluoroalkilsilan (FAS) ve silika

nanokompozit çözeltilisinin döndürerek kaplama metodu ile cam plakalara kaplanmasıyla süperhidrofobik yüzeyleri elde etmişlerdir. Silika oranı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve en yüksek temas açısının %30 oranında silika varlığında 165° olarak ölçüldüğü görülmüştür.

Hou ve ark. (2007), sol-jel metodu ile polistiren (PS) ve silika nanokompozit çözeltilisi hazırlamışlardır; cam plakaların yüzeyine damlatma metoduyla kaplayarak farklı kurutma sıcaklıklarında ve silika nanoparçacık miktarında yüzeyin gösterdiği süperhidrofobik özelliği araştırmışlardır. Silika nanoparçacık miktarı 0,2 g olduğunda, kurutma sıcaklığının 40°C 'den 180°C 'e çıkarılmasıyla yüzeyin su ile yaptığı temas açısının arttığı görülmüştür. Silika miktarının 0,2 g'dan 0,4 g'a artırılmasıyla yüzeyin su ile yaptığı temas açısının düştüğü görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 150° , kayma açısı ise 1° olarak ölçülmüştür.

2.5.2.2.6. Aşındırma metodu

Aşındırma, pürüzlü yüzeyler elde etmek için kullanılan en etkili ve kolay yollardan biridir. Plazmayla aşındırma, lazerle aşındırma ve kimyasal aşındırma olmak üzere 3 tür aşındırma metodu vardır. Süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için son yıllarda hepsi kullanılmaktadır (Ma ve Hill 2006).

Bilim adamları, CF_4 , C_2F_6 ve SF_6 gibi florin gazların mevcudiyetinde plazma ile aşındırma metodunu kullanılarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Tsougeni ve arkadaşları (2009), C_4F_8 plazma birikimi ve ardından O_2 plazma ile aşındırma yoluyla süperhidrofobik polimetilmetakrilat (PMMA) ve polieter eter keton (PEEK) üretmişlerdir. Elde edilen yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 153° ve kayma açısında 5° 'den daha düşüktür.

Kimyasal aşındırma metodu, metal bir yüzeyde mikro boyutta pürüzlülük oluşturarak süperhidrofobik özellik kazandırmak için kullanılan oldukça ucuz ve basit metodlardan biridir. Literatürde, sırasıyla HCl, HCl ve HF, HCl ve $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ile Zn, Al ve Cu yüzeyler kimyasal aşındırma işlemine maruz bırakılmış ve ardından floroalkilsilan ile

modifiye edilerek süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen bu yüzeylerin su ile yaptıkları temas açısının 150^0 'den büyük, temas açısı karmaşasının ise 10^0 'den küçük olduğu belirlenmiştir (Qian ve Shen 2005).

Qian ve Shen (2005), alüminyum gibi çok kristalli bir metal yüzeyinde kimyasal aşındırma ile basit bir yüzey pürüzlendirme yöntemi uygulamışlardır. Aşındırılmış metalik yüzeyi floralkilsilanla işleme soktukten sonra yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Chiou ve arkadaşları (2007), kimyasal oksidatif polimerizasyon ile polianilin nanofiberler hazırlayarak ve elde edilen yüzeyleri CF_4 ile kimyasal plazma ile modifiye etmiş ve temas açısı 175^0 olan süperhidrofobik yüzeyler sentezlemişlerdir.

Wohlfart ve arkadaşları (2011), plazmayla aşındırma yöntemini kullanarak süperhidrofobik yüzeyler hazırlamıştır. Bu çalışmada, plazma parametreleri ile yüzey morfolojisindeki değişim incelenmiş, plazma işlem süresi arttığında yüzeyin su ile yaptığı temas açısının azaldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada perfloroalkilsilan ile kaplı numune 20 dakika boyunca plazma ile aşındırmaya maruz bırakılarak, yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 160^0 olarak ölçülmüştür.

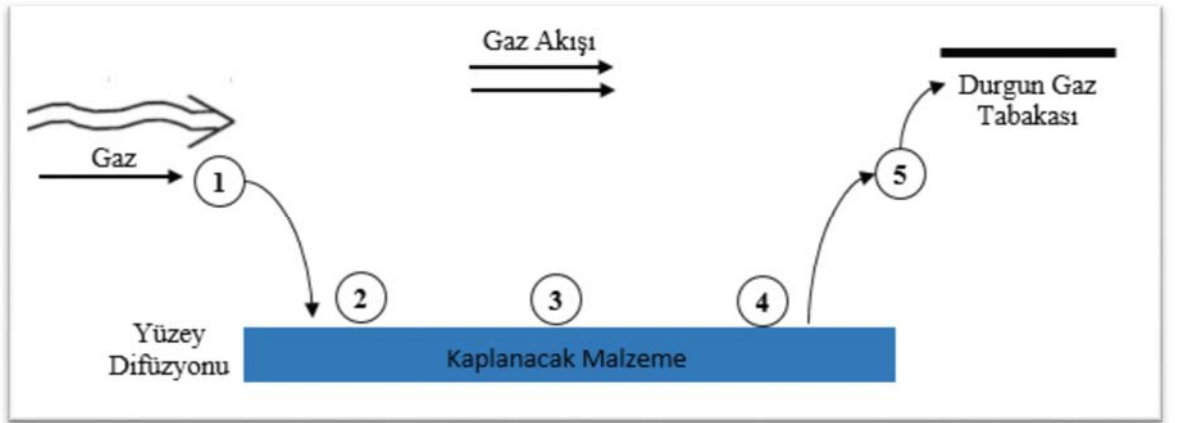
Wu ve arkadaşları (2012), homojen süperhidrofobik özellik gösteren Al-Mn alaşım yüzeyi elde etmek için, yüzeyi HCl ve oksalik asit karışımı kullanarak kimyasal aşındırmaya maruz bırakmışlardır. Yüzey enerjisini azaltmak için kimyasal olarak aşınmış yüzeyler stearik asit çözeltisi içine daldırılmıştır. Elde edilen yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı 166^0 , kayma açısı ise 7^0 olarak ölçülmüştür.

Khorasani ve arkadaşları (2005), CO_2 titreşimli lazer aşındırma metodunu kullanarak temas açısı 175^0 olan süperhidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeyler elde etmişlerdir.

2.5.2.2.7. Kimyasal buhar biriktirme metodu

Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) metodu, bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyi ile buhar haline getirilen bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşturduğu ince bir film ile malzeme yüzeyinin kaplanması olarak tanımlanır. CVD, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir prosesdir ve bu kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. CVD sistemleri kimyasal reaksiyonları aktive etmek için uygulanan enerji yöntemlerine (sıcaklık, foton, plazma) göre birbirlerinden ayrılırlar (Chan 2005).

Oluşan kaplama kalınlıkları genellikle 10 μm 'den daha incedir ve işlem süresi kaplama kalınlığına bağlı olarak 2-4 saat arasında değişir. Kaplama sıcaklığı yapılan kaplamanın türüne bağlı olarak değişmekle beraber, genellikle 800-2000 $^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Kaplama yüzeyinin morfolojisi, kristal yapısı ve yönü kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınır (Ohring 1992). CVD çalışma mekanizması Şekil 2.5.2.2.7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5.2.2.7.1. CVD çalışma mekanizması: 1) gazın malzeme yüzeyine difüzyonu 2) gazın malzeme yüzeyine absorpsiyonu 3) gaz ve malzeme arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi 4) oluşan üründen gaz desorpsiyonu 5) üründen atık gazın uzaklaştırılması

Son yıllarda CVD yöntemi ile üretilen süperhidrofobik malzemeler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerin üretilmesinde CVD metodunun en önemli avantajı çok hassas yüzeylere bile düşük yüzey enerjili malzemelerin kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Ma ve arkadaşları (2007), ilk olarak elektroçekim yoluyla polimetilmetakrilat (PMMA) fiber yüzeylerinde mikro ve nanoboyutta pürüzlülük elde etmişlerdir. Ardından hazırlanan pürüzlü yüzeyleri CVD yoluyla perfloroalkil metakrilat ile kaplayarak 160° temas açısına sahip süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

Hozumi ve arkadaşları (2011), hidrofilik özellikteki oksitlenmiş alüminyum ve titanyum yüzeyleri, CVD metodunu kullanarak 1,3,5,7-tetrametilsiklotetrasiloksan ($C_4H_{16}O_4Si_4$) ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

Ishizaki ve arkadaşları (2010), magnezyum alaşım yüzeylerini mikrodalga plazma ve kimyasal buhar biriktirme metodunu kullanarak trimetilmetoksisilan ile kaplamışlardır. Kimyasal buhar biriktirme süresi arttıkça, kaplama sertliğinin arttığını ve yüzey pürüzlülüğünün nano boyutta küçüldüğünü tespit etmişlerdir. 20 dakikalık birikim işleminden sonra yüzeyin temas açısını 150° olarak ölçmüşlerdir.

Bu çalışmada, daha önce kullanılan tekniklerden farklı olarak çapraz bağlı nanopartiküller ile yüzeyde mikro/nano pürüzlülük oluşturularak süperhidrofobik yüzey hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomer ve divinilbenzen (DVB) ise çapraz bağlayıcısı olarak seçilmiştir. Nanopartiküllerin sentezi için polimerizasyon karışımının uygun bir çözücü içerisinde dağılım özelliklerinden faydalanılmıştır. Literatür çalışmalarında yer alan diğer metodların aksine geliştirilen metod basit, ucuz ve hızlı olup hiçbir cihaz yatırımı gerektirmemektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

L-fenilalanin etil ester ($C_{11}H_{15}NO_2$)	Aldrich	220701
Metakriloil klorür (C_4H_5ClO)	Fluka	64120
Etil alkol (C_2H_5OH)	Merck	1.00986
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	Merck	1.08597
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Fluka	84721
Sodyum hidroksit ($NaOH$)	Merck	1.06462
Hidroklorik asit (HCl)	Carlo Erba	7647-01-0
1,4 Divinilbenzen ($C_{10}H_{10}$)	Merck	8.03598
1,4 Bütandiol ($C_4H_{10}O_2$)	Merck	8.01532
Azobisizobütironitril ($C_8H_{12}N_4$)	Aldrich	441090
Potasyum karbonat (K_2CO_3)	Merck	1.04928
Sodyum nitrit ($NaNO_2$)	Merck	1.06549

3.2. Yöntem

3.2.1. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentezi

N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentezi için; L-fenilalanin-etil-ester (5 g) ve NaNO₂ (0,2 g), 30 mL K₂CO₃ sulu çözeltisinde (5%, w/v) çözüldü. Bu çözelti 0⁰C'ye soğutuldu. Metakriloil klorür (4 mL) azot atmosferi altında hazırlanan çözeltiye yavaşça ilave edildi ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Daha sonra elde edilen çözeltinin pH'ı 7,0'ye ayarlanarak, çözelti etil asetat ile ekstrakte edildi ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı (Öncel ve ark.2005).

3.2.2. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin karakterizasyonu

3.2.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) analizi

Sentezlenen fonksiyonel monomerin (MAPA) kimyasal yapı analizi FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100, USA) ile yapıldı. FTIR spektrumunun hazırlanmasında ATR tekniği kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında çalışıldı.

3.2.3. Süperhidrofobik yüzeyin hazırlanması

3.2.3.1. Cam yüzeylerin temizlenmesi ve modifikasyonu

Hem poli (DVB-MAPA) film hem de poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik kaplama cam yüzeyinde hazırlandı. Polimerizasyon işlemleri iki cam plaka arasında gerçekleştirildi. Bu amaçla bir alt cam (polimerizasyon karışımının damlatıldığı) bir de üst cam kullanıldı. Cam yüzeylerin temizlenmesi ve modifikasyonu aşağıda açıklandığı şekilde gerçekleştirildi.

Alt Cam: 2,5x7,5 cm boyutlarındaki camlar 2,5x2,5 cm boyutlarında kesildi. Hazırlanan camlar 12 saat süre ile asidik pirana çözeltisinde bekletildi. Asidik pirana çözeltisi 3:1

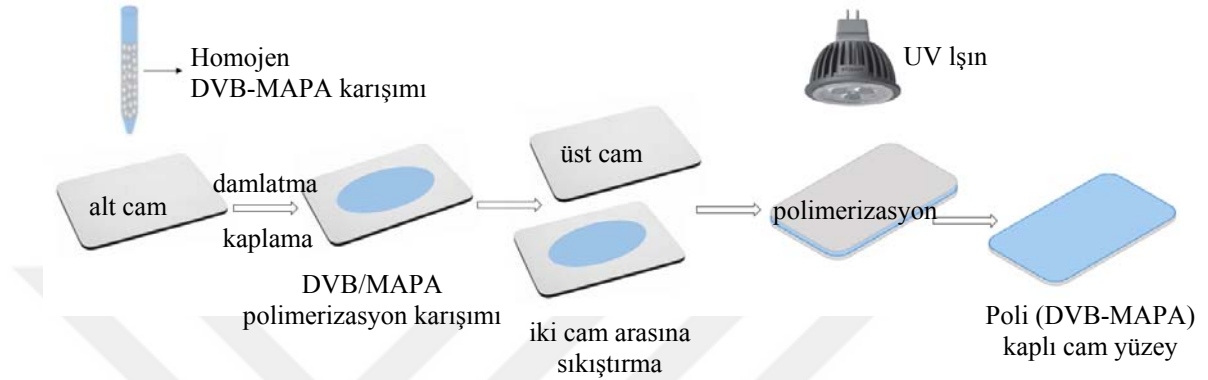
(v/v) oranında $H_2SO_4:H_2O_2$ kullanılarak hazırlandı. Asidik pirana çözeltisinden çıkarılan camlar bol miktarda saf su ve ardından etil alkol ile yıkanarak etüvde kurutuldu ($40^{\circ}C$). Yüzeyi temizlenen cam plakalar, metal bir tarak ile gözle görülemeyecek şekilde deforme edilerek yüzey pürüzlülüğü artırıldı. Fiziksel deformasyona uğratılan cam plakalar, tekrar saf su ve etil alkol ile yıkanarak etüvde ($40^{\circ}C$) kurutuldu ve kaplama işlemi için kullanıma hazır hale getirildi.

Üst Cam: 2,5x7,5 cm boyutlarındaki camlar 2,5x2,5 cm boyutlarında kesilerek alt cam için kullanılan yöntem ile temizlendi. Üst cam, cam yüzeyinin hidrofobik olmasını sağlayan itici bir ajan (repelling agent) ile kaplandı ve etüvde ($40^{\circ}C$) 3 saat kurutuldu.

3.2.3.2. Cam yüzeyin poli(DVB-MAPA) film ile kaplanması

Cam yüzey divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester [poli(DVB-MAPA)] ile kaplandı. MAPA monomeri, poli(DVB-MAPA) polimerik filmin hazırlanabilmesi için DVB çapraz bağlayıcısı ile karıştırılarak polimerleştirildi. MAPA ve DVB homojen bir karışım elde etmek amacıyla deney tüpünde 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek karıştırıldı. Ardından DVB-MAPA karışımına 0,05 g AIBN (azobisisobütironitril) başlatıcısı ilave edilerek polimerizasyon karışımı hazırlandı. Elde edilen polimerizasyon karışımının $75\mu l$ 'si alt cam yüzeyine damlatılarak üst cam üzerine kapatıldı. Bu sayede alt ve üst cam arasında ince bir film yapısının oluşması sağlandı. Cam plakalar arasındaki polimerizasyon karışımı 10 dakika süre ile UV ışık (UVP, Black-Ray, B-100AP High Intensity UV Lamp, 100Watt, 365nm UV) altında bekletilerek polimerleştirildi. Polimerizasyon sonunda üst cam kaldırıldı. Alt cam yüzeyinde oluşan poli(DVB-MAPA) film polimerleşmeden kalan monomer ve çapraz bağlayıcı kalıntılarının uzaklaştırılması için etil alkol ve ardından saf su ile yıkanarak 1 gece etüvde kurutuldu ($40^{\circ}C$). Uygulanan prosedür Şekil 3.2.3.2.1'de şematize edilmiştir.

Çapraz bağlayıcı/monomer oranlarının hazırlanan poli(DVB-MAPA) filminin hidrofobitesine etkisini araştırmak amacıyla DVB-MAPA (mmol:mmol) oranı (3:1), (4:1), (5:1), (6:1), (7:1) ve (8:1) olan polimerizasyon karışımları hazırlanarak yukarıda anlatıldığı şekilde iki cam plaka arasında polimerleştirilerek poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzeyler hazırlandı.



Şekil 3.2.3.2.1. Cam yüzeyin poli(DVB-MAPA) ile kaplanması

3.2.3.3. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin hazırlanması

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeyin elde edilebilmesi için 5:1 DVB:MAPA (mmol:mmol) oranı kullanıldı. Homojen bir polimerizasyon karışımının elde edilebilmesi amacıyla DVB ve MAPA karışımı 30 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Ayrıca bu karışıma 1,4 bütandiol (BDO) eklenerek 30 dakika daha ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından karışıma 0,05g AIBN başlatıcısı eklenerek polimerizasyon karışımının hazırlanması tamamlandı. Elde edilen karışımın 75 μ l'si alt cam yüzeyine damlatılarak polimerizasyon Şekil 3.2.3.2.1'de şematize edilen şekilde gerçekleştirildi. İlave edilen BDO'nun poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeylerin hidrofobitesine etkisini incelemek amacıyla sırasıyla (1:0,3), (1:0,35), (1:0,40), (1:0,45), (1:0,50), (1:0,55), (1:0,60), (1:0,65), (1:0,7) DVB/MAPA karışımı:BDO (hacimce) oranlarında polimerizasyon karışımları hazırlanarak polimerleştirildi. Kaplanan cam yüzey monomer ve BDO kalıntılarının uzaklaştırılması için oda sıcaklığında 15 dakika etanol çözeltisine daldırılarak bekletildi ve etüvde (40°C) kurutuldu.

3.2.4. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu

3.2.4.1. Temas açısı analizi

Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey ve termal, güneş ışığı ve kimyasal dayanım (asit, alkali) testleri uygulanmış olan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeylerin temas açısı ölçümleri Attension KSV Instruments (Finlandiya) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.2.4.1.1). Analizlerde durgun damla (Sessile Drop) metodu kullanıldı. Çalışılan tüm yüzeylerde, yüzeyin 5 farklı bölgesinden 40 ayrı fotoğraf çekildi ve her biri için ayrı temas açısı belirlendi. Damlanın sağ ve sol tarafından alınan temas noktaları, temas açıları olarak belirlendi. Her iki noktanın ortalaması alınarak ortalama temas açısı değerleri elde edildi.



Şekil 3.2.4.1.1. Temas açısı ölçüm prensibi (KSV Instruments)

3.2.4.2. Yüzey serbest enejsinin (SFE) belirlenmesi

Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin, yüzey serbest enerjilerinin (SFE) hesaplanabilmesi için yüzeylerin su, diiyodometan, etilen glikol ve formamid ile yaptığı temas açıları belirlendi. Ölçümler 5 ayrı bölgeden çekilen 40 ayrı fotoğraf üzerinden gerçekleştirildi. SFE değerleri cihaz ile birlikte verilen yazılım kullanılarak Zisman metoduna göre (mN/m) biriminde hesaplandı.

3.2.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey, poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey ve termal, güneş ışığı ve kimyasal dayanım (asit, alkali) testleri uygulanmış olan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Almanya) kullanılarak incelendi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. İncelenen yüzeyler ilk olarak vakum altında çok ince bir altın tabaka (100 Å) ile kaplandı. Ardından farklı büyütme oranlarında görüntülendi.

3.2.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

Poli(DVB-MAPA) film ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin elementel analizi XPS analizi ile belirlendi (XPS, PHI-5000, ABD). Uyarma kaynağı olarak Al K α (1486.6 eV) kullanıldı. 0-1100 eV aralığında tarama yapılarak C1s, O1s ve N1s için piklerin varlığı belirlendi.

3.2.4.5. Temas açısı karmaşası analizi

Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin kendi kendini temizleme özelliklerinin belirlenmesi için hazırlanan yüzeyin kayma açısı ölçüldü. Kayma açısı ölçümleri için Attension KSV Instruments (Finlandiya) cihazı kullanıldı (Şekil 3.2.4.5.1). Yüzeğe küçük bir eğim verilerek, 16 µs aralıklarla fotoğraflar çekildi ve su damlasının yüzeyden kaydığı ilk an fotoğraflandı. Fotoğraf üzerinden ilerleyen temas açısı (θ_A) ve gerileyen temas açısı (θ_R) açı ölçer kullanılarak ölçüldü ve Eşitlik 3.2.4.5.1 kullanılarak temas açısı karmaşası hesaplandı. Temas açısı karmaşası ölçüm prensibi, θ_A ve θ_R Şekil 2.1.1.1'de gösterilmiştir.

$$\theta_{karm} = \theta_{ilerleyen} - \theta_{gerileyen} \quad (3.2.4.5.1)$$

3.2.4.6. Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin dayanıklılık testleri

Hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin gün ışığına dayanımı, termal kararlılığı, asitlere ve alkali çözeltilere karşı dayanımı araştırıldı.

3.2.4.6.1. Termal kararlılık

Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzey 168 saat/7 gün boyunca etüvde (85°C ve 200 mmHg) bekletildi. Etüvden çıkarılan süperhidrofobik yüzey 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ardından yüzeyde meydana gelmiş olabilecek değişimler temas açısı ölçümleri ve SEM analizleri ile araştırıldı.

3.2.4.6.2. Gün ışığı dayanımı

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeyler; dış etkenlerden izole edilmiş, iç yüzeyleri (zemin duvar ve tavanı) gri nötr mat bir boyayla kaplı bir kabinde, 150 saat 40⁰C’de gün ışığının altında bekletildi. Test sırasında kullanılan gün ışığı, “beyaz ışık” olarak da adlandırılmakta ve Uluslararası Aydınlatma komisyonu tarafından D 65 olarak tanımlanmaktadır. Beyaz ışığın ışınları ortalama gün ışığının ışınlarına tamamen benzetilerek üretilir, ultravioleye yakın ışınlar içerir. Numune gri nötr mat boyayla kaplı kabinden çıkarıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ardından yüzeyde meydana gelmiş olabilecek değişimler temas açısı ölçümleri ve SEM analizleri ile araştırıldı.

3.2.4.6.3. Asit dayanımı

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeyine önce 0,2 ml 0.5% sülfürik asit, ardından 0,2 ml 0,1 N hidroklorik asit damlatıldı ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ardından asit kalıntılarının uzaklaştırılması için, yüzey oda sıcaklığında saf su ve etanol ile yıkanarak etüvde (40⁰C) kurutuldu. Yüzeyde meydana gelmiş olabilecek değişimler temas açısı ölçümleri ve SEM analizleri ile araştırıldı.

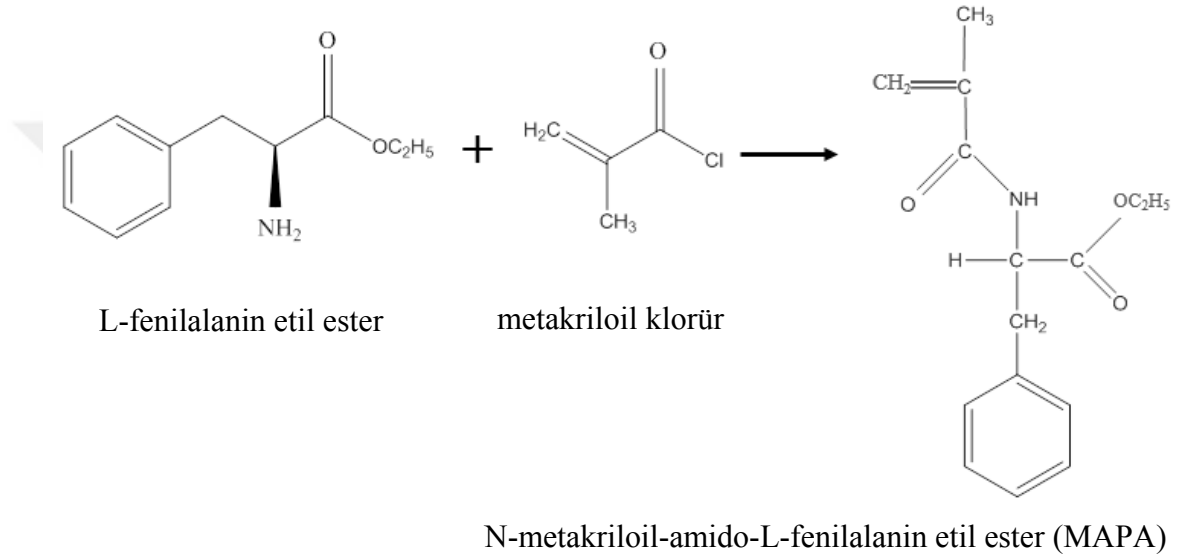
3.2.4.6.4. Alkali dayanımı

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeyine 0,2 ml 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi damlatıldı ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ardından alkali kalıntılarının uzaklaştırılması için, yüzey oda sıcaklığında saf su ve etanol ile yıkanarak etüvde (40⁰C) kurutuldu. Yüzeyde meydana gelmiş olabilecek değişimler temas açısı ölçümleri ve SEM analizleri ile araştırıldı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

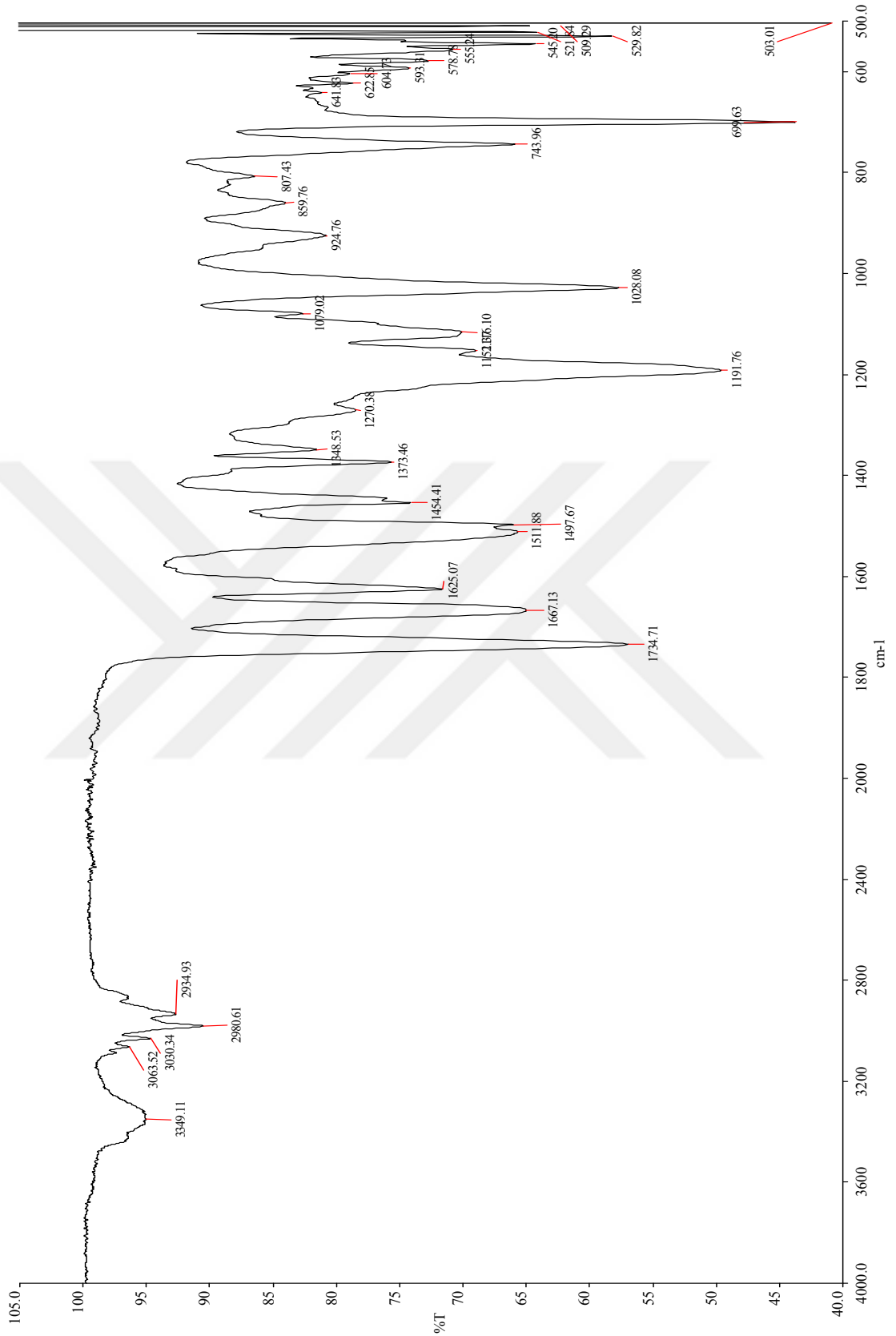
4.1. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomeri, L-fenilalanin etil ester'in metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucu sentezlendi (Şekil 4.1.1.). Sentezlenen MAPA monomerinin kimyasal yapısı FTIR ile karakterize edildi (Şekil 4.1.2.).



Şekil 4.1.1. N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerinin sentez reaksiyonu

Şekil 4.1.2.'de MAPA monomerine ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Spektrum üzerinde bileşiğe ait karakteristik bandlar gösterilmiştir. 1735 cm^{-1} 'de ester karbonil grubuna ait gerilme bandı, 1667 cm^{-1} 'de ise amid karbonil grubuna ait gerilme bandı yer almaktadır. $2840\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H titreşimleri, 3000 cm^{-1} ' den büyük dalga boyunda ise fenil grubundaki aromatik C-H gerilmelerine ait absorpsiyon bandları görülmektedir. N-H gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandı ise 3350 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır. $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen absorpsiyon bandları benzen halkası deformasyonlarına aittir. FTIR spektrumunda 1667 cm^{-1} 'de amid karbonil grubuna ait absorpsiyon bandının gözlenmesi MAPA sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin kanıtıdır.

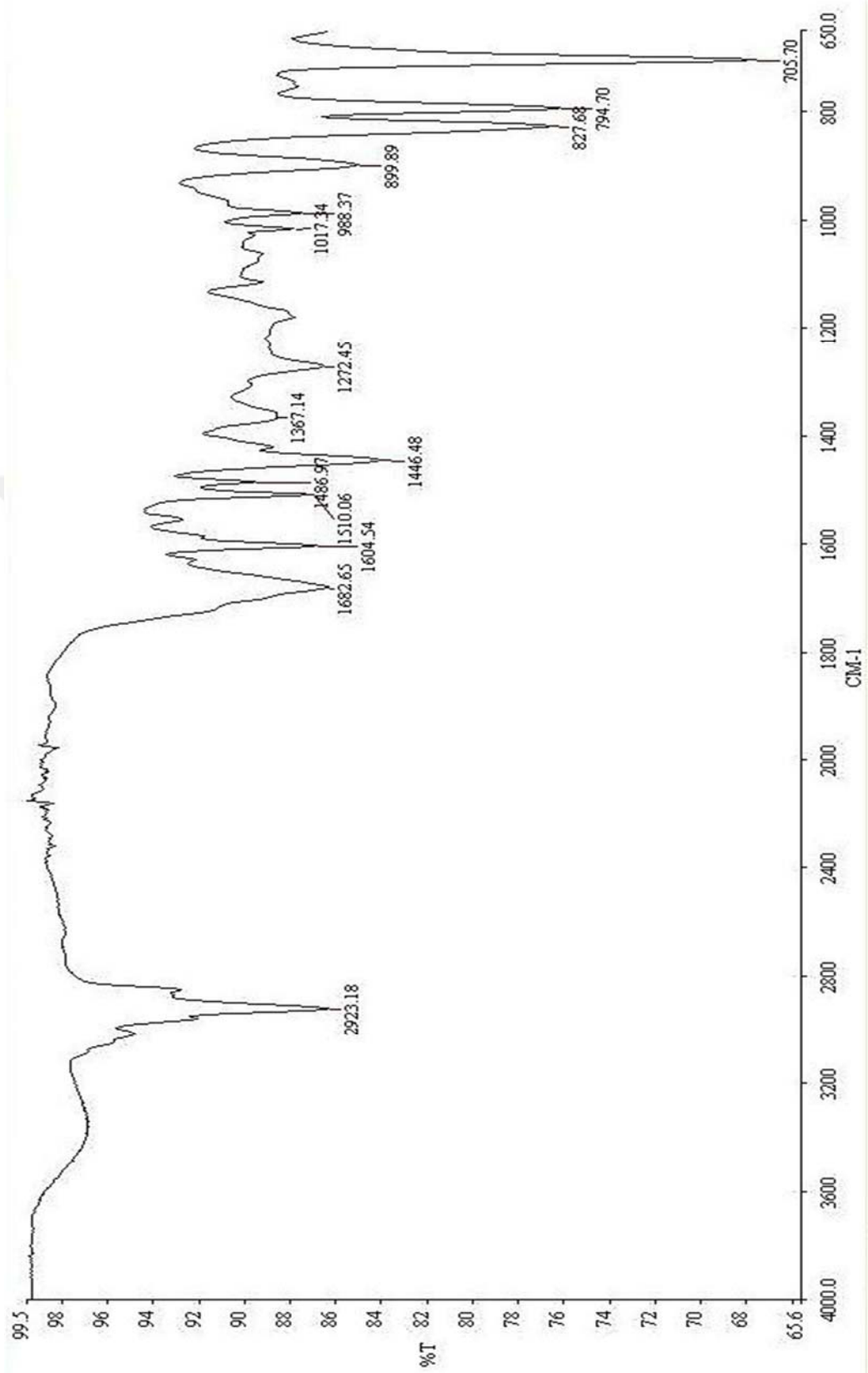


Şekil 4.1.2. N-Metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA) monomerine ait FTIR spektrumu

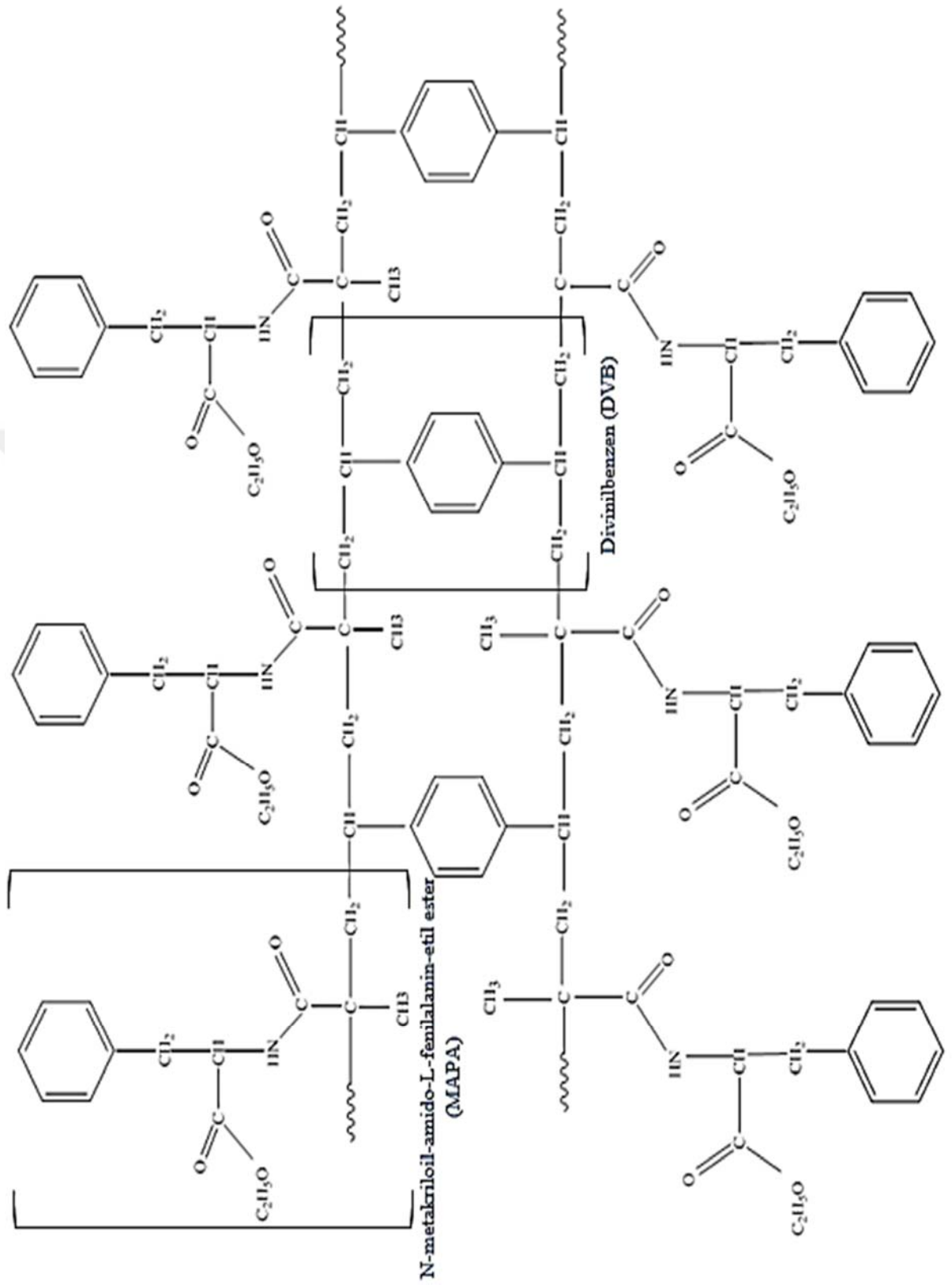
4.2. Divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester [poli(DVB-MAPA)] polimerinin karakterizasyonu

Divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester [poli(DVB-MAPA)], MAPA monomeri ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan divinilbenzenin polimerizasyon reaksiyonu sonucu elde edildi. Poli(DVB-MAPA) polimerinin yapısal karakterizasyonu için FTIR spektrumu alındı. Poli(DVB-MAPA) film için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.2.1.'de verilmiştir. Poli(DVB-MAPA) için önerilen kimyasal yapı ise Şekil 4.2.2'de yer almaktadır.

Şekil 4.2.1'de poli(DVB-MAPA) polimeri için hazırlanan FTIR spektrumu verilmiştir. Aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon bandları 1400-1700 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmaktadır. Poli(DVB-MAPA) polimerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 1446 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} ve 1682 cm^{-1} de DVB ve MAPA monomerinin yapısında yer alan fenil halkasındaki C=C bağlarına ait absorpsiyon bandları görülmektedir. 1682 cm^{-1} de gözlenen band MAPA monomerinin varlığından kaynaklanan ve MAPA monomerine ait FTIR spektrumunda 1668 cm^{-1} de gözlenen amid karbonil grubuna ait absorpsiyon bandını da içine almaktadır. Aynı zamanda bu grupların polimerik yapı içerisinde tekrar etmesi absorpsiyon bandlarının daha yayvan olmasına neden olmaktadır. Poli(DVB-MAPA) yapısında da 2840-3000 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 3000 cm^{-1} ' den sonra ise fenil grubundaki (MAPA ve DVB) aromatik C-H gerilme titreşimleri, 3350 cm^{-1} civarında ise N-H gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandı görülmektedir.

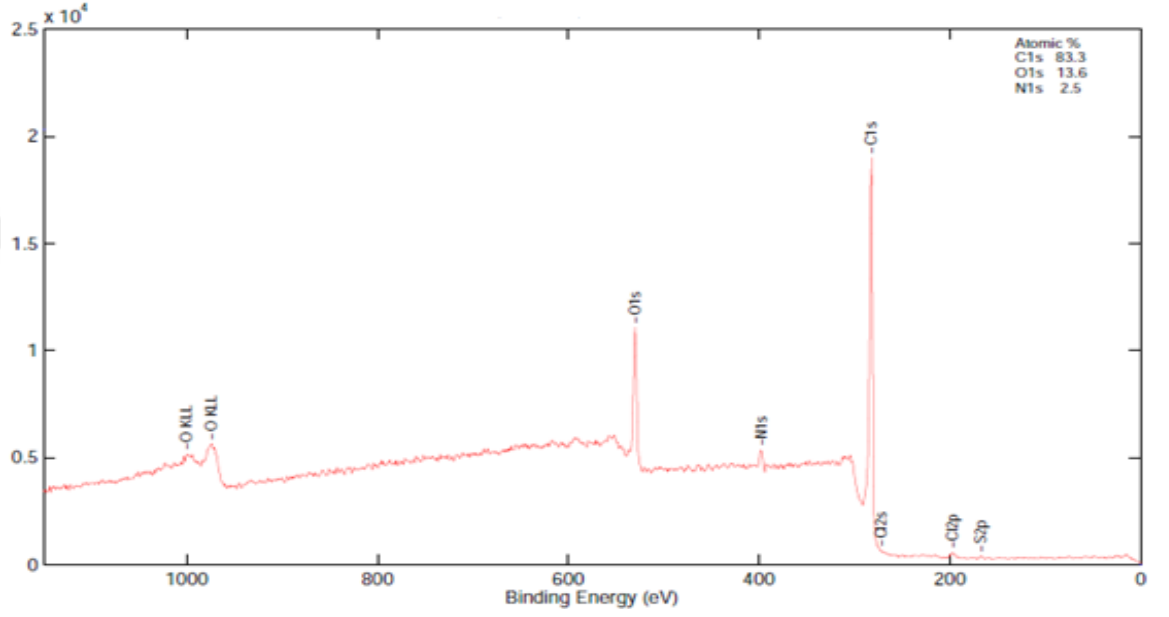


Şekil 4.2.1. Poli(DVB-MAPA)] polimerine ait FTIR spektrumu

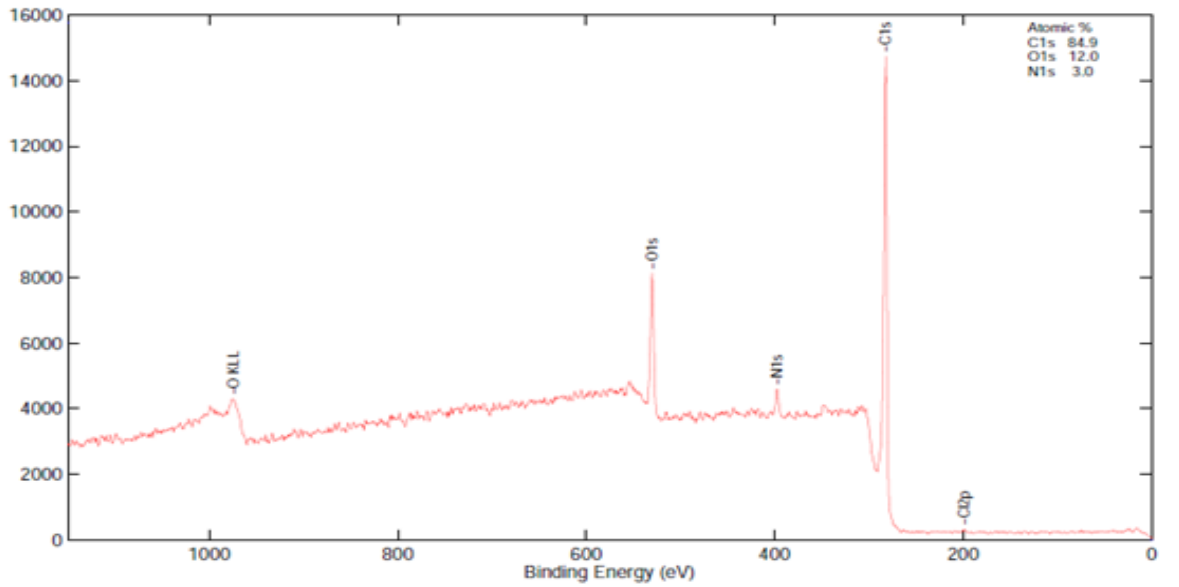


Şekil 4.2.2. Poli(DVB-MAPA)] polimerinin kimyasal yapısı

Poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin elementel karakterizasyonu X-ışını fotoelektron (XPS) tekniği kullanılarak yapıldı. Şekil 5.2.3 (a)'da poli(DVB-MAPA) filmin, (b)'de ise poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye ait XPS spektrumu görülmektedir. Çizelge 4.2.1'de ise poli(DVB-MAPA) film ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin %C, %O, %N miktarları özetlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.2.3. (a) Poli(DVB-MAPA) film ve (b) poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye ait XPS spektrumu

Çizelge 4.2.1. XPS Analiz Sonuçları

Yüzey	%C	%O	%N
Poli(DVB-MAPA) film	83.3	13.6	2.5
Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey	84.9	12.0	3.0

XPS analizi sonuçlarına göre poli(DVB-MAPA) film ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey sırayla %2,5 ve %3,0 oranında N atomu içermektedir. Bu sonuçlar her iki polimerizasyon aşamasında da MAPA monomerinin başarıyla polimerleştiğini göstermektedir.

4.3. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu

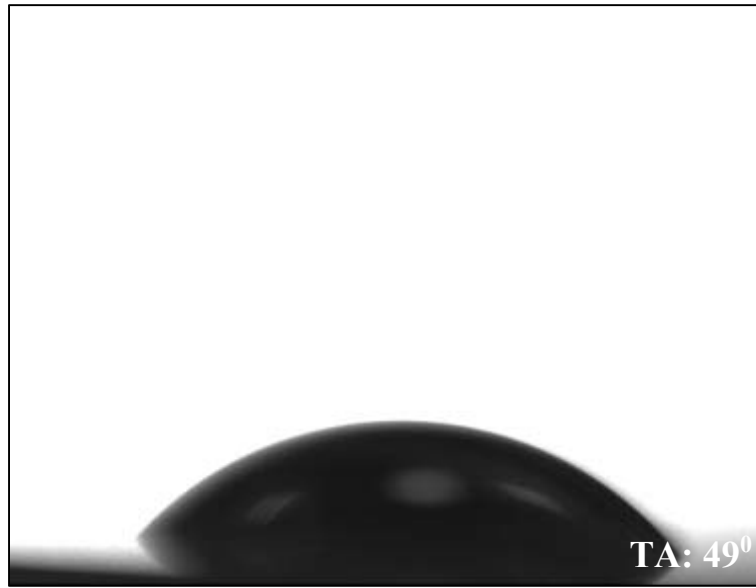
Bir yüzeyin ıslanabilirlik davranışı o yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özellik gösterdiği ile açıklanmaktadır. Hidrofilik bir yüzeyde su damlasının yayıldığı ve yüzeyi ıslattığı söylenirken, hidrofobik bir yüzey ise su damlasını itme eğilimindedir. Hidrofobik yüzeyde su damlası yuvarlak bir küre halinde durur. Son yıllarda bilimsel araştırmalarda yoğun olarak araştırılan süperhidrofobik yüzeylerin çıkış noktası, doğada mükemmel su itici özelliğe sahip olan ve kendi kendini temizleme özelliği bulunan nilüfer çiçeğidir. Nilüfer çiçeğinin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyinde mikro/nano boyutunda pürüzlerin olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalarda da bir yüzeyin ıslanabilirlik davranışında yüzeyin kimyasal yapısının yanısıra yüzey morfolojisinin de etkili olduğu açıklanmıştır (Dorrer ve Rühle 2009).

Bu çalışmada, hem kimyasal yapının hem de yüzeyde oluşturulan pürüzlülüğün ıslanabilirlik üzerine etkisinin araştırılması için hazırlanan yüzeyler cam, poli(DVB-MAPA) kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey temas açısı analizi, yüzey serbest enerjisi analizi, SEM analizi ve temas açısı karmaşası analizi ile karakterize edilmiştir.

4.3.1. Temas açısı analizi


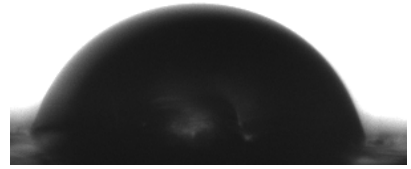
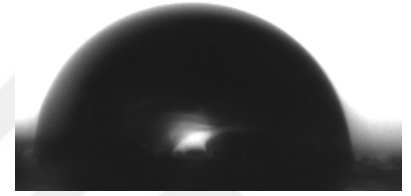
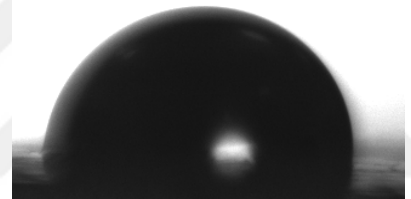
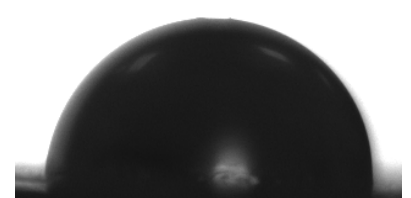
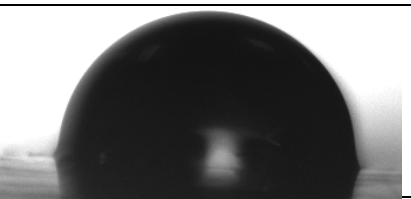
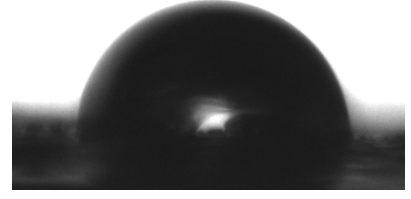
Bir yüzeyin hidrofobitesini ve hidrofilitesi yüzeyin su ile yaptığı temas açısı ile ölçülmektedir ve temas açısı $10^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ ise yüzey hidrofilik, temas açısı $90^{\circ} < \theta < 150^{\circ}$ ise yüzey hidrofobik olarak adlandırılmaktadır. Su ile yaptığı temas açısı $> 150^{\circ}$ olan yüzeyler de süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılmaktadır. Bu nedenle süperhidrofobik yüzeylerin karakterizasyonunda öncelikli olarak temas açısı analizi kullanılır.

Bu çalışmada; cam yüzeyinde meydana gelen modifikasyonları takip etmek ve aynı zamanda bu modifikasyonların yüzey hidrofobitesine katkısını göstermek amacıyla cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeylerin su ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür. Bu amaçla ilk olarak cam yüzeyler, DVB-MAPA (mmol/mmol) oranları (3:1), (4:1), (5:1), (6:1), (7:1) ve (8:1) olan poli(DVB-MAPA) filmler ile kaplanarak bu yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.1.1.'de özetlenmiştir. Temizlenen cam yüzey poli(DVB-MAPA) film ile kaplanmadan önce yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 49° olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3.1.1.). Bu sonuca göre cam yüzey hidrofilitedir. Çünkü temas açısı değeri 90° 'den düşüktür ve yüzey su ile büyük ölçüde ıslanmaktadır.



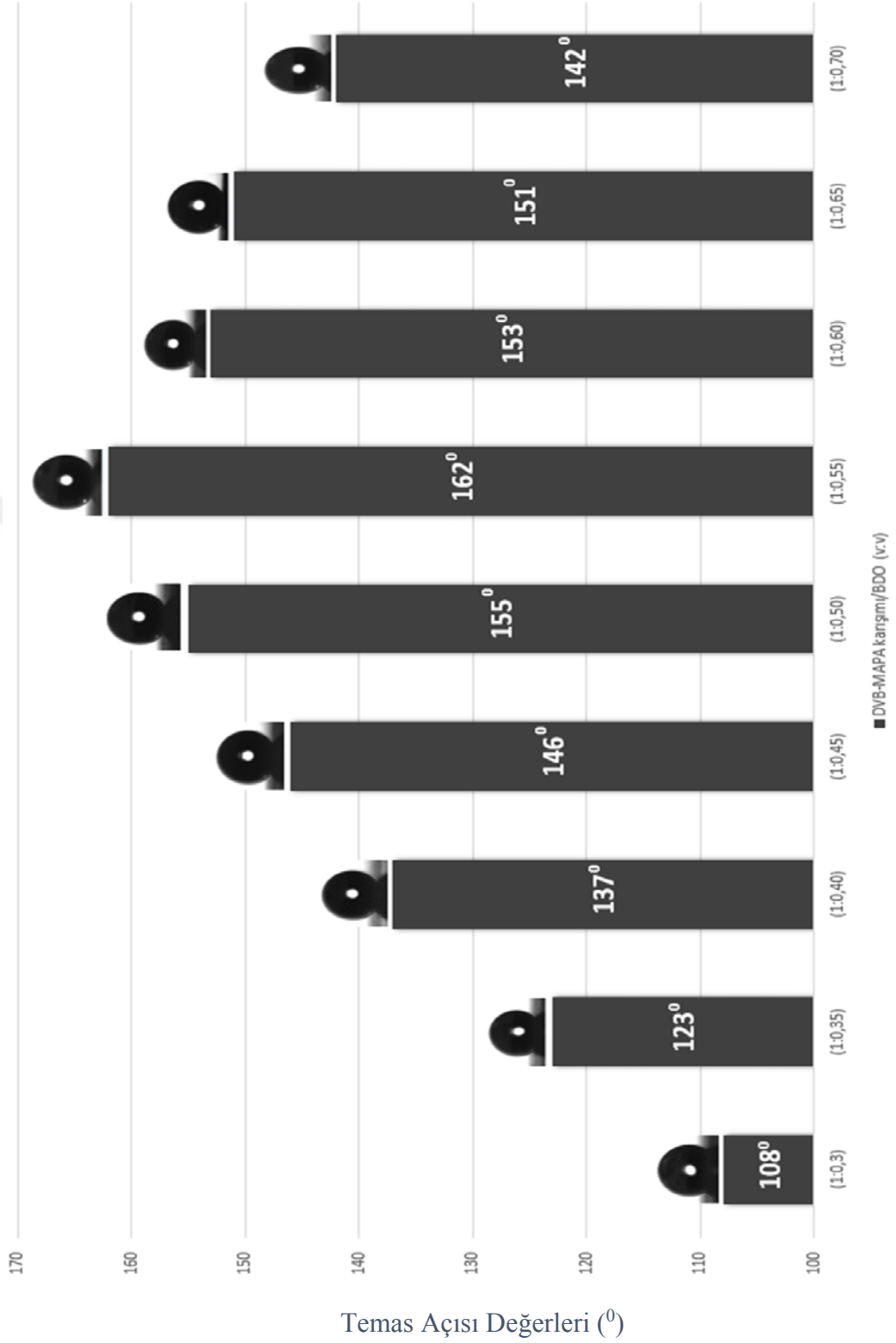
Şekil 4.3.1.1. Kaplama yapılmamış cam yüzeyin su ile yaptığı temas açısı ölçümü

Çizelge 4.3.1.1. Cam yüzeyin ve farklı DVB-MAPA oranlarında hazırlanan poli(DVB-MAPA) film ile kaplanan cam yüzeylerin su ile yaptığı temas açıları

Yüzey	DVB-MAPA Oranı (mmol:mmol)	Resim	Açı
Cam	-		49°
Poli (DVB-MAPA) kaplı cam yüzey	(3:1)		74°
	(4:1)		81°
	(5:1)		94°
	(6:1)		94°
	(7:1)		90°
	(8:1)		87°

Cam yüzeyinin su ile yaptığı temas açısı değeri 49° iken, cam yüzeyin değışen DVB-MAPA (mmol/mmol) oranlarında hazırlanan poli(DVB-MAPA) film ile kaplanması durumunda su ile yaptığı temas açısı değeri artmıştır. Poli (DVB-MAPA) film kaplı yüzeyler için ölçülen temas açısı değeri 74° ile 94° aralığında değışmektedir. Yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı değeriindeki artış her durumda yüzeyin poli(DVB-MAPA) film ile kaplandığını kanıtlamaktadır. En büyük temas açısı değeri DVB-MAPA (mmol/mmol) oranlarının (5:1) ve (6:1) olduğu durumda 94° olarak ölçülmüştür. Çapraz bağlayıcı oranının daha da artması (7:1 ve 8:1) elde edilen polimerik filmin kırılma gücünü artırarak temas açısının 90° ve 87° 'ye azalmasına neden olmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda poli(DVB-MAPA) film içeren süperhidrofobik yüzeyin hazırlanmasında (5:1) DVB-MAPA (mmol:mmol) oranı kullanılmıştır. Poli(DVB-MAPA) film kaplı yüzeylerde ölçülen temas açısının 90° 'den büyük olması poli(DVB-MAPA) filminin kimyasal yapısının hidrofobik özellikte olduğunu göstermektedir. Bu sonuç süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için gerekli olan katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin düşük olması (temas açısının yüksek olması) prensibiyle örtüşmektedir. Fakat yüzeyin süperhidrofobik özellik göstermesi için yeterli değildir. DVB ve MAPA'nın kimyasal yapısında yer alan hidrofobik gruplar yüzeyin serbest enerjisini düşürerek hidrofobitesini arttıran etmenler arasında yer almaktadır. Ancak hidrofobik grupların varlığı tek başına süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için yeterli değildir. Literatürde en düşük yüzey serbest enerjisine sahip $-CF_3$ gruplarını içeren yüzeylerin bile su ile yaptığı temas açısının 120° 'yi geçmediği rapor edilmiştir (Nishino ve ark. 1999). Katı yüzeylerin su ile yaptığı temas açısını artırarak süperhidrofobik yüzey hazırlamanın yolu sıvının tutunacağı yüzey alanını küçültmektir. Yüzeyde oluşacak mikro/nano boyutlu pürüzler bu gereksinimi karşılamaktadır. Su damlasının düzgün yüzeye temas etmeyip hava paketçiklerinin araya sıkışabileceği mikroskobik "pürüzler" üzerinde durması, sıvı damla yüzey gerilimini daha iyi koruduğu için suyun temas açısının büyümesini ve küreye yakın bir şekil almasını sağlamaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışmada, yüzeye mikro/nano boyutta uygun bir pürüzlülük kazandırılarak yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 150° 'yi bulmakta, böylece yüzeyin süperhidrofobitesinin arttığı görülmektedir (Spore ve ark. 2008, Miwa ve ark. 2000).

Bu çalışmada, hidrofobik özellik gösteren bir polimerizasyon karışımından süperhidrofobik bir yüzey hazırlanabilmesi için, en büyük temas açısı değerine sahip poli(DVB-MAPA) film için belirlenen DVB-MAPA (mmol:mmol) (5:1) oranında, BDO çözücüsü varlığında poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Yüzeyin süperhidrofobik özellik kazanabilmesi için DVB-MAPA karışımı BDO içerisinde damlacıklar halinde dağıtılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon tamamlandığında yüzeyde su damlasının yüksek temas açısı oluşturmasını sağlayacak mikro/nano pürüzlülük oluşturulmuştur. Kullanılan BDO miktarının mikro/nano boyuttaki pürüzlülüğe etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeylere ait temas açısı değerleri Şekil 5.3.1.2’de özetlenmiştir. En yüksek temas açısı değeri DVB-MAPA:BDO oranının 1:0,55 (hacimce) olduğu durumda 162° olarak ölçülmüştür. BDO miktarının düşük olduğu durumda oluşan monomer damlaları daha büyüktür. Dolayısıyla polimerizasyon sonucu oluşan pürüzlülük daha büyük boyuttaki poli(DVB-MAPA) partikülleri içermektedir. BDO miktarı arttıkça DVB-MAPA polimerizasyon karışımı daha etkin bir şekilde dağılarak nanometre boyutunda damlacıklar oluşturur. BDO miktarının daha fazla olması ise cam yüzeye kaplama sırasında pürüzlülüğe sebep olan polimer partikülleri arasındaki uzaklığın artmasından dolayı tekrar hidrofobitesinin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.3.1.2. (1:0,3), (1:0,35), (1:0,40), (1:0,45), (1:0,50), (1:0,55), (1:0,60), (1:0,65), (1:0,70) DVB-MAPA/BDO (hacimce) oranlarında hazırlanmış poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeylerin su ile yaptığı temas açıları

Literatürde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi amacıyla katı yüzeyin pürüzlülüğünü arttırmak için; litografi, şablon çıkarma, elektroçekim, sol jel ve faz ayrımı gibi yöntemler kullanılmıştır. Cengiz ve arkadaşları, 2012 yılında perfloroetilalkilmetakrilat, metil metakrilat ve bütül akrilat terpolimerinden dimetilformamid çözeltisinde elektrospining metodunu kullanarak su ile yaptığı temas açısı 172° olan süperhidrofobik polimer yüzeyler elde etmeyi başarmışlardır. Elde edilen yüzeylerin temas açısı karmaşası da 4° olarak ölçülmüştür. Elektroçekme metodundan önce cam yüzey sadece perfloroetilalkilmetakrilat, metil metakrilat ve bütül akrilat terpolimeri ile kaplandığında ise temas açısı 110° olarak ölçülmüştür. Elde edilen terpolimerin kimyasal yapısındaki $-CF_2$ ve $-CF_3$ gruplarının varlığından dolayı yüzeyin serbest enerjisinin oldukça düşük olduğunu ve yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla temas açısının da 172° 'ye arttığını açıklamışlardır (Cengiz ve ark. 2012).

Sheng ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada ilk olarak anodik alüminyum oksit (AAO) ile mikro/nano boyutta pürüzlerin bulunduğu bir şablon üreterek, sonrasında ekstrüzyon yöntemiyle AAO şablonunu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile kaplamışlardır. Farklı pürüzlülükte ve ekstrüzyon basıncında yüzeyin su ile yaptığı temas açısını ve kayma açısındaki değişimi gözlemlemişlerdir. Pürüzlülük arttıkça temas açısının arttığını ve kayma açısının azaldığını tespit ederek en iyi sonucu pürüzlülük çapı 136,33 nm olduğunda temas açısını 150° , kayma açısını ise 3° olarak ölçmüşlerdir. Pürüzlülük daha da arttığında temas açısının azaldığını tespit etmişlerdir. Şablon çıkarma metodunun HDPE, naylon (PA6) ve teflon gibi kristal yapıdaki polimerlerde kullanıldığı gibi, polistiren (PS), polimetilmetakrilat (PMMA) ve polikarbonat (PC) gibi amorf polimerlerde de kullanılabileceğini açıklamışlardır. Bu metodun büyük ölçekli malzeme üretimi için dezavantajlı olsa da tarım, elektronik ve optik endüstrisinde rahatlıkla uygulanabilecek basit bir metod olduğunu da rapor etmişlerdir (Sheng ve ark. 2009). Sarkar ve arkadaşları da 2011 yılında polivinilidenflorür (PVDF) çözeltisinin içine yüzey serbest enerjisini düşürmek amacıyla florlu silan molekülleri (FSM) ekleyerek; daha önce yapılan birçok araştırmada olduğu gibi yüzey serbest enerjisindeki azalışın süperhidrofobisiteye etkisini araştırmışlardır. Yüzeyde mikro/nano boyutta pürüzlülüğün elde edilmesi için de elektroçekim yöntemini kullanarak su ile yaptığı temas açısı 170° olan süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir (Sarkar ve ark. 2011).

Mahadik ve arkadaşları 2010 yılında, sol-jel metodu ile metiltrietoksisilan (MTES), trimetiltmetoksisilan (TMMS) ve trimetilklorosilan (TMCS)'dan oluşan kompozitler ile cam plaka yüzeyler de su ile yaptığı temas açısı 172° ve kayma açısı 2° olarak ölçülen süperhidrofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Elde edilen yüzeylerin termal olarak kararlı, optik sektöründe rahatlıkla kullanılacak kadar saydam ve asit dayanımının çok yüksek olduğunu açıklamışlardır. Çalışmalarında kullandıkları silika yüzeyin süperhidrofobik özellik göstermesi için gerekli olan mikro/nano boyutta pürüzlülüğü sağlamaktadır. İstenen yüzey pürüzlülüğünün sağlanması amacıyla silikanın çökmesi için optimum gerekli zamanın 25 saat olduğunu açıklamışlardır. Mahadik ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada sol-jel metodunun proses süresinin uzun olmasının bir dezavantaj olduğunu belirtmişlerdir (Mahadik ve ark. 2010).

Süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasında genellikle yüzey kimyasını ve pürüzlülüğünü kontrol eden pahalı ve zaman gerektiren proseslerin aksine faz ayrımı metodu basit ve ucuz bir yöntem olarak araştırmalara konu olmuştur. Erbil ve arkadaşları 2003 yılında faz ayrımı metodu ile polipropileni kullanarak su ile yaptığı temas açısı 160° olan yüzeyler hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada öncelikle polipropilen p-ksilende çözülür ve polimeri çöktürmek için metil etil keton ilave etmişlerdir, çöktürme ile polimerin kaplanan yüzeyde çökme miktarının arttığını ve kristallenmenin başladığını belirlemişlerdir. Ayrıca metil etil ketonun yüksek polaritesi nedeniyle cam yüzeyindeki -OH gruplarıyla güçlü etkileşim gösterdiğini ve polipropilen çözeltisinin yüzeyde homojen dağılımına katkı sağladığını açıklamışlardır (Erbil ve ark. 2003).

Fan ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada poli- α -metil stiren (PAMs) polimerinden faz ayrımı metodunu kullanarak süperhidrofobik yüzey sentezlemişlerdir; çalışmalarında çözücü olarak DMF, çöktürme için ise su ve etanol kullanmışlardır. Suyun buharlaştırma sıcaklığındaki değişimin yüzeyin süperhidrofobisitesine etkisini araştırmışlardır. Su düşük sıcaklıkta buharlaştırıldığında suyun yüzeyle yaptığı temas açısını 162° olarak ölçmüşlerdir. Suyun buharlaşma sıcaklığı 50°C 'ye çıkarıldığında temas açısının 112° 'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir. Çözelti hızlı bir şekilde 50°C 'nin üzerinde ısıtıldığında ise temas açısı ölçülemediği. Bu sonucu karışımdaki suyun hızlıca

buharlaşması sonucu ortamda sadece PAMS-DMF karışımının kalması ve “faz ayırım” metodunun uygulanamaması ile açıklamışlardır (Fan ve ark. 2011).

Hejazi ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada polipropilen (PP) ve nanoboyutta kullanılan çinko oksit (ZnO) çözeltisini kullanarak süperhidrofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Elde edilen yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı 150° 'den büyük, kayma açısını ise 10° 'den küçük ölçmüşlerdir. Sadece PP ile kaplı yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 140° olarak ölçülmüştür. Bu sonuç PP'nin hidrofobitesinin yüksek ve yüzey serbest enerjisinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmada yüzeyin pürüzlülüğünü arttırmak amacıyla farklı miktarlarda çinko oksit (ZnO) eklenmiştir ve elde edilen yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı ölçülmüştür. ZnO içeriğinin artmasıyla temas açısının beklenmedik bir şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuç suyun yavaş yavaş ZnO yüzeyindeki hidrofilik -OH gruplarının varlığına bağlı olarak, yüzeyde yayılmaya başlaması ile açıklanmıştır. ZnO bir metal oksit olması sebebiyle, yüzeyin bozuk olduğu bölgelerde su ile tepkimeye girme eğilimindedir. Dolayısıyla -OH gruplarının varlığına bağlı olarak ZnO nanopartiküllerinin kaplamanın üst tabakasına göçü nedeniyle, kaplamanın süperhidrofobitesi bozulmaya başlamıştır (Hejazi ve ark. 2011).

Liu ve arkadaşları 2014 yılında, mikro/nano pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için bütandiol (BDO) ve N-metil-2-pirolidin (NMP) çözücüsü varlığında, bütülmetakrilat (BMA) ve etilendimetakrilat (EDMA)'ın polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir ve elde ettikleri yüzeyin su ile yaptığı temas açısını $159,5^{\circ}$, kayma açısını da $3,1^{\circ}$ olarak ölçmüşlerdir. Monomerlerin çözücüye oranındaki farklılıkların polimerin süperhidrofobitesine etkisini incelemek amacıyla BMA'nın EDMA'ya oranı 50:50, BDO'nun NMP'ye oranının 40:60 tutularak; monomerlerin çözücüye oranı sırasıyla 20:80 - 55:45 oranlarında elde edilen yüzeylerin su ile yaptığı temas açısını ölçmüşlerdir ve en yüksek temas açısının bulunduğu $159,5^{\circ}$, monomerin çözücüye oranının 45:55 olduğunda bulunmuştur. Monomer konsantrasyonunun düşük olduğu durumda gözenek ve yığın polimer boyutunda düşük olduğunu ve temas açısının düşük değerde olduğunu belirlemişlerdir. Cam plakayı sadece BMA/EDMA ile kapladıklarında,

yüzeyde pürüzlülüğün olmadığı durumda ise elde edilen polimer filmin su ile yaptığı temas açısını $85,8^{\circ}$ olarak ölçmüşlerdir (Liu ve ark. 2011).




Navid ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, süspansiyon plazma yöntemini kullanarak su ile 167° temas açısına ve $1,3^{\circ}$ kayma açısına sahip süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Çalışmalarında kullanılan TiO_2 partikül boyutları yüzeyin süperhidrofobisitesi üzerinde direkt etkili olmuştur. 500 nm partikül boyutunda TiO_2 kullanılarak, paslanmaz çelik yüzeyler $350^{\circ}C$ sıcaklıkta kaplanarak süperhidrofobik özellik gösteren yüzeyler hazırlanmıştır. Aynı şekilde atmosferik plazma yöntemini kullanarak da çelik yüzeyleri TiO_2 ile kaplamıştır ve elde edilen yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 145° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak nano pürüzlülüğün oluşturulmasında süspansiyon plazma yönteminin atmosferik plazma yöntemine göre daha etkili olduğunu açıklamışlardır (Navid ve ark. 2015).

Bu çalışmada kullanılan süperhidrofobik yüzey hazırlama tekniği literatürdeki diğer teknikler ile karşılaştırıldığında yeni geliştirilen yöntemin çok daha basit, ucuz ve çapraz bağlı polimer kullanılması nedeniyle çok daha sağlam olduğu söylenebilir. Hidrofobik bir monomer karışımı (DVB-MAPA) basitçe bir çözücü içerisinde dağıtmakta ve UV ışık altında hızlı bir şekilde (10 dak.) polimerleştirilmektedir. Ayrıca kullanılan tekniklerin büyük bir kısmında nanopürüzlülüğün ve süperhidrofobisitesinin sağlanması için nano boyutta TiO_2 , silika vb. ilave malzemeler kullanılmaktadır. Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey ise sadece nanoboyuttaki polimerin kendisinden oluşmaktadır ve ilave bir maddenin kullanılmasına gerek yoktur. Poli(DVB-MAPA) polimeri çapraz bağlı sağlam yapısı nedeniyle dayanıklıdır. Hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 162° olup, literatürde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir düzeydedir.

4.3.2. Yüzey serbest enerjisinin (SFE) ölçümü

Bu çalışmada cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin yüzey serbest enerjilerinin hesaplanması için yüzeylerin su (H₂O), etilen glikol (E.G.), diiodometan (DIM) ve formamid ile yaptığı temas açıları ölçülerek yüzeylere ait SFE değerleri Zisman metodu kullanılarak hesaplandı. Elde edilen temas açısı değerleri ve hesaplanan SFE (mN/m) değerleri Çizelge 4.3.2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3.2.1. Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin H₂O, E.G., DIM ve formamid ile yaptığı temas açıları ve yüzey serbest enerjileri (SFE)

Yüzeyler	Temas Açısı				SFE (mN/m)	
	H ₂ O	E.G.	DIM	Formamid		
Cam Yüzey		49 ⁰	28 ⁰	34 ⁰	35 ⁰	83,91
poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey		94 ⁰	58 ⁰	31 ⁰	47 ⁰	51,40
poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey		162 ⁰	31 ⁰	11 ⁰	35 ⁰	37,34

Cam yüzey modifikasyon öncesi 49⁰'lik bir temas açısı ile su ile etkileşmektedir. Yüzey serbest enerjisi 83,91 mN/m'dir. Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film ile kaplandığında yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 94⁰'ye yükselmiş ve buna bağlı olarak SFE değeri 51,40 mN/m'ye düşmüştür. Bu sonuç süperhidrofobik yüzey hazırlamak için kimyasal özellik açısından doğru bir polimerik yapının tercih edildiğinin bir kanıtıdır. Çünkü poli(DVB-MAPA) yapısında yer alan MAPA ve DVB kimyasal yapı olarak hidrofobik karakterlidir. BDO varlığında mikro/nano boyutta pürüzlülüğün oluşturulması ile yüzeyin su ile yaptığı temas açısı değeri 162⁰'ye yükselmiş ve SFE değeri büyük ölçüde azalarak 37,34 mN/m

değerine düşmüştür. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeydeki nano boyutundaki pürüzlülüğün artmasıyla, pürüzlerin arasına sıkışan hava paketçikleri sayesinde katı ve sıvı arayüzey etkileşimler azalır. Bunun sonucunda da katı-sıvı arasındaki adezyon çekim kuvvetleri azalır ve böylece su damlasının katı yüzey ile yaptığı temas açısı o denli büyür ve katının ıslanabilirliği azalarak süperhidrofobisitesi artar. Literatürde bu sonuçları destekleyen çok sayıda çalışma yapılmıştır (Selvakumar ve ark. 2010, Sheng ve ark. 2009). Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey için elde edilen SFE değeri oldukça düşüktür.

Katı yüzeylerde molekül üzerine etkiyen kuvvetler denkleşmemiş olduğundan serbest yüzey enerjisi meydana gelir. Polimerlerin serbest yüzey enerjisi (SFE), kütle (bulk) fazın elastik ve viskoz özellikleri yüzünden doğrudan ölçülemez. Bu nedenle ancak dolaylı ölçümler yapılabilir. Örneğin katı yüzeyler üzerindeki sıvıların temas açısının ölçülmesiyle tahmin edilebilmektedir. Temas açısı ölçüm sonuçları katı-sıvı ara yüzeyinin termodinamik özelliklerini yansıtır. Katı bir yüzeyin yüzey serbest enerjisi (SFE), arayüzeydeki moleküllerarası etkileşimlerin direkt ölçümünü verir ve yüzeyin ıslanma, adsorpsiyon ve yapışma davranışlarında da doğrudan etkilidir. SFE sadece yüzeydeki atom ve moleküller arasındaki denkleşmemiş kuvvetlerden değil aynı zamanda moleküllerarası etkileşimlerden de meydana gelmektedir. Özellikle SFE'nin dispersiyon bileşenleri, iki molekül içindeki elektronlar ve protonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler gibi, anlık dipol momentlerinden meydana gelmektedir. Oysaki SFE'nin polar bileşenleri, hidrojen bağlarından kaynaklanan kalıcı ve indüklenmiş dipoller nedeniyle oluşan farklı moleküllerarası kuvvetlerin sonucudur (Wu ve Mate,1998).

Genellikle katı yüzeyinde farklı birkaç sıvının temas açısı ölçülerek elde edilen denklemlerin çözümlenmesi ile katının yüzey serbest enerjisi hesaplanabilir (Shaw 1992). Temas açısı ölçümlerinde genellikle standart test sıvısı olarak yüzey gerilim bileşenleri bilinen etilen glikol, diiyodometan, su ve formamid gibi sıvılar kullanılır. Fowkes (1964, 1968), Owens-Wendt (1969), Van Oss-Chaudhury-Good (1988) ve Zisman (Fox ve Zisman, 1952) katıların yüzey serbest enerjilerinin ölçülmesi için çeşitli metodlar önermiştir. Bu çalışmada genellikle polimerlerin yüzey karakterizasyonunun yapılmasında, ıslanabilirlik davranışlarının sergilenmesinde ve serbest yüzey

enerjilerinin hesaplanmasında tercih edilen bir metod olan Zisman metodu kullanılmıştır (Shaw,1992). Diğer metodların aksine Zisman metodu ile 4 farklı test sıvısının kullanılmasıyla daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu metod, yüzey serbest enerjisi düşük yüzeylerin apolar özellikli sıvılarla ıslanabildiğini savunmaktadır. Diğer yandan katı yüzey serbest enerjisinin karakterizasyonu için yüzey gerilim bileşenleri bilinen apolar, polar ve dispersif özellikli çeşitli sıvıların kullanılması önerilmektedir (Zisman, 1964). Bu amaçla apolar-dispersif özellikte olan diiyodometan, polar-dispersif özellikte olan formamid ve su, polar etilen glikol sıvıları serbest yüzey enerjisini ölçmekte kullanılan sıvılardır.

Selvakumar ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada; farklı yüzey pürüzlülüğünde PTFE kaplı cam plakalar elde ederek, pürüzlülüğün süperhidrofobisiteye ve yüzey serbest enerjisine etkisini araştırmışlardır. PTFE ile kaplı işlenmemiş cam yüzeyin pürüzlülük çapı 2 nm, plazma ile aşındırma yöntemi ile elde edilen cam yüzeyin pürüzlülük çapı 7,4 nm, PTFE ile kaplı kumlanmış cam yüzeyin pürüzlülük çapı ise 4500 nm olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmada PTFE kaplı cam yüzeyin yüzey serbest enerjisi, çeşitli pürüzlülük değerlerinde polar ve apolar özellikli çeşitli sıvılarla ölçülen temas açısı değerlerine göre hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün en fazla olduğu PTFE kaplı kumlanmış cam yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 152° , kayma açısı ise 8° olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuç Cassie-Baxter teorimini desteklemektedir. Nano boyuttaki pürüzlerin içerisine sıkışan hava katı ile sıvı arasındaki arayüzey etkileşimleri minimuma indirerek temas açısı değerinin artmasını sağlamaktadır (Sun 2005). PTFE yapısında ki $-CF_3$ gruplarının varlığı, flor'un küçük atomik yarıçapı ve bütün atomlar içinde en yüksek elektronegatifliğe sahip olması ve C atomu ile oluşturduğu kararlı kovalent bağ sayesinde yüzey serbest enerjisi oldukça düşük bir yüzey elde edilmesini sağlamıştır. (Selvakumar ve ark. 2010). PTFE'nin dispersif özellik göstermesine rağmen, plazma işleminden sonra bir miktar polar özellik göstermesi beklenir. Yapılan çalışmada dispersif özellikteki PTFE kaplı yüzeylerin SFE'si Girifalco–Good–Fowkes (GGF) metodu ile ölçülerek, Zisman metodu ile doğrulanmıştır. Buna ek olarak dispersif ve polar bileşenlerin SFE'sini ölçmek için kullanılan Owens–Wendt metodu ile de ölçümler yapılmıştır, elde edilen sonuçlar Fowkes metodu ile de desteklenmiştir. SFE hesaplarken, apolar (heksadekan, dodekan, dekan ve hekzan) ve polar (su, gliserol, formamid ve etilen

glikol) olmak üzere 2 farklı özellikte test sıvısı kullanılmıştır (Selvakumar ve ark. 2010). Yapılan çalışma sonucunda PTFE gibi apolar yüzeylerin, apolar özellikte sıvılarla ıslanabilirliğinin sadece dispersif etkileşimlerinden meydana geldiği; bu etkileşimlerin de yoğunluk, yüzey morfolojisi ve arakatman gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterdiği açıklanmıştır.

Bu çalışmada, PTFE ile kaplı cam yüzey (örnek-1), plazma ile aşındırıldıktan sonra PTFE ile kaplı cam yüzey (örnek-2) ve kumlamayla pürüzlülük kazandırıldıktan sonra PTFE ile kaplanan cam yüzey (örnek-3) arasındaki SFE değerleri öncelikle Girifalco–Good–Fowkes (GGF) metodu ile hesaplanmış, sonrasında da elde edilen sonuçlar Zisman metoduyla doğrulanmıştır (Çizelge 4.3.2.2). Genellikle Zisman metodu apolar özellikli katılarda doğru sonuçlar vermektedir (Zisman, 1964). Owens-Wendt metodu ise genellikle kısmen polar özellikteki yüzeylerde uygulandığı için kısıtlı kalmaktadır (Owens-Wendt,1969). GGF metodu ile yüzey serbest enerjisinin hesaplanmasında kritik nokta test sıvısının seçimidir. Hekzan, dekan, dodekan, diiyodometan gibi sadece dispersif özellikteki test sıvıları ile birlikte su, gliserol, formamid, etilen glikol gibi polar dispersif özellikteki test sıvılarının da kullanması gerekmektedir (Good ve Girifalco 1960).

Çizelge 4.3.2.2. Farklı pürüzlülükteki PTFE yüzeylerin fowkes ve zisman metoduna göre ölçülen SFE sonuçları (Selvakumar ve ark. 2010).

	Temas Açısı (θ)	SFE (mN/m)	
	H ₂ O	GGF	Zisman
Örnek-1	120 ⁰	21,29	22,21
Örnek-2	110 ⁰	21,27	19,73
Örnek-3	152 ⁰	20,34	19,52

Yapılan çalışmada elde edilen SFE ölçüm sonuçlarına göre her iki metod için de örnek 3'ün SFE değerleri diğer iki örneğe göre en az çıkmıştır; buna bağlı olarak örnek-3'ün su ile yaptığı temas açısının da 152^0 olarak ölçülmesiyle süperhidrofobitesinin en yüksek olduğu açıklanmıştır. Katı yüzeyin pürüzlülüğünün artması ile yüzeydeki pürüzlerin arasına dolan hava paketçikleri sayesinde katı-sıvı teması azalmıştır, bu da katının ıslanabilirliğinin azalmasına neden olmuştur. Çalışmanın sonucunda yüzey pürüzlülüğü arttıkça SFE'nin azaldığını ve yüzeyin su ile yaptığı temas açısının arttığını açıklamaktadır (Selvakumar ve ark. 2010).

Cho ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları çalışmada çok katmanlı karbon nanotüpleri (MWCNT), plazma yöntemi ile 3:1 oranındaki trimetilklorosilan(TMCS)/toluen ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Elde edilen yüzeyin su ile yaptıkları temas açısını sadece toluen kullandıklarında 151^0 , sadece TMCS kullandıklarında $152,4^0$, 3:1 oranında TMCS/toluen kullandıklarında ise $170,3^0$ olarak ölçmüşlerdir. Hiç kaplama yapmadan karbon nanotüp yüzeylerin su ile yaptığı temas açısını ölçmeye çalışmışlar fakat su yüzeyde tamamen yayıldığı için ölçümü gerçekleştirememişlerdir. Bu sonuç, plazma yöntemiyle TCMS/toluen kaplanarak yüzeye kazandırılan mikro/nano boyutlu pürüzlülüğün yüzeyin süperhidrofobitesini oldukça arttırdığının bir göstergesidir. MWCNT'nin yüzey serbest enerjisi, polar ve dispersif bileşenler için uyumlu Owens-Wendt eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Kaplama yapılmadan önce MWCNT'nin SFE değeri $72,9$ mN/m olarak ölçülmüştür, yüzey plazma yöntemiyle 3:1 oranında TMCS/toluen ile kaplandığında ise SFE değerinin $0,041$ mN/m'e düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla, yüzeyin su ile yaptığı temas açısının arttığını ve SFE'nin azaldığını göstermektedir (Cho ve Ko 2010).

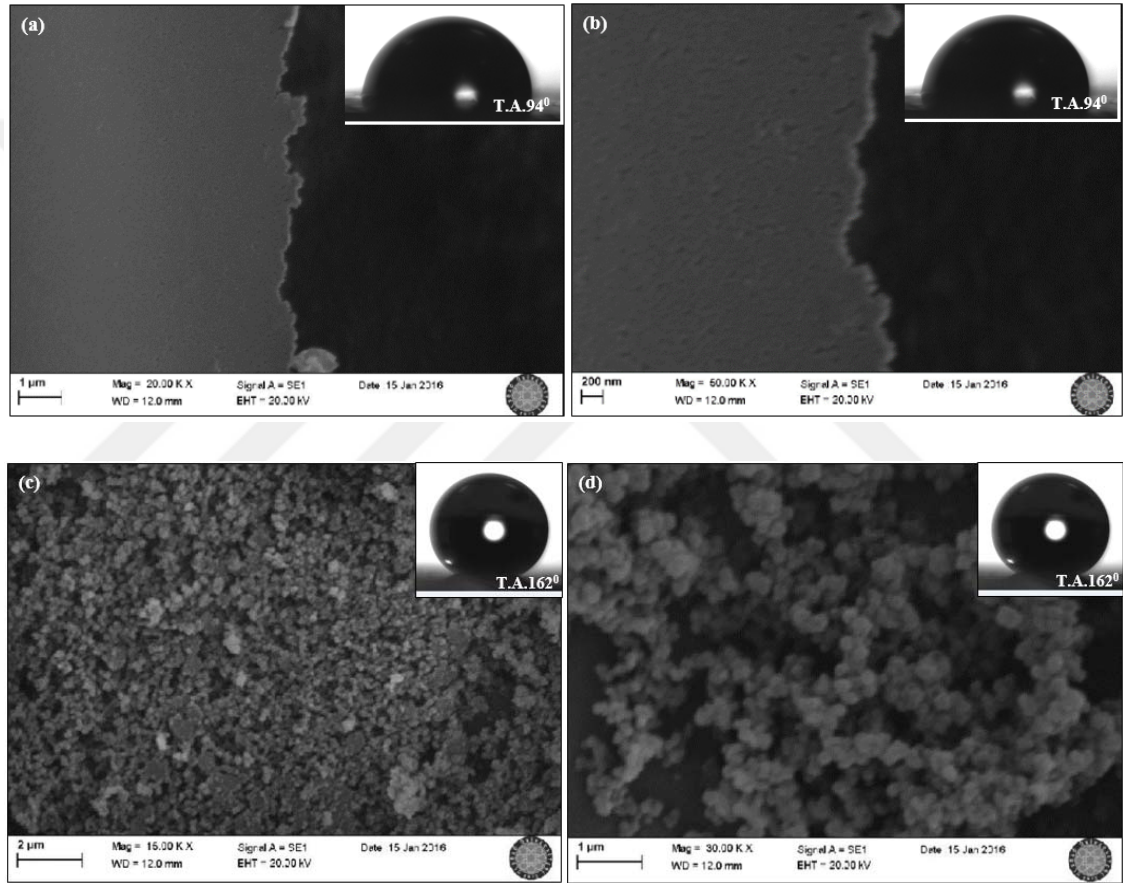
Moazzam ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada; süperhidrofobik malzeme ile kaplı alüminyum yüzeyler elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada mikro/nano boyutta pürüzler elde etmek için aşındırma metodu kullanılmıştır. Yüzey, pürüzlerin elde edilmesinin ardından 2H-perflorododesiltri-klorosilan (FTCS) ile kaplanmıştır. Hiçbir işlem uygulanmadan önce Al yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 70^0 olarak ölçülmüştür. Yüzey aşındırıldıktan sonra FTCS ile kaplandığında ise elde edilen yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 163^0 ölçülerek süperhidrofobik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca elde

edilen yüzeyin kayma açısının da 2^0 olarak ölçülmesiyle yüzeyin kendi kendine temizleme özelliğine de sahip olduğunu açıklamışlardır. Aşındırma ve kaplama işlemleri sonucu yapılan alüminyum yüzey modifikasyonunun yüzey-serbest enerjisi üzerindeki etkisini incelemek için Van-Oss (Asit-Baz) metodunu kullanılarak yüzey serbest enerjisini hesaplamışlardır. Bu amaçla su, gliserol ve formamid olmak üzere 3 farklı ölçüm sıvısı kullanılmıştır. Yüzey serbest enerjisi kaplamasız yüzeyde 43,7 mN/m olarak ölçmüştür. Yüzey modifikasyonundan sonra ise yüzey serbest enerjisinin 0,13 mN/m'e düştüğü belirlenmiştir; SFE'deki bu düşüşü Al yüzey ile silan moleküllerinin yaptığı kovalent bağlar sonucu oluşan Al-O-Si grubunun varlığıyla ve yüzey pürürlülüğünün artmasıyla pürüzlerin arasına sıkışan hava paketçiklerinin sıvı ile katı arasındaki yüzey temasını azaltmasıyla açıklamışlardır (Moazzam ve ark. 2016).

Literatürde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için genellikle yüzey serbest enerjileri oldukça düşük olan flor grubu içeren polimerler kullanılmaktadır (Tuteja ve ark. 2007, Singh ve ark. 2005). Yapılan çalışmalarda floro alkil metakrilat (FMA) kopolimerleri yapısının yan zincirlerinde $-CF_2$ gruplarının artması ile yüzeyin serbest enerjisinin de azaldığı açıklanmış ve bu yüzeylerin yüzey serbest enerjilerinin 9-15 mN/m aralığında olduğu belirlenmiştir. Böylece FMA yüzeylerin yüzey serbest enerjisinin politetrafloroetilenden (18 mN/m) de düşük olduğu kanıtlanmıştır. FMA yapısında yer alan $-CF_3$ gruplarının varlığı sayesinde yüzey serbest enerjisinin en düşük değerde olduğu bilinmektedir (Grampel ve ark. 2004).

4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve DVB-MAPA:BDO oranının 1:0,55 (hacimce) olduğu poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Yüzeyler için farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.3.3.1’de verilmiştir.

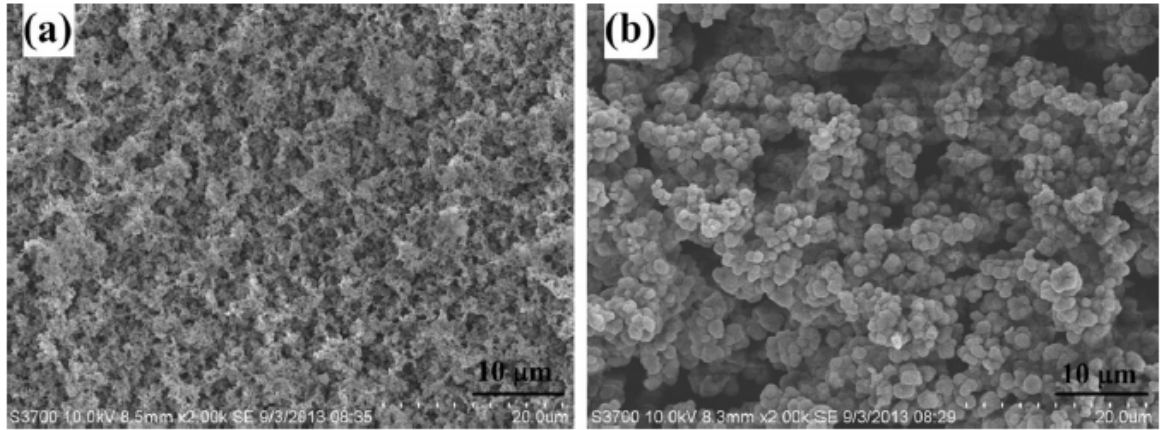


Şekil 4.3.3.1. SEM görüntüleri: poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzeye ait (a) 20.000x ve (b) 50.000x büyütme oranı, poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye ait (c) 15.000x ve (d) 30.000x büyütme oranı

Şekil 4.3.3.1’de elde edilen poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzeyine ve BDO varlığında elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik film kaplı cam yüzeyine ait SEM görüntüleri ve yüzeyin su ile yaptığı temas açıları karşılaştırıldığında, polimerizasyonun BDO’nun ilavesiyle gerçekleştirilmesi durumunda

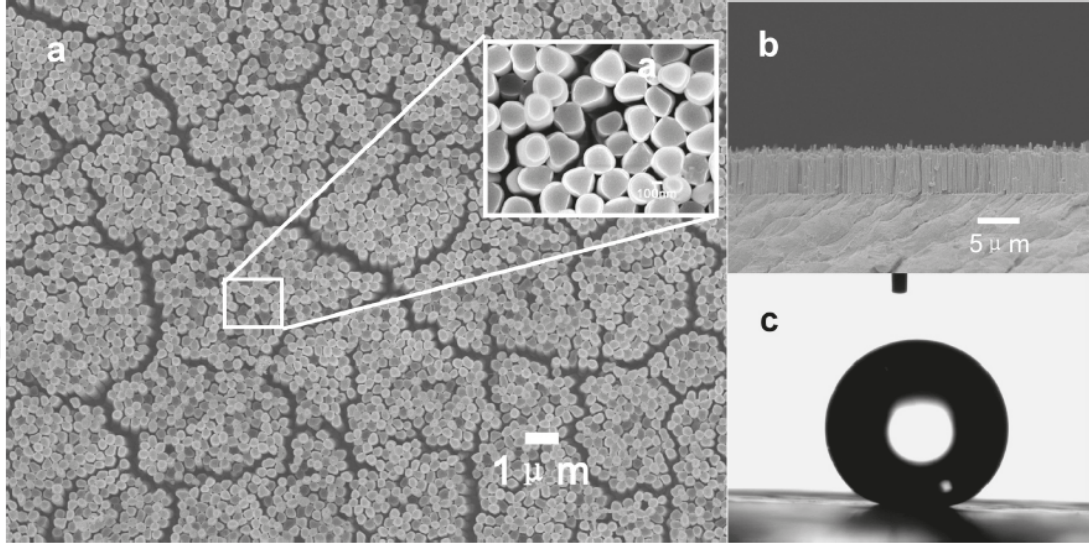
süperhidrofobisiteyi sağlayan nanopürüzlülüğün yüzeyde başarı ile oluşturulduğu açıkça görülmektedir. Bunun sonucu olarak yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 162^0 'ye ulaşarak, 37,34 mN/m gibi düşük bir SFE değeri elde edilmiştir.

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesindeki en önemli parametrelerden biri mikro/nano boyutta pürüzlülüktür. Bu nedenle literatürde farklı tekniklerin kullanılmasıyla hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojisi araştırılmıştır. Liu ve arkadaşları da 2014 yılında yaptıkları çalışmada öncelikle monomer BMA'nın çapraz bağlayıcı EDMA'ya oranını 50:50 (kütle/kütle), BDO'nun NMP'ye (kütle/kütle) oranını 40:60; monomerlerin çözücüye oranını ise sırasıyla 20:80-55:45 (kütle/kütle) oranında değiştirerek ve oluşan polimer yüzeyin hidrofobisitesini araştırmışlardır. Monomer oranın az olduğu 20:80 (kütle/kütle) karışımında oluşan polimerin yapısının daha ince ve gözenek boyutunun küçük olduğu gözlemlenmiştir. Düşük monomer derişimli bir polimerizasyon prosesinde, faz ayrımı süresinin uzadığını ve bunun sonucunda gözenek boyutunun da küçüldüğünü açıklamışlardır. Monomer derişiminin arttığı 45:55 (kütle/kütle) oranında ise en yüksek temas açısını ölçmüşlerdir (Liu ve ark. 2014) .



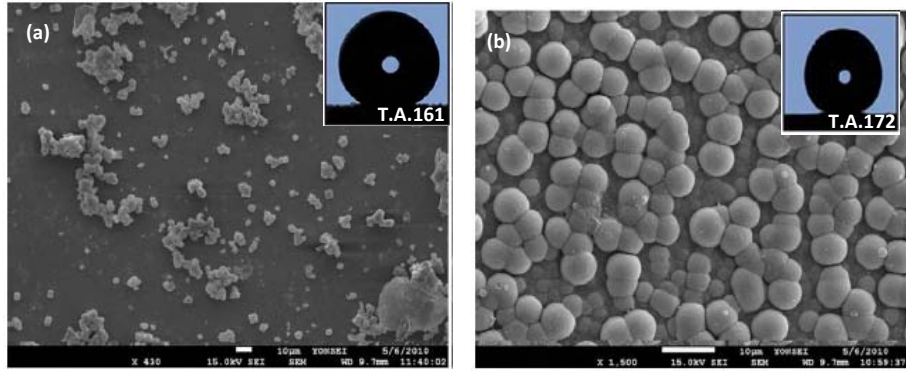
Şekil 4.3.3.2. Kütlece farklı monomer/çözücü oranlarında oluşan süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri (a) 20:80 ve (b) 55:45 (2.000x büyütme) (Liu ve ark. 2014).

Sheng ve arkadaşları, yüzeyde mikro/nano boyutta pürüzlerin bulunduğu AAO şablonunu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile kaplayarak elde ettikleri süperhidrofobik yüzeylerin morfolojik yapısını araştırmışlardır. Elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 4.3.3.3.'de verilmiştir (Sheng ve ark. 2009).



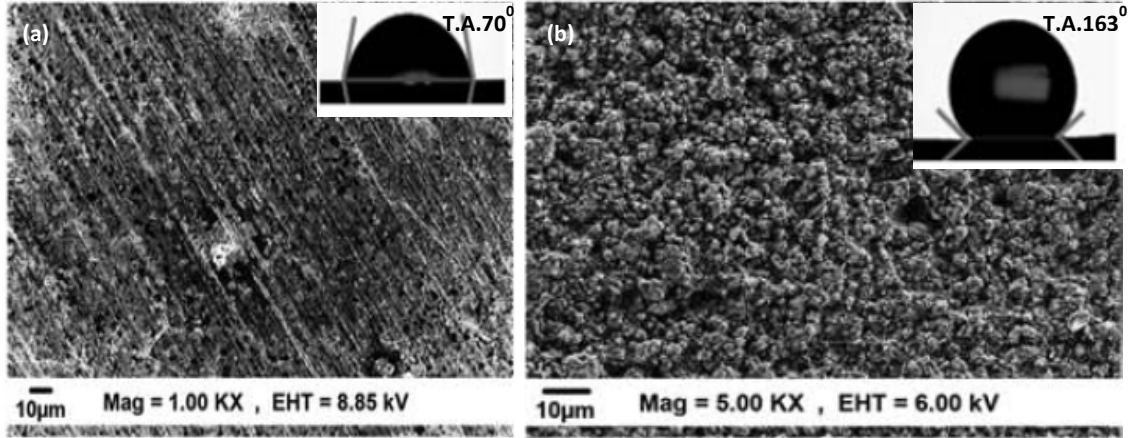
Şekil 4.3.3.3. (a ve b) Süperhidrofobik HDPE yüzeylerin SEM görüntüleri (c) Süperhidrofobik HDPE yüzeyinde su damlasının görüntüsü (Sheng ve ark. 2009).

Mahadik ve arkadaşları sol-jel üretim metodunu kullanarak metiltrietoksisilan (MTES), trimetiltetoksisilan (TMMS) ve trimetilklorosilan (TMCS) kompozitlerinden elde ettikleri süperhidrofobik cam yüzeylerinde, proses zamanının yüzeyin pürüzlülüğüne ve süperhidrofobisitesine etkisini incelemişler ve en yüksek temas açısını proses süresi 25 saat olduğunda elde etmişlerdir. Şekil 4.3.3.4.'de verilen SEM görüntüsünde proses zamanı arttıkça yüzeyin pürüzlülüğünün ve süperhidrofobisitesinin arttığı görülmektedir (Mahadik ve ark. 2010).



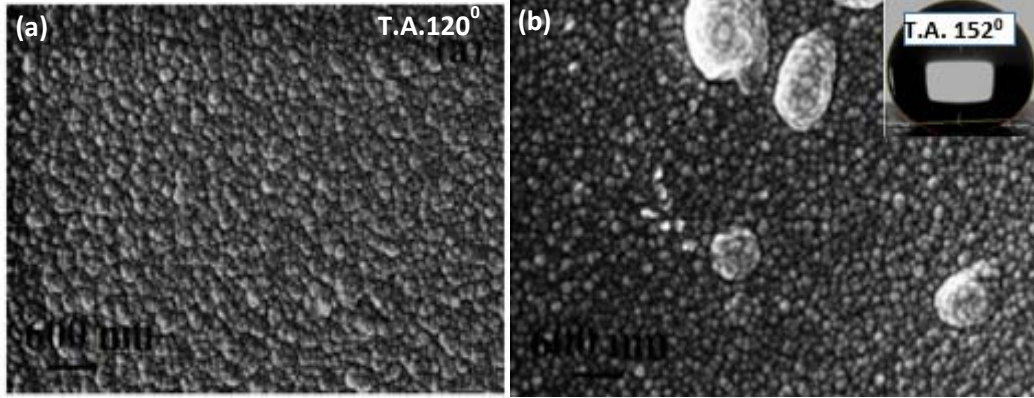
Şekil 4.3.3.4. (a) Proses süresi 5 sa. olan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (b) proses süresi 25 sa. olan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (5.500x büyütme) (Mahadik ve ark. 2010).

Moazzam ve arkadaşları yaptıkları çalışmada aşındırma metodunu kullanarak Al yüzeyleri 2H-perflorododesiltri-klorosilan (FTCS) ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Hiçbir işlem uygulanmadan Al yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 70° olarak ölçülürken, yüzey aşındırıldıktan sonra FTCS ile kaplanan yüzeyin su ile yaptığı temas açısını 163° olarak ölçmüşlerdir. Şekil 4.3.3.5'te kaplamasız ve kaplamalı Al yüzeylerin SEM görüntüleri verilmiştir, pürüzlülüğün artmasının süperhidrofositeye etkisi açıkça görülmektedir (Moazzam ve ark. 2016).



Şekil 4.3.3.5. (a) Kaplamasız ve işlem görmemiş Al yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (1.000x büyütme) (b) aşındırılmış ve TCMS kaplı Al yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı ölçümü (5.000x büyütme) (Moazzam ve ark. 2016).

Selvakumar ve arkadaşları farklı yüzey pürüzlülüğünde PTFE kaplı cam plakalar elde ederek, pürüzlülüğün süperhidrofobisiteye etkisini açıklamışlardır. Farklı pürüzlülükte PTFE ile kaplı kumlanmış cam yüzeylerin SEM görüntüleri ve su ile yaptıkları temas açıları Şekil 4.3.3.6’da verilmiştir (Selvakumar ve ark. 2010).



Şekil 4.3.3.6. (a) PTFE kaplı işlem görmemiş cam yüzeyin SEM görüntüsü
(b) kumlanmış PTFE kaplı cam yüzeyin SEM görüntüsü (Selvakumar ve ark. 2010).

Süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasında kullanılan farklı tekniklerde ortak nokta yüzeyde mikro/nano boyutta pürüzlülüğün oluşturulmasıdır. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik film kaplı cam yüzeyine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ve farklı teknikler ile elde edilen yüzeylerin pürüzlülük özellikleri ile karşılaştırıldığında, kullanılan deneysel yaklaşım ile yüksek temas açısı değerlerine sahip bir yüzeyin hazırlanmasına olanak sağlayacak ölçüde mikro/nano pürüzlülüğün oluşturulduğu açıkça görülmektedir.

4.3.4. Temas açısı karmaşası analizi

Bir yüzeyi süperhidrofobik olarak adlandırmak için, o yüzeyin su ile yaptığı temas açısının yanında tanımlanması gereken ikinci bir özellik su damlacığının yüzeyden kaydığı açıdır (Ma ve ark. 2006). Pratikte, süperhidrofobik yüzeylerde ilerleyen ve gerileyen temas açısı olmak üzere iki farklı temas açısı değerinin ölçülmesi mümkündür. Yüzeye küçük bir eğim verildiğinde; düşük seviyedeki temas açısı artarken (ilerleyen temas açısı θ_A), yüksek seviyedeki temas açısı azalır (gerileyen temas açısı, θ_R) ve damla yüzeyden kayar. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda kayma açısı ilerleyen ve

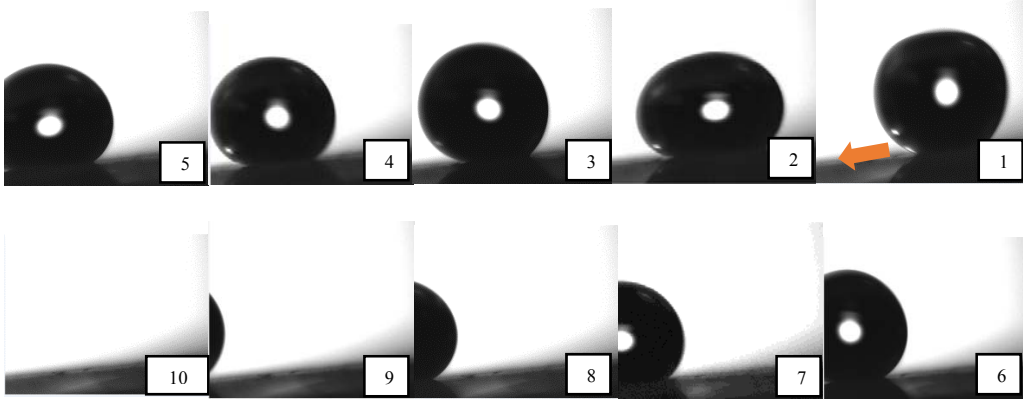
gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak açıklanmış ve hesaplanmıştır. Temas açısı karmaşası adı da verilen bu açı yüzeyin ideal halden ne kadar saptığını gösterir (Chen ve ark. 1999, Mhamdi ve ark. 2006).

İlerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark yüzeyin heterojenlik, pürüzlü/pürüzsüz, kirli/temiz, sert/yumuşak, reaktiflik, gözenekli/gözeneksiz gibi özelliklerine göre değişir; yüzey ne kadar temiz, pürüzsüz ise ideale yakındır ve temas açıları arasındaki fark o kadar küçüktür. (Chen ve ark. 1999, Mabboux ve ark. 2004)

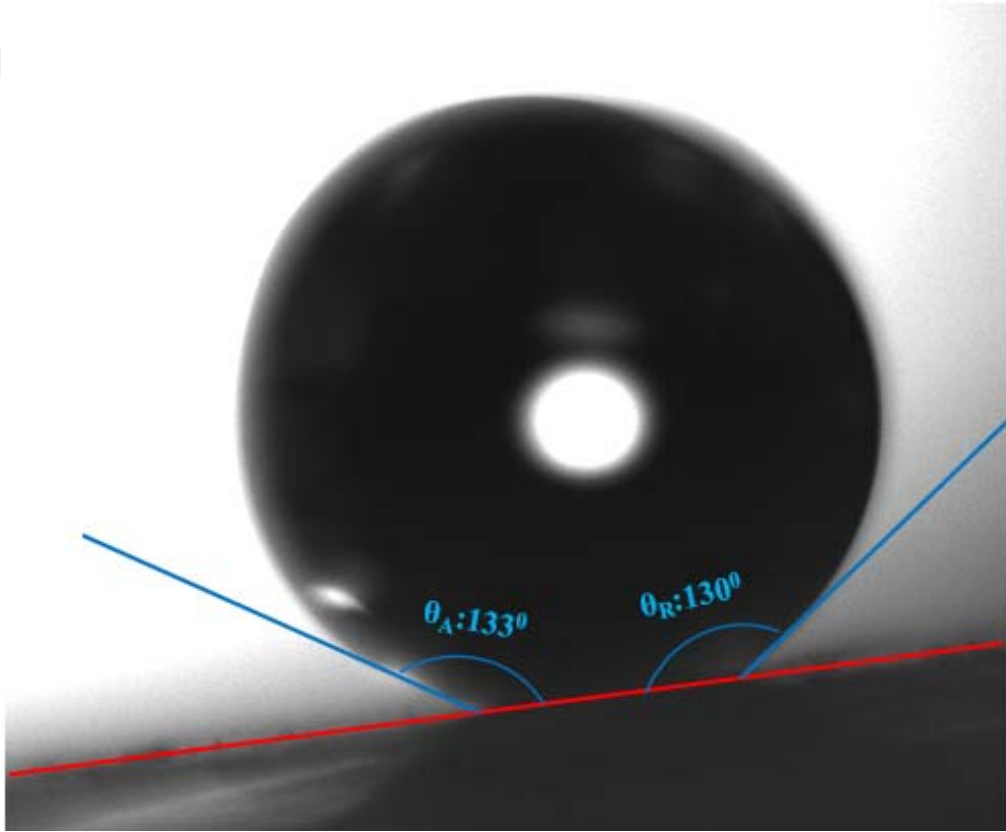
Temas açısı karmaşasında en önemli faktörlerden biri yüzeyin pürüzlülüğüdür. Pürüzlülük arttıkça ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark da artar. Eğer pürüzlülük daha da artarsa, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki büyük artıştan dolayı bu fark neredeyse kaybolur. Böylece artan yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin hidrofobikliğini arttırmakla kalmayıp, Wenzel ve Cassie-Baxter modeline uygun olarak bu ikilemdeki en büyük etkiye sebep olur. Genellikle süperhidrofobik yüzeyler için temas açısı karmaşası 5°'den küçüktür ve pürüzlülüğün dikkatli bir şekilde kontrol edildiği yüzeylerde değerin 1°'nin altına inmesi sağlanabilir. Ancak gerçek yüzeylerde tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir (Nosonovsky ve Bhushan 2007).

Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin kendi kendini temizleme özelliklerinin belirlenmesi için kayma açısı ölçüldü. Yüzeğe küçük bir eğim verilerek, 16 µs aralıklarla damlanın fotoğrafı çekilerek su damlasının yüzeyden kaydığı ilk an fotoğraflandı (Şekil 4.3.4.1). Şekil 4.3.4.2'de görüldüğü gibi fotoğraf üzerinden ilerleyen temas açısı (θ_A) 133° ve gerileyen temas açısı (θ_R) 130° olarak ölçüldü ve Eşitlik 4.3.4.1 kullanılarak temas açısı karmaşası 3° olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre yüzey üzerindeki mikro/nano boyuttaki gözeneklerin içine havanın hapsedildiği ve katı ile sıvı arasındaki etkileşim kuvvetlerinin oldukça zayıf olmasından dolayı su damlacığının yüzeyden kolaylıkla kayabildiği söylenebilir. Elde edilen sonuçlar pürüzlülüğün temas açısına etkisini açıklayan Cassie-Baxter modeliyle uyumludur (Cassie-Baxter, 1944).

$$\theta_{karm} = \theta_{ilerleyen} - \theta_{gerileyen} \quad (4.3.4.1)$$



Şekil 4.3.4.1. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyinden su damlasının kayma görüntüsü (16 μ s aralıklarla fotoğraflanmıştır).



Bu sonuca göre poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey su ile yaptığı yüksek temas açısı (162°) ve düşük SFE değeri ($37,34 \text{ mN/m}$) yanında 3° gibi bir kayma açısı değeri ile kendi kendini temizleme özelliğine de sahiptir.

Miwa ve arkadaşları (2000), yaptıkları çalışmada yüzey yapısının kayma açısına büyük etkisi olduğunu açıklamışlardır; mikro/nano gözeneklerin arasına sıkışan hava kayma açısının azalmasında oldukça etkilidir.

Yuan ve arkadaşları, 2007 yılında faz ayrımı metodunu kullanarak süperhidrofobik polistiren (PS) yüzey elde etmişlerdir. Yüzeyin su ile yaptığı temas açısını 156° , kayma açısını ise 2° olarak ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada PS yüzeyde elde edilen mikro/nano boyutundaki gözeneklerin içine hapsolmuş hava sayesinde, sıvı ve katı yüzey arasındaki etkileşimlerin çok azaldığını ve su damlacığının yüzeye 2° 'lik açı verildiğinde kaymaya başladığını açıklamışlardır.

Literatürde benzer çalışmayı Jiang ve arkadaşları 2004 yılında yapmışlardır, elektroçekim yöntemini kullanarak süperhidrofobik PS yüzeyler elde etmişlerdir. Elde edilen yüzeyin temas açısını 162° olarak hesaplarken, kayma açısı oldukça yüksektir.

4.3.5. Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin dayanıklılık testleri

Hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin termal kararlılığı, gün ışığına dayanımı, asitlere ve alkali çözeltilere karşı dayanımı araştırıldı. Dayanım testleri sonrasında bu yüzeyler de meydana gelebilecek değişimler temas açısı ölçümleri ve SEM analizleri ile belirlendi. Süperhidrofobik yüzeylerin dayanıklılıklarını ölçmeye yönelik yayınlanan herhangi bir yasal mevzuat bulunmamaktadır. Literatürde süperhidrofobik yüzeylerin dayanıklılığı farklı yaklaşımlar ile tespit edilmektedir. Örneğin Fan ve arkadaşları (2012) elde ettikleri süperhidrofobik yüzeylerin kararlılığını araştırmak için, bu yüzeyleri 12 saat boyunca farklı pH değerlerine sahip H_2SO_4 çözeltileri içinde bekletmişlerdir. Ardından yüzey temas açısını tekrar ölçmüş ve değişmediğini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin kararlı ve sağlam olduğunu açıklamışlardır.

Ning ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada çinko yüzeyleri su ile yaptıkları temas açısı yaklaşık 170° 'yi bulan süperhidrofobik malzemelerle kaplamışlardır. Süperhidrofobik malzeme ile kaplı olan çinko yüzeyler ile kaplamasız çinko yüzeyleri, korozyon dayanımını ölçmek için 1 ile 20 gün arasında %3 NaCl çözeltisinin içinde bekletmişlerdir. Kaplamasız yüzeyin 1 gün sonunda korozyona uğradığını tespit etmişlerdir; süperhidrofobik malzeme ile kaplı yüzeyin ise 5 gün sonra su ile yaptığı temas açısını 163° , 20 gün sonunda ise 152° olarak ölçülerek korozyona dayanıklı yüzeyler elde ettiklerini açıklamışlardır. Yüzeylerin kimyasal dayanımını ölçmek amacıyla ise süperhidrofobik malzeme ile kaplı çinko yüzeyler, oda sıcaklığında NaOH çözeltisi (pH:12.0), HCl çözeltisi (pH:2.0) ve toluen içerisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve sonrasında bu yüzeylerin su ile yaptıkları temas açısında herhangi bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Böylece elde ettikleri süperhidrofobik yüzeylerin kimyasal dayanımının da iyi olduğunu açıklamışlardır (Ning ve ark. 2011).

Xiu ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada cam plakaları sol-jel metoduyla tetrametoksisilan ve izobütiltrimetoksisilan ile kaplayarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmeyi başarmışlardır. Elde ettikleri yüzeylerin termal dayanımını ölçmek amacıyla yüzeyi yüksek sıcaklıklara ($>200^{\circ}\text{C}$) maruz bıraktıklarında yapıdaki hidrofobik izobütil gruplarının ayrıştığını ve yüzeyin süperhidrofobitesini kaybettiğini açıklamışlardır. Yapıya floroalkilsilan eklediklerinde ise elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin 400°C 'ye kadar termal kararlı olduğunu, 500°C 'de ise yüzeyin su ile yaptığı temas açısını 0° ölçerek süperhidrofobitesini kaybettiğini açıklamışlardır (Xiu ve ark. 2008).

Latthe ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada elde ettikleri süperhidrofobik silika film kaplı yüzeylerin 275°C 'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu 275°C 'den yüksek sıcaklıklarda yüzeylerin hidrofilik özellik gösterdiğini açıklamışlardır. Ek olarak elde ettikleri süperhidrofobik yüzeyleri 60 gün boyunca 30°C 'de %85 nem oranında beklettiklerinde yüzeylerin süperhidrofobitesini koruduğunu tespit etmişlerdir (Latthe ve ark. 2009).

Rao ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada elde ettikleri süperhidrofobik filmleri 35⁰C'de %95 nem oranında bekleterek; bu yüzeylerin süperhidrofobitesinin değişmediğini ve nemli ortama dayanıklı olduğunu açıklamışlardır (Rao ve ark. 2011).

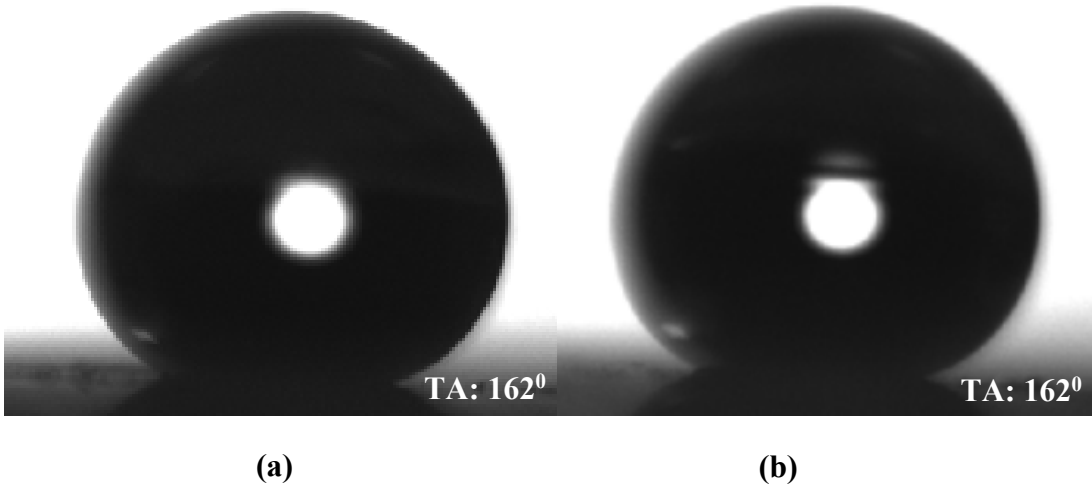
Yawei ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada su ile yaptığı temas açısı 170⁰'ye ulaşan süperhidrofobik TiO₂ film elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu filmin asit ve alkali çözeltilere karşı dayanıklı olduklarını açıklamışlardır. Elde ettikleri filmin kimyasal dayanımını test etmek için 100 saat boyunca HCl (%25), H₂SO₄ (%50) ve NaOH (5mol/L) çözeltilerinde bekletmişlerdir. Süperhidrofobik TiO₂ filminin 100 saat sonra su ile yaptığı temas açısı ölçüldüğünde; H₂SO₄ ve NaOH bekletme ile temas açısının neredeyse değişmediğini, HCl çözeltisinde bekletme ile temas açısının 154⁰'ye düştüğünü açıklamışlardır (Yawei ve ark. 2011).

Zhang ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada yüzey serbest enerjisi oldukça düşük olan polibenzoksazin (PBZ) ve titanyumdioksit (TiO₂) kullanarak, su ile yaptığı temas açısı 166⁰ olarak ölçülen süperhidrofobik film elde etmişlerdir. Elde ettikleri yüzeyleri, termal dayanıklılığını ölçmek için 150⁰C'den 400⁰C'ye kadar 1 saat boyunca ısıtmışlar ve ısıtılan yüzeylerin su ile yaptığı temas açısının 300⁰C'ye kadar değişmediği, 350⁰C'den itibaren temas açısının azaldığını açıklamışlardır. Ayrıca elde ettikleri yüzeylerin çevresel dayanımını test etmek için yüzeyi 6 ay boyunca 1 atm basınç altında 25⁰C'de %50 nem oranında bekletmişlerdir. 6 aydan sonra bekletilen yüzeylerin su ile yaptığı temas açısını ölçmüşler ve değişmediğini rapor etmişlerdir (Zhang ve ark. 2015).

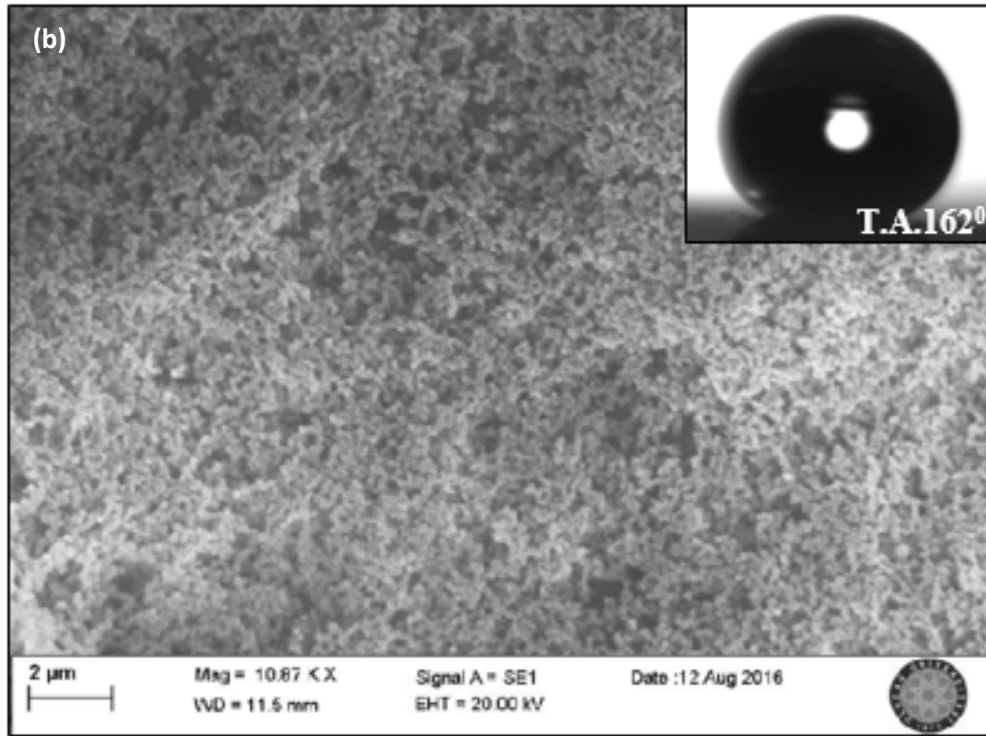
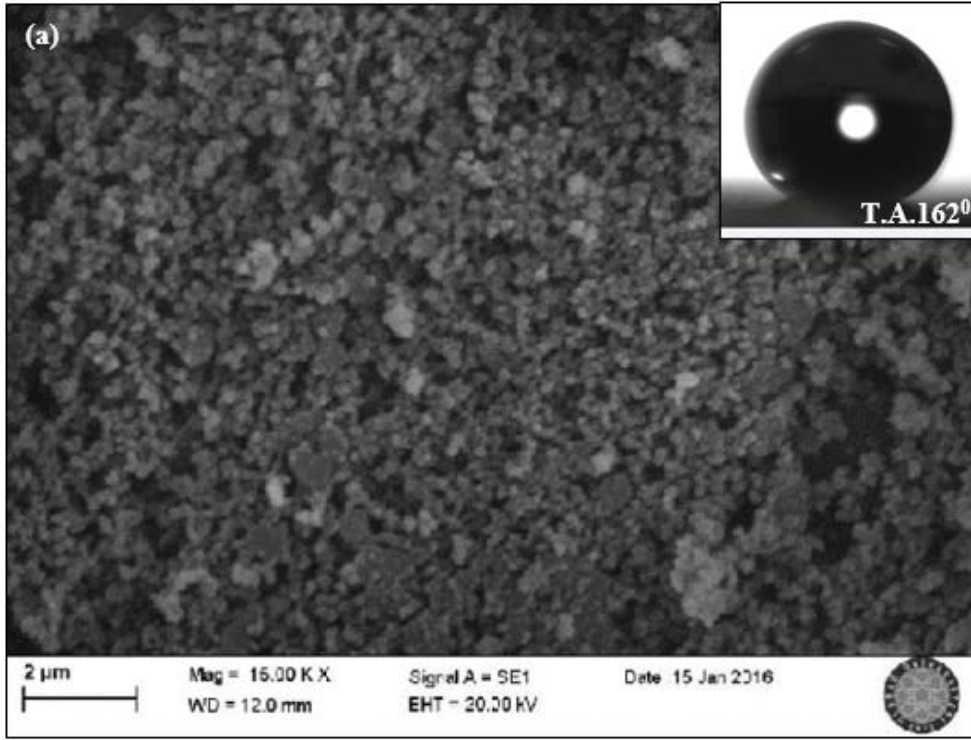
Bu çalışmada ise poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin dayanıklılık testleri; otomotiv sektöründe boya yüzeylerinin dayanıklılığını ölçmeye yönelik standartlar incelenerek aşağıdaki yaklaşımlarda gerçekleştirildi.

4.3.5.1. Termal kararlılık

Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin teste sokulmadan önce temas açısı ölçümü yapıldı. Ardından yüzey 168 saat/7 gün boyunca etüvde (85°C) bekletildi. Etüvden çıkarılan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey 24 saat oda sıcaklığında bekletildi ve yüzeyde meydana gelen değişimi gözlemlemek amacıyla tekrar temas açısı ölçümü yapıldı (Şekil 4.3.5.1.1) ve ardından yüzeyin SEM analizi yapıldı (Şekil 4.3.5.1.2). SEM analizi ile elde edilen sonuçlara göre poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik cam yüzeyin herhangi bir morfolojik değişime uğramadığı görülmektedir. Termal kararlılık testi sonrası temas açısının değişmemesi hazırlanan yüzeyin ısı dayanımının yüksek olduğunu göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin termal olarak kararlı olduğu belirlendi.



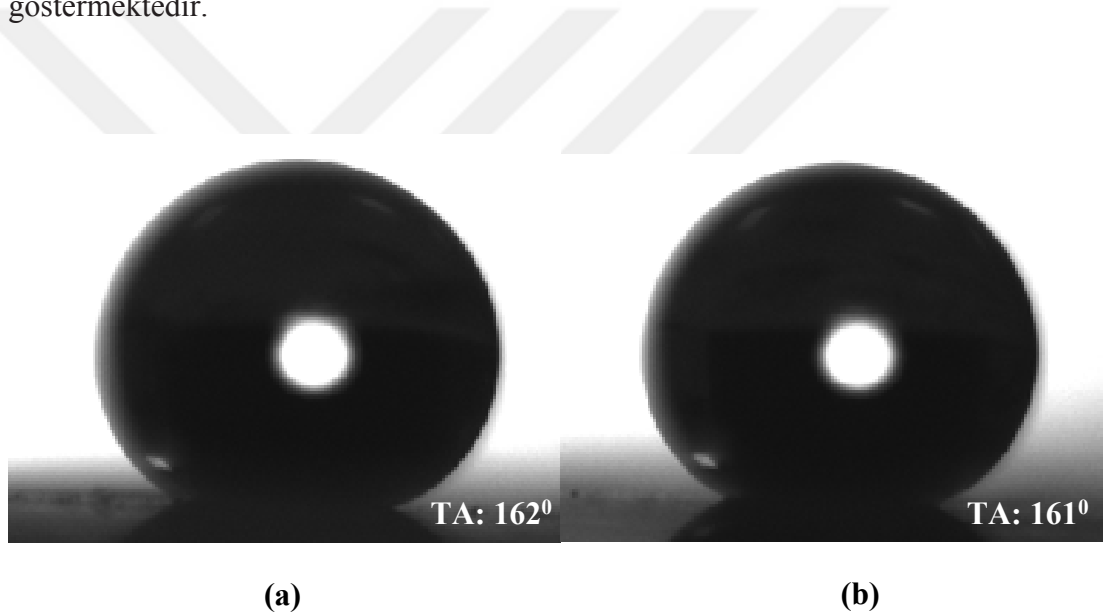
Şekil 4.3.5.1.1. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) termal kararlılık testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) termal kararlılık testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü



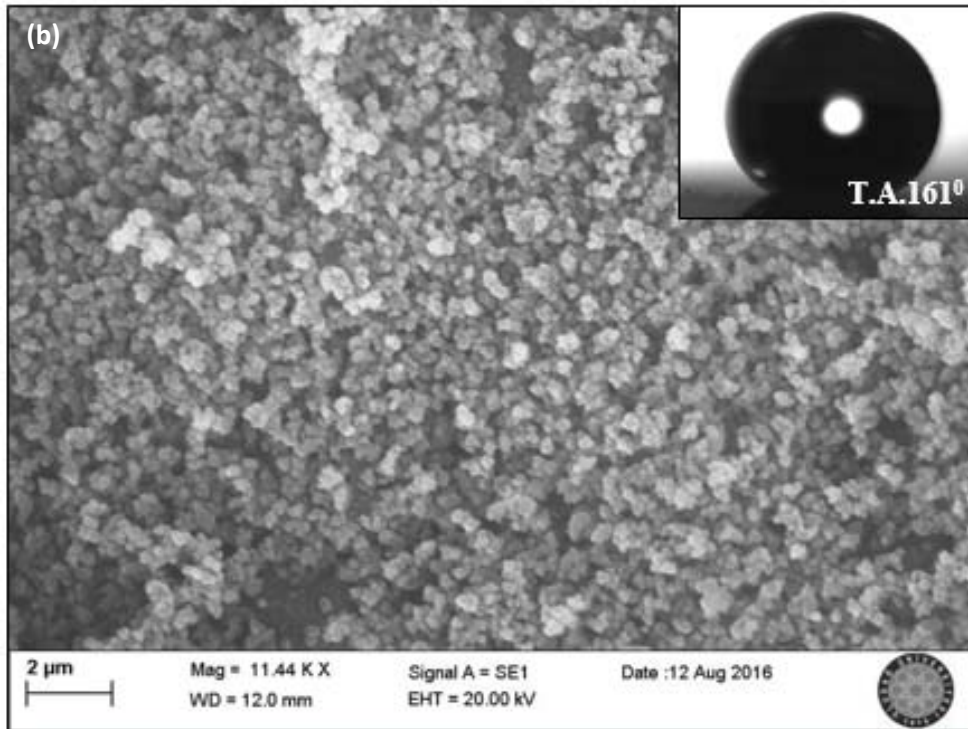
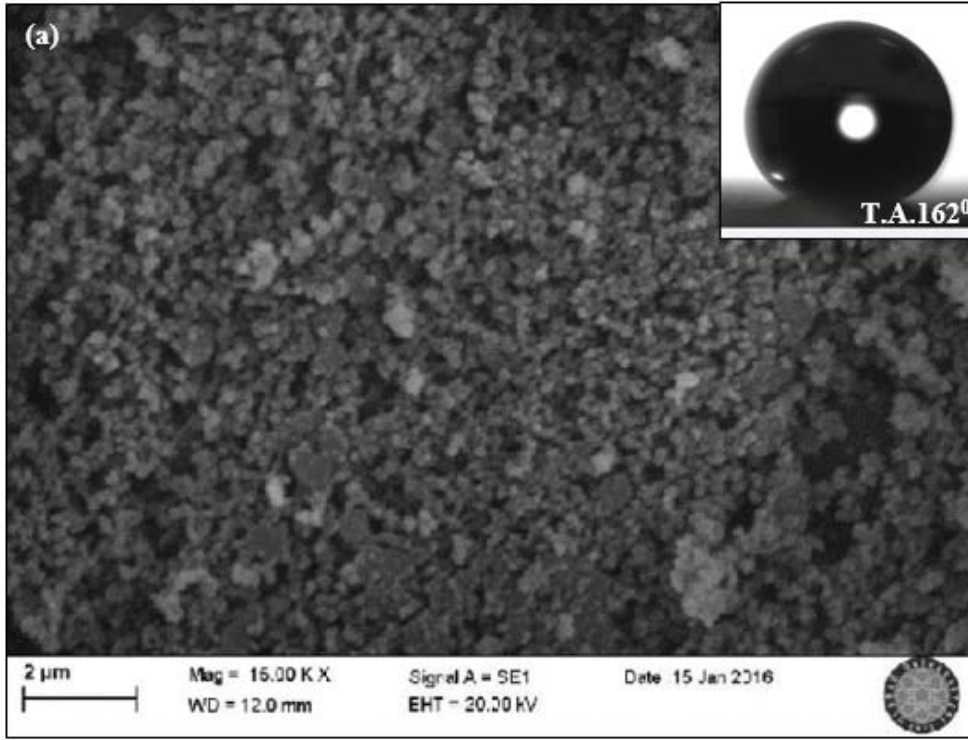
Şekil 4.3.5.1.2. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) 85⁰C'de bekletilmeden önceki SEM görüntüsü (b) 85⁰C'de 7 gün bekletildikten sonraki SEM görüntüsü

4.3.5.2. Gün ışığı dayanımı

Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin teste sokulmadan önce su ile temas açısı ölçümü yapıldı. Dış etkenlerden izole edilmiş, iç yüzeyleri (zemin duvar ve tavanı) gri nötr mat bir boyayla kaplı bir kabinde, 150 saat 40°C 'de gün ışığının altında bekletildi. Numune gri nötr mat boyayla kaplı kabinden çıkarıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildi ve yüzeyde meydana gelen değişimi gözlemlemek amacıyla tekrar temas açısı ölçümü (Şekil 4.3.5.2.1) ve SEM analizi gerçekleştirildi (Şekil 4.3.5.2.2). Yüzey morfolojisinde ve su ile elde edilen temas açısında belirgin bir değişimin olmaması poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin gün ışığına dayanıklı olduğunu göstermektedir.



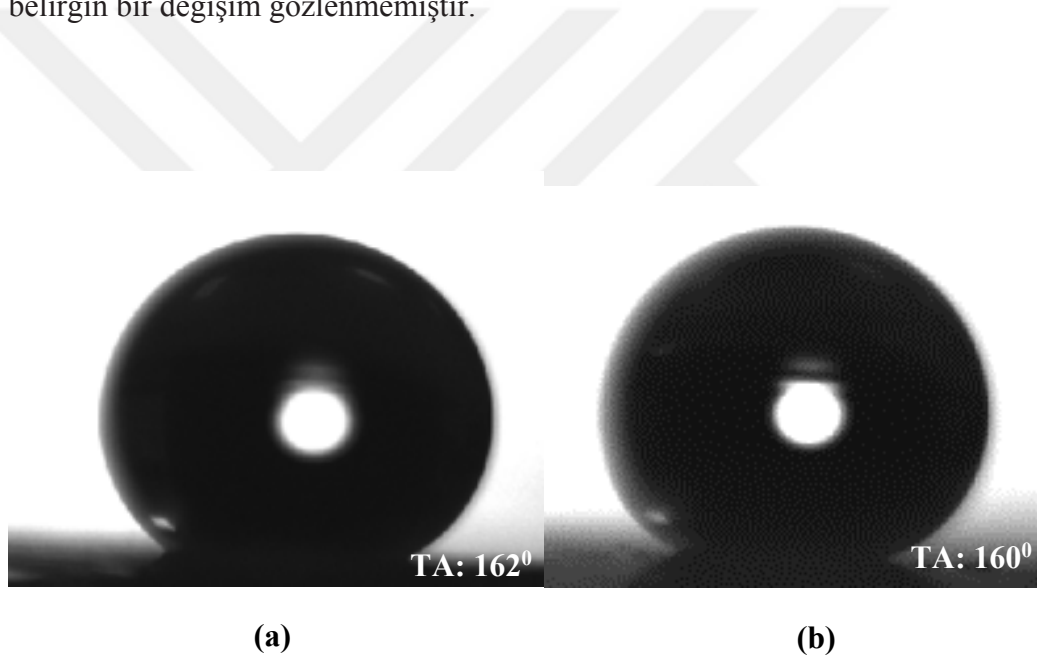
Şekil 4.3.5.2.1. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) gün ışığı dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) gün ışığı dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü



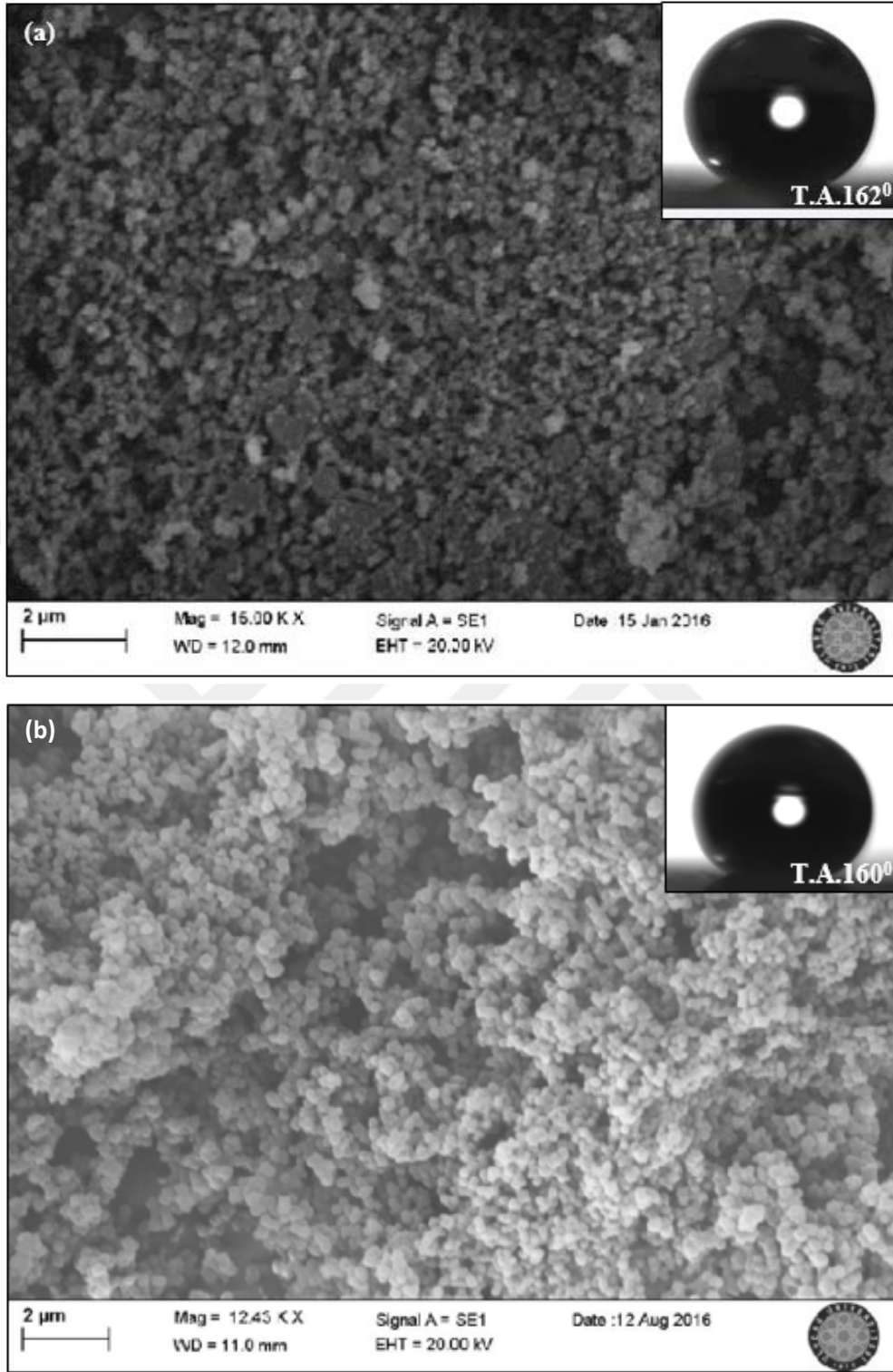
Şekil 4.3.5.2.2. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) gün ışığı dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) gün ışığı dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü

4.3.5.3. Asit dayanımı

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye önce 0,2 ml 0.5% sülfirik asit, ardından 0,2 mL 0,1 N hidroklorik asit damlatıldı ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bir sonraki aşamada asit kalıntılarının uzaklaştırılması için, yüzey oda sıcaklığında saf su ve etanol ile yıkanarak etüvde (40⁰C) kurutuldu. Yüzeyde meydana gelen değişimi gözlemlemek amacıyla tekrar temas açısı ölçümü yapıldı (Şekil 4.3.5.3.1) ve ardından yüzeyin SEM analizi yapıldı (Şekil 4.3.5.3.2). Yapılan analizler sonucunda elde edilen Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin asitlere dayanıklı olduğu tespit edildi. Çünkü asit çözeltileri ile muamele sonucunda yüzey morfolojisinde ve temas açısında belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



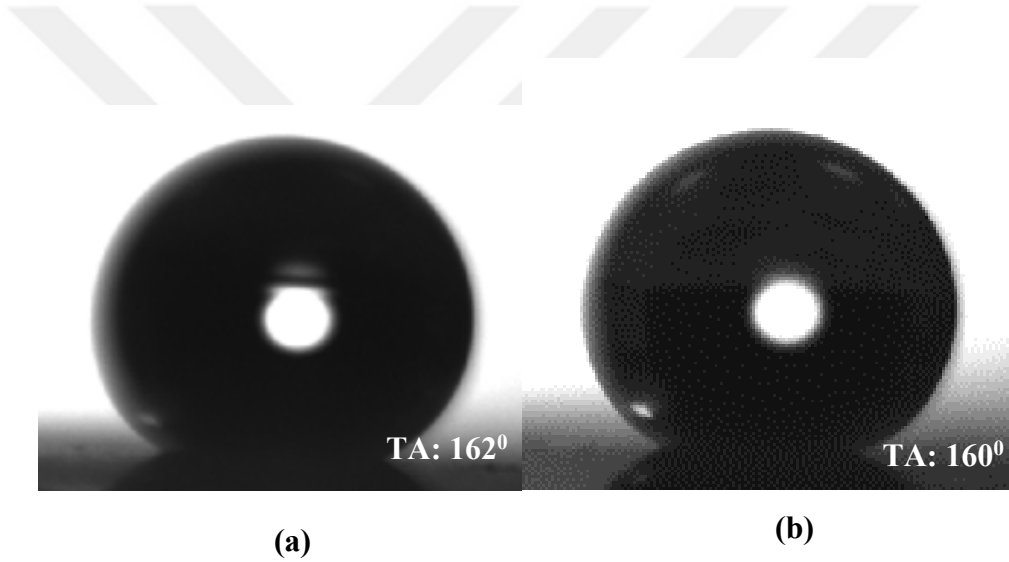
Şekil 4.3.5.3.1. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) asit dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) asit dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü



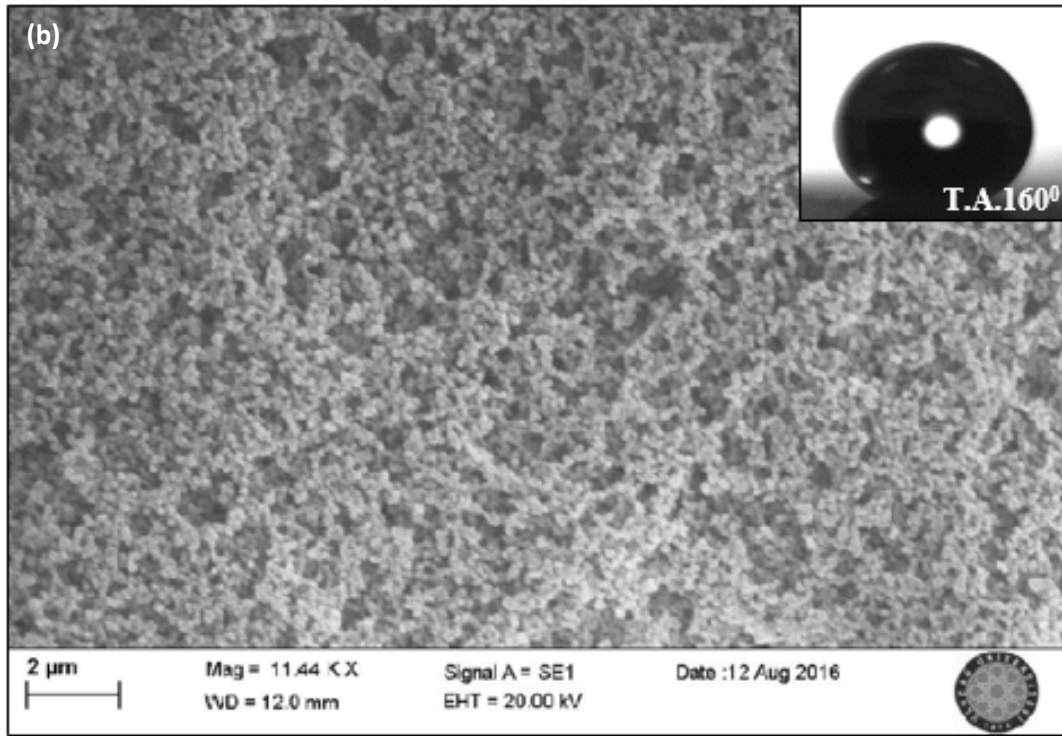
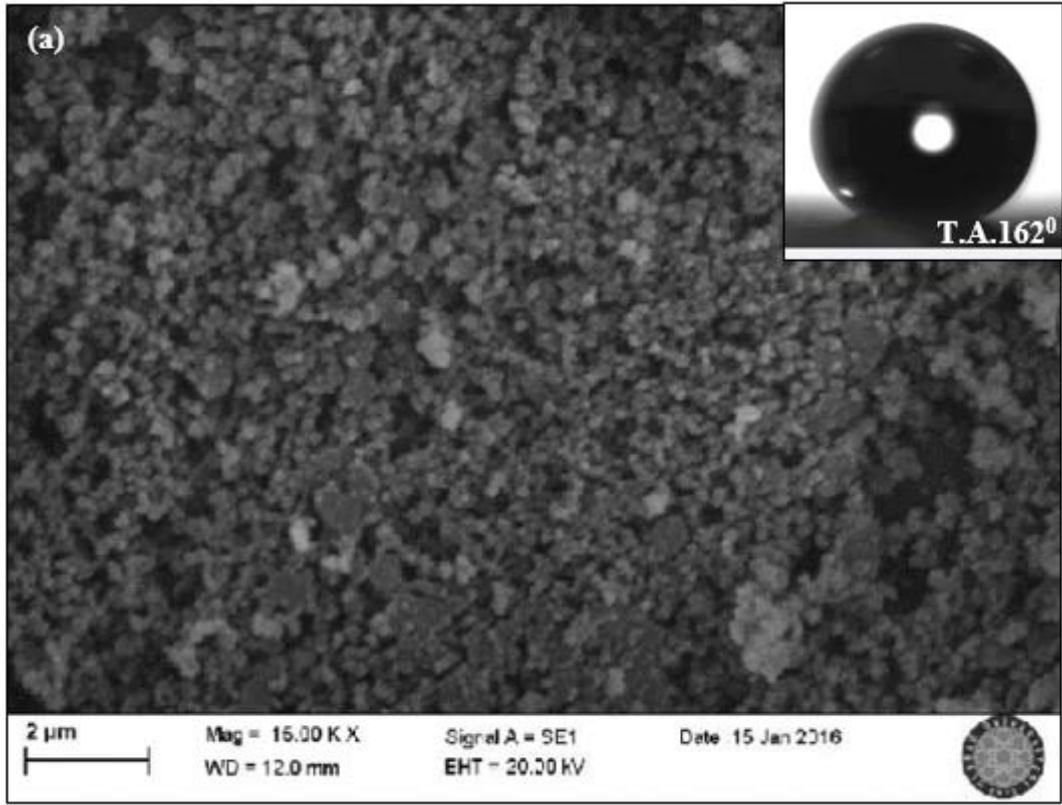
Şekil 4.3.5.3.2. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) asit dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) asit dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü

4.3.5.4. Alkali dayanımı

Poli (DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeye 0,2 ml 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi damlatıldı ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ardından alkali kalıntılarının uzaklaştırılması için, yüzey oda sıcaklığında saf su ve etanol ile yıkanarak etüvde (40°C) kurutuldu. Yüzeyde meydana gelen değişimi gözlemek amacıyla tekrar temas açısı ölçümü (Şekil 4.3.5.4.1) ve yüzeyin SEM analizi yapıldı (Şekil 4.3.5.4.2). Temas açısının belirgin bir şekilde değişmemesi hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin alkali çözeltiliye dayanıklı olduğunu göstermiştir. Bu sonuç SEM görüntüsü ile de kanıtlanmıştır.



Şekil 4.3.5.4.1. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) alkali dayanımı testinden önceki temas açısı değeri ve görüntüsü (b) alkali dayanımı testinden sonraki temas açısı değeri ve görüntüsü



Şekil 4.3.5.4.2. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin (a) alkali dayanımı testinden önceki SEM görüntüsü (b) alkali dayanımı testinden sonraki SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzey hazırlandı. Yüzeyde mikro/nano boyutta pürüzler oluşturarak su ile yaptığı temas açısı 162° , kayma açısı 3° olan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyler elde edildi. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- İlk olarak fonksiyonel monomer N-metakriloil-amido-L-fenilalanin etil ester (MAPA), L-fenilalanin etil ester'in metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucu elde edildi. Elde edilen MAPA monomerinin yapısal karakterizasyonu için FTIR analizi yapıldı.
- MAPA monomeri ve DVB çapraz bağlayıcısının polimerleştirilmesi ile cam yüzeyi poli(DVB-MAPA) film ile kaplandı. Elde edilen poli(DVB-MAPA) film FTIR, XPS, SEM analizi ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Poli(DVB-MAPA) filminin su ile yaptığı en yüksek temas açısı DVB-MAPA oranı 5:1 olduğunda 94° olarak ölçüldü. Poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin hazırlanmasında da 5:1 DVB/MAPA oranı kullanıldı.
- Poli(DVB-MAPA) film yüzeyinde mikro/nano boyutta pürüzlülüğün oluşturulması amacıyla DVB/MAPA karışımı 1,4 butandiol içerisinde dağıtılarak polimerleştirildi. 1,4 butandiol miktarının mikro/nano boyuttaki pürüzlülüğe etkisini araştırmak amacıyla DVB-MAPA/BDO (hacimce) oranı (1:0,3), (1:0,35), (1:0,40), (1:0,45), (1:0,50), (1:0,55), (1:0,60), (1:0,65), (1:0,70) olan karışımlar hazırlanarak polimerleştirildi. DVB-MAPA/BDO (hacimce) (1:0,55) oranında elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin su ile yaptığı en yüksek temas açısı 162° , kayma açısı ise 3° olarak ölçüldü. SEM analizi ile yüzeyde mikro/nano pürüzlülüğün oluştuğu kanıtlandı.
- Cam yüzey, poli(DVB-MAPA) film kaplı cam yüzey ve poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeylerin, yüzey serbest enerjileri Zisman metodu kullanılarak sırasıyla 83,91 mN/m, 51,40 mN/m, 37,34 mN/m olarak hesaplandı.
- Hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin termal kararlılığı, gün ışığına dayanımı, asitlere ve alkali çözeltilere karşı dayanımı araştırıldı. Dayanım testleri sonrasında bu yüzeylerde meydana gelebilecek değişimler temas

açısı ve SEM analizleri ile incelendi. Yapılan analizler sonucunda elde edilen poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik filmin dayanım testleri sonrasında temas açılarının ve yüzey morfolojilerinin değişmediği, hazırlanan poli(DVB-MAPA) içeren süperhidrofobik yüzeyin sıcaklığa, gün ışığına, asit ve alkali çözeltilere karşı dayanıklı olduğu belirlendi.



KAYNAKLAR

- Abrahamson, W.G., Caswell, H. 1982.** On the comparative allocation of biomass, energy and nutrients in plants. *Ecology*, 63: 982-991.
- Adamson, A. W.1990.** Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York, USA, 800 pp.
- Aruna, S. T., Binsy, P., Richard E., Basu, B.J. 2011.** Properties of phase separation method synthesized superhydrophobic polystyrene films. *Applied Surface Science*, 258: 3202-3207.
- Barnes, C. 2007.** Biomimetics: strategies for product design inspired by nature- a mission to Netherlands and Germany, Dti Global Watch Mission Report, 40-41.
- Barnes, G.T., Gentle, I.R. 2005.** Interfacial Science, *Oxford University Press*. 3 (15): 188-220.
- Barthlott, W., Neinhuis, C. 1997.** Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202: 1.
- Bayındır, M. 2010.** Nanoteknoloji hayatımızda. *Bilim ve Ütopya*, 12-18.
- Baykut S., Berkem A. 1975.** Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 2090, No:23, 289-290, İstanbul.
- Benyus, J. M., 1997.** Biomimicry-Innovation Inspired by natura. San Francisco, USA, 320 pp.
- Bernagozzi, I., Torrenzo, S., Minati, L., Ferrari, M., Chiappini, A., Armellini, C., Toniutti, L., Lunelli, L., Speranza, G. 2012.** Synthesis and characterization of PMMA based superhydrophobic surface. *Colloid Polym. Sci.*, 290: 315.
- Bhushan, B., Jung, Y. C. 2011.** Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*, 56(1): 1-108.
- Bonser, R. 2006.** Patented biologically-inspired technological innovations a twenty year view. *Journal of Bionic Engineering*, 3: 39-41.
- Büklü, L. B. 2006.** Süperhidrofob kaplamaların yüzey enerjisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Enerji Sistemleri Anabilim Dalı, Gebze.
- Cassie, A. B. D., Baxter, S. 1944.** Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40: 546-551.
- Celia, E., Darmanin, T., Givenchy, T.E., Amigoni, S., Guittard, F. 2013.** Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 402: 1-18.

- Cengiz, U., Avci, M.Z., Erbil, H.Y., Sarac, A.S. 2012.** Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 5815-5821.
- Chan, K. 2005.** Initiated Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: Mechanism and Applications. *Phd Thesis*, Massachusetts Institute Of Technology, Massachusetts.
- Chen, W., Fadeev, A.Y., Hsieh, M.C., Öner, D., Youngblood, J.P., McCarthy, T.J. 1999.** Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples *Langmuir* 15(10): 3395-3399.
- Cho, S.G., Ko, K.C. 2010.** Surface free energy and super-hydrophobic coating of multi walled carbon nanotubes by 3:1 TMCS/toluene glow discharge plasma under low pressure. *Thin Solid Films*, 518: 6619–6623.
- Chiou, N., Lu, C., Guan, J., Lcc, L.,J., Epstein, A.,P. 2007.** Growth and alignment of Polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties, *Nature nanotechnol.*, 2: 354-357.
- Coulson, S. R., Woodward, I., Badyal, J.P.S., Brewer, S.A., Willis, C. 2000.** Super Repellent Composite Fluoropolymer Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 104: 8836-8840.
- Çakmak, S., Denkbaz, E.B., Çırak, T. 2011.** Nano Bülten. *Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, 13: 33-45
- Çıracı, S., Şefik, S. 2006.** Türkiye’de Nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik*, 1-7.
- Dann, J.R. 1970.** Forces involved in the adhesive process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32: 302-320.
- Dettre, R. H., Johnson, R. E. 1964.** Contact Angle Hysteresis. *Advances in Chemistry*, 43: 136-144.
- Deyoung, D., Hobbs, D. 2009.** Discovery of Design: Searching Out Creator’s Secret. Master Books, Arthansas, United States of America, p: 114.
- Doğan, M. 2006.** Nanoteknoloji ve uygulamaları kimya sanayi ile ilişkisi. *Kimya Sanayi Dergisi*, 39 (225): 12-13.
- Doğancı, E. 2007.** Cyclic olefin kopolimerden süperhidrofobik yüzey sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek *Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Dorrer, C., Rühe, J. 2009.** Some Thoughts on Superhydrophobic Wetting, *Soft Matter*, 5 : 51-61.
- Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., Mert, O. 2003.** Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299: 1377-1380.

- Fan, Y., Li, C., Chen, Z., Chen, H. 2012.** Hydrophobic sol–gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 6531-6536.
- Fan, Z.P., Liua, W.L., Weia, Z.J., Yaoa, J.S., Suna, X.L., Lia, M., Wangb X.Q. 2011.** Fabrication of two biomimetic superhydrophobic polymeric surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 257: 4296-4301.
- Fowkes, F.M. 1964.** Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56: 40-52.
- Fowkes, F.M. 1968.** Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28: 493-505.
- Fox, H.W., Zisman, W.A. 1952.** The spreading of liquids on low-energy surfaces. II. Modified tetrafluoroethylene polymers, *Journal of Colloid Science*, 7: 109-121.
- Fox, H.W., Zisman, W.A. 1952.** The spreading of liquids on low-energy surfaces. III. Hydrocarbon surfaces, *Journal of Colloid Science*, 7: 428-442.
- Fowkes, F.M. 1972.** Donor acceptor interactions at interfaces. *Journal of Adhesion* 4: 155-159.
- Gifford, C. 1999.** Her yönüyle uçaklar, *Tubitak Popüler Bilim Kitapları*, 4:24.
- Good, R.J., Girifalco, L.A. 1960.** A theory for estimation of surface and interfacial energies., *Journal of Physics Chemical*, 64(5): 561-565.
- Grampel, R.D.V., Ming, W., Gildenpfennig, A., Gennip, W.J.H., Laven, J., Niemantsverdriet, J.W., Brongersma, H.H., With, G., Linde. R. 2004.** The outermost atomic layer of thin films of fluorinated polymethacrylates. *Langmuir*, 20(15): 6344–6351.
- Hansen, F.K. 2004.** The measurement of surface energy of polymers by means of contact angles of liquids on solid surfaces. *Surf Energ Polym*, 1-11.
- Hardman, S.J., Muhamad-Sarih, N., Riggs, H.J., Thompson, R.L., Rigby, J. 2011.** Electrospinning superhydrophobic fibers using surface segregating end-functionalized polymer additives. *Macromolecules*, 44(16): 6461-6470.
- Hejazi, I., Hajalizadeh, B., Seyfi, J. 2014.** Role of nanoparticles in phase separation and final morphology of superhydrophobic polypropylene/zinc oxide nanocomposite surfaces. *Applied Surface Science*, 293: 116-123.
- Hou, W., Wang, Q. 2007.** Wetting behavior of a SiO₂–polystyrene nanocomposite surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316: 206–209.
- Hozumi, A., Cheng D. F., Yagihashi, M. 2011.** Hydrophobic and Superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(2): 582-587.

- Ishizaki, T., Hieda, J., Saito, N., Saito, N., Takai, O. 2010.** Corrosion resistance and chemical stability of superhydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Electrochim. Acta*, 55: 7094-7101.
- Jiang L., Zhao Y., Zhai J. 2004.** A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew Chem. Int.* 43: 4338–4341.
- Jin M.H., Feng X.J., Xi J.M., Zhai J., Cho K.W., Feng L. 2005.** Superhydrophobic PDMS surface with ultra low adhesive force. *Macromol Rapid Commun*, 26: 1805–1809.
- Kaya, A.S.T., Cengiz, U. 2015.** Işık geçiren süperhidrofobik teos-silika kompozit yüzey sentezi. 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos, 2015, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Khorasani, M.T., Mirzadeh, H., Kermani, Z. 2005.** Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. *Appl Surf Sci.*, 242: 339–345.
- Krasowska, M., Zawala, J., Malysa, K. 2009.** Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 147: 155–169.
- Khorasani, M.T., Mirzadeh, H., Kermani, Z. 2005.** Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study. *Appl. Surface Science*, 242: 339-345.
- Latthe, S.S., Imai, H., Ganesan, V., Venkateswara, R. 2009.** Superhydrophobic silica films by sol–gel coprecursor method. *Applied Surface Science* 256(1): 217–222.
- Liu, J., Xiao, X., Shi, Y., Wan, C. 2014.** Fabrication of a superhydrophobic surface from porous polymer using phase separation. *Applied Surface Science*, 297: 33-39
- Lu X.Y., Zhang C.C., Han Y.C. 2004.** Low density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. *Macromol Rapid Commun* 25: 1606–1610.
- Ma M., Hill R.M., Lowery J.L., Fridrikh S.V., Rutledge G.C. 2005.** Electrospun poly(styrene block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir*, 21: 5549–5554.
- Ma, M., Hill, R.M. 2006.** Superhydrophobic Surfaces. *Interface Science*, 11: 193-202.
- Ma, M., Gupta M., Li, Z., Zhai L., Gleason, K. K., Cohen, R. E., Rubner, M. F., Rutledge, G.C. 2007.** Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity, *Advanced Materials*, 19: 255-259.
- Ma, P.X., Zhang, R. 1999.** Synthetic nanoscale fibrous extracellular matrix. *Biomed Mat. Res.*, 46: 60–72.

- Ma, W., Wu, H., Higaki, Y., Otsuka, H., Takahara, A. 2012.** A "non-sticky" superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphonic acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film. *Chem. Commun*, 48(54): 6824-6826.
- Mabboux, F., Ponsonnet, L., Morrier, J.J., Jaffrezic, N., Barsotti, O. 2004.** Surface free energy and bacterial retention to saliva coated dental implant materials an in vitro study. *Colloids Surf B Biointerfaces.*, 39(4):199-205.
- Mahadik, S.A., Kavale, M.S., Mukherjee, S.K., Rao, A.V. 2010.** Transparent superhydrophobic silica coatings on glass by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.*, 257: 333-339.
- Mutlu, Ö., Cengiz, U. 2015.** Sol-jel tekniği ile ışık geçiren süperhidrofobik yüzey sentezi, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos, 2015, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Martines, E., Seunarine, K., Morgan, H., Gadegaard, N., Wilkinson, C.D.W., Riehle, M.O. 2005.** Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano Letters*, 5: 2097-2103.
- McHale, G., Shirtcliffe, N. J., Newton, M. I. 2004.** Contact Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 20 (23): 10146-10149.
- Mhamdi, L., Picart, C., Lagneau, C., Othmane, A., Grosogeat, B., Renault, J.N., Ponsonnet, L. 2006.** Study of the polyelectrolyte multilayer thin films' properties and correlation with the behavior of the human gingival fibroblasts. *Materials Science and Engineering*, 26: 273-281.
- Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. 2000.** Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 16 (13): 5754 -5760.
- Moazzam, P., Razmjou, A., Golabi, M., Shokri, D., Isfahani, A., L. 2016.** Investigating the BSA protein adsorption and bacterial adhesion of Al-alloy surfaces after creating a hierarchical (micro/nano) superhydrophobic structure. *Journal of Biomedical Research*, 104(9): 2220-2233.
- Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. 2000.** Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir*, 16: 7044-7047.
- Navid S., Martin P., Christian M., Ali D. 2016.** Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying. *Surface and Coating Technology*, 289: 29-36.
- Ning, T., Xu, W.G., Lu, S.X. 2011.** Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their application as effective corrosion barriers. *Appl. Surf. Sci.*, 258 (4): 1359–1365.

- Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M., Ueda, Y. 1999.** The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment. *Langmuir*, 15(13): 4321-4323.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B. 2007.** Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Ultramicroscopy*, 107: 969-979.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B. 2009.** Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non adhesion, energy and green engineering, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 14: 270-280.
- Nun, E., Markus, O., Schleich, B. 2002.** Lotus Effect Surfaces, *Macromol. Symp.* 187: 677-682.
- Ohring, M. 1992.** The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego California, USA, pp: 147-191
- Owens, D.K., Wendt, R.C. 1969.** Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13: 1741-1747.
- Öncel, Ş., Uzun, L., Garipcan B., Denizli A. 2005.** Synthesis of Phenylalanine-Containing Hydrophobic Beads for Lysozyme Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 7049-7056.
- Özdoğan E., Demir A., Seventekin N. 2006.** Lotus Etkili Yüzeyler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16: 287-290.
- Özgür H., Gemici Z., Bayındır M. 2007.** Akıllı Nano Yüzeyler. *Bilim ve Teknik*, 473: 52-56.
- Qian B.T., Shen Z.Q. 2005.** Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates. *Langmuir* 21: 9007–9009.
- Rao, A.V., Latthe, S.S., Mahadik, S.A., Kappenstein, C. 2011.** Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate. *Applied Surface Science*, 257(13): 5772–5776.
- Rao, P. R. 2003.** Biomimetics. *Sadhana*, 28: 657-676.
- Rieke, P.C. 1997.** Application of Van Oss-Chaudhury-Good theory of wettability to interpretation of interracial free energies of heterogeneous nucleation. *J Cryst Growth*, 182 (3): 472-484.
- Sarkar, M.K., Bal, K., He, F., Fan, J. 2011.** Design of an outstanding superhydrophobic surface by electrospinning. *Appl. Surf. Sci.*, 257: 7003-7009.
- Schmitt, O.H. 1969.** Some interesting and useful biomimetic transforms. Proceeding 3rd Int. Biophysics Congress, Aug.29-Sept.3, 1969, Boston.

- Selvakumar, N., Harish, C. B., Rajam, K.S. 2010.** Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models. *Journal of Applied Physics*, 108: 013505-013514.
- Shaw, D.S. 1992.** Colloidal & Surface Chemistry. *Butterworth Heinemann*, 4: 151-169.
- Sheng, X., Zhang, J. 2009.** Superhydrophobic behaviors of polymeric surfaces with aligned nanofibers. *Langmuir*, 25: 6916.
- Shieh, J., Hou, F., Chen, Y.C., Chen, H.M., Yang, S.P., Chen, C.C., Chen, U.L. 2010.** Robust Airlike Superhydrophobic Surfaces. *Adv. Mater.*, 22: 597.
- Shiu J-Y, Kuo C-W, Chen P. 2005.** Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 5648: 325–32.
- Singh, A., Steely, L., Allcock, H.R. 2005.** Poli[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] Superhydrophobic nanofibers. *Langmuir*, 21(25): 11604–11607.
- Spori D. M., Drobek T., Zurcher S., Ochsner M., Sprecher C., Muhlebach A., Spencer, N. D. 2008.** Beyond the Lotus Effects: Roughness Influences on Wetting Over a Wide Surface-Energy Range. *Langmuir*, 24 (10): 5411-5417.
- Sun M.H., Luo C.X., Xu L.P., Ji H., Qi O.Y., Yu D.P. 2005.** Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir*, 21: 8978–8981.
- Taylor, P. 2011.** The Wetting of Leaf Surfaces, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16(4): 326–334.
- Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E. 2009.** Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable superhydrophilic to superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 25: 11748-11759.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y. 2013.** General Principles of Sol Gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31: 456-476.
- Tuteja, A., Choi, W., Ma, M.L., Mabry, J.M., Mazzella, S.A., Rutledge, G.C., McKinley, G.H., Cohen, R.E. 2007.** Designing Superoleophobic Surfaces. *Science*, 318: 1618–1622.
- Van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K. 1986.** The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111: 378-390.
- Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J.1988.** Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Review*, 88: 927-940.
- Waluyo, P. M., Pakpahan, S. 2006.** Influences of water droplet size and contact angle on the electric field and potential distributions on an insulator surface, International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, 8: 889-892.

- Wenzel, R. N. 1936.** Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28: 988-994.
- Wohlfart, E., Fernandez-Blazquez, J.P., Arzt, E., Campo A. 2011.** Nano fibrillar patterns on PET: The influence of plasma parameters in surface morphology. *Plasma Process. Polym.*, 8: 876-884.
- Wu, J., Mate, C. M. 1998.** Contact Angle Measurements of Lubricated Silicon Wafers and Hydrogenated Carbon Overcoats. *Langmuir*, 14(17): 4929-4934.
- Wu, R., Liang, S., Pan, A., Yuan, Z., Tang, Y., Tan, X., Guan, D., Yu, Y. 2012.** Fabrication of nanostructured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 5933–5937.
- Xiu, Y.H., Hess, D.W., Wong, C.R. 2008.** UV and thermally stable superhydrophobic coatings from sol-gel processing. *J. Colloid Interface Sci.*, 326(2): 465–470.
- Xu L, Chen W, Mulchandani A, Yan Y. 2005.** Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic. *Angew Chem Int Ed.*, 44: 6009–6012.
- Yabu, H., Shimomura, M. 2005.** Single step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films. *Chem Mater*, 17: 5231–5234.
- Young, T. 1805.** An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95: 65-87.
- Yuran A.F., Taşgetiren S. 2010.** Doğadan esinlenerek tasarım. *BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi*, 1(2): 23-30.
- Zhang J.L., Li J.A., Han Y.C. 2004.** Superhydrophobic PTFE surfaces by extension. *Macromol Rapid Commun* 25: 1105–1108.
- Zhang W., Lu,X., Xin,Z., Zhou,C., Liu, J. 2015.** Fluorine-free superhydrophobic/hydrophobic polybenzoxazine/TiO₂ films with excellent thermal stability and reversible wettability. *Royal Society of Chemistry*, 5: 55513-55519.
- Zhu, D., Li. X., Zhang, G., Zhang, X., Wang, T., Yang, B. 2010.** Mimicking the Rice Leaf; From Ordered Binary Structures to Anisotropic Wettability, *Langmuir*, 26 (17): 14276–14283.
- Zisman, W.A. 1964.** Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution in Contact Angle: Wettability and Adhesion, Ed: Gould, R.F., American Chem Soc, pp: 1-51.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğba Gün Aydemir
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 07.06.1986
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi, 2004
Lisans : Gazi Üniversitesi - Kimya Mühendisliği, 2009
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Karsan Otomotiv A.Ş., 2013 – Devam Ediyor
Magnetti Marelli - Mako A.Ş., 2012- 2013
Otosima Plastik A.Ş., 2011 - 2012
Nese Kimya Ltd. Şti., 2009 - 2011

İletişim (e-posta) : tugbagun.86@gmail.com