

NANO PARTİKÜL YÜZEY KAPLAMA

Banu İNAM BAĞÇECİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

Banu İNAM BAĞÇECİ tarafından hazırlanan NANO PARTİKÜL YÜZEY KAPLAMA adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali BİLGESU
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.
Prof. Dr. Ahmet BİÇER
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Prof. Dr. H. Vecihi PAMUK
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Prof. Dr. Mehmet TÜRKER
Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih: 22/02/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Banu İNAM BAĞÇECİ

NANO PARTİKÜL YÜZEY KAPLAMA

(Yüksek Lisans Tezi)

Banu İNAM BAĞÇECİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2010

ÖZET

Katı yüzeylerin ıslanma davranışı malzeme bilimi ve temel araştırmalar için oldukça önemli bir konudur. Pek çok potansiyel uygulama alanına sahip olmasından dolayı, son yıllarda bu konu üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Katı yüzeylerin ıslanabilirliği temas açısı (TA) ile tanımlanır. Eğer yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 90° 'den büyük 150° 'den küçükse yüzey hidrofobiktir. Temas açısı değeri 150° ile 180° arasında olan yüzeyler ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilebilmesi için hem yüzey pürüzlülüğünün artması hem de yüzey enerjisinin azaltılması gerekir. Pürüzlülük olmadan elde edilebilecek en yüksek temas açısı değeri genellikle 120° 'nin üzerine çıkmamaktadır. Bu nedenle süperhidrofobik özellik için yüksek pürüzlülüğe ihtiyaç vardır. Yüksek yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi nano boyutlu parçacıklar ile sağlanır.

Yapılan çalışmada, hidrofilik özellikteki nano boyutlu silisyum dioksit (SiO_2) ve polistiren (PS) kullanılarak nanokompozit yüzeyler hazırlandı. Süperhidrofobik özellikli yüzeylerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan polistireni çözmek için; tetrahidrofuran (THF) ve N,N dimetilformamit (DMF) kullanıldı. Cam ve bakır yüzeyler üzerine hazırlanan kaplamalarda pürüzlülüğün yüzeylerin ıslanma davranışı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla değişen kütle oranlarda

silisyum dioksit kullanıldı. Ayrıca farklı kurutma sıcaklıklarının kaplamalar üzerindeki etkisi incelendi.

Hazırlanan yüzeylerin mikroyapısının incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Temas açısı ölçümleri ise DSA100 temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Cam üzerine hazırlanan yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışını fotoelektron spektroskopu (XPS) ile incelendi.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda çözücü olarak THF ve kaplama alt yüzeyi olarak camın kullanıldığı durumda süperhidrofobik özellikli yüzey elde edilmiştir. Ölçülen en yüksek temas açısı değeri ($153,6^\circ$), 0,2g SiO_2 içeren kaplamalarda 140°C kurutma sıcaklığında sağlanmıştır. Bakır yüzeyler için elde edilen en yüksek temas açısı $141,0^\circ$ 'dır. Çözücü olarak DMF'nin kullanıldığı cam üzerine hazırlanan kaplamalarda ise en yüksek temas açısı değeri $137,9^\circ$ olarak ölçülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : Nano partikül, Süperhidrofobik, Yüzey Kaplama

Sayfa Adedi :106

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

NANOPARTICLE SURFACE COATING

(M.Sc. Thesis)

Banu İNAM BAĞÇECİ

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

February 2010

ABSTRACT

The wettability of solid surfaces is an important topic in material science and fundamental research. Because of their numerous potential applications, intensive researches have been done in recent years.

Wetting of solid surfaces is characterized by the contact angle (CA). If the value of the water contact angle is greater than 90° and smaller than 150°, the surface is hydrophobic. Surfaces with the water contact angle between 150° and 180° are called superhydrophobic. For the preparation of superhydrophobic surfaces, should have both increasing surface roughness and decreasing surface energy. Generally, without roughness the maximum contact angle can not be increased more than 120°. Thus, for superhydrophobicity a great surface roughness is required. The high surface roughness achieved by nano-sized particles.

In this study, nanocomposite surface was prepared by using nano-sized silisium dioxide (SiO₂) and polystyrene (PS). For dissolving PS, which has been widely used preparing superhydrophobic surface, tetrahydrofuran (THF) and N,N dimethylformamide (DMF) were used. For investigating the effect of roughness on the wettability of surfaces, various mass percentage of SiO₂ was used in coating which was prepared on glass and copper surfaces. In addition, effects of various drying temperature on coatings were investigated.

Scanning electron microscope (SEM) was used for investigating microstructure of the prepared surface. The contact angle was measured with DSA100 contact-angle meter. Chemical composition of surface, which was prepared on glass, was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

At the end of the study, the case, using THF as a solvent and glass as a coating substrate, superhydrophobic surface was obtained. The highest contact angle (153.6°) was measured for coating which involves 0.2g SiO_2 at 140°C drying temperature. The highest contact angle for copper surface was found 141.0° . And the highest contact angle for glass surface which was prepared DMF as a solvent is 137.9° .

Science Code : 912.1.092
Key Words : Nanoparticle, Superhydrophobic, Surface Coating
Page Number :106
Adviser : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet BİÇER'e, deneysel çalışmalarımda yardımcı olan, beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye,

Çalışmalarımın bütün aşamalarında yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan sonsuz bir anlayış ve çaba gösteren, en zor anlarımda bana cesaret veren sevgili eşim Taha BAĞÇECİ'ye,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her koşulda sevgi ve ilgilerini yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca bana moral veren ve her türlü fedakarlığı gösteren sevgili annem ve babama, her zaman arkamda duran, kararlarımı destekleyen sevgili ablam ve ağabeyime,

Deneysel çalışmalarımı birlikte gerçekleştirdiğim sevgili arkadaşım Esin KARTAL'a,

Dostluğu, yardımları ve anlayışı ile tez çalışmalarına destek veren, bana her zaman yol gösteren sevgili dostum Özlem GEZMİŞ'e ve manevi desteğini eksik etmeyen sevgili dostum Aysun KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ	3
2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları	3
2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması	4
2.3. Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri	5
2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	6
3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	11
3.1. Süperhidrofobik ve Süperhidrofilik Yüzeyler	11
3.2. Doğal ve Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	14
3.2.1. Doğal süperhidrofobik yüzeyler	14
3.2.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler	16
3.3. Süperhidrofobik Yüzeylerin Elde Edilmesi İçin Kullanılan Yöntemler	17
4. YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI	20
4.1. Sıvılarda Yüzey Gerilimi	20

	Sayfa
4.2. Temas Açısı ve Temas Açısı Karmaşası	21
4.3. İdeal ve Pürüzlü Yüzeylerde Temas Açısı	24
4.3.1. Wenzel eşitliği	25
4.3.2. Cassie eşitliği	27
4.4. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri	30
4.4.1. Optik teleskop yöntemi	30
4.4.2. Tensiyometre	30
4.4.3. Washburn yöntemi	31
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	32
6. MATERYAL VE METOT	46
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	50
6.3. Deneysel Yöntem	51
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
7.1. Temas Açısı Ölçümleri	54
7.1.1. Çözücü olarak THF kullanılan kaplamaların temas açısı ölçümleri	55
7.1.2. Çözücü olarak DMF kullanılan kaplamaların temas açısı ölçümleri	69
7.2. SEM Analizleri	72
7.2.1. Çözücü olarak THF kullanılan kaplamaların SEM analizleri	72
7.2.2. Çözücü olarak DMF kullanılan kaplamaların SEM analizleri	84
7.3. XPS Analizleri	88
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	93

	Sayfa
EKLER	97
EK-1 Çözücü olarak THF kullanılan cam kaplamaların temas açısı ölçümleri	98
EK-2 Çözücü olarak THF kullanılan bakır kaplamaların temas açısı ölçümleri	103
EK-3 Çözücü olarak DMF kullanılan cam kaplamaların temas açısı ölçümleri	105
ÖZGEÇMİŞ	106

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Polistirene ait özellikler	47
Çizelge 6.2. THF'ye ait özellikler	48
Çizelge 6.3. DMF'ye ait özellikler	49
Çizelge 6.4. SiO ₂ 'ye ait özellikler	49
Çizelge 7.1. 0,1g SiO ₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri	56
Çizelge 7.2. 0,2g SiO ₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri	57
Çizelge 7.3. 0,3g SiO ₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri	58
Çizelge 7.4. 0,4g SiO ₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri	59
Çizelge 7.5. 0,5g SiO ₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri	60
Çizelge 7.6. Farklı SiO ₂ kütleli yüzdesine ve kurutma sıcaklığına sahip yüzeylerin temas açısı değerleri	61
Çizelge 7.7. 0,1g SiO ₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri	63
Çizelge 7.8. 0,2g SiO ₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri	64
Çizelge 7.9. 0,3g SiO ₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri	65
Çizelge 7.10. 0,4g SiO ₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri	66
Çizelge 7.11. Farklı SiO ₂ kütleli yüzdesine ve kurutma sıcaklığına sahip bakır yüzeylerin temas açısı değerleri	68
Çizelge 7.12. Farklı SiO ₂ miktarlarına sahip cam yüzeylerin temas açısı değerleri	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nano partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar	5
Şekil 2.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları	7
Şekil 3.1. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı	12
Şekil 4.1. Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerde temas açısı	22
Şekil 4.2. İlerleyen (A) ve gerileyen (B) temas açıları	22
Şekil 4.3. Eğik yüzey üzerinde ilerleyen ve gerileyen temas açıları	23
Şekil 4.4. Katı yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri	24
Şekil 4.5. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası	26
Şekil 4.6. Yüzey pürüzlülüğünün fonksiyonu olarak Wenzel temas açısı değerleri	27
Şekil 4.7. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası	29
Şekil 4.8. Pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası a. Homojen ara yüzey için Wenzel eşitliği b. Kompozit ara yüzey için Cassie-Baxter eşitliği c. Homojen ara yüzey için Cassie eşitliği	29
Şekil 6.1. Polistiren polimerizasyonu	47
Şekil 7.1. Farklı SiO ₂ yüzdelere sahip cam yüzeylerde temas açısının sıcaklıkla değişimi	61
Şekil 7.2. Farklı SiO ₂ yüzdelere sahip bakır yüzeylerde temas açısının sıcaklıkla değişimi	68
Şekil 7.3. Temas açısının SiO ₂ miktarı ile değişimi	71
Şekil 7.4. 0,2g SiO ₂ içeren farklı sıcaklıklarda kurutulmuş yüzeylerin XPS grafiği A.Oda sıcaklığında kurutulmuş B.140 °C’de kurutulmuş	88

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Hidrofilik ve hidrofobik cam yüzeyler	11
Resim 3.2. Süperhidrofobik yüzey üzerinden su damlasıyla uzaklaşan kirler	13
Resim 3.3. Nilüfer çiçeği yaprakları üzerindeki mikro ve nano yapılar	15
Resim 3.4. Hidrofobik yüzeye sahip canlılar A. Suyu iten kelebek kanadı B. Nanoyapıya sahip jel kaplı deri	16
Resim 3.5. Doğal lotus yaprağının taklit edilmesi ile oluşturulan yapay yüzey	17
Resim 3.6. Pürüzlü hale getirilen düşük yüzey enerjili malzemelerin SEM görüntüleri a) Gözenekli polipirrol film (b) PDMS yüzeyi (c) polialkilpirrol film (d) TiO ₂ film	18
Resim 4.1. Sıvılarda yüzey gerilimi A. Sıvılarda moleküller arası çekim B. Yüzey gerilimi etkisi	20
Resim 6.1. DSA100 Temas açısı ölçüm cihazı	50
Resim 6.2. JEOL JSM-6360LV Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
Resim 7.1. Kaplama yapılmamış cam yüzeyin temas açısı	54
Resim 7.2. PS ile kaplanmış cam yüzeyin temas açısı	55
Resim 7.3. 0,1g SiO ₂ içeren 160 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı	56
Resim 7.4. 0,2g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı	57
Resim 7.5. 0,3g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı	58
Resim 7.6. 0,4g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı	59
Resim 7.7. 0,5g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı	60
Resim 7.8. PS ile kaplanmış bakır yüzeyin temas açısı	62
Resim 7.9. Süperhidrofilik bakır yüzey	63

Resim	Sayfa
Resim 7.10. 0,1g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı	64
Resim 7.11. 0,2g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı	65
Resim 7.12. 0,3g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı	66
Resim 7.13. 0,4g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı	67
Resim 7.14. PS (DMF ile çözülmüş) ile kaplanmış cam yüzeyin temas açısı	70
Resim 7.15. 0,1g SiO ₂ içeren cam yüzeyin temas açısı	71
Resim 7.16. Cam üzerine kaplanmış PS yüzeyin SEM görüntüsü	72
Resim 7.17. 0,1g SiO ₂ içeren 160 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	73
Resim 7.18. 0,2g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	74
Resim 7.19. 0,3g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	75
Resim 7.20. 0,4g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	76
Resim 7.21. 0,5g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	77
Resim 7.22. 0,1g SiO ₂ içeren farklı sıcaklıklarda kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. 100 °C’de kurutulmuş yüzeyin SEM görüntüsü B. 140 °C’de kurutulmuş yüzeyin SEM görüntüsü	79
Resim 7.23. 0,1g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	80

Resim	Sayfa
Resim 7.24. 0,2g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	81
Resim 7.25. 0,3g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	82
Resim 7.26. 0,4g SiO ₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	83
Resim 7.27. Cam üzerine kaplanmış DMF-PS yüzeyin SEM görüntüsü A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. X3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	85
Resim 7.28. 0,1g SiO ₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	86
Resim 7.29. 0,2g SiO ₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
θ	Temas açısı
$\theta_{\text{karm.}}$	Temas açısı karmaşası
$\theta_{\text{iler.}}$	İlerleyen temas açısı
$\theta_{\text{geril.}}$	Gerileyen temas açısı
θ_Y	Young temas açısı
θ_W	Wenzel temas açısı
θ_C	Cassie temas açısı
r	Pürüzlülük faktörü
$\gamma_{S/H}$	Sıvı-hava ara yüzey gerilimi
$\gamma_{K/H}$	Katı-hava ara yüzey gerilimi
$\gamma_{K/S}$	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
$A_{\text{ger.}}$	Gerçek yüzey alanı
$A_{\text{gör.}}$	Görünür yüzey alanı
f	Yüzey kesir alanı
T	Temastan sonraki zaman
C	Katının madde sabiti
η	Sıvı viskozitesi
γ	Sıvı yüzey gerilimi
ρ	Sıvı yoğunluğu

Kısaltmalar**Açıklama****AFM**

Atomik güç mikroskobu

DMF

N,N dimetilformamit

DSC

Diferansiyel taramalı kalorimetre

EDX

Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskobu

FESEM

Emisyon taramalı elektron mikroskobu

FTIR

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskobu

PS

Polistiren

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TA

Temas açısı

TEM

İletimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

THF

Tetrahidrofuran

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskobu

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde tanımlanmaktadır. Disiplinler arası bir bilim dalı olan nanoteknoloji, bir yandan eski teknolojilere farklı bir bakış açısı getirmiş, diğer yandan ise önceleri imkansız gibi gözüken uygulamalara olanak sağlamıştır. Birçok farklı alanı etkileme potansiyeline sahip olan nanoteknoloji yardımıyla malzemelerin özellikleri daha iyi anlaşılmış, bu sayede süperhidrofilik ve süperhidrofobik özellikli akıllı yüzeyler geliştirilmiştir.

Akıllı mikro ve nano yüzeyler üzerinde yapılan araştırmaların artmasının en önemli nedeni bu yüzeylerin geniş uygulama alanı olmasıdır. Süperhidrofobik yüzeyler otomobil camları, gözlük camları, aynalar, güneş pillerinin cam kaplamaları, uydu yansıtıcıları ve çatı malzemeleri gibi pek çok pratik uygulamada kullanılabilirler.

Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeyler suyla yaptıkları temas açısına göre adlandırılır. Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümü olan temas açısı, yüzey gerilimi sonucunda ortaya çıkar. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler ise katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Temas açısı 90° 'den küçükse yüzey hidrofilik, 90° 'den büyük ise yüzey hidrofobik özelliktedir. Temas açısının 150° 'den büyük olması durumunda ise yüzey süperhidrofobiktir.

Süperhidrofobik yüzeyler yüksek temas açılarına sahip olmalarının yanında oldukça düşük temas açısı karmaşası değerlerine sahiptir. Temas açısı karmaşası ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak tanımlanır ve süperhidrofobik yüzeyler için temas açısı karmaşası genellikle 5° 'den küçüktür [1,2].

Süperhidrofobikliğin gözlenebilmesi için yüzeylerin hem düşük yüzey enerjisine hem de yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olması gerekir. Yüzey enerjisinin azaltılması için kullanılan yöntemler kimyasal, pürüzlülüğün artırılması için kullanılan yöntemler ise geometrik metot olarak adlandırılır. Pürüzlülük etkisi olmadan elde edilebilecek en yüksek temas açısı genellikle 120° 'yi geçmemektedir.

Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağlayarak, aradaki etkileşmeyi düşürmekte böylece hidrofobik yüzeylerde temas açısını artırmaktadır. Yüksek pürüzlülüğün sağlanması yüzeyin nano boyutlu parçacıklarla kaplanması ile gerçekleştirilebilir. Yüzeylerin hazırlanması için plazma/lazer/kimyasal aşındırma, litografi, sol-gel işlemi, çözelti dökme, tabaka tabaka ve kolloidal birleşme, elektrokimyasal reaksiyon ve çöktürme, elektrospining ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) gibi pek çok farklı metot kullanılabilir [2-4].

Gerçekleştirilen çalışmada nano boyutlu parçacık kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik özellikli kaplama cam ve bakır üzerine uygulanmıştır. Farklı nano parçacık miktarları ve kurutma sıcaklıkları kullanılarak yüzeylerin süperhidrofobik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Ayrıca kaplamanın hazırlanmasında farklı çözücüler kullanılarak çözücünün etkisi araştırılmıştır.

2. NANOTEKNOLOJİ

2.1. Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları

“Nano” Yunanca “cüce” anlamındaki “nanos” kelimesinden gelmekte olup, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda birini ifade etmektedir. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimi olarak tanımlanmaktadır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilecek bir büyüklüğü tanımlamaktadır [5,6]. Kullanılabilir bir nanoyapının büyüklüğünün 1-100 nanometre olduğu dikkate alınırsa nanoteknolojinin uğraş alanının atomlar ve moleküller düzeyinde olduğu anlaşılabılır.

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde özetlenebilir. Nanoteknoloji, nanoölçek ebatlarındaki yapıların ve bileşenlerinin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nanoölçekte belli bir işlevi olabilecek yapıların malzemelerini ve kendilerini kontrollü bir şekilde üretebilmek, özelliklerini ve işlevlerini belirleyecek nanoobatlar da aygıt yapabilmek, bu aygıtları günlük hayatımızda kullanılır hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedefleri arasında yer almaktadır [7]. Nanoteknolojinin amaçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Uygun yöntemler bulunarak nanoskobik ve makroskobik dünya arasındaki bağın kurulması.

Nanoölçekteki yapıların farklılıkları sadece ebatlarının küçüklüğü ile ilgili değil, ayrıca küçük ebatlarda farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkması ile de ilişkilidir.

Ebatlar küçüldükçe mikroskopik özellikler daha belirgin hale gelmekte ve bunun en önemli sonucu olarak atomların geometrik düzeni maddenin bazı fiziksel özelliklerini etkilemektedir [7].

Malzemelerin nanoölçekteki yapılarının kontrol edilmesi ile birçok özelliği ve dolayısıyla işlevlerinin kontrol edilebilmesi mümkündür. Bu göz önüne alındığında nanoteknolojinin sağlayacağı imkânlar şu şekilde sıralanabilir;

- Her atomu tam istenilen yere yerleştirme imkanı,
- Fizik ve kimya kurallarının mümkün kıldığı hemen hemen her şeyi atom seviyesinde üretebilme imkanı,
- Üretim maliyetlerinin hammadde maliyetlerini geçmediği ekonomik üretim imkanı [8].

2.2. Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanoyapılı malzemeleri ve sistemleri sınıflandırmada kullanılan yöntemlerden biri nanometre aralığında yer alan boyutların sayısına dayanmaktadır [9]. Malzemelerin boyutları bulundurdıkları serbest elektronların hareket serbestlikleri ile ilgilidir. Hareket serbestliğinden elektron akımının olabileceği anlaşılır.

Eğer serbest elektronlar üç yönde de hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 3D (üç boyutlu) yapı olarak adlandırılır. En sık rastlanan nanoyapılar, nanoyapılı kristallerdir ve bütün kristal yapılar üç boyutlu yapı sınıfına girer. Eğer serbest elektronlar sadece iki yönde hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme 2D (iki boyutlu) yapıya sahip demektir. Hemen hemen bütün katmanlı yapılar bu sınıfta yer almaktadır. Katmanlı yapılarda bir kat bir cins atomdan oluşurken başka bir kat da başka bir cins atomdan oluşmaktadır. Serbest elektronları tek yönde hareket kabiliyetine sahip olan malzemeler ise 1D (bir boyutlu) yapılar olarak adlandırılır. Nanotel, nanotüp gibi yapılar bu grupta yer almaktadır. Ayrıca serbest elektronların bulunduğu, ancak yapının üç boyutta sınırlı olması nedeni ile hareket kabiliyeti

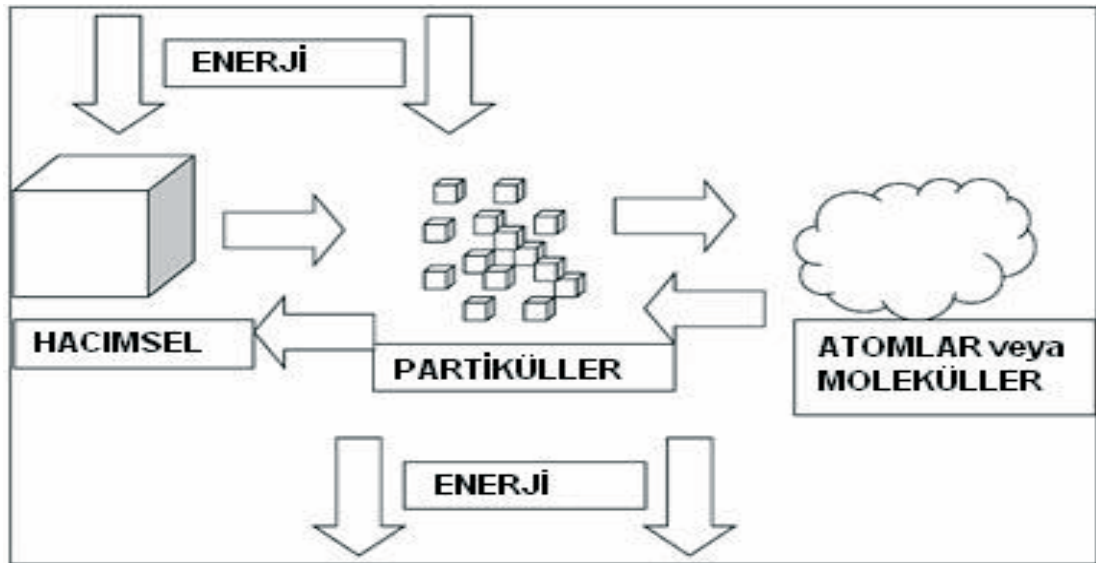
olmayan yapılar bulunmaktadır. Bu yapılar 0D (sıfır boyutlu) yapılar grubunu oluşturur. Nanotop, kuantum nokta ve topaklar bu sınıfta yer almaktadır [7].

2.3. Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nano partiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.

Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nano partiküller, nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu partiküller diğer ticari malzemelerden genellikle farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nano partiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler.

Nano partiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler Şekil 2.1’de görüleceği üzere aşağıdan yukarı (bottom-up) ve yukarıdan aşağı (top-down) olarak adlandırılan iki temel yaklaşım altında incelenebilir.



Şekil 2.1. Nano partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilen yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekanik veya kimyasal işlemlerle enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanoboyuta kadar inebilecek küçük parçacıklara inmesi esas alınmaktadır. Bu yöntemlere verilebilecek en genel örnekler mekanik öğütme ve aşındırmadır.

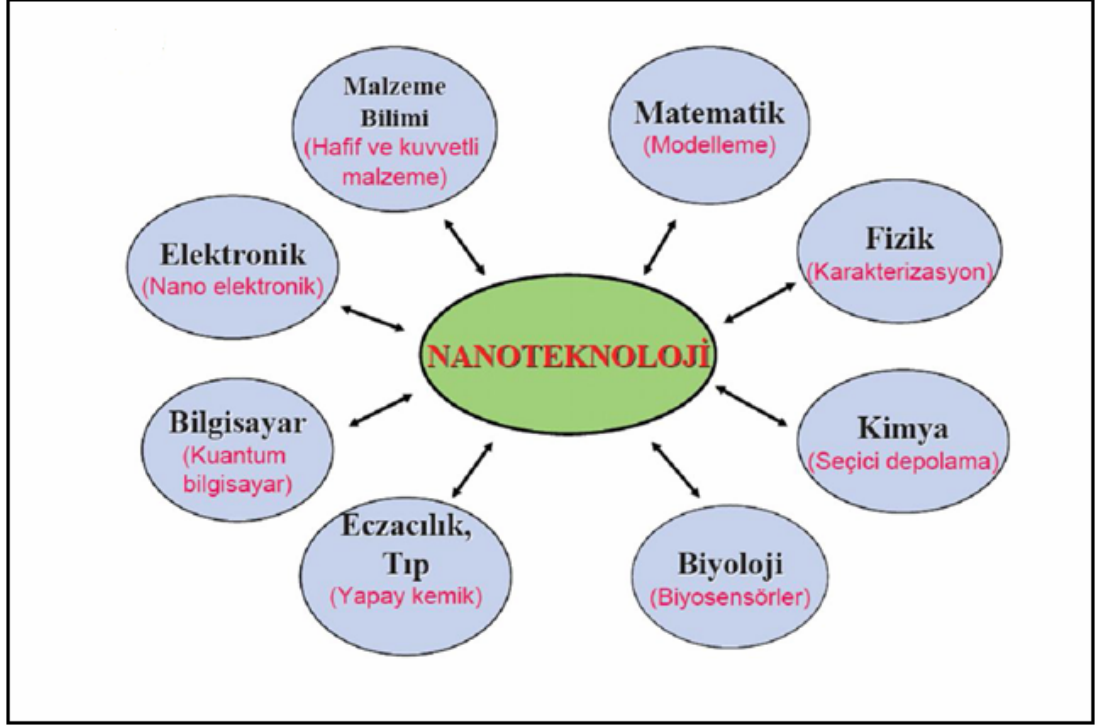
Aşağıdan yukarıya yaklaşımı adı altında sıralanan yöntemlerde ise, atomik veya moleküler boyutlardaki yapılar kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi sağlanır. Gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol-gel ve sprey piroliz yöntemleri bu yaklaşım adı altında verilebilecek örneklerdendir.

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin bu iki temel yaklaşım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [10].

2.4. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanometre ölçeklerindeki malzemelerin sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri kullanarak çeşitli alanlarda (bilişim ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, tıp, savunma, tekstil, inşaat, makine vb. gibi) teknolojik devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilebilmektedir.

Nanoteknolojinin uygulama alanları oldukça geniş olmakla birlikte bazı alanlardaki etkisinin ve öneminin daha fazla olması beklenmektedir. Şekil 2.2’de nanoteknolojinin kullanım alanları yer almaktadır [11].



Şekil 2.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Malzeme ve imalat sektörü

Nanoteknoloji gelecekte yapılması düşünülen malzeme ve aygıt üretim yöntemlerinin değişmesini; nanoölçekte işlevi olan malzeme ve aygıtların makroskobik boyutlardaki malzeme içine yerleştirilmesini ve bunların çok miktarda hatasız üretilmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Nanoölçekteki malzemelerin daha hafif, daha sağlam, programlanabilir malzemeler olması, daha az malzeme kullanımı, üretim safhasında daha az enerji gereksinimi, artık malzeme üretmemesi gibi özellikler nanoimalatta önemli avantajlardır [7]. Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve daha hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [11].

Ayrıca malzemelerin sürtünme, yapışma, suyu sevme ya da sevmeme, biyolojik etkileşim ve benzeri yüzey özellikleri tamamen nanometre boyutundaki en üst

katmanların kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi tarafından belirlenmektedir. Dolayısıyla bu yüzey özelliklerinin kontrollü ve akıllı bir şekilde kullanımı nanoteknoloji yardımıyla sağlanmaktadır. Yakın bir gelecekte akıllı yüzeylerin hemen her yerde karşımıza çıkması beklenmektedir. Suyu ittiğinden dolayı silecekleri gerektirmeyen otomobil camları, buğulanmayan banyo aynaları ve araç iç camları, kendi kendini temizleyen bina dış cepheleri, tıkanmayan stent çeperleri, yosun ve deniz hayvanlarının yapışamadığı gemi dış yüzey boya ve sürtünmesiz yüzeyler akıllı yüzeylerin uygulamalarından bazılarıdır.

Suyu seven (süperhidrofilik) ve suyu iten (süperhidrofobik) yüzeyler birçok kritik uygulamada kullanılmaktadır. Yakın gelecekte dış etkenlere maruz kalacak ve temiz kalmasını istediğimiz her şey süperhidrofobik ve süperhidrofilik parçacıklar içerecek ya da tamamen bunlarla kaplanmış olacaktır. Reaksiyonlar bu yüzeylerde gerçekleştirilerek daha yüksek verim sağlanması, sürtünmeden dolayı kaybolan enerjinin minimuma indirilmesi ve böylelikle yakıttan da tasarruf edilmesi mümkün olabilecektir [4,5]

Nanoelektronik ve bilgisayar teknolojisi

Nanoölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesiyle bilgisayar mimari tasarımında yeni gelişmeler beklenmektedir. Nanoölçekte elektronik devre elemanları daha az enerji ile işlevlerini yerine getirebildiğinden nanoteknoloji ürünü bilgisayarların günümüz teknolojisi ile üretilen bilgisayarlara kıyasla ebat olarak daha küçük, hız ve kapasite olarak daha büyük, harcadığı enerji bakımından daha ekonomik olacağı tahmin edilmektedir. Bu sahadaki gelişme, bilişim teknolojilerinin gelişmesini de sağlayacaktır.

Havacılık ve uzay çalışmaları

Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı, maliyetlerin artışında çok önemli bir yer tutmaktadır [11]. Uzay yolculuklarında gerekli olan yakıt hem ağırlık bakımından

hem de hacim bakımından günümüz teknolojileri ile sınırlı miktarda alınabilmektedir. Nanoteknoloji ürünü malzemeler ve aygıtların kullanılması bu alandaki zorluklara da çözüm getirecektir. Nanoyapılı malzemeler daha hafif, daha sağlam, sıcaklığa karşı daha dayanıklı olmaları sebebiyle roket ve uzay istasyonlarının yapımında önemli olmaktadır.

Tıp ve sağlık

Canlıların yapıtaşı olan hücreler nanometre ölçekteki moleküllerden oluşmaktadır. Günümüzde gen çalışmalarının zorluğunun nanoölçekteki aygıtlarla giderilebileceği görüşü yaygındır. Bu alandaki gelişmelerin hem teşhiste hem de tedavide yeni yöntemlerin geliştirilmesini sağlayacağı düşünülmektedir. Nanoteknolojinin tıp ve sağlık alanında uygulanmasıyla aşağıdaki şekilde sıralanabilecek pek çok gelişme beklenmektedir.

- Daha hızlı gen çalışmalarının yapılması ile teşhis ve tedavide yeni gelişmelerin olması,
- Vücut içerisine yerleştirilebilen muhtelif ölçüm cihazları ile daha hassas ve ekonomik ölçümlerin yapılabilmesi,
- İlaçların vücut içerisinde sadece gerekli olan bölgede kullanılarak olası yan etkilerin yok edilmesi,
- Vücut tarafından reddedilmeye dayanıklı suni doku ve organ malzemesi üretilmesi,
- Duyma ve görme işlevlerinde yeni gelişmelerin sağlanması.

Yakın vadede beklenen en önemli katkı ise nanoölçekte malzemelerin nasıl kendi kendini ürettiğinin anlaşılmasıyla, proteinlerin ve çeşitli organik maddelerin üretim şeklinin kopyalanabilmesidir.

Çevre ve enerji

Nanoteknolojinin enerjinin verimli kullanılmasında, depolanmasında ve üretilmesinde önemli etkileri bulunmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde daha az atık ortaya çıkaran üretim sistemlerinin geliştirilmesi, temiz su elde edilmesinde nanofiltrelerin kullanılması mümkündür. Otomobil endüstrisine uygulanması ile daha hafif, daha az yakıt tüketen dolayısıyla çevreyi daha az kirleten otomobillerin üretimi gerçekleştirilebilir. Ayrıca temiz enerji kaynağı olarak kabul edilen hidrojen enerjisi ile ilgili en büyük sorunlardan biri olan hidrojen gazının depolanmasında nanoölçekte çözüm mümkün olabilir.

Biyoteknoloji ve tarım

Tıp ve sağlık sektöründe uygulanabilecek teknolojilerin genişletilmesi ile biyoteknoloji, ilaç ve tarım sektörlerinin de ürünlerinde nanoteknolojik yöntemleri kullanması mümkün olacaktır [11]. Biyolojik yapıtaşlarının suni malzemelerin ve aygıtların içine yerleştirilmesiyle biyolojik işlev ve başka istenilen özelliklere sahip malzemeler üretilebilir. Tarımsal alanda ise bitkileri böceklerle karşı korumak için moleküler seviyede kimyasalların geliştirilmesi mümkün olabilir.

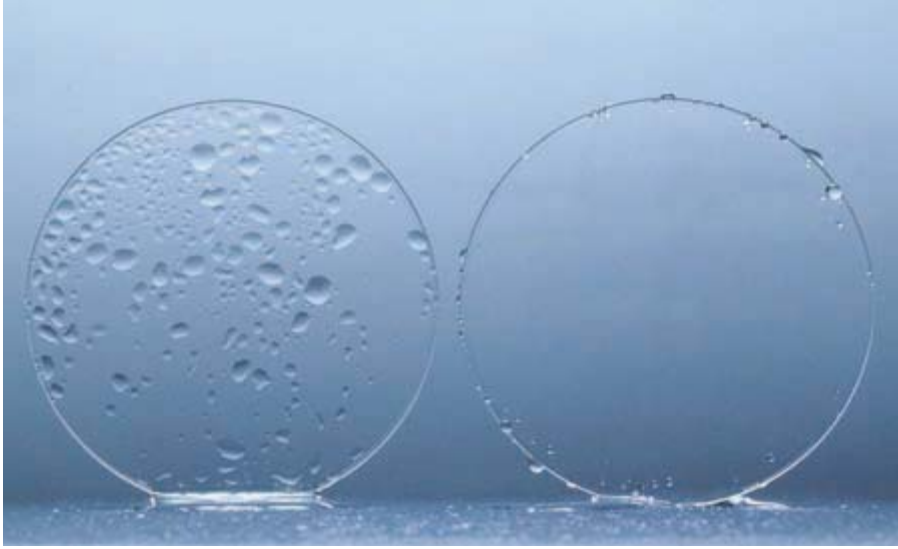
Savunma sektörü

Nanoteknolojinin savunma sanayi ve askeri alanda geniş uygulama potansiyeli mevcuttur. Daha hafif ve daha emniyetli silah sistemlerinin geliştirilmesi, askeri alanda akıllı üniformaların kullanılması, nükleer savunma sistemlerinin kontrol edilmesi, haberleşme yöntemlerinin geliştirilmesi, robot sistemlerinin etkin kullanımıyla daha az insan gücü kullanımının sağlanması nanoteknolojinin bu sektörde sağlayabileceği önemli gelişmeler arasında sayılabilir.

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

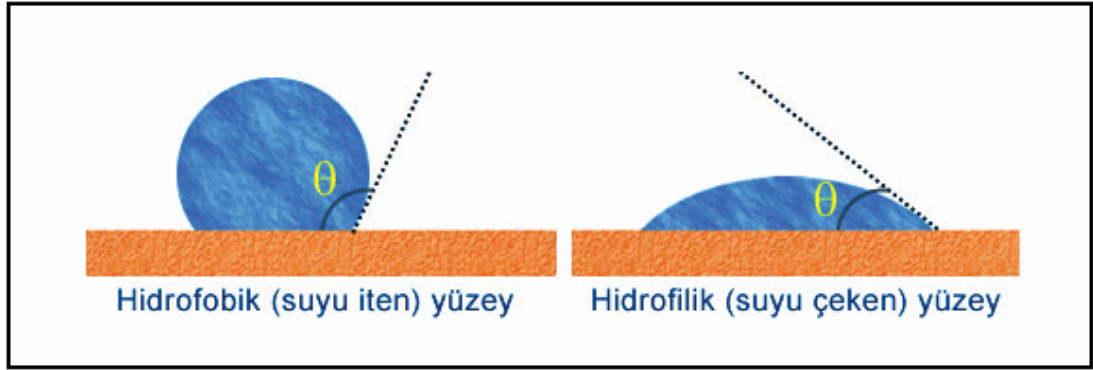
3.1. Süperhidrofobik ve Süperhidrofilik Yüzeyler

Suyu seven yüzeyler hidrofilik, suyu sevmeyen yüzeyler hidrofobik olarak sınıflandırılmaktadır. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik ise sırası ile sudan nefret eden ve suyu çok seven demektir. Resim 3.1’de hidrofilik ve hidrofobik özellikteki iki farklı cam yüzey gösterilmektedir.



Resim 3.1. Hidrofilik ve hidrofobik cam yüzeyler [5]

Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı 90° ’den küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor; 90° ’den büyükse ıslatmıyor demektir. Şekil 3.1’de hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerdeki temas açısı gösterilmektedir.



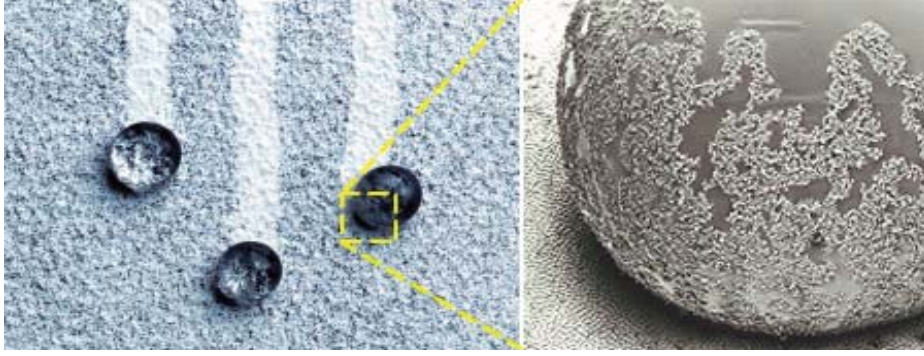
Şekil 3.1. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı

Hidrofilik yüzeylerde su damlası yüzeyde dağılma eğilimi göstermekte hidrofobik yüzeylerde ise damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi göstermektedir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorlarsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse (0 dereceye yaklaşıyorsa) buna süperhidrofilik; damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse (180 dereceye yaklaşıyorsa) süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Süperhidrofilik yüzeyler genellikle yüklüdür ve yapılarındaki polar grup sayesinde su moleküllerini çekmektedir.

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkmaktadır ve yüzey gerilimi düştükçe temas açısı değeri de düşüş göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklerin artmasına neden olmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120°'yi geçmemektedir. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için yüzeyle damlacık arasındaki etkileşme miktarının düşürür ve böylelikle temas açısı hidrofobik yüzeylerde artış gösterir.

Maddelerin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin endüstride pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeylerin en belirgin özelliği, kendi kendini temizleyebilmeleridir. Süperhidrofilik yüzeylerde temizlenme, yayılan suyun akarken yüzeydeki kiri de beraberinde sürüklemesiyle gerçekleşirken;

süperhidrofobik yüzeylerde ise yuvarlanan damlacıkların üzerine kirin tutulmasıyla gerçekleşir. Resim 3.2’de süperhidrofobik yüzey üzerinde su damlalarıyla birlikte yuvarlanan tozlar görülmektedir.



Resim 3.2. Süperhidrofobik yüzey üzerinden su damlasıyla uzaklaşan kirler [4]

Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yapıların kaplama yöntemi ile şeffaf bir şekilde camlara kaplanması mümkündür. Bu şekilde elde edilen kaplamaların pek çok uygulama alanı mevcuttur.

Ayna üzerine uygulanan süperhidrofilik kaplama, su damlacıklarının yüzeyi tamamen kaplamasını sağladığı için ayna yüzeyinde buğulanmayı engeller. Araba camlarının iç yüzeyi aynı şekilde kaplandığında hava ne kadar soğuk olursa olsun, cam içten buğulanmaz. Dış mekânlarda kullanılan camlarsa süperhidrofobik kaplamalarla kaplandıkları takdirde hem hep temiz kalır hem de üzerine gelen su damlacıkları hemen yuvarlanıp gideceği için görüşü olumsuz etkilemez.

Boyalara çapları nanometre mertebesinde süperhidrofobik ve hidrofilik parçacıklar katılarak, binaların dış cephe duvarlarının her zaman temiz kalması sağlanabilir. Kalp damarlarına takılan stentlerin iç yüzeylerinin süperhidrofobik malzemeyle kaplanmasıyla, stentlerin iç yüzeyleri daha kaygan hale geldiğinden tıkanmaları engellenmiş olur.

Bazı süperhidrofilik yüzeyler (titanyum dioksit kaplı yüzeyler) morötesi ışıktaki (UV) aktive olup radikaller oluşturabilir. Oluşan bu radikaller yüzeye tutunmuş organik

kirleri parçalama yeteneğine sahiptir ve böylece kirlerin suyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırır. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeyler mikro akışkanlarda karışmayı sağlamak ya da engellemek için kullanılabilir. Ayrıca süperhidrofobik kaplamalar gemilerin suda kalan yüzeylerinde hem denizdeki canlıların yüzeye tutunmasını hem de sürtünmeyi engellemek için kullanılabilir. Uçak ve otomobiller de ise nemli havayla olan sürtünmenin azaltılması için süperhidrofobik kaplamaların kullanılması mümkündür. Bunun dışında yağlara karşı çok yüksek değme açısına sahip yüzeyler geliştirilip makine ve motorlarda sürtünmeden kaybedilen enerjiden tasarruf sağlanması mümkün olabilir.

Tüm bunların dışında yakın gelecekte dış etkenlere maruz kalacak ve temiz kalması istenen her şeyin süperhidrofobik ve süperhidrofilik parçacıklar içereceği ya da tamamen bunlarla kaplı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca tıbbi ve kimyasal alanda da çeşitli uygulamalara sahip olmaları beklenmektedir.

3.2. Doğal ve Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

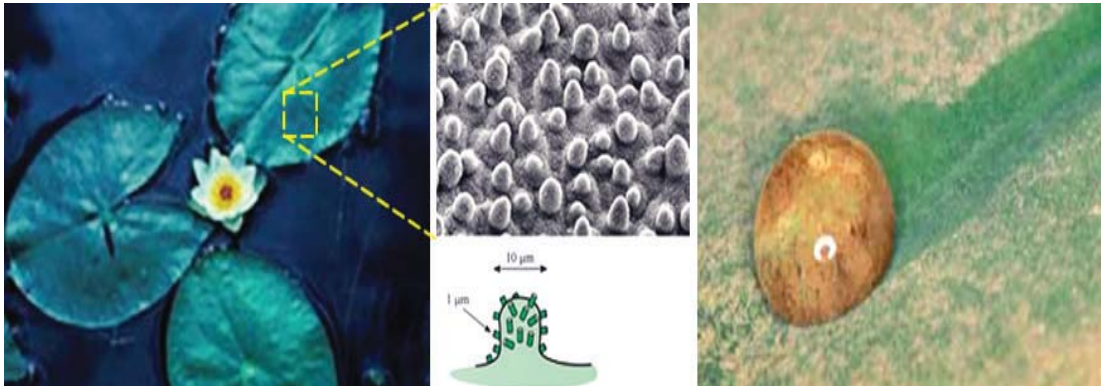
Su damlacığı ile yaptığı temas açısı 150° 'nin üzerinde olan süperhidrofobik yüzeyler endüstriyel uygulamalardaki önemleri nedeniyle oldukça ilgi çekicidir. Bu yüzeyler, yüzey serbest enerjisinin düşük olması ve pürüzlülüğün yüksek olması gibi iki farklı özelliği bünyelerinde bulundurmaktadır [12]. Süperhidrofobik yüzeyleri doğal süperhidrofobik ve yapay süperhidrofobik yüzeyler olmak üzere iki farklı başlık altında toplamak mümkündür.

3.2.1. Doğal süperhidrofobik yüzeyler

Doğadaki canlılar yüzey özelliklerini mütevazı koşullarda kolayca ve hızlıca kontrol edebilme özelliklerine sahiptir. Doğada bulunan pek çok canlı süperhidrofobik yüzeylere örnek olarak verilebilir ve bu örneklerden biri nilüfer çiçeğidir. Nilüfer çiçeği (lotus) suyun hareketi ile temizlenebilen, hidrofob ve nano yapıya sahip bir yüzey özelliği göstermektedir. 1982 yılında Abzamson bir lotus yaprağının yüzeyini ve hidrofobluğunu tarif etmiştir ancak kendini temizleme davranışının nedenini

ortaya koyamamıştır. 1997 yılında botanikçi Wihhelm Barthlott Lotus yaprağının kendi kendini temizleme özelliğini ilk kez tanımlayan kişi olmuştur.

Resim 3.3’de görülebileceği üzere nilüfer çiçeği yapraklarının üzerinde, birbirinden 10-15 mikrometre uzaklıkta bulunan ve 5-10 mikrometre çapında olan küçük yumrucuklar bulunmaktadır. Bunların yanı sıra bütün yüzey 1 nanometre çapındaki hidrofobik tabaka ile örtülüdür. Bu tabaka çözünmeyen bir polimer (kütin) ve mumlardan oluşmaktadır. Mum tabakası bitki ve çevre arasında multifonksiyonel bir ara yüz oluşturmakta, hava akışı ile ışık yansımaları etkilemekte ve yüksek bir su iticiliği sağlamaktadır.

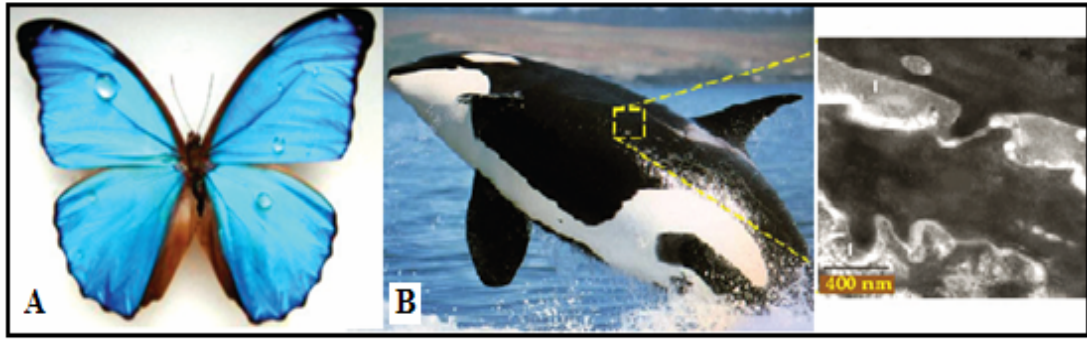


Resim 3.3. Nilüfer çiçeği yaprakları üzerindeki mikro ve nano yapılar [4]

Su damlaları yaprak yüzeyine temas ettiklerinde, hem hidrofobik kaplamadan hem de yüzey pürüzlülüğünden dolayı 170° 'ye yakın bir değme açısı oluşturmaktadırlar. Nilüfer çiçeği yaprağı aynı zamanda 5° 'den küçük kayma açısına sahip olması nedeniyle süperhidrofobik özelliğinin yanında kendini temizleme özelliğine de sahiptir. Bu nedenle yüzeydeki kirler su damlacığının üzerine yapışarak onunla birlikte yuvarlanır ve yüzeyi terk eder.

Hidrofobik yapı hemen hemen tüm bitkilerde bulunmaktadır. Ancak pek çok bitkide kayma açısı nilüfer çiçeğinde olduğu gibi 5° 'den küçük olmadığı için, bu yüzeylerde damlalar küçük bir eğimle kaymak yerine yüzeye yapışır ve bitkilerin kendilerini temizlemelerine imkan vermezler.

Süperhidrofobik yüzeyler kanatlı birçok hayvanda da mevcuttur. Bazı kelebeklerin kanatları suyu iten nanoyapılara sahip olmalarının yanında, üzerine düşen ışığı yansıtan veya saçtıran nanofotonik örgülere sahiptir. Ayrıca deniz canlıları da süperhidrofobik özellik gösteren yüzeylere sahiptir. Balinaların yüzeylerinin her zaman temiz olması ve büyük cüsselerine göre çok hızlı hareket edebilmeleri bu özelliklerinin bir sonucudur. Balinaların yüzeyleri 30 nm boyutlarındaki pürüzler ve 0,1-200 mikrometre çapındaki sırayla tekrarlanan hidrofobik ve hidrofilik tabakalardan oluşmaktadır. Hidrofobik deri tabakasının sürtünmeyi azaltması nedeniyle kendilerinden beklenmeyecek hızlara ulaşmaları mümkün olabilmektedir. (Resim 3.4)

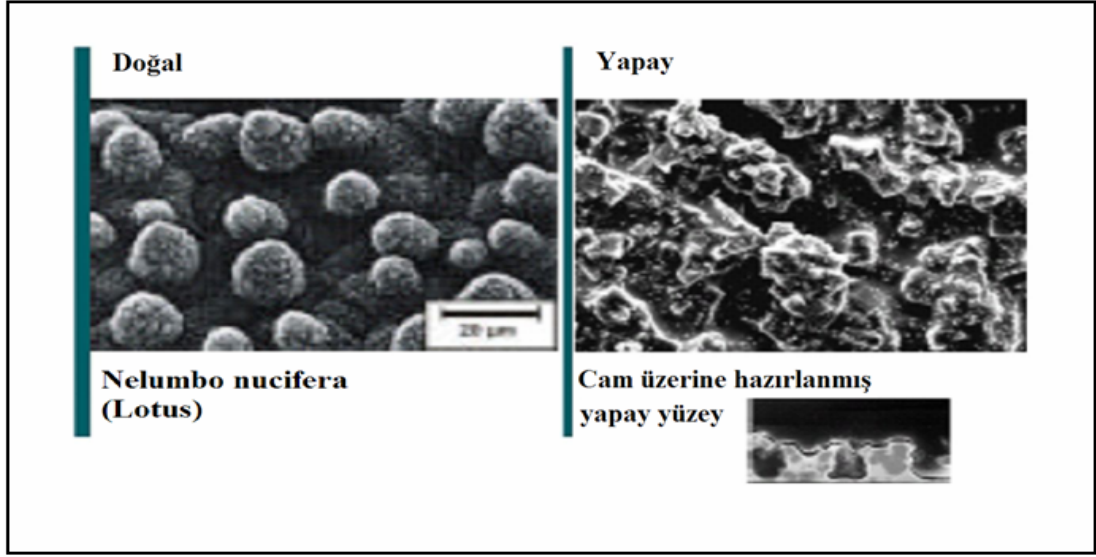


Resim 3.4. Hidrofobik yüzeye sahip canlılar

A. Suyu iten kelebek kanadı B. Nanoyapıya sahip jel kaplı deri [4]

3.2.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler

Yapay süperhidrofobik yüzeyler ilk kez 1990'ların ortalarında Kao ve arkadaşları tarafından yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesine dayanan yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmanın ardından lotus etkisini başlangıç noktası olarak kabul eden pek çok benzer çalışma gerçekleştirilmiştir (Resim 3.5). Boyutsal olarak 250 nm ve altındaki yapılar lotus etkisine sahip yüzeylerin gereksinimlerini tamamiyle karşılamaktadır ancak kalıcı özellik gösteren hidrofobik bir yüzeyin hazırlanması oldukça zordur. Yapılan çalışmalarda süperhidrofobik özelliklerin elde edilebilmesi amacıyla düşük yüzey serbest enerjisi ve mikro-nano yapılar (pürüzlülükler) birlikte kullanılmıştır.



Resim 3.5. Doğal lotus yaprağının taklit edilmesi ile oluşturulan yapay yüzey

Literatürde süperhidrofobik yüzeylerin elde edilebilmesi için kullanılan; elektrospinning, anodik oksidasyon, elektrokimyasal reaksiyon ve çöktürme, aşındırma ve benzeri pek çok yöntem yer almaktadır.

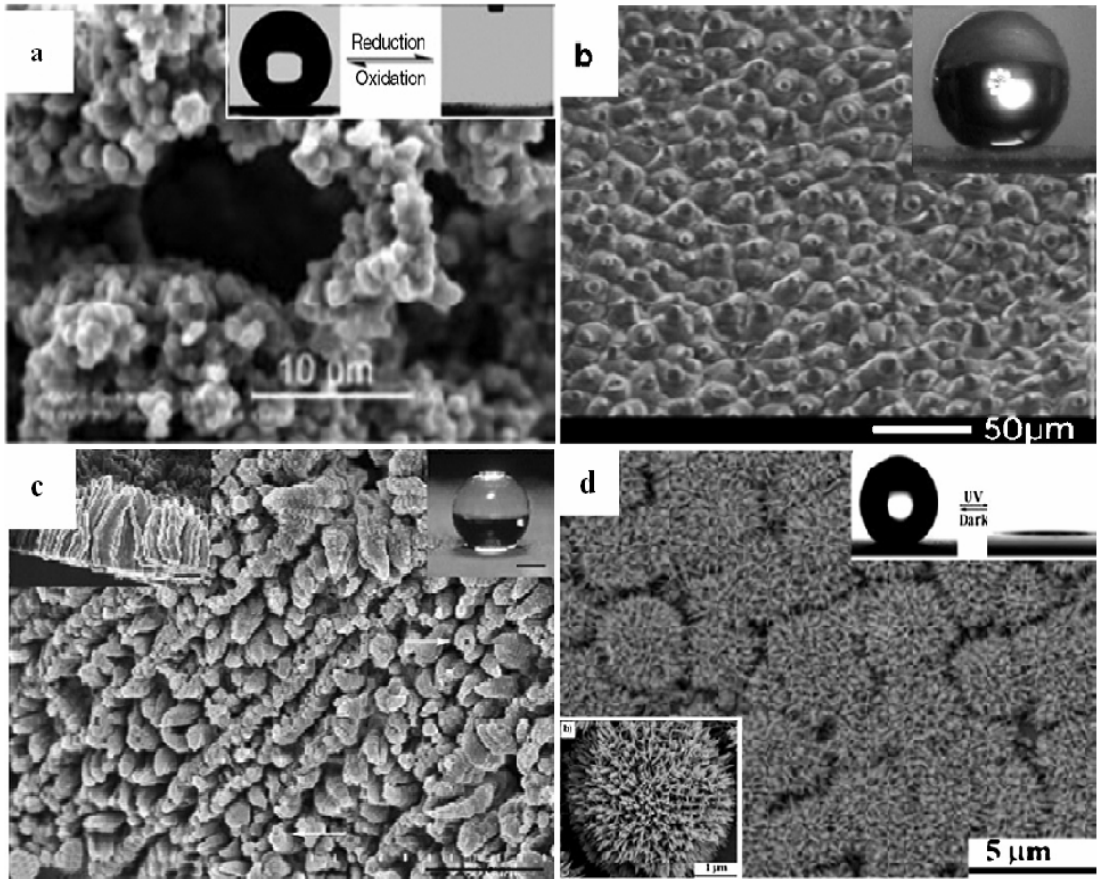
3.3. Süperhidrofobik Yüzeylerin Elde Edilmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için kullanılan yöntemler oldukça fazladır. Literatürde yer alan yöntemler en basit haliyle iki ana başlık altında incelenebilmektedir. Bunlar;

- Düşük yüzey enerjili malzemenin pürüzlülüğünün artırılması
- Pürüzlü yüzeyin düşük yüzey enerjisine sahip malzemeyle modifikasyonu

Düşük yüzey enerjili malzemenin pürüzlülüğünün artırılmasına dayanan yöntemler genellikle tek basamaklı, uygulanması kolay, ekonomik açıdan ucuz ve basit proseslerdir. Ancak bu avantajlarının yanında yöntemde kullanılabilecek düşük yüzey enerjili malzemelerin oldukça sınırlı olmasından kaynaklanan bir dezavantaja sahiptirler.

Florokarbonlar sahip oldukları düşük yüzey enerjisi nedeniyle süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu polimerlerin pürüzlülüğünün artırılmasıyla süperhidrofobik özellik direk olarak gözlenmektedir. Bu amaçla sıklıkla kullanılan diğer bir malzeme ise düşük yüzey enerjili silikonlardır. Polidimetilsiloksan gibi silikonlar pek çok farklı metot kullanılarak süperhidrofobik hale dönüştürülebilir. Florokarbonlar ve silikonlar dışında; parafinik hidrokarbonlar, poliamid, polikarbonat gibi organik malzemeler pürüzlü hale getirilerek süperhidrofobik yüzey elde edilebilmektedir. Bunların dışında ZnO, TiO₂ gibi bazı inorganik malzemelerin kullanılması da mümkündür. Resim 3.6'da organik maddelerin pürüzlülüğünün artırılması ile elde edilmiş süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri yer almaktadır.



Resim 3.6 Pürüzlü hale getirilen düşük yüzey enerjili malzemelerin SEM görüntüleri
 (a) Gözenekli polipirol film (b) PDMS yüzeyi (c) polialkilpirol film
 (d) TiO₂ film [3]

Düşük yüzey enerjili maddelerin pürüzlü hale getirilmesi, kısıtlı malzemelerle gerçekleştirilebildiği için, süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde pürüzlü yüzeyin düşük yüzey enerjili malzemeyle modifikasyonu olarak adlandırılan tamamen farklı yöntemlerde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde öncelikle pürüzlü yüzey hazırlanır ve daha sonra düşük yüzey enerjili malzeme ile modifiye edilir.

Yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesi; plazma/lazer/kimyasal aşındırma, litografi, sol-gel işlemi, çözelti dökme, tabaka tabaka ve koloidal birleşme, elektrokimyasal reaksiyon ve çöktürme, elektrospining ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) gibi pek çok farklı metotla gerçekleştirilebilir. Yüzey kimyasının modifikasyonu içinse; kovalent bağlanma, fiziksel bağlanma, adsorpsiyon ve kaplama gibi yöntemler kullanılarak yüzey enerjisi azaltılabilir [3].

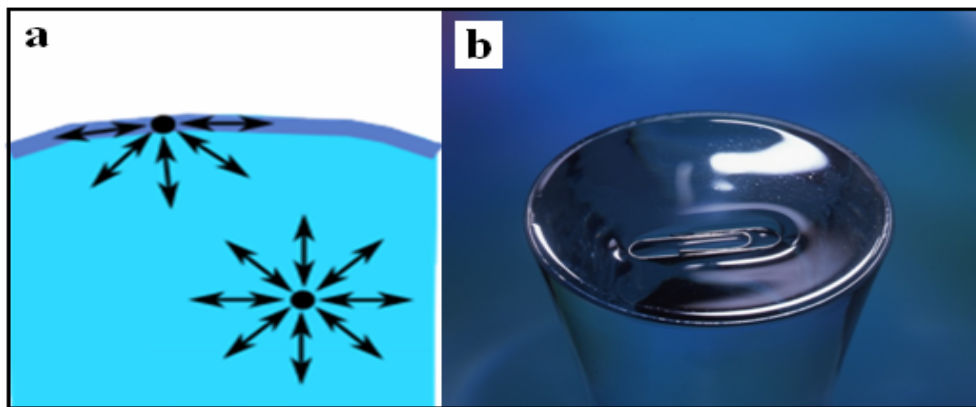
4. YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI

4.1. Sıvılarda Yüzey Gerilimi

Sabit sıcaklık ve sabit basınç koşullarında sıvıların birim yüzey alanını sonsuz küçük miktarda artırmak için gerekli olan iş miktarı yüzey gerilimi olarak adlandırılmaktadır.

Yüzey gerilimi benzer moleküller arası etkileşimden kaynaklanan kohezyon kuvvetleri nedeniyle oluşmaktadır. Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır.

Sıvıların iç kısımlarında yer alan her hangi bir molekül çevresindeki diğer moleküller tarafından eşit olarak çekilmektedir. Yani sıvı içerisindeki bir molekülü etkileyen kuvvetler dengede bulunmaktadır. Ancak yüzeyde bulunan moleküller için aynı durum söz konusu olmamaktadır. Yüzeyde geçerli olan sıvı-buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında, buhar fazındaki yoğunluğun sıvı fazdan düşük olması nedeniyle yüzeydeki moleküller sadece yüzeyin altında bulunan moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Yüzey molekülü, içerideki bir moleküle uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu yüzden kopma eğilimi gösterir. Bu eğilim yüzey gerilimini yaratır (Resim 4.1).



Resim 4.1. Sıvılarda yüzey gerilimi

A. Sıvılarda moleküller arası çekim B. Yüzey gerilimi etkisi

Bir sıvının yüzeyinde yüzey gerilimi gerilmiş elastik bir zar gibi davranma eğilimindedir. Doğal olarak sıvılar termodinamik açıdan kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirme 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 alır.

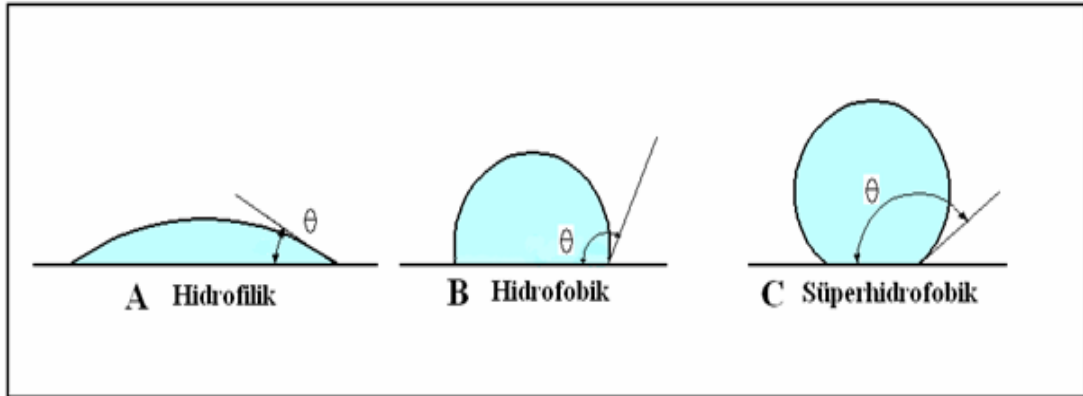
Sıvıların yüzey geriliminin ölçülmesi için pek çok farklı yöntemin kullanılması mümkündür. Ancak bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar kapiler yükselme metodu ve damla ağırlığı yöntemleridir.

4.2. Temas Açısı ve Temas Açısı Karmaşası

Mikro-nano ölçekli uygulamalarda, malzemelerin en önemli yüzey özelliklerinden biri ıslanmama yani hidrofobiklik özelliğidir. Temas açısı, katı yüzeylerin hidrofobikliğinin ölçümü için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir ve bir katının bir sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Katı yüzey ile temas halindeki sıvı yüzey arasında bir açı meydana gelmektedir. Yüzeyler arasında oluşan bu açı, temas açısı olarak adlandırılır ve büyüklüğü adezyon ile kohezyon kuvvetleri arasındaki farka bağlıdır.

Sıvı molekülerinin kendi içerisindeki çekim kuvveti (kohezyon kuvvetleri), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adezyon kuvvetleri) ne kadar büyükse yüzeyler arasındaki temas açısı değeri de o kadar yüksek olmaktadır.

Temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ olduğu durumlarda sıvı katı yüzeyi ıslatmaktadır ve yüzey hidrofilik olarak adlandırılır. Yüzey hidrofobik özellik gösterdiğinde ise temas açısı değeri $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ arasında değişmektedir. Sıvının katı yüzey üzerinde neredeyse tam bir küre halinde durduğu durumda ise temas açısı değeri $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ arasındadır ve sıvı yüzeyi ıslatmamaktadır (Şekil 4.1) [13].

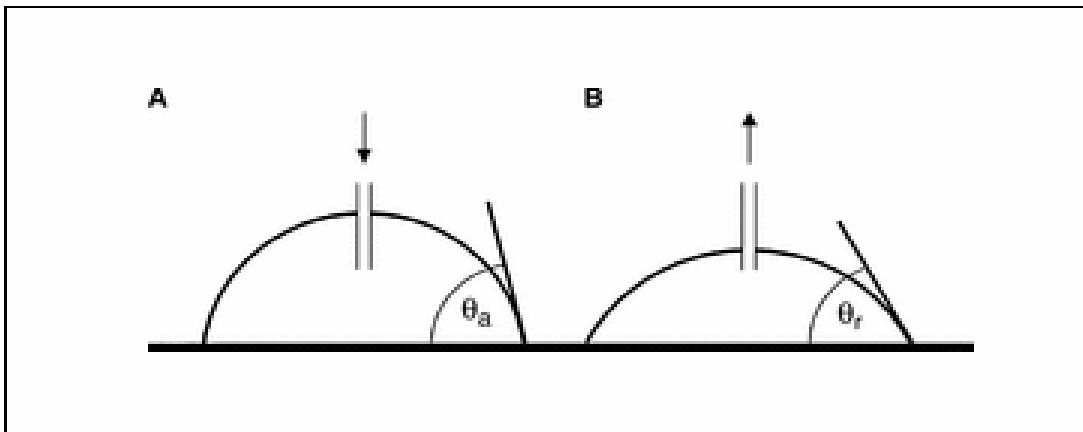


Şekil 4.1. Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerde temas açısı

Temas açısı karmaşası (TAK) ise en genel haliyle ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farka eşittir ve aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

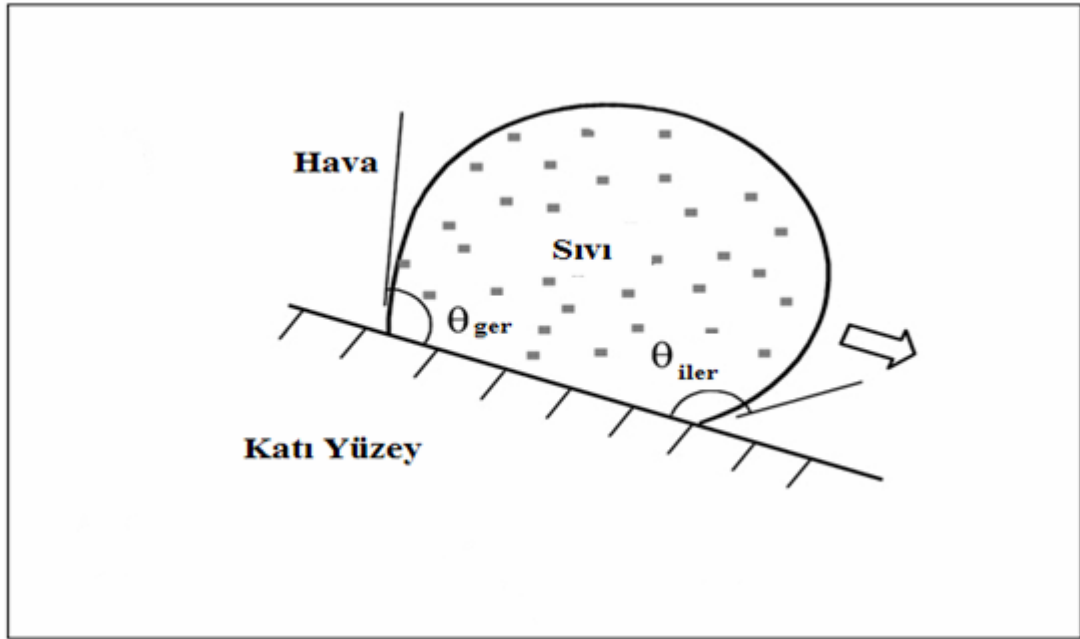
$$\theta_{\text{karm}} = \theta_{\text{ilerleyen}} - \theta_{\text{gerileyen}} \quad (4.1)$$

İlerleyen ve gerileyen temas açılarını iki şekilde açıklamak mümkündür. Şekil 4.2’de yer alan iki su damlasından ilkinde sürekli sıvı eklenerek sıvının hacmi dolayısıyla temas açısı değeri artırılmaktadır. Bu artan temas açısı ilerleyen temas açısı olarak adlandırılır. Ters olarak ikinci su damlasından sürekli sıvı çekilerek damlanın hacmi azaltılmaktadır. Damla hacmi azaldıkça temas açısı değeri de azalır ve bu gerileyen temas açısı olarak adlandırılır.



Şekil 4.2. İlerleyen(A) ve gerileyen(B) temas açıları

Eğik bir yüzey üzerinde yer alan damlanın incelenmesi ise ikinci bir tanımı ortaya çıkarmaktadır. Şekil 4.3'te gösterilen damla düşünüldüğünde eğik yüzey üzerinde duran damlanın önündeki temas açısı ilerleyen, damlanın arkasındaki açı ise gerileyen temas açısı olarak adlandırılır.



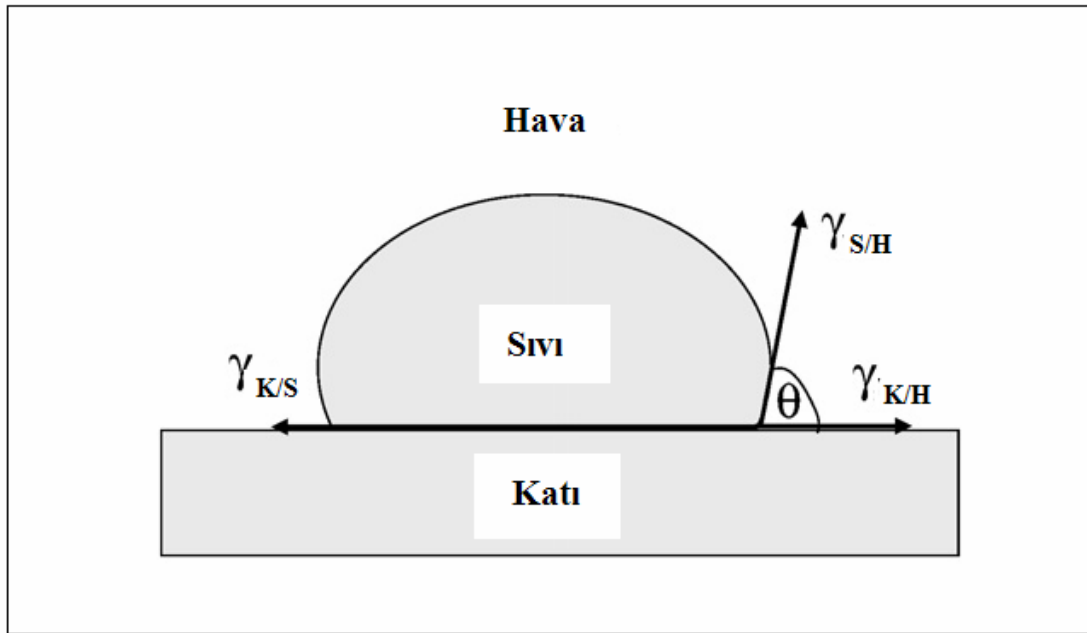
Şekil 4.3. Eğik yüzey üzerinde ilerleyen ve gerileyen temas açıları

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 [14].

4.3. İdeal ve Pürüzlü Yüzeylerde Temas Açısı

Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki ilişki ilk kez Young tarafından ortaya konmuştur. Katı yüzey üzerinde yer alan bir sıvı damlası için, tüm yüzey gerilimi; katı-buhar faz arasındaki ($\gamma_{k/h}$), sıvı- buhar faz arasındaki ($\gamma_{s/h}$) ve katı-sıvı faz arasındaki ($\gamma_{k/s}$) ara yüzey gerilimlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.4). Temas açısı değeri ise bu kuvvetlere bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 4.4. Katı yüzey üzerindeki su damlasını etkileyen yüzey gerilimleri

Katı, sıvı ve buhar ara yüzeylerindeki, yüzey gerilimi kuvvetlerinin denge halinde bulunmasıyla oluşan temas açısı Young Temas Açısı (θ_Y) olarak bilinir ve eşitlik 4.2'deki şekilde ifade edilir [15].

$$\gamma_{s/h} \cos \theta_Y = \gamma_{k/h} - \gamma_{k/s} \quad (4.2)$$

Young Temas Açısı ideal yüzeylerdeki denge temas açısını ifade etmektedir. Young eşitliğinin geçerli olabilmesi için, 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. Ölçülen bu temas açılarından en yüksek olanı ilerleyen, en düşük olanı ise gerileyen temas açısı değerlerine aittir.

Yüzeylerin hidrofobik ya da hidrofilik özelliklerini artırmada kullanılan yöntemlerden biri yüzeyin pürüzlülüğünün artırılmasıdır. Hidrofobik yüzeylerde pürüzlülük etkisi olmadan elde edilebilecek maksimum temas açısı değeri genellikle 120°'yi geçmemektedir.

Gerçek yüzeylerdeki temas açısı değeri ile ilgili pek çok teori ve yaklaşım mevcuttur. Ancak bunların uygulanabilirliği ve geçerliliği farklılık göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün ve heterojenliğin söz konusu olduğu durumlarda sırasıyla Wenzel ve Cassie modelleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bu modeller, yüzeylerin ıslanma davranışını etkileyen, hem heterojenlik gibi kimyasal özellikleri hem de yüzey pürüzlülüğü, şekil ve partikül boyutu gibi fiziksel özellikleri gösterebilmektedir.(1)

4.3.1. Wenzel eşitliği

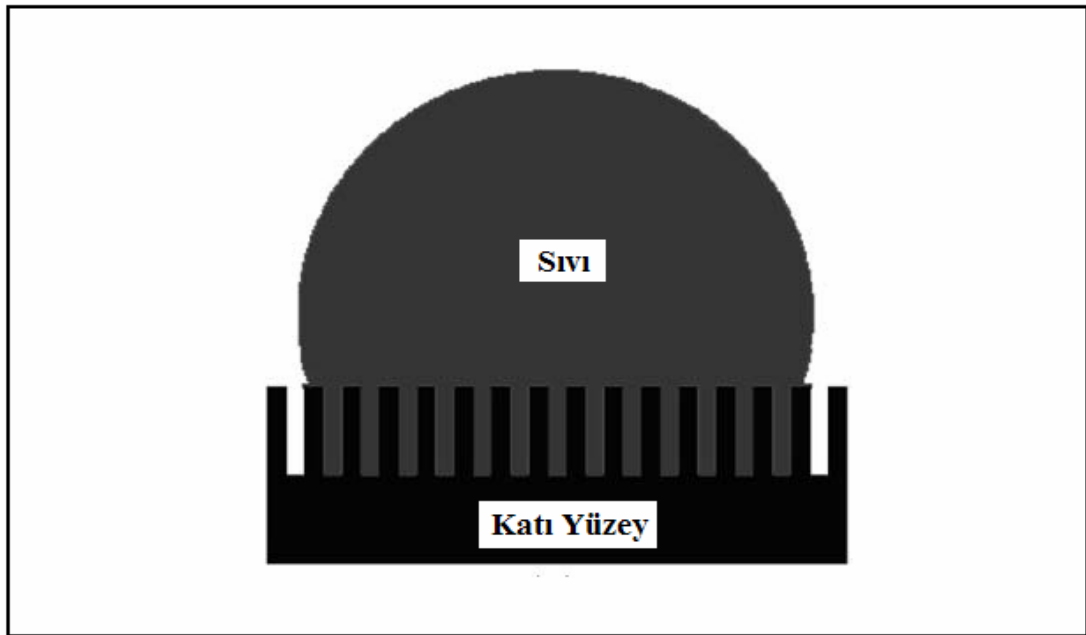
Yüzey pürüzlülüğünün statik temas açısı üzerindeki etkisi ilk kez Wenzel tarafından incelenmiştir. Wenzel 1936 yılında Young denklemini geliştirerek pürüzlülük ve temas açısı arasındaki ilişkiyi eşitlik 4.3 ile ifade etmiştir. Wenzel, sıvı damlacığının temasta bulunduğu pürüzlü katı yüzeydeki boşlukları tamamen doldurduğunu kabul etmektedir.

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_Y \quad (4.3)$$

Eşitlikte θ_w değeri Wenzel Temas Açısını (pürüzlü yüzeylerdeki görünür temas açısı), θ_Y değeri ideal yüzeylerdeki Young Temas Açısını, r ise pürüzlülük faktörünü ifade etmektedir. Pürüzlülük faktörü katı yüzeyin gerçek (A_{ger}) ve görünür ($A_{gör}$) yüzey alanının birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 4.4). Gerçek yüzey alanının ölçümü için WLOM ve AFM gibi cihazlar kullanılmaktadır.

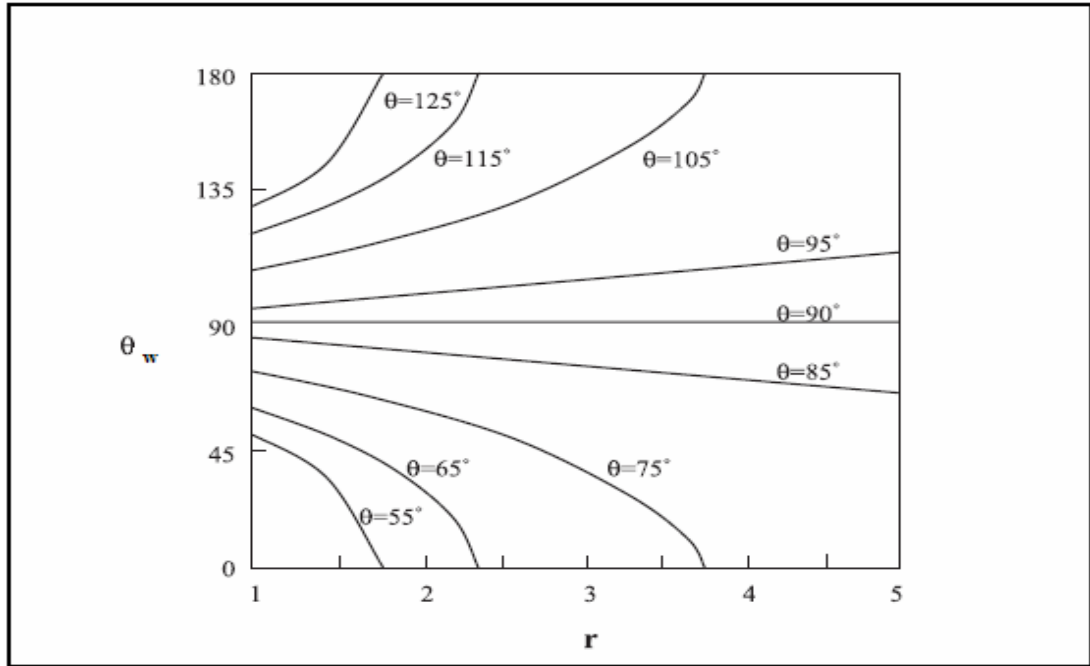
$$r = \frac{A_{ger}}{A_{gör}} \quad (4.4)$$

Young eşitliğinin geliştirilmesiyle oluşan Wenzel eşitliği, damlacık boyutunun gözenek boyutundan yeterince büyük olduğu ve sıvının, katı yüzeyin gözeneklerine tamamen yayıldığı durumlarda geçerlidir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası

Şekil 4.6 Wenzel eşitliğinin grafiğe geçirilmiş halini yansıtmaktadır. Grafikte görünen temas açısı değerleri yüzey pürüzlülüğünün fonksiyonu olarak yer almaktadır.



Şekil 4.6. Yüzey pürüzlülüğünün fonksiyonu olarak Wenzel temas açısı değerleri

Wenzel Eşitliği dikkate alındığında, eğer sıvı ideal bir katı yüzeyi ıslatıyorsa ($\cos\theta_Y > 0$), pürüzlü yüzeyi de ıslatmaktadır. Pürüzlülük Faktörü (r)'nin 1'den büyük olması nedeniyle ölçülen temas açılarının sıralaması $\theta_W < \theta_Y$ şeklinde olmaktadır. Yani hidrofilik yüzeyler için pürüzlülük temas açısını azaltmakta dolayısıyla hidrofilik özelliği arttırmaktadır. Bunun yanında sıvı ideal bir katı yüzeyi ıslatmıyorsa ($\cos\theta_Y < 0$), pürüzlü yüzeyde ıslanmamaktadır ve ölçülen temas açısı sıralanması $\theta_W > \theta_Y$ şeklindedir. Yani pürüzlülük yüzeyin hidrofobik özelliğini artırmaktadır.

Pürüzlülük Faktörünün (r), 1'e eşit olması durumunda ise Wenzel Temas Açısı, Young Temas Açısına indirgenmektedir.

4.3.2. Cassie eşitliği

Heterojen yüzeylerdeki görünür temas açısı ile ideal temas açısı arasındaki ilişki Cassie eşitliği ile ifade edilmektedir. Cassie, iki bileşenli sistemler için temas açısı değişimini eşitlik 4.5 ile göstermiştir.

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4.5)$$

Denklemde yer alan f_1 , θ_1 temas açılı yüzeyin kesir alanı; f_2 ise θ_2 temas açılı yüzeyin kesir alanını göstermektedir (bu nedenle $f_1 + f_2 = 1$). θ_c ise Cassie Temas Açısı değerini ifade etmektedir.

Katı-sıvı kesrinden ($f_1=f_{KS}$ ve $\theta_1=\theta_0$) ve sıvı –hava kesrinden ($f_2=f_{SB}=1-f_{KS}$ ve $\cos \theta_2=-1$) oluşan kompozit ara yüzeyin söz konusu olduğu durumlarda, Wenzel ve Cassie eşitliklerinin kullanılmasıyla Cassie-Baxter eşitliği oluşturulmaktadır (4.6).

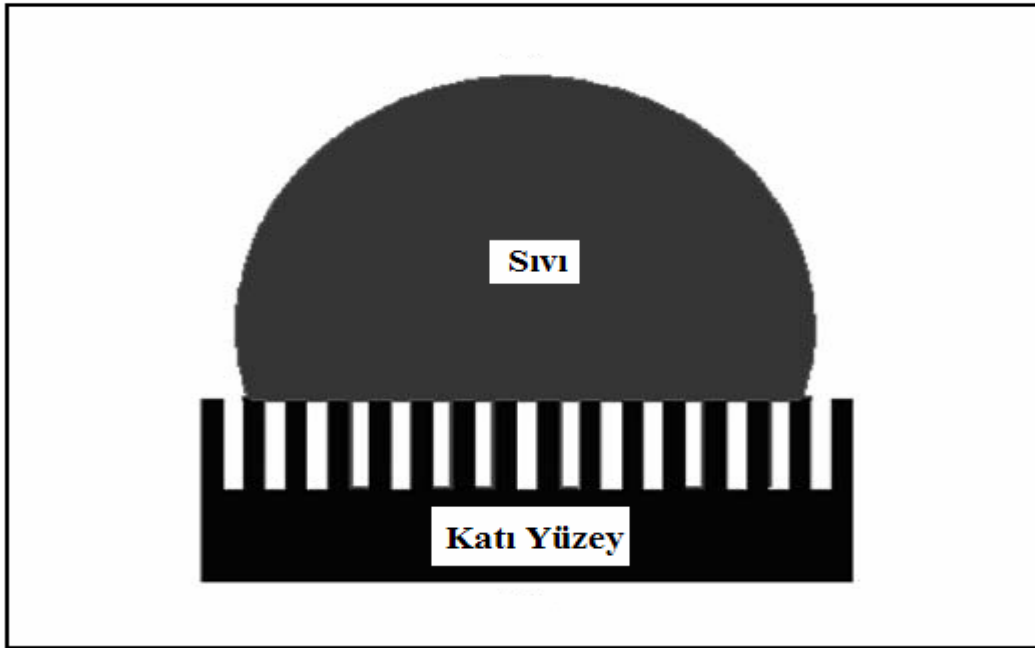
$$\cos \theta = r f_{KS} \cos \theta_0 - 1 + f_{KS} \quad (4.6)$$

ya da

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 - f_{SB}(r \cos \theta_0 + 1) \quad (4.7)$$

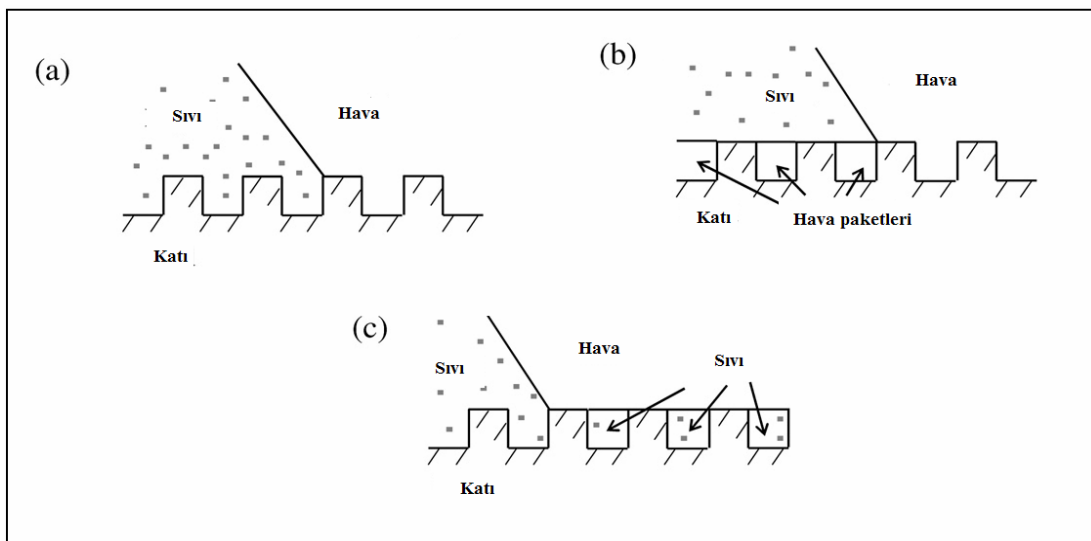
Eşitliklerde yer alan pürüzlülük faktörü (r), sadece sıvı yüzeyi ile temasta olan katı yüzey parçası için hesaplanmaktadır.

Genel olarak Cassie-Baxter Eşitliği, sıvının katı yüzey üzerindeki gözenekleri ıslatmadığı yüzeyler için kullanılmaktadır. Bu teoride sıvı, pürüzlü yüzeyde kompozit bir alan oluşturmakta ve yüzey üzerindeki boşlukları doldurmamaktadır. Bu boşlukların tamamen hava ile dolduğu ve oluşan hava paketlerinin sıvıyı yukarıya doğru ittiği kabul edilmektedir. Ara yüzey sadece sıvı-katı ve sıvı-gaz fazlarından meydana gelmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası

Cassie-Baxter modeli, Wenzel modeline göre gerçek sistemler için çok daha uygun sonuçlar vermektedir ancak eşitlikte yer alan f_1 ve f_2 parametrelerinin hesaplanması oldukça zordur. Şekil 4.8’de Wenzel, Cassie ve Cassie-Baxter modellerine göre yüzeyler üzerindeki su damlası gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası

a. Homojen ara yüzey için Wenzel eşitliği b. Kompozit ara yüzey için Cassie-Baxter eşitliği c. Homojen ara yüzey için Cassie eşitliği

4.4. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Katıların temas açısının ölçülmesinde en sık kullanılan yöntemler; optik teleskop yöntemi (gonyometre), tensiyometre ve Washburn yöntemleridir. Gözeneksiz katıların temas açısı değerlerinin ölçülmesinde optik teleskop ve tensiyometre yöntemleri kullanılırken, gözenekli katılar için tensiyometre ve Washburn yöntemleri kullanılmaktadır.

4.4.1. Optik teleskop yöntemi (gonyometre)

Optik teleskop yönteminde bir sıvı veya gazın bir katı yüzey üzerinde oluşturduğu damlanın ya da hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilmektedir. Optik teleskop yöntemi; durgun damla yöntemi ve yakalanmış kabarcık yöntemi olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Durgun damla yönteminde katı ve sıvı olmak üzere ikili faz sistemi mevcuttur. Yöntemde katı yüzey gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye su damlası damlatılır. Oluşan damlanın temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilerek hesaplama yapılır.

Yakalanmış kabarcık yönteminde ise üçlü faz sistemleri mevcuttur. Bu sistemler katı-sıvı-gaz ya da katı-sıvı-sıvı şeklindedir. Yöntemde katı yüzey tamamen su içinde kalacak şekilde yerleştirilir ve katının alt yüzeyine sıvı ya da gaz kabarcıkları mikro şırınga ile gönderilir. Kabarcıkların yüzey ile oluşturduğu temas açısı değerleri doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek hesaplanır.

4.4.2. Tensiyometre

Tensiyometrik metot ile ölçüm yapılabilmesi için öncelikle etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisi bilinmelidir. Bu nedenle yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da Du Nouy halka yöntemi kullanılarak ölçülür. Daha sonra katı örnek dengelenmiş sıvı üzerine asılır. Sıvının bulunduğu tabla yükseldikçe katının

sıvı ile teması artar ve dengede başka kuvvetler meydana gelir. Sıvının katı ile temasa geçtiği nokta “0 dalma derinliği” olarak adlandırılır. Katı derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve sıvının kaldırma kuvvetlerinin toplamına eşit olur. Probun ağırlığı önceden hesaplanarak sıfır olarak ayarlanır.

Daldırma sıfır derinliği biraz geriye çekilerek, batmanın etkisi de ortadan kaldırılabilir. Böylece sadece ıslatma kuvveti kalmış olur. Islatma kuvveti; sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, çubuğun çevresi ve temas açısının kosinüsünün çarpımı olarak tanımlanır. Bu şekilde katının ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerleri hesaplanarak temas açısı karmaşası da ölçülmüş olur [16,17].

4.4.3. Washburn yöntemi

Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm oldukça zordur. Temas açısı ölçülecek katı yüzeyin, temas halindeki sıvıyı absorbe edecek gözenekler içermesi halinde Washburn yöntemi kullanılmaktadır.

Katı tarafından absorbe edilen miktar, sıvının viskozitesinin, yoğunluğunun ve yüzey geriliminin, katı madde sabitinin ve temas açısı etkileşiminin fonksiyonudur. Washburn teorisine göre; katı yüzey ile sıvı temas halindeyken gözenekler içerisinde sıvının yükselişi eşitlik 4.8’e göre gerçekleşmektedir.

$$T = \left[\frac{\eta}{C\rho^2\gamma\cos\theta} \right] M^2 \quad (4.8)$$

Eşitlikte; T temastan sonraki zaman, M katı tarafından absorplanan kütle, θ temas açısı, C katının karakteristik madde sabiti, η sıvının viskozitesi, γ sıvının yüzey gerilimi ve ρ sıvının yoğunluğudur.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ma ve arkadaşları tarafından süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde kullanılan çeşitli metotlar üzerinde durulmuştur. Kullanılan teknikler; düşük yüzey enerjili maddelerle yüzeyin pürüzlü hale getirilmesi ve pürüzlü yüzeyin düşük yüzey enerjili madde ile modifiye edilmesi şeklinde basitçe iki ana grupta incelenmiştir. Yapılan çalışmada yüzey morfolojisi ve ıslanma özelliği arasındaki ilişki teorik olarak açıklanmıştır. Polimer ya da sol-gel kimyası kullanılarak oluşturulan ıslanmayan katı yüzeylerin elde edilmesini sağlayan teknikler üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur. Basit Cassie-Wenzel modellerinin yüksek temas açısı değerlerinin anlaşılmasında ve açıklanmasında kullanışlı bir metot olmasına karşın, pürüzlülük karmaşasıyla ilgili daha ayrıntılı bir modele ihtiyaç duyulduğu vurgulanmıştır. Makalede süperhidrofobik yüzeylerle ilgili günümüzdeki çalışmalar ve gelecekte beklenen gelişmeler özetlenmiştir [3].

Nosonovsky ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, süperhidrofobiklik ve yüzeylerin mikro-nano yapılarından kaynaklanan özelliklerinden bahsedilmiştir. Süperhidrofobik yüzeylerin temas açısı ölçümlerinde klasik yaklaşımları oluşturan; Young, Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri açıklanmıştır. Ayrıca Wenzel ve Cassie-Baxter teorileri üzerinde durulmuş ve bu teorilerin çok boyutlu etkileri, 1 boyutlu ve 2 boyutlu etkileşimler, pürüzlülüğün etkisi, pürüzlülüğe bağlı temas açısı karmaşası gibi konular ele alınmıştır. Son olarak ise mikro-nano yapıları yüzeylerin yeni potansiyel uygulamaları incelenerek; çevre dostu üretim, enerji alanındaki kullanımları ve optik sistemler-buğulanmaz yüzeyler gibi su altı uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir [14].

Zhu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, katı yüzeyin pürüzlülüğü değiştirilerek ıslanabilirlik özelliğini ayarlayan bir metot geliştirilmiştir. Pürüzlü yüzeyin oluşturulmasında, silikon yüzey indüktif eşleşmiş plazma (ICP) kullanılarak aşındırılmış ve bu yöntemle belirli boyutları ve şekli olan düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Hazırlanan düzgün yüzey daha sonra, su ile yaptığı temas açısı değeri 110° olan oktadesiltri-klorasilan ile kendiliğinden yerleşme (self assembly) yöntemi

kullanılarak kaplanmıştır. Bulunan deneysel sonuçların, Wenzel teorisinden çok Cassie teorik beklentilerine uygun olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda en yüksek temas açısı değeri 162° olarak bulunmuştur ayrıca yüzeyin ıslanma özelliğinin yüzey pürüzlülüğündeki değişimle ayarlandığı bu metodun mikrodamlacıkların taşınmasında kullanılabileceği belirtilmiştir [15].

Hsieh ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, pek çok farklı yüzey TiO_2 nano parçacıkları ve metakrilik kopolimer ile kaplanarak yüzey pürüzlülüğünün yüzeylerin su ve yağ tutmazlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Nitrojen fiziksel soğurması ile 196°C 'de belirlenen yüzey karakteristiği, nano parçacık oranının artmasıyla yüzey alanının ve gözenek hacminin yani yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. Yüzeylerin nano parçacıklarla kaplanmasıyla su damlacıklarının ve etilen glikol damlacıklarının yüzeyle yaptıkları temas açısı değerleri sırasıyla; 105° 'den 164° 'ye ve 96° 'den 144° 'ye artış göstermiştir. Wenzel modeli ile karşılaştırıldığında, Cassie modelinin yüzey pürüzlülüğünün temas açısı üzerine etkisi ile ilgili daha uygun tahminler sergilediği ancak yüzey pürüzlülüğünün olduğu durumlarda 3° - 10° arasında sapma gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmada yüzeylerin karakterizasyonu için X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS), emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), atomik güç mikroskobu (AFM), otomatik N_2 adsorpsiyon aparatı ve temas açısı ölçüm cihazları kullanılmıştır. Sonuç olarak süper iticiliğin sağlanması için daha çok mikro gözenek gerektiği vurgulanmış ve bu gereklilik, daha çok mikro gözenek ile ıslanmaya karşı daha yüksek hava direnci oluşması şeklinde açıklanmıştır [18].

Miwa ve arkadaşları tarafından farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip süperhidrofobik filmler hazırlanmış, kayma açısı, temas açısı ve yüzey yapısı arasındaki ilişki incelenmiştir. Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip filmlerin hazırlanmasında alüminyum asetilasetonatın süblimasyonuna dayanan bir yöntem kullanılmıştır. Yöntemde başlangıç maddelerinin kompozisyonları değiştirilerek yüzey özellikleri kolaylıkla çeşitlendirilmiştir. Hazırlanan pürüzlü yüzeylerdeki kayma açıları belirlenmiş ve yüksek hidrofobik özellik gösteren bölgelerde, yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak artan temas açısı değerleriyle birlikte kayma açısı değerlerinde düşüş

olduğu belirtilmiştir. Mikro yapısal gözlemler, yüzey yapısının havayı tutmasının düşük kayma açısına sahip yüzeyler hazırlamada önemli olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca çalışmalarda yüzey modeli kabulü yapılarak pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerin kayma açısı ile temas açısı arasındaki ilişkiyi gösteren bir eşitlik oluşturulmuş ve bu eşitliğe dayanan hesaplamaların, deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum sağladığı belirtilmiştir. Yüzey yapısının optimizasyonu ile 7 mg'lık su damlasının kayma açısı değerinin yaklaşık 1° olduğu saydam süperhidrofobik film başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan filmin, su damlacıklarının kaymasına neredeyse hiç direnç göstermediği ve süperhidrofobik özellik, saydamlık, düşük kayma açısı gerektiren pratik uygulamalarda kullanımının mümkün olabileceği vurgulanmıştır [19].

Nosonovsky ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada sıralı pürüzlülüğün yüzeylerin ıslanma özelliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yüksek temas açısı değerine sahip katı yüzeylerin pürüzlülükle sağlanabildiğini ve düşük temas açısı karmaşasına sahip, yüksek temas açılı süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için pürüzlülükler arasındaki boşluklarda yer alan hava paketleriyle yüzey arasında kompozit ara yüzeyin (CI) varlığının gerekliliği vurgulanmıştır. Bunun yanında kompozit ara yüzeyin genellikle kararsız olduğu ve homojen ara yüzeye dönüşümünün tersinir olmadığı vurgulanmıştır. Yapılan çalışmalarda bu mekanizmanın boyut bağımlı olduğu ortaya konulmuş ve buna direnç gösterebilmek için sıralı pürüzlülüğün gerekli olduğu ve bu tarz sıralı pürüzlülüğün hem yapay hem de doğal süperhidrofobik yüzeylerde bulunabileceği belirtilmiştir [20].

Bhushan ve arkadaşları süperhidrofobik özellik üzerine, sıralı pürüzlülüğün etkisini incelemişlerdir. Çalışmada; mikro yapı, nano yapı ve sıralı yapı özelliklerine sahip yüzeyler, hidrofobik alkanların kendiliğinden yerleşmesi (self assembly) ve mikro yapıların replikasyonu ile elde edilmiştir. Kullanılan hazırlama tekniğinin düşük maliyetli, iki basamaklı bir süreç olması, sıralı yapısı değişen farklı yüzeylerin hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Elde edilen yapılar ve yapıların yüzey kimyası, süperhidrofobik ve kendini temizleme özelliğine sahip bitki yüzeylerine benzer olarak üretilmiştir. Farklı boyutlardaki yapıların, süperhidrofobik özellik üzerindeki

etkileri; temas açısı, temas açısı karmaşası, damlacık buharlaşması, adezyon kuvvetleri ve hava paketi oluşumları incelenerek belirlenmiştir. Deneysel veriler incelendiğinde, sadece mikro-nano yapı içeren yüzeylerin yanında, sıralı yapılı yüzeylerin hava paketleri oluşumuna daha yüksek eğilim gösterdiği anlaşılmıştır. Sıralı yapılı yüzeylerde, oluklardaki hava paketleri, sıvı ve yüzey arasındaki temas alanını azaltmış ve bu şekilde yüksek statik temas açısı (169°) ve düşük temas açısı karmaşası (2°) değerlerine ulaşılmıştır [21].

Kong ve arkadaşları tarafından basit döküm yöntemi kullanılarak, mikro-nano boyutlu ikili gözenek yapısına sahip, kendini temizleyebilen polipropilen yüzeyler hazırlanmıştır. Soğuma prosesinin ve çözücü kompozisyonunun suyla temas açısı üzerindeki etkisi kullanılarak, yüzeylerin kayma açısı ve kendini temizleme özellikleri geliştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda düşük yoğunluklu polietilen numuneleri (LDPE), P-ksilen/siklohegzan karışımında çözülmüş ve cam substrat üzerine kaplama yapılarak yüzeyler elde edilmiştir. Yapılan ayrıntılı taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları, deneylerde kullanılan LDPE'nin uzunluk boyutunda mikro ölçekli ve kalınlık boyutunda nano ölçekli olduğunu göstermiştir. Çalışmalar sonucunda; yüksek temas açılı, düşük kayma açılı, kendini temizleme özelliğine sahip yüzeylerin elde edilebilmesi için, film pürüzlülüğünün ve kristal nano yapıların uyumluluğunun gerekli olduğu anlaşılmıştır. Kullanılan basit döküm işlemi sonucunda, optimum koşullarda elde edilen temas açısı değeri $152,2^\circ$ ve kayma açısı eğeri $1,7^\circ$ olarak bulunmuştur [22].

Patankar tarafından yapılan çalışmada, yüzey pürüzlülüğünün hidrofobik özellikte artışa yol açtığı ve pürüzlü yüzeylerdeki temas açısı değerlerinin Wenzel veya Cassie formülleriyle modellenebileceği üzerinde durulmuştur. Bu formüllerin uygun enerji analizleri ile birlikte, mikro boyutlu cihazlarda kullanılabilecek süperhidrofobik substratların tasarımı açısından oldukça önemli olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada çift ya da çoklu pürüzlülüğün veya ince sütun yapısındaki pürüzlülüğün kendini temizleme özelliğine sahip yüzeyler için uygun olduğu belirtilmiştir. Bu fikrin arkasındaki temel dayanağın ise nilüfer bitkisi örneğindeki gibi süperhidrofobik

özellikli canlıların mikro yapı özelliklerinin kopya edilmesi olduğu vurgulanmıştır [23].

Shirtcliff ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, gözenekli ve hidrofobik sol-gel malzemelerinin belirli yöntemlere maruz bırakılarak hidrofilik hale getirilmesini sağlayan bir metot üzerinde durulmuştur. Bu malzemeler, kompozisyonlarında değişikliğe sebep olması nedeniyle belirli bir kritik sıcaklığın üzerine ısıtıldıklarında hidrofilik hale gelmişlerdir. Çalışmada gözenek duvarlarının hidrofobikliğinden dolayı suyun hidrofobik maddelerin içerisine nüfuz edemediğini ve bu maddelerin su üzerinde yüzdüğünü ancak maddeler hidrofilik hale geldiğinde boşlukların su ile dolduğunu ve maddelerin su içerisinde battıklarını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmalarla bu tarz maddelerin; maksimum sıcaklığa ulaşmada, yüzey aktif maddelerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde ve su içerisindeki etanol konsantrasyonunun ölçümü gibi durumlarda, süperhidrofobiklikten hidrofilikliğe geçiş özelliklerinden faydalanılarak, algılayıcı olarak yararlanılmalarının mümkün olduğunu göstermişlerdir [24].

Yüce ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, polistiren-nano parçacık nanokompozitlerinin yüzey hidrofobikliği nano parçacık içeriğinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Hidrofobik özellikteki nano parçacıkların polistirene ilavesi ile polistiren yüzeyinin bileşiminin ve pürüzlülüğünün değişmesi sonucunda temas açısı değerleri artış göstermiştir. Nano parçacıklarının polimer içerisinde düzgün dağılımının sağlandığı durumlarda, düzgün polistiren yüzeyi üzerinde pürüzlü bölgeler oluşturan nano parçacıkların ilavesi ile temas açısı kosinüsünün doğrusal bir şekilde azaldığı görülmüştür [25].

Hou ve arkadaşlarınca yürütülen çalışmada basit bir metot yardımıyla SiO_2 – polistiren nanokompozit yüzeyler hazırlanmıştır. Çalışmalarda polistirenin çözülmesi amacıyla tetrahidrofur kullanılmış ve hazırlanan çözelti cam yüzeyler üzerine damlatılarak kaplanmıştır. Hazırlanan kaplamaların yüzey özelliklerinin, çözeltideki SiO_2 içeriğinin ve kurutma sıcaklığının kontrolü ile süperhidrofobiklikten süperhidrofobikliğe değişiklik gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin mikro

yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ölçülmüş ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin kimyasal kompozisyonu X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) yardımıyla belirlenmiştir. SiO₂ nano parçacık miktarı ve kurutma sıcaklığı ayarlanarak elde edilen en yüksek temas açısı değeri 152° olarak bulunmuştur. Ayrıca sabit silika oranlarında, kayma açısının kurutma sıcaklığı 80 °C'den 180 °C'ye artış gösterdiğinde 23°'den 1°'ye azaldığı bunun yanında sabit kurutma sıcaklığı koşullarında artan silika miktarıyla, kayma açısında artış olduğu belirtilmiştir. Değişen kurutma sıcaklığı ve SiO₂ miktarlarıyla birlikte Wenzel rejiminden Cassie rejimine geçiş gözlenmiştir [26].

Yuan ve arkadaşları tarafından atmosferik koşullarda basit bir metot kullanılarak kararlı süperhidrofobik polistiren yüzeyler oluşturulmuştur. Tetrahidrofur (THF) içerisinde çözünen polistiren içerisine etanol ilavesi ile hazırlanan çözeltilere silikon levhaların daldırılması ile temas açısı 156±1,9° ve kayma açısı 2±1,9° olan süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler 3 ay süresince 5-40 °C arasında değişen atmosferik koşullarda tutulduğunda temas açısı değerlerinde herhangi bir düşüş olmadığı gözlenmiştir. Yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yüzeylerin 1-4 µm arasında değişen pek çok benzer mikro kürecik içerdiğini göstermiştir. Ayrıca hazırlanan yüzeylerin asit, baz ve tuz solüsyonlarıyla da süperhidrofobik özellik göstermesi nedeniyle, ticari kullanımının mümkün olduğu belirtilmiştir [27].

Gu ve arkadaşları tarafından silika nano parçacıkların ve heptadekaflorodesitrimetoksisilan'ın kendiliğinden yerleşmesi (self assembly) yöntemine dayanan basit bir metotla saydam süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Elde edilen yüzeylerin temas açısı değerlerinin 146°'nin üzerinde olduğu ve hazırlanan filmlerin 200 nm'ye yakın düzgün bir kalınlığa sahip olduğu belirtilmiştir. Yüzeylerin pürüzlülüğü ise hem saydamlığı hem de süperhidrofobik özelliği sağlayacak şekilde 20 nm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan silika sol içerisindeki silika partikülleri iletimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin kalınlığının ölçülmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), silika bazlı süperhidrofobik filmlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için atomik güç

mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Florin içeren grupların varlığı ise X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) ile belirlenmiştir. Elde edilen saydam süperhidrofobik filmlerin cam yüzey üzerine güçlü bir şekilde yapışmasının, kaplamanın çeşitli uygulamalarını mümkün kıldığı belirtilmiştir [28].

Bravo ve arkadaşları tarafından farklı boyutlardaki SiO_2 nano parçacıkları kullanılarak tabaka tabaka kaplama (layer by layer) yöntemi ile saydam süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Nano parçacıkların yerleştirilmesinin ve farklı boyuttaki nano parçacıkların kümelenme seviyelerinin kontrol edilmesi ile yüzey pürüzlülüğünün optimize edilmesinin mümkün olduğu ve bu şekilde süperhidrofobik davranışa ulaşıldığı belirtilmiştir. Çalışmada saydam süperhidrofobik filmlerin oluşturulmasında silika nano parçacıklarının ve poliamin hidroklorürün sıralı adsorpsiyonu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optik geçirgenlik seviyesi %90'ın üzerinde, temas açısı 160° 'den yüksek ve düşük temas açısı karmaşasına sahip ($<10^\circ$) çok katmanlı ince filmler elde edilmiştir. Elde elden gözenekli filmler düşük kırılma indisine sahip olmaları nedeniyle yansıma önleyici özellik sergilemişlerdir [29].

Nakajima ve arkadaşları süblimasyon maddeleri kullanarak ve floroalkilsilanın ardışık olarak kaplanmasıyla, TiO_2 katalizörlüğünde saydam süperhidrofobik film oluşturmuşlardır. Filmlerin mikro yapısı ve yüzey pürüzlülüğü TiO_2 konsantrasyonundaki artışla değişiklik göstermiştir. Kütlece %2,0 TiO_2 içeren filmler 140° 'den daha yüksek temas açısı değerleri vermişlerdir. Kütlece %2,0 TiO_2 içeren filmler %0 TiO_2 içeren filmlere göre, 1800 saat açık hava etkilerine maruz bırakıldıktan sonra bile yüksek temas açısına sahip olma özelliğini sürdürmüşlerdir. Ayrıca kendini temizleyebilme özelliği yalnızca kütlece %2 TiO_2 içeren numunelerde sağlanabilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ilk kez saydamlık, süperhidrofobiklik ve uzun süre dayanıklılık gösterme özelliklerine bir arada cevap verebilecek bir film oluşturulduğu ve bu filmlerin pek çok endüstriyel üründe kullanılabileceği belirtilmiştir [30].

Shang ve arkadaşları sol-gel prosesi ve kendiliğinden yerleşme (self assembly) yöntemi ile optik açıdan saydam, silika bazlı filmler elde etmişlerdir. İstenilen yüzey pürüzlülükleri, sol-gel prosesi sırasında çeşitli silika öncüllerinin hidroliz ve kondensasyon basamaklarının kontrolü ile sol-gel mikro yapısının ayarlanması sayesinde elde edilmiştir. Kaplamaların oluşturulması için kaplama yüzeyleri doğrudan silika sol içerisine daldırılmıştır. Sonuçta elde edilen silika bazlı kaplamaların optik saydamlığı %90'ın üzerinde ve yansıması %10'un altındadır. Yüzeylerin en iyi ilerleyen ve gerileyen su temas açısı değerleri ise yaklaşık olarak $165^{\circ}/115^{\circ}$ olarak elde edilmiştir. Çalışmada, bu kaplamaların yansımaya optik olarak saydam ve süperhidrofobik özellik gerektiren uygulamalarda kullanılabilecek düşük sıcaklıklı proseslerle elde edildiği ve oda sıcaklığında, pahalı ekipmanlar, yorucu prosesler gerektirmeden gerçekleştirilerek pek çok değişik madde üzerine uygulanabileceği vurgulanmıştır [2].

Fresnais ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada temas açısı değerinin 150° 'den büyük olduğu yüzeylerin süperhidrofobik olarak adlandırıldığı ve süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulması için geliştirilen pek çok yöntem ile optik ve mekanik özellikler gibi fiziksel özelliklerin zayıf olduğu yüzeyler elde edilebildiği belirtilmiştir. Çalışmada kararlı ve saydam polimerik süperhidrofobik yüzeylerin kuru ortamda (plazma) sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Bir ve iki basamaklı basit plazma yüzey modifikasyonu süreçleri kullanılarak süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Tek basamaklı süreçte düşük yoğunluklu polietilen üzerine CF_4 plazma modifikasyonu, iki basamaklı süreçte ise O_2 ve CF_4 plazma modifikasyonu uygulanmıştır. O_2 plazma çeşitli boyutlardaki pürüzlülüklerin oluşmasını sağlarken, CF_4 plazma bu pürüzlülükleri geliştirmiş ve apolar katman oluşumunu sağlamıştır. İşlemler sonucunda kimyasal yapısı teflona benzer saydam ve kararlı süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Süperhidrofobik özellik pürüzlülüğün 20 nm civarında olduğu durumlarda gözlenmiştir [31].

Erbil ve arkadaşları süperhidrofobik yüzeylerin genellikle yüzey kimyasını ve pürüzlülüğünü kontrol eden çeşitli pahalı ve zaman gerektiren proseslerle elde edildiğini vurgulamış ve buna karşı oldukça basit ve ucuz bir yöntem kullanarak

süperhidrofobik yüzey elde etmeye çalışmışlardır. Bu amaçla basit bir polimer olan propilen ve buna uygun bir çözücü seçimi yapılarak, sıcaklık kontrolü ile yüzey pürüzlülüğü ayarlanmaya çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde öncelikle polipropilen iki cam yüzey arasında 200 °C’de eritilmiş ve 100 °C’de kristallendirilerek $104\pm 2^\circ$ ’lik bir temas açısı elde edilmiştir. Deneylerde polipropileni çözmek için p-ksilen, çöktürücü (nonsolvent) olarak ise metil etil keton (MEK), siklohegzanon ve izopropil alkol kullanılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltilerinden cam yüzey üzerine damlatılarak oluşturulan beyaz renkli kaplamalar üzerinde polimer konsantrasyonunun etkisi (10-40 mg/ml), film biçimlenme sıcaklığının etkisi (30-90 °C) ve çöktürücünün yüzey pürüzlülüğü, homojenlik ve temas açısı özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kaplama karakterizasyonu için atomik güç mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve temas açısı ölçüm cihazları kullanılmıştır. Çalışmalarda kurutma sıcaklığının ve kurutma koşullarının kaplamanın homojenliği üzerinde etkisi olmadığı ancak gözenekli yapı oluşumunu etkilediği görülmüştür. Elde edilen en yüksek temas açısı değerine (160°) çöktürücü olarak MEK kullanıldığında ulaşılmıştır. Kaplama cam yüzey dışında, paslanmaz çelik, teflon gibi diğer yüzeylerde de kullanılabilmiş ve metodun çözücü karışımının kaplama malzemesini çözmediği sürece farklı pek çok yüzeyde de kullanılabileceği belirtilmiştir [32].

Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada püskürtme ile kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanan TiO_2 /polistiren nanokompozitinin özellikleri süperhidrofobik özellikli perflorooktonoik asit (PFOA) kullanılarak geliştirilmiştir. Perflorooktonoik asit ilavesi ile TiO_2 /PS nanokompozitinin temas açısı hidrofilik değerden (86°), süperhidrofobik değere (166°) geçiş göstermiştir. Yüzeyin ıslanabilirlik özelliği TiO_2 içeriği ve kurutma sıcaklığı kontrol edilerek ayarlanmıştır. Nano boyutlu TiO_2 parçacıklarının üzerine PFOA’nın kimyasal etkisinin incelenmesi amacıyla Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektroskopu (FTIR) ve iletimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu içinse temas açısı ölçer ve X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) cihazları kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, en yüksek temas açısı değeri (166°); 180°C kurutma sıcaklığında, nano boyutlu TiO_2 ve PS oranının 1:1 olduğu durumda elde

edilmiştir. Ayrıca bu oranın artmasıyla ulaşılan en yüksek temas açısı değerine (157°), 100°C kurutma sıcaklığında ulaşılmıştır [33].

Latthe ve arkadaşları tarafından trimetoksisilan kullanılarak, oda sıcaklığında cam yüzey üzerine süperhidrofobik özellikli silika film sentezlenmiştir. Çalışmalarda sol-gel yöntemi kullanılmış ve kaplama için kullanılan sol içerisinde TEOS (öncül), MeOH (çözücü) ve H_2O molar oranı 1:38.6:8.68 olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde TMES/TEOS molar oranı (M) 0 ile 1,1 arasında değiştirilmiştir. M değerindeki artışla birlikte, filmlerin hidrofobik özelliğinin arttığı ancak optik geçirgenliklerinin %88'den %82'ye azaldığı görülmüştür. En yüksek molar oranda (M=1,1) yüzeyin statik temas açısı 151° , kayma açısı ise 8° olarak bulunmuştur. Çalışmalarda, hazırlanan silika filmlerin hidrofobik özelliklerini 275°C 'ye kadar koruduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise filmlerin süperhidrofilik davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Hidrofobik silika filmlerin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik güç mikroskobu (AFM), Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektroskopu (FTIR) kullanılmış, optik geçirgenlik yüzdesi, rutubet testleri ve statik-dinamik temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir [34].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sodyum silikat çözeltisi başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve sol gel yöntemi ile süperhidrofobik yüzeyler oluşturulmuştur. Çalışmada sodyum silikat çözeltisinin hidrolizi ile silika sol hazırlanmıştır. HCl ilavesi ile elde edilen silika hidrosol çözeltisinin içerisine daldırılan pamuklu kumaşlar 80°C 'de kurutulmuştur. Silika kaplama MDTMS kullanılarak değişikliğe uğratılmış ve temas açısı 151° 'yi geçen süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir [35].

Taurino ve arkadaşları sol gel yöntemi ile süperhidrofobik kaplama hazırlamışlardır. Metal alkoksides ve sol gel işlemi ile farklı organik/inorganik kompozisyonlarda ve birikme metotlarıyla süperhidrofobik özelliğe sahip yüzeyler oluşturulmuştur. Hem yüzey pürüzlülüğü hem de yüzey kompozisyonunu kullanarak, süperhidrofobik

özellik için gerekli olan yüksek temas açısı, düşük temas açısı karmaşası değerlerine ulaşmışlardır. Florlanmış organik-inorganik üst katmana sahip çok katmanlı yüzeylerde temas açısı 157° ve temas açısı karmaşası 2° olarak bulunmuştur [36].

Tan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada amorf polistiren kullanılarak tek basamaklı döküm prosesi ile atmosfer koşullarında süperhidrofobik özellikte polimer yüzeyler elde edilmiştir. Çalışmada farklı moleküler kütlelere sahip polistiren numuneleri belirli başlangıç konsantrasyonlarında N,N dimetilformamit (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözölmüş daha sonra 0,5 ml'lik kısımlar halinde cam parçalar üzerine damlatılarak atmosferik koşullarda çözücülerin uzaklaşması sağlanmıştır. Ayrıca kaplamaların pürüzlülüğü üzerine sıcaklığın etkisinin görülmesi amacıyla çözeltiler belirli sıcaklık değerlerine ısıtıldıktan sonra cam numuneler üzerine döküm yapılmıştır. Kaplamaların mikro yapı morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçömleri ile temas açısı ve kayma açıları ise temas açısı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Sonuç olarak polistirenin tetrahidrofuran içerisinde çözünmesiyle $95,0^\circ \pm 2^\circ$ lik temas açıları ve sadece birkaç mikro ölçekli gözenek elde edilirken, yüksek moleküler ağırlıklı polistirenin N,N dimetilformamit içerisinde çözünmesiyle oldukça pürüzlü yüzeylerin elde edilmesi sağlanmıştır. Bu şekilde mikro/nano ikili yapılarına gerek kalmadan süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir [37].

Lee ve arkadaşları tarafından yürütölen çalışmada zıt yüklü nano parçacıkların birikimine dayanan tabaka tabaka kaplama (layer by layer) yöntemi kullanılarak buğulanmayı ve yansımayı önleyen, kendini temizleme özelliğine sahip süperhidrofilik yüzeyler elde edilmiştir. Çalışmalarda pozitif yüklü nano parçacık olarak yaklaşık 7 nm büyüklüğündeki TiO_2 , negatif yüklü parçacık olarak da 7-20 nm boyutlarındaki SiO_2 kullanılmıştır. Her nano parçacık süspansiyonunun konsantrasyonu ve pH değeri sırasıyla; kütlece % 0,03 ve 3,0 olarak ayarlanmıştır. Kaplama yüzeyi olarak kullanılan cam ve silikon substratlar üzerinde kaplama tabakalarının gelişimi spektroskopik elipsometri ve atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılarak ölçölmüştür. Spektroskopik elipsometri kaplamaların kimyasal kompozisyonlarının kantitatif karakterizasyonuna ve kaplamaların gözenekliliğinin

belirlenmesine yeterli olmuştur. Ayrıca kaplamanın polimer yüzeyler üzerine uygulanabilmesi için, nano parçacık/nano parçacık katmanlarının mekanik açıdan kararlılığını sağlamak amacıyla düşük sıcaklıklı kalsinasyon işlemi üzerinde çalışılmıştır [38].

Chang ve arkadaşlarınca gerçekleştirilen çalışmada öncül çözeltiye polipropilen glikol polimeri eklenmesiyle oluşan sol-gel işlemi kullanılarak silika bazlı süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Yüzeylerin elde edilmesi TEOS ve PPG polimerin uygun koşullarda hibritleşmesiyle sağlanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü PPG polimerinin 500 °C’de ortamdan uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yürütülen çalışmada yüzeydeki hidrofobik metil grupları HMDS kullanılarak geliştirilmiştir. Tüm bunların, filmlerin temas açılarının; dökme-buharlaştırma sıcaklığı, PPG’nin moleküler ağırlığı, öncü çözeltinin hidroliz zamanı, silan örneklerinin çeşidi ile kontrol edilebileceği vurgulanmıştır. 5 °C’de hazırlanan filmlerde 160°’den daha yüksek bir temas açısı ve aynı zamanda %80’den daha yüksek bir geçirgenlik elde edilmiştir [39].

Hsiang ve arkadaşları suyu iten ve kendini temizleme özelliğine sahip yüzeylerin elde edilmesinin nanoteknolojinin ilgi alanına girdiğini belirtmiş ve küçük anatas parçacıklarıyla birlikte, büyük boehmit parçacıklarını kullanarak süperhidrofobik film hazırlanması üzerinde çalışmışlardır. Bunun yanında N₂ otomatik adsorpsiyon cihazı, atomik güç mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçüm cihazı kullanarak eklenen boehmit ve anatas miktarının pürüzlülük üzerine etkisi, mikro gözenek oranı ve hidrofobik filmlerin temas açısı değerleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Hidrofobikliğin pürüzlülüğe ve mikro gözenek yüzdesine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada nano boyutlu boehmit ilavesi kütlece %0’dan %8’e yükseldikçe ortalama pürüzlülük 30 nm’ye çıkmıştır. Bu şekilde suyla temas açısı 105°’den 155°’ye yükselmiştir. Ayrıca yüzey sertliği 6B değerinden 2H’ye artmıştır. Nano boyutlu küçük anatas parçacıklarının büyük boehmit parçacıklarına eklenmesi ise filmlerin mikro gözenek oranını artırarak temas açısını etkilemiştir [1].

Song ve arkadaşları tarafından silikon yüzeyler üzerine, metilokdildimetoksisilan (MODMS) ve florooktilmetildimetoksisilan (FODMS) kullanılarak kendiliğinden yerleşme (self assembly) yöntemi ile filmler oluşturulmuştur. Oluşturulan yüzeyler atomik güç mikroskobu (AFM), temas açısı ölçer ve X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) cihazları ile karakterize edilmiştir. Filmlerin oluşturulmasında çözelti depolama ve kimyasal buhar depolama olmak üzere iki farklı kendiliğinden yerleşme yöntemi kullanılmıştır. Süperhidrofobik özellik MODMS ve FODMS'nin birlikte kullanılmasıyla elde edilen yüzey pürüzlülüklerinde görülmüştür. Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için düşük yüzey enerjili bileşiklerin yakın ve kalın bir şekilde kendiliğinden kaplanması ile mikrometre-nanometre ölçekli ikili pürüzlülüğe sahip olması şeklinde iki faktörün bir arada yer alması gerektiği belirtilmiştir. Bunun yanında MODMS çözeltisi ile kaplı süperhidrofobik yüzeylerin su ile yüksek adezyon, FODMS çözeltisi ile kaplı olanların ise su ile düşük adezyon gösterdiği ifade edilmiştir [40].

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, asidik su koşulları altında nano boyutlu kalsiyum karbonat partikülleri, heptadekaflorodesil trimetoksisilan ile değişikliğe uğratılmıştır. Poliakrilatın elde edilmesi amacıyla metakrilat, bütül akrilat, akrilik asit ve B-hidroksietil metakrilatın radikal kopolimerizasyonu sağlanmıştır. Farklı kütleli yüzdelerde hazırlanan CaCO_3 /poliakrilat karışımları aplikatör yardımı ile cam ve bakır yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Basit bir prosedürle hazırlanan CaCO_3 /poliakrilat kaplamalardaki en yüksek temas açısı (155°) kütleli oranın 8/2 olduğu durumda elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) cihazları kullanılarak gerçekleştirilen yüzey analizleri sonucunda, süperhidrofobikliğin hem yüzey mikro yapısına hem de floroalkil halkalarıyla yüzeyin zenginleşmesine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Yüzeylerin düşük kayma açısına sahip olması nedeniyle karbon siyahı tozunun, yuvarlanan su damlacıkları ile yüzeyden kolayca temizlendiği ve bunun yanında yüzeylerin buğulanmama özelliklerinin denendiği belirtilmiştir. Yüzeyler 10 kez dondurulduktan sonra bile süperhidrofobik özelliklerini korumuşlardır [41].

Daoud ve arkadaşları tarafından düşük sıcaklık sol-gel prosesi kullanılarak hidrofobik özellik kazandırılmış silika nanokompozitler hazırlanmıştır. Çalışmalarda ara ürün olarak HDTMS ve çapraz bağlayıcı olarak GPTMS kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerde TEOS çapraz bağlanmayı sağlayan GPTMS eklenerek ya da eklenmeden kullanılmıştır. Hazırlanan nano kompozit film kaplamalar silikon, cam ve kumaş yüzeyler üzerinde denenmiştir. Kaplamaların hidrofobik özellikleri, temas açısı ölçer ile tespit edilmiş ve elde edilen en yüksek değerler cam, silikon ve kumaş yüzeyler için sırasıyla; 111°, 115° ve 141° olarak bulunmuştur. Uygulanan alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) karakterizasyonları, nano kompozitlerin parçacık boyutu çapı 50-75 nm civarında olan küresel partiküllerden oluştuğunu göstermiştir. Kaplamaların kimyasal değişimi Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektrumu (FTIR) ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopu (EDX), fizikotermal özellikleri ise diferansiyel dağılımlı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmada hazırlanan nano kompozitlerin, çevreye dost pek çok uygulamada ve çeşitli yüzeylerde suya dayanıklılık özelliği ile kullanılabileceği vurgulanmıştır [42].

Jung ve arkadaşları tarafından süperhidrofobik yüzeylerde, katı-hava-sıvı kompozit ara yüzeyinden, homojen katı-sıvı ara yüzeye geçiş sırasında, su damlacıklarının boyutu ve yüzeyin geometrik parametreleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çalışmada hazırlanan silika yüzeyler üzerine, değişen damlacık boyutlarının etkisi yer almaktadır. Damlacık boyutlarının, yüzeydeki boşlukların derinliğinden büyük olması durumunda Cassie-Baxter modelinden Wenzel modeline geçiş gözlenmiştir. Bu geçiş eğilimi deneysel veriler ışığında geçiş ölçütleri kullanılarak açıklanmıştır [43].

6. MATERYAL VE METOT

Yapılan deneysel çalışmalarda nano boyutta parçacık içeren süperhidrofobik özellikli kaplama oluşturulmaya çalışılmıştır. Nano boyutlu parçacık miktarının, kaplamaların temas açısı değeri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, iki farklı çözücü kullanılarak hazırlanan çözeltilerdeki nano boyutlu parçacık yüzdesi değiştirilmiştir. Ayrıca kurutma işleminin yer aldığı süreçte kurutma sıcaklığı ile süperhidrofobik özellik arasındaki ilişki incelenmiştir. Hazırlanan kaplamaların farklı yüzeylerde kullanımının mümkün olup olmadığının anlaşılması amacıyla ikinci bir kaplama yüzeyi üzerinde de temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

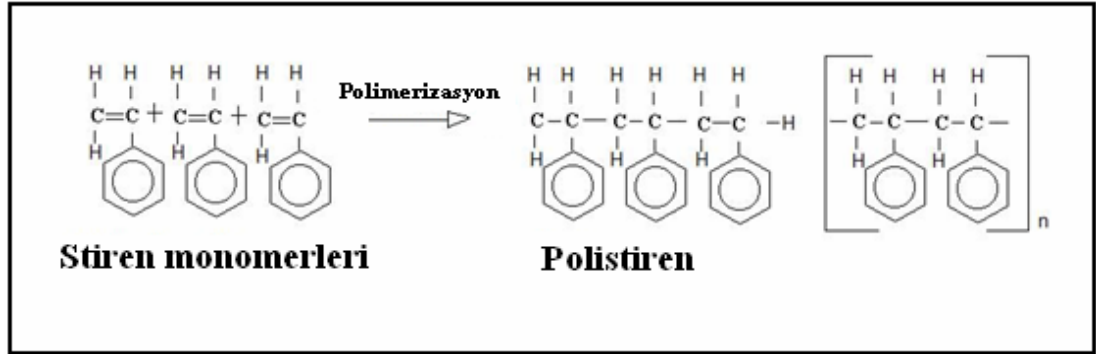
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda nano boyutlu parçacık olarak SiO_2 , nanokompozit yüzeyin oluşturulması için polimer olarak ise polistiren (PS) seçilmiştir. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve N,N dimetilformamit (DMF) kullanılmıştır.

Elde edilen çözeltiler 2x2 cm boyutundaki cam lameller üzerine kaplanmıştır. Kaplamanın farklı yüzey üzerinde denenmesi amacıyla 1x2 cm boyutlarında kesilmiş bakır levhalar kullanılmıştır.

Polistiren

Polistiren aromatik bir monomer olan stirenden polimerizasyon yoluyla üretilen ve kimyasal formülü $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ olan aromatik özellikli bir polimerdir (Şekil 6.1). Petrolden elde edilmekte ve plastik endüstrisinde daha çok PS kısaltması ile kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında, polistiren katı halde bir termoplastiktir, fakat enjeksiyon veya ekstrüzyon yolu ile işlenirken yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilir. Daha sonra soğutularak tekrar katılaşması sağlanır.



Şekil 6.1. Polistiren polimerizasyonu

Polistirenin yoğunluğu 1,03-1,06 g/ml arasında değişmektedir. Maksimum sıcaklık dayanımı 70 °C'dir. Rigit ve köpük olabilen, çok yönlü ve amaçlı kullanılan, oldukça sert, kırılğan ve parlak bir plastiktir. Nispeten düşük erime noktasına sahip çok pahalı olmayan bir reçinedir. UV ışınlarına iyi direnç gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Asit alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir.

İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları, ayran kaplarında sıklıkla kullanılır. Genetik ve moleküler biyolojinin en temel uygulamalarından biri olan hücre kültürlerinde kullanılan kapların yapısında bulunur.

Deneysel çalışmalarda kullanılan polistiren Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodu 81401'dir. Polistirene ait bazı özellikler Çizelge 6.1'de yer almaktadır.

Çizelge 6.1. Polistirene ait özellikler

Formülü	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$
Molekül ağırlığı (g/mol)	35,000
Yoğunluk-25 °C'de (g/ml)	1,06
Geçiş Sıcaklığı (°C)	123-128

Tetrahidrofuran (THF)

Tetrahidrofuran standart sıcaklık ve basınç koşullarında düşük viskozite değerine sahip, su ile her oranda karışabilen, renksiz organik bir sıvıdır. Kimyasal formülü $(CH_2)_4O$ olan heterosiklik bileşiktir. Özellikle polimerler için kullanılan çok yönlü bir çözücüdür. Kimyasal açıdan yakın olduğu dietil etere benzer kokuya sahiptir. Manyetik bant, yapıştırıcı, PVC çimento, selüloz, farmatik çözücü uygulamaları ve reaksiyon çözücüsü imalatında kullanılmaktadır.

Deneysel çalışmalarda çözücü olarak Merck marka 108114 kodlu tetrahidrofuran kullanılmıştır. Kullanılan çözücüye ait bazı özellikler Çizelge 6.2’de yer almaktadır.

Çizelge 6.2. THF’ye ait özellikler

Formülü	C_4H_8O
Molekül Ağırlığı (g/mol)	72,11
Renk	Renksiz
Erime noktası (°C)	-108,5
Kaynama noktası (°C)	65-66
Ateşleme derecesi (°C)	215
Yoğunluk-20 °C’de (g/cm ³)	0,89

N,N Dimetilformamit (DMF)

Dimetilformamit $HCON(CH_3)_2$ moleküler formülüne sahip organik bir bileşiktir. Genellikle DMF şeklinde kısaltılmaktadır. Suyla ve organik sıvıların çoğuyla her oranda karışan renksiz bir sıvıdır. Kimyasal reaksiyonlarda çözücü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Saf hali kokusuz özelliktedir ancak teknik saflıkta olan DMF hafif bir kokuya sahiptir. Kaynama noktası yüksek, polar yapılı (hidrofilik) bir bileşiktir.

Dimetilformamit (DMF) genellikle düşük buharlaşma hızına sahip bir çözücü olarak akrilik fiber ve plastik üretiminde kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinde, pestisitlerin

içeriğinde ayrıca filimler ve yüzey kaplamaların imalatında da kullanılabilir. Solvent boyaların üretiminde önemli bir hammaddedir.

Deneysel çalışmalarda Merck marka 103053 kodlu N,N dimetilformamit (DMF) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasala ait bazı özellikler Çizelge 6.3’de yer almaktadır.

Çizelge 6.3. DMF’ye ait özellikler

Formülü	C ₃ H ₇ NO
Molekül Ağırlığı (g/mol)	73,1
Renk	Renksiz
Erime noktası (°C)	-61
Kaynama noktası (°C)	153
Ateşleme derecesi (°C)	410
Yoğunluk-20 °C’de (g/cm ³)	0,94

Silisyum dioksit (SiO₂)

Silisyum dioksit SiO₂ formülü ile ifade edilen ve sıklıkla silika olarak adlandırılan bir bileşiktir. Doğada kum ve kuartz şeklinde bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda nano boyutta SiO₂ kullanılmıştır. Kullanılan SiO₂ Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodu 637238’dir. Nano boyutlu silikaya ait özellikler Çizelge 6.4’te yer almaktadır.

Çizelge 6.4. SiO₂’ye ait özellikler

Partikül boyutu (nm)	5-15
Molekül Ağırlığı (g/mol)	60,08
Yoğunluk-25 °C’de (g/ml)	2,2-2,6
Yığın yoğunluğu (g/ml)	0,11

6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Temas açısı ölçer :

Hazırlanan nanokompozit yüzeylerin ıslanma özelliğinin belirlenmesi amacıyla “DSA 100” temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır (Resim 6.1).



Resim 6.1. DSA100 Temas açısı ölçüm cihazı

Cihazda durgun damla (sessile drop) ölçüm yöntemi kullanılarak statik temas açısı değerleri ölçülmüştür. Yüzey üzerine 10 μ l miktarında su damlacıkları damlatılarak her bir kaplama için 5 farklı noktadan ölçüm alınmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu :

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgi sağlar [45].

Hazırlanan yüzeylerin mikroyapısı Resim 6.2’de görülen JEOL JSM-6360LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.



Resim 6.2. JEOL JSM-6360LV Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron spektroskopisi :

Elektron spektroskopisi, katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılmaktadır. Metot, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar [45]. Hazırlanan yüzeylerin kimyasal içeriklerinin anlaşılması amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

6.3. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda süperhidrofobik özellikli kaplamanın elde edilmesi amacıyla öncelikle SiO₂-polistiren nanokompozit yüzeyler hazırlanmıştır. SiO₂’nin hidrofilik olmasından dolayı süperhidrofobik özellik kazandırılması amacıyla düşük yüzey enerjili madde ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Literatürde SiO₂ kullanılarak

süperhidrofobik yüzey hazırlanmasına ilişkin pek çok çalışma yer almaktadır [26, 29, 44,45].

Gerçekleştirilen deneylerde öncelikle 0,1g'lık polistiren numuneleri 20 ml tetrahidrofuran içerisinde çözünmüştür. Elde edilen polistiren çözeltisi içerisine 5-15 nm boyutundaki SiO₂ nano partikülleri katılmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılarak çözelti içerisinde homojen dağılımları sağlanmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisi önceden yıkanan ve kurutulan cam lameller üzerine damlatılmıştır. Cam lameller etüv yardımıyla çözücü (THF) ortamdan tamamen uzaklaşana kadar kurutulmuştur.

Deneylerde nano parçacık miktarının hidrofobik özellik üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı miktarlarda SiO₂ içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki SiO₂ miktarı sırasıyla 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g ve 0,5g olarak değişmektedir. Bunun yanında kurutma sıcaklığının etkisinin incelenmesi amacıyla hazırlanan numuneler farklı kurutma sıcaklıklarında (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C) kurutulmuştur. Yüzeylerin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla, kimyasal bileşimi ise X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir. Temas açısı ölçüm cihazı yardımıyla temas açısı değerleri bulunmuştur.

Hazırlanan kaplamanın cam dışındaki yüzeylerde kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla ikinci bir kaplama yüzeyi seçilmiştir. Çözeltiler 1x2 cm'lik bakır levhalar üzerine damlatılarak kurutulmuş ve süperhidrofobik bakır yüzeyler elde edilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan yüzeyler temas açısı ölçüm cihazı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Literatürde polistiren içerikli süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması için kullanılan çözücülerden biri olan N,N dimetilformamit (DMF) kullanılarak farklı kaplama çözeltileri elde edilmiş ve bu çözeltilerde 2x2 cm boyutlarındaki cam lameller üzerine kaplanmıştır [37]. Çözeltilerin hazırlanmasında DMF'nin oda sıcaklığında polistireni çözmemesi nedeniyle farklı bir yöntem kullanılmıştır. Isıtıcı bir

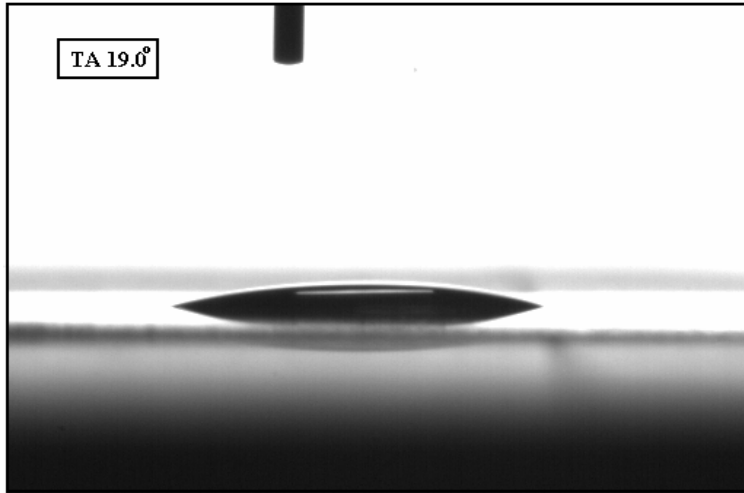
manyetik karıştırıcı yardımıyla 40 °C sıcaklığa getirilen DMF içerisinde polistiren yarım saat süreyle karıştırılmış ve homojen çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisinde yine farklı miktarlarda SiO₂ ilavesi yapılmış ve 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Cam yüzey üzerine damlatılan çözelti oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kaplama yüzeylerinin incelenmesi amacıyla temas açısı ölçer ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan yüzeylerin temas açısı ölçümlerinde “DSA 100” temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yüzeyler üzerine 10 µl miktarında su damlacıkları damlatılarak her bir kaplama için 5 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Öncelikle kaplama yapılacak yüzeylerin (cam ve bakır), kaplama yapılmadan önceki temas açısı değerleri hesaplanmış daha sonra sadece polistiren-çözücü (THF ve DMF) çözeltisi ile kaplanan yüzeylerin ölçümleri yapılmıştır. Son olarak ise değişen miktarlarda SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

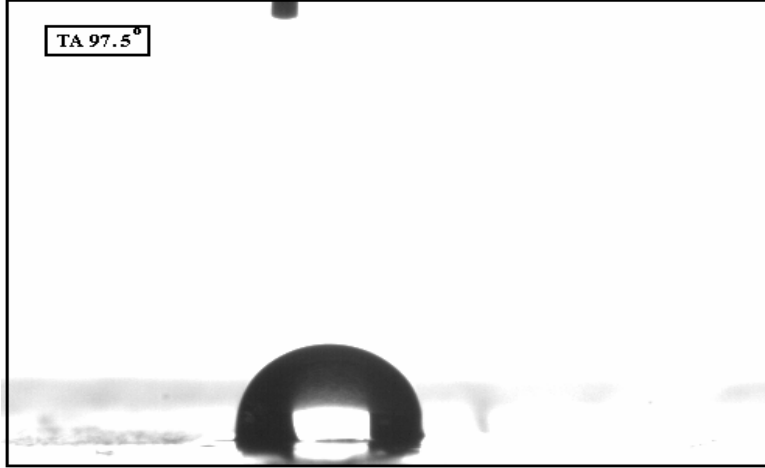
Resim 7.1’de cam yüzeyin kaplama yapılmadan önceki temas açısı ölçümü yer almaktadır. Yapılan ölçümler yüzeyin temas açısı değerinin 90°’den düşük olduğunu yani hidrofilik özellikte olduğunu göstermektedir.



Resim 7.1. Kaplama yapılmamış cam yüzeyin temas açısı

Cam yüzey üzerine sadece polistirenin tetrahidrofur içinde çözünmesiyle hazırlanan çözelti damlatılarak 40 °C’de kurutulduğunda ölçülen temas açısı değerinde artış olmuştur. Elde edilen pürüzsüz ve saydam yüzey hidrofilik özellikten

hidrofobik özelliğe geçmiştir ancak elde edilen temas açısı değeri yüzeyin süperhidrofobik olarak adlandırılması için yeterli değildir (Resim 7.2).



Resim 7.2. PS ile kaplanmış cam yüzeyin temas açısı

7.1.1. Çözücü olarak THF kullanılan kaplamaların temas açısı ölçümleri

Tetrahidrofuranın çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda nano boyutlu SiO_2 , hazırlanan çözeltilere değişik miktarlarda eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler cam ve bakır yüzeyler üzerine damlatılarak farklı kurutma sıcaklıklarında kurutulmuştur.

Cam yüzey üzerine hazırlanan kaplamaların temas açısı ölçümleri

Cam yüzeyler üzerine 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,5g SiO_2 içerikli kaplama çözeltileri damlatılarak farklı kurutma sıcaklıklarında (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C) kurutulmuştur. Daha düşük sıcaklıklarda yüzeylerin hidrofobik özellik göstermemesi, daha yüksek sıcaklıklarda ise kaplamanın çatlaklar oluşturarak yüzeyden kopması nedeniyle kurutma sıcaklığı belirlenen aralıklarda gerçekleştirilmiştir.

0,1g SiO_2 içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

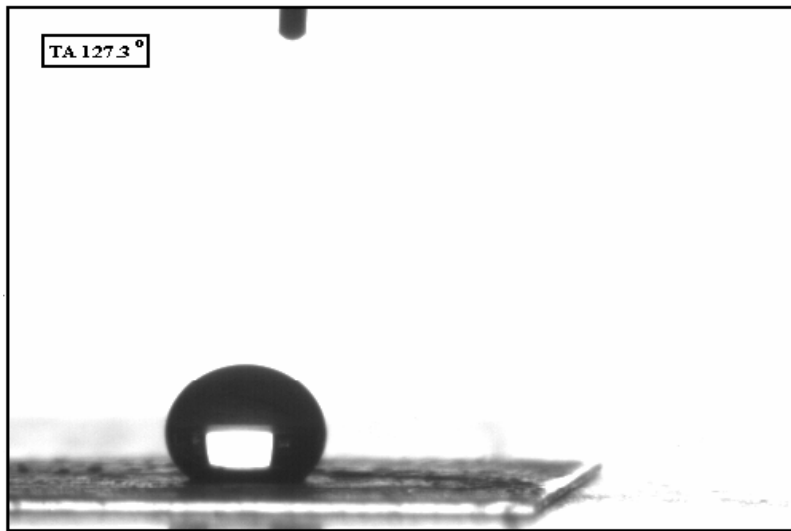
Hazırlanan PS+THF çözeltisinin içerisine 0,1g SiO_2 ilavesi ile elde edilen kaplamaların temas açısı değerleri ölçüldüğünde, literatürdeki çalışmalarla benzer

şekilde temas açısı değerlerinde artış gözlenmiştir [26, 44, 45]. Ancak çözelti içerisindeki silika miktarının yetersiz olmasından dolayı nano boyutlu parçacıkların cam yüzeyi homojen bir şekilde kaplamadığı ve temas açısı değerlerinin süperhidrofobik yüzey elde etmeye yetecek kadar artmadığı belirlenmiştir. Çizelge 7.1’de farklı kurutma sıcaklıklarındaki 0,1g SiO₂ içeren çözeltilerin temas açısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.1. 0,1g SiO₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	95,1
120	118,3
140	123,7
160	127,3
180	120,7

0,1g SiO₂ içeren çözeltiler için ölçülen en yüksek temas açısı değeri 160 °C’lik kurutma sıcaklığında elde edilmiştir. Resim 7.3’te 160 °C’deki temas açısı ölçümü verilmiştir.



Resim 7.3. 0,1g SiO₂ içeren 160 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

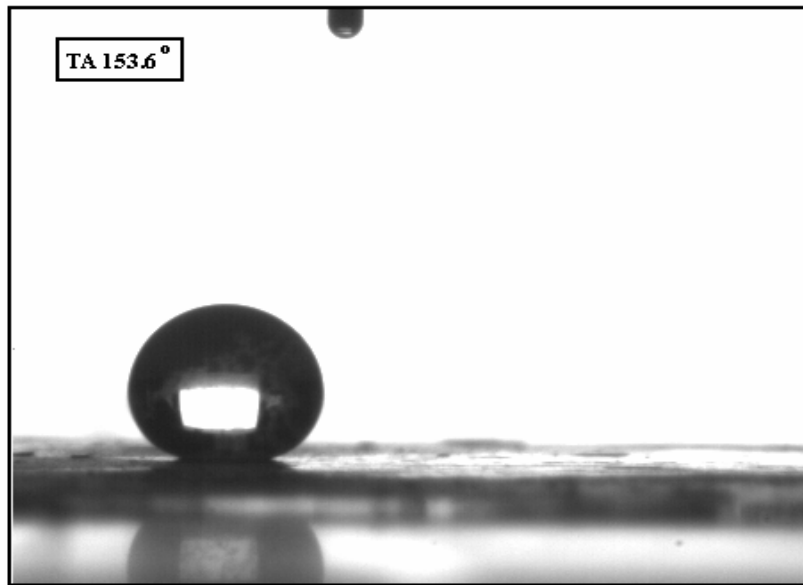
0,2g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Hazırlanan PS+THF çözeltisi içerisine eklenen SiO₂ miktarı 0,2 grama artırıldığında temas açısı değerlerinde belirgin bir artış görülmüştür. Kurutma sıcaklığının 100 °C'den 140 °C'ye çıkması temas açısı değerini 150°'nin üzerine çıkartmıştır. Artan kurutma sıcaklığına karşılık ölçülen temas açısı değerleri Çizelge 7.2'de yer almaktadır.

Çizelge 7.2. 0,2g SiO₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	109,0
120	130,4
140	153,6
160	151,5
180	147,0

En yüksek temas açısı değeri 140 °C'lik kurutma sıcaklığında elde edilmiştir. Bu sıcaklık için temas açısı ölçümü Resim 7.4'te verilmiştir.



Resim 7.4. 0,2g SiO₂ içeren 140 °C'de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

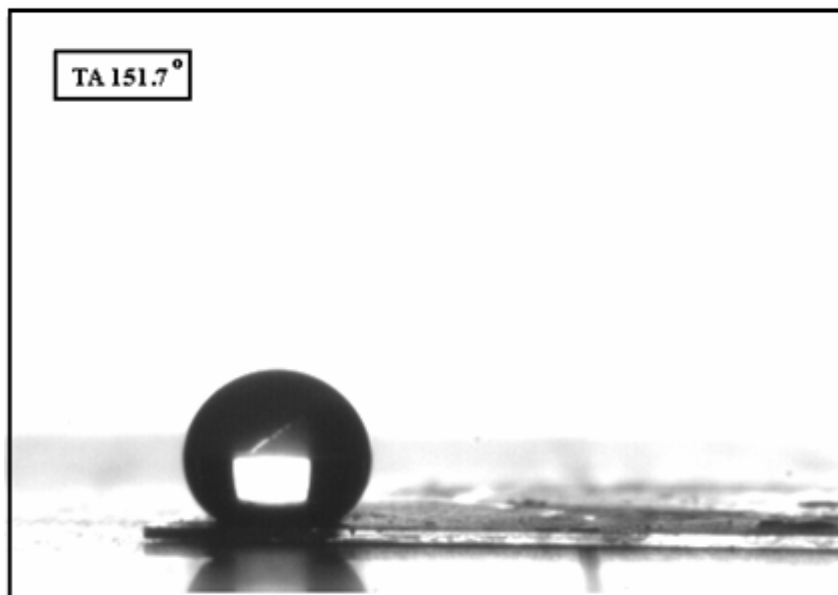
0,3g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Kaplamadaki SiO₂ miktarı 0,3g olduğunda 0,2g SiO₂ içeren kaplamalara benzer sonuçlar alınmıştır. Kurutma sıcaklığı 140 °C iken, temas açısı değeri 151,7° olan süperhidrofobik özellikli yüzey elde edilmiştir (Çizelge 7.3).

Çizelge 7.3. 0,3g SiO₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	113,7
120	133,0
140	151,7
160	144,0
180	141,3

0,3g SiO₂ içeren kaplamalarda en yüksek temas açısı değeri 140 °C'lik kurutma sıcaklığında elde edilmiştir. Bu sıcaklık için temas açısı Resim 7.5'te yer almaktadır.



Resim 7.5. 0,3g SiO₂ içeren 140 °C'de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

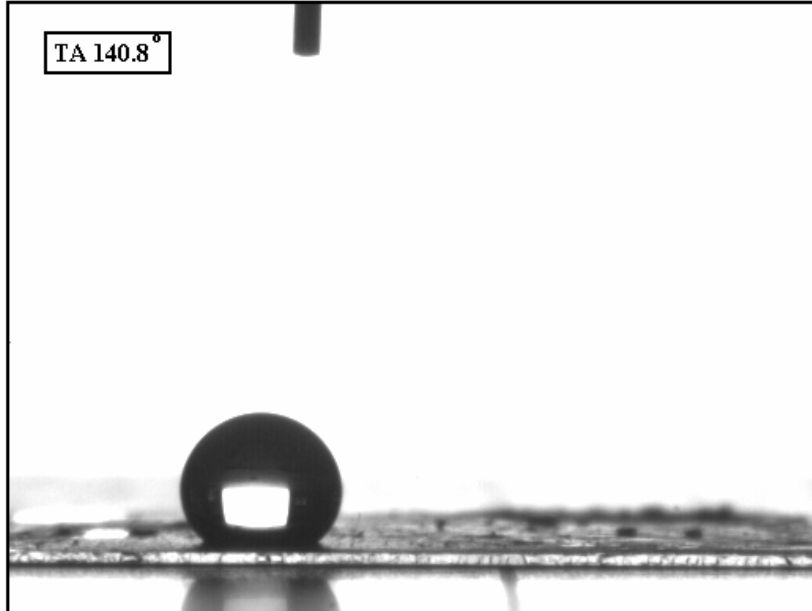
0,4g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Kaplama içerisindeki SiO₂ miktarı 0,4g olduğunda ölçülen temas açısı değerlerinde 0,2 ve 0,3g'a göre azalma meydana gelmiştir (Çizelge 7.4).

Çizelge 7.4. 0,4g SiO₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	125,3
120	127,6
140	140,8
160	136,5
180	129,2

Elde edilen en yüksek temas açısı değeri 140 °C'lik kurutma sıcaklığında 140,8° olarak bulunmuştur ve Resim 7.6'da yer almaktadır.



Resim 7.6. 0,4g SiO₂ içeren 140 °C'de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

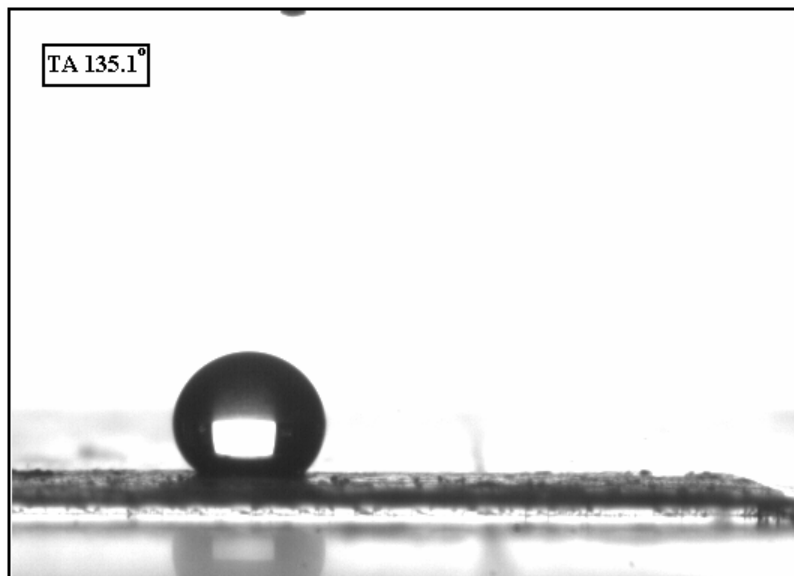
0,5g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Kaplamaların SiO₂ içeriği 0,5g'a çıkarıldığında literatürle benzer şekilde hem temas açısı değerlerinde azalma olmuş hem de nanokompozit kaplamaların adezyon kuvvetinin azalmasından dolayı özellikle yüksek kurutma sıcaklıklarında kaplama cam yüzey üzerinden kolayca ayrılabilir hale gelmiştir [26, 44, 45]. Çizelge 7.5'te 0,5g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.5 0,5g SiO₂ içeren kaplamaların cam yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	102,9
120	123,6
140	135,1
160	119,1
180	-

Elde edilen en yüksek temas açısı 140 °C'lik kurutma sıcaklığındadır (Resim 7.7). 180 °C sıcaklıkta kaplama yüzeyden ayrıldığı için ölçüm alınamamıştır.



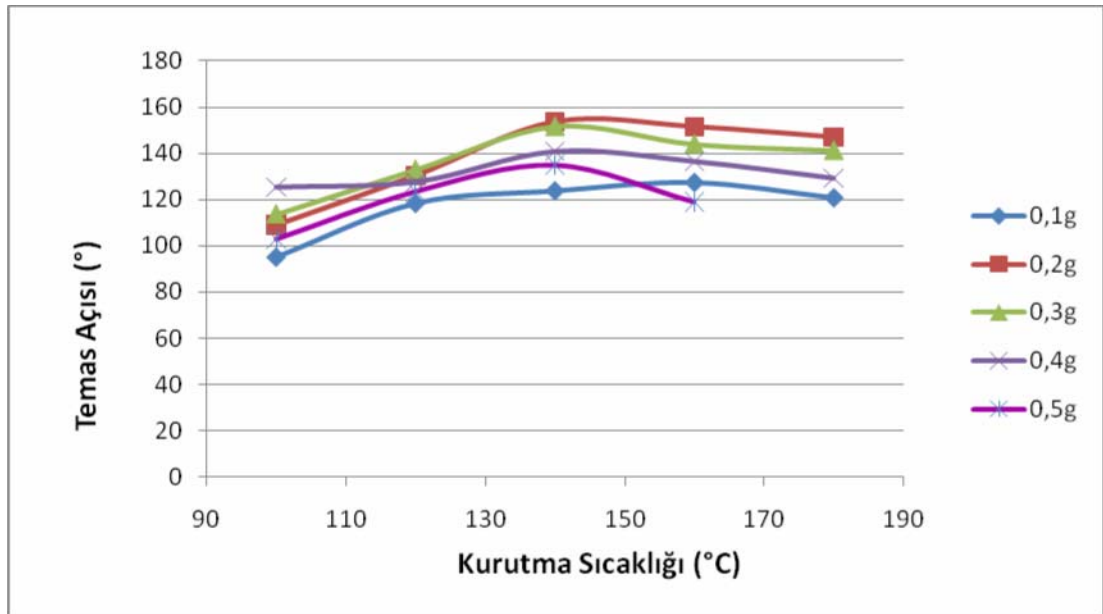
Resim 7.7 0,5g SiO₂ içeren 140 °C'de kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

0,5g SiO₂ içeren kaplamaların yüzeyden kolayca ayrılması nedeniyle deneysel çalışmalarda daha yüksek oranlar denenmemiştir. Çizelge 7.6'da farklı SiO₂ kütleel yüzdeleri ve farklı kurutma sıcaklıkları kullanılarak hazırlanan tüm yüzeylere ait temas açısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.6. Farklı SiO₂ kütleel yüzdesine ve kurutma sıcaklığına sahip yüzeylerin temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı(°C)	SiO ₂ miktarı (g)				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
100	95,1°	109,0°	113,7°	125,3°	102,9°
120	118,3°	130,4°	133,0°	127,6°	123,6°
140	123,7°	153,6°	151,7°	140,8°	135,1°
160	127,3°	151,5°	144,0°	136,5°	119,1°
180	120,7°	147,0°	141,3°	129,2°	-

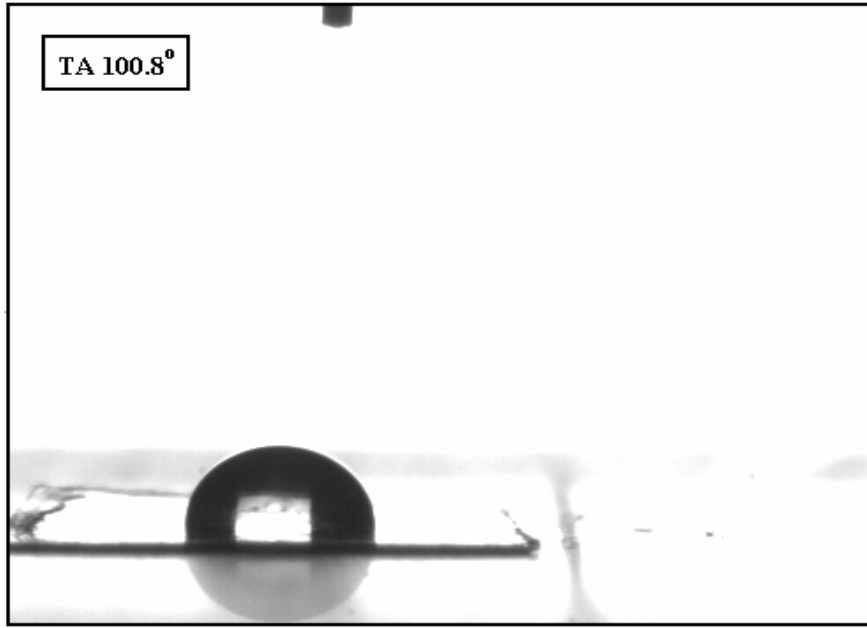
Ölçülen temas açılarının, farklı SiO₂ içeriklerine sahip yüzeylerde sıcaklıkla değişimi Şekil 7.1'de gösterilmektedir.



Şekil 7.1. Farklı SiO₂ yüzdelere sahip cam yüzeylerde temas açısının sıcaklıkla değişimi

Bakır yüzey üzerine hazırlanan kaplamaların temas açısı ölçümleri

Bakır yüzeyler üzerine 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g, 0,5g SiO₂ içerikli kaplama çözeltileri damlatılarak farklı kurutma sıcaklıklarında (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C) kurutulmuştur. Yüzeylerin temas açısı değerleri 120 °C'nin altındaki ve 160 °C'nin üzerindeki kurutma sıcaklıkları için ölçülememiştir. Bu sıcaklık aralığının dışındaki kurutma sıcaklıkları için yüzeyler hidrofilik özellik göstermiştir. Resim 7.8'de sadece polistiren ile kaplanmış bakır yüzeyin temas açısı görülmektedir. Yüzeyin PS ile kaplanması sonucunda hidrofobik özellik gözlenmiş ancak süperhidrofobik değerlere yaklaşılamamıştır.

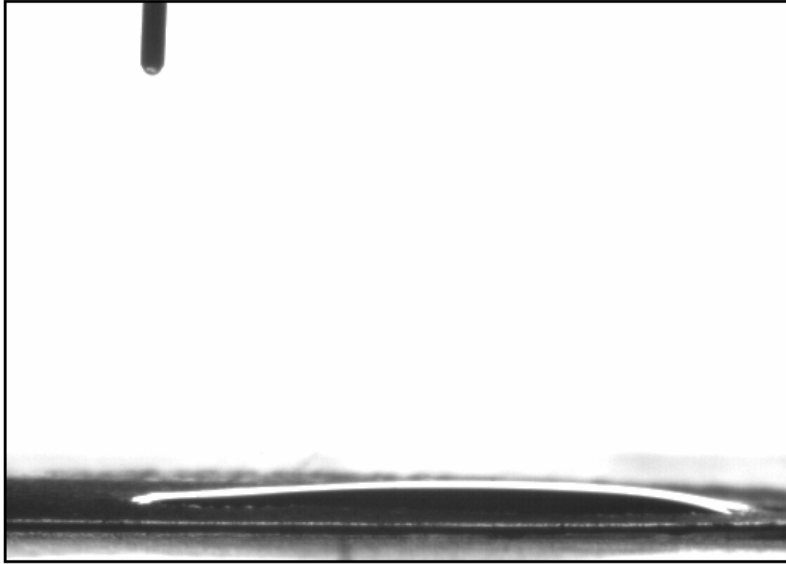


Resim 7.8. PS ile kaplanmış bakır yüzeyin temas açısı

0,1g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Yüzeyin 0,1g SiO₂ içeren çözelti ile kaplanması sonucunda, yalnızca PS ile kaplanmış olan bakır yüzeyin temas açısı değerlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çözeltideki SiO₂ konsantrasyonu yüzeyin pürüzlülüğünü süperhidrofobik özellik gösterecek kadar artıramamıştır. Kurutma sıcaklığının 120 °C, 140 °C ve 160 °C

olduğu durumlarda ölçüm alınabilmiş diğer kurutma sıcaklıkları için ise Resim 7.9’da görülen şekilde süperhidrofilik özellik gösteren sonuçlar elde edilmiştir.



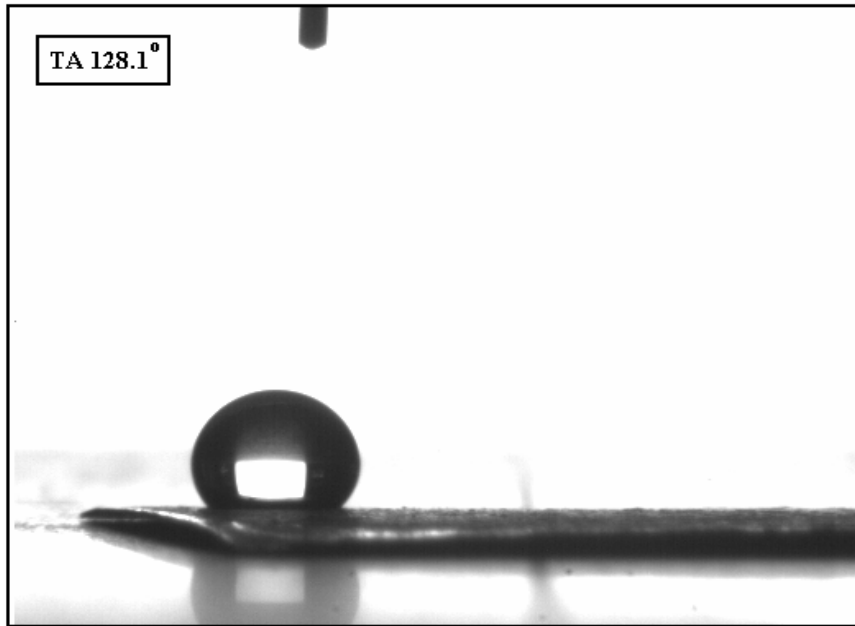
Resim 7.9. Süperhidrofilik bakır yüzey

Çizelge 7.7’de 0,1g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.7 0,1g SiO₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	-
120	109,6
140	128,1
160	110,6
180	-

Elde edilen en yüksek temas açısı değeri 140 °C’lik kurutma sıcaklığındadır ve Resim 7.10’da gösterilmiştir.



Resim 7.10. 0,1g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı

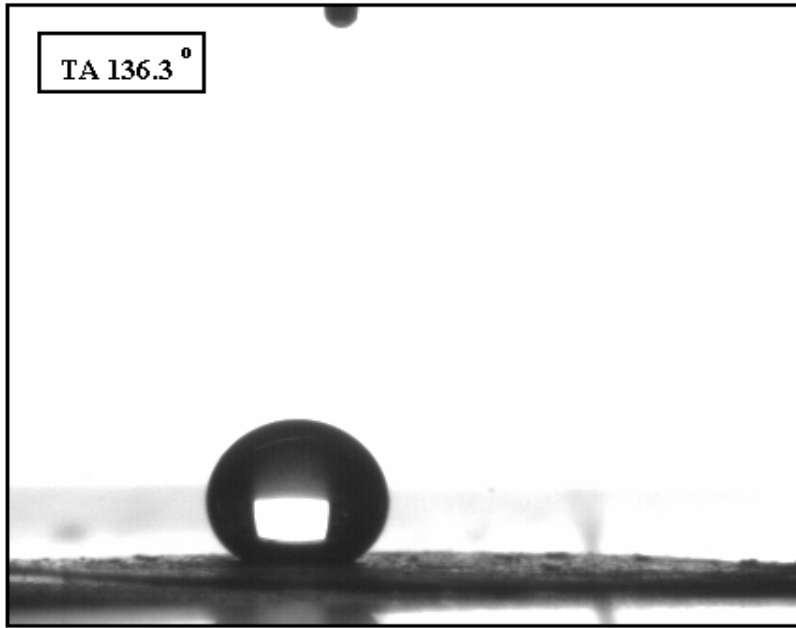
0,2g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

Bakır yüzey üzerine kaplanan çözeltideki SiO₂ miktarı 0,2g’a çıktığında yüzeyin temas açısı değerlerinde artış gözlenmiştir. Çizelge 7.8’de ölçülen temas açısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7.8 0,2g SiO₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	-
120	125,7
140	136,3
160	131,5
180	-

Resim 7.11’de 0,2g SiO₂ içeren kaplamalarda elde edilen en yüksek temas açısı değeri yer almaktadır. Bu değer 140 °C’lik kurutma sıcaklığında ölçülmüştür.



Resim 7.11. 0,2g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı

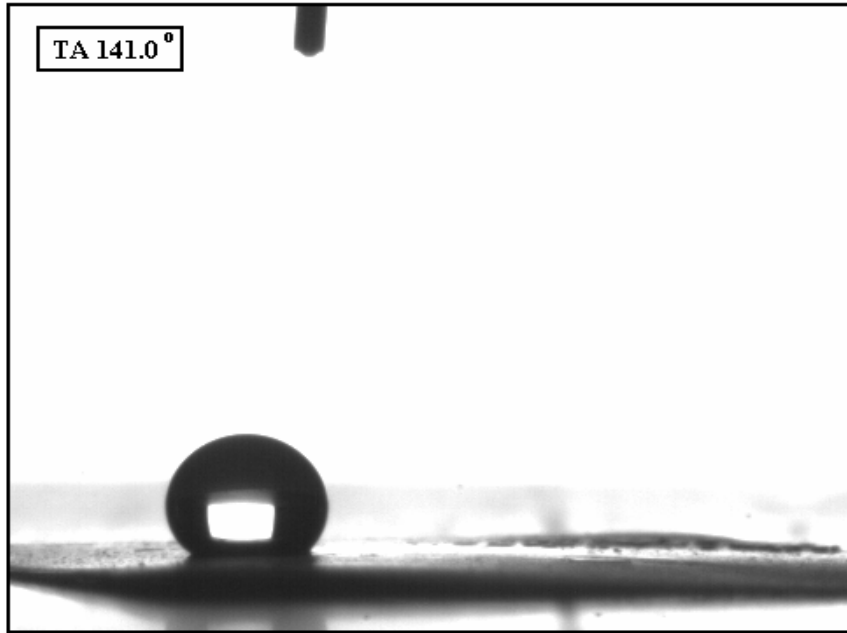
0,3g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

SiO₂ miktarının 0,3g’a yükseltilmesiyle yüzey pürüzlülüğü süperhidrofobik özelliğe yaklaşılabilecek şekilde artış göstermiştir. Bu oran için farklı kurutma sıcaklıklarında ölçülen temas açısı değerleri Çizelge 7.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.9 0,3g SiO₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	-
120	130,4
140	141,0
160	133,8
180	-

En yüksek temas açısı 140 °C’lik kurutma sıcaklığında gözlenmiştir ve Resim 7.12’de yer almaktadır.



Resim 7.12. 0,3g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı

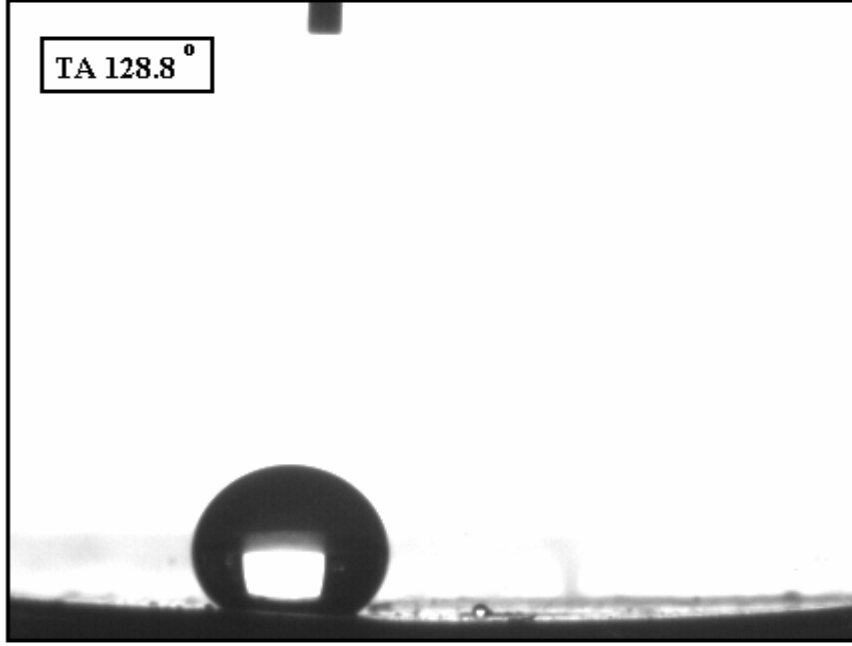
0,4g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

SiO₂ miktarının 0,4g’a çıkarılmasıyla temas açısı değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Farklı kurutma sıcaklıkları için ölçülen temas açısı değerleri Çizelge 7.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.10. 0,4g SiO₂ içeren kaplamaların bakır yüzey için temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Temas Açısı Değeri (°)
100	-
120	119,1
140	128,8
160	124,6
180	-

Ölçülen en yüksek temas açısı 140 °C’lik kurutma sıcaklığındadır ve Resim 7.13’de görülmektedir.



Resim 7.13. 0,4g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin temas açısı

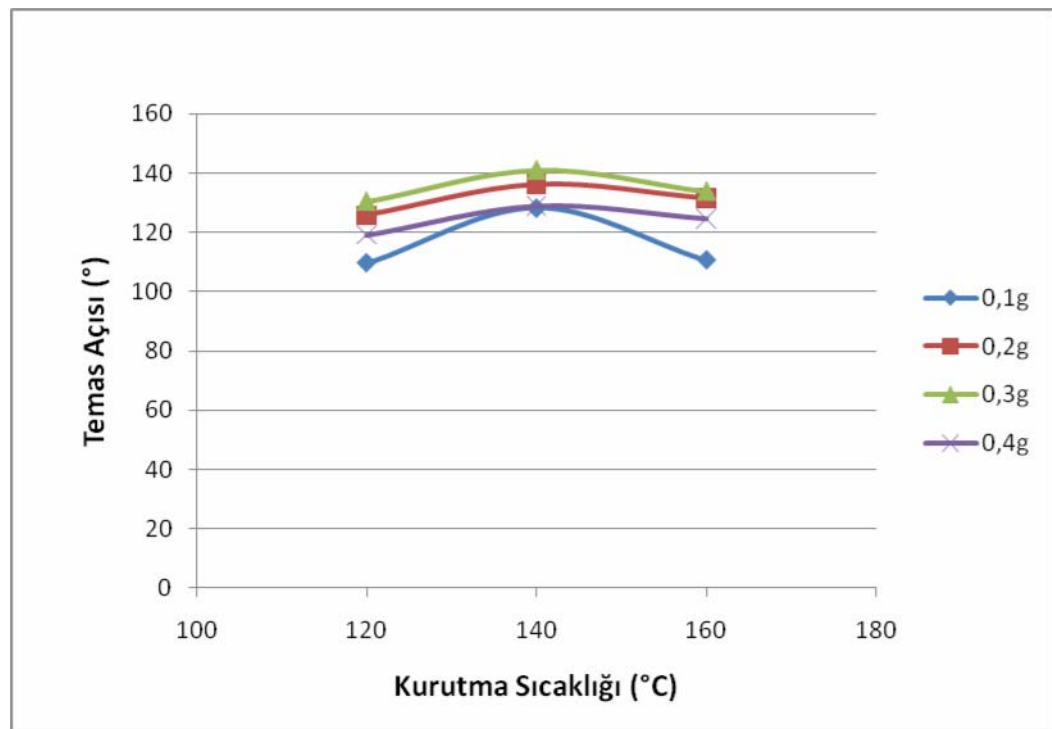
0,5g SiO₂ içeren kaplamaların temas açısı ölçümleri

SiO₂ miktarının 0,5g’a yükselmesi sonucunda cam üzerine yapılan kaplamalarda ve literatürde olduğu şekilde, bakır üzerine yapılan kaplamalar yüzeyden kolayca ayrılabilir hale gelmiştir [26, 44, 45]. Kaplama üzerinde özellikle yüksek kurutma sıcaklıklarında çatlaklar oluşmuştur. Bu nedenle bu silika oranı için temas açısı ölçümleri yapılamamış ve SiO₂ miktarı daha fazla artırılmayarak deneyler sonlandırılmıştır.

Çizelge 7.11’de farklı SiO₂ kütleel yüzdeleri ve farklı kurutma sıcaklıkları kullanılarak bakır yüzey üzerine hazırlanan tüm kaplamalara ait temas açısı değerleri yer almaktadır. Ölçülen temas açılarının, farklı SiO₂ içeriklerine sahip yüzeylerde sıcaklıkla değişimi ise Şekil 7.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 7.11. Farklı SiO₂ kütlelesel yüzdesine ve kurutma sıcaklığına sahip bakır yüzeylerin temas açısı değerleri

Kurutma Sıcaklığı(°C)	SiO ₂ miktarı (g)			
	0,1	0,2	0,3	0,4
120	109,6°	125,7°	130,4°	119,1°
140	128,1°	136,3°	141,0°	128,8°
160	110,6°	131,5°	133,8°	124,6°



Şekil 7.2. Farklı SiO₂ yüzdelere sahip bakır yüzeylerde temas açısının sıcaklıkla değişimi

Çözücü olarak THF'nin kullanıldığı kaplamalara ait temas açısı ölçümleri incelendiğinde cam yüzey üzerine hazırlanan kaplamaların daha yüksek temas açısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bakır yüzey üzerine hazırlanan nanokompozit kaplamaların cam yüzey üzerine hazırlanan kaplamalara göre yüzeyden daha çabuk ayrıldığı ve özellikle yüksek kurutma sıcaklıklarında uygun

sonuçlar vermediği belirlenmiştir. Bu durum kaplamanın cam ve bakır yüzeylerde farklı adezyon kuvvetine sahip olmasıyla açıklanabilir.

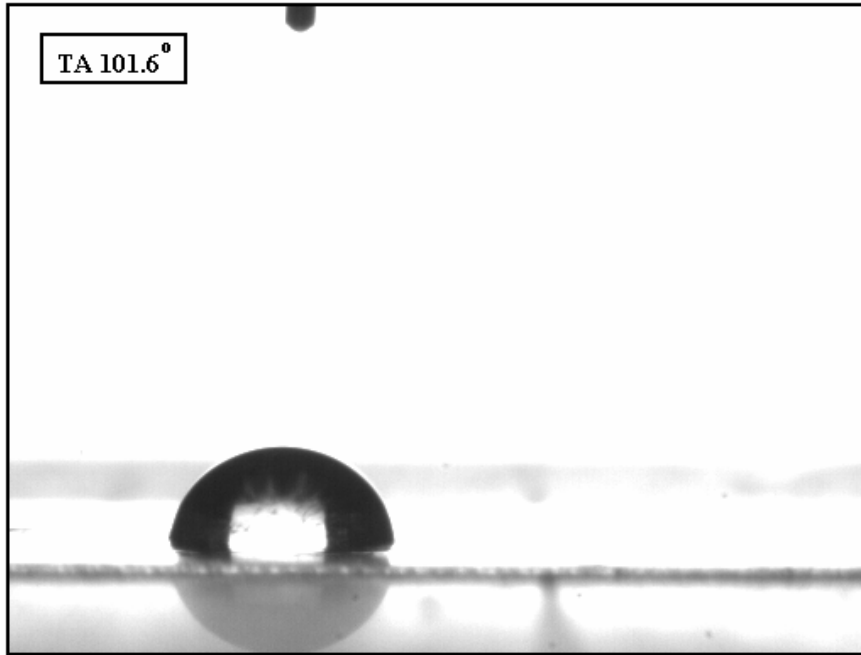
Hem cam hem de bakır yüzey üzerine yapılan kaplamalarda yüksek SiO₂ içeriğinde hidrofobik özellikte azalma görülmüştür. SiO₂ miktarının PS miktarına göre çok fazla artmasıyla SiO₂ asıl bileşen haline gelerek yüzey üzerinde hidrofilik özellikli ikinci bir tabaka oluşumuna neden olmuştur [45].

Cam ve bakır yüzey üzerine hazırlanan kaplamalara ait tüm temas açısı ölçümleri sırasıyla Ek-1 ve Ek-2’de yer almaktadır.

7.1.2. Çözücü olarak DMF kullanılan kaplamaların temas açısı ölçümleri

N,N dimetilformamit’in çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda nano boyutlu SiO₂, hazırlanan çözeltilere değişik miktarlarda eklenmiştir. DMF’nin polistireni oda sıcaklığında çözmemesi nedeniyle, çözelti 40 °C’de hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler cam ve bakır yüzeyler üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bakır yüzey üzerine yapılan kaplamalarda uygun sonuçlar alınamaması nedeniyle sadece cam yüzeye ait temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Cam yüzey üzerine yapılan kaplamalarda SiO₂ miktarındaki artışla önce temas açısında yükselme meydana gelmiş daha sonra ise süperhidrofobik özellikte azalma olmuştur. Bu nedenle çalışmalarda 0,3g SiO₂ ilavesinin üzerine çıkılmamıştır.

Resim 7.14’te DMF ile çözüldükten sonra cam yüzey üzerine kaplanan ve oda sıcaklığında kurutulan polistiren kaplamaya ait temas açısı görülmektedir. Yüzeyin temas açısı değeri 101,6° olarak ölçülmüştür.



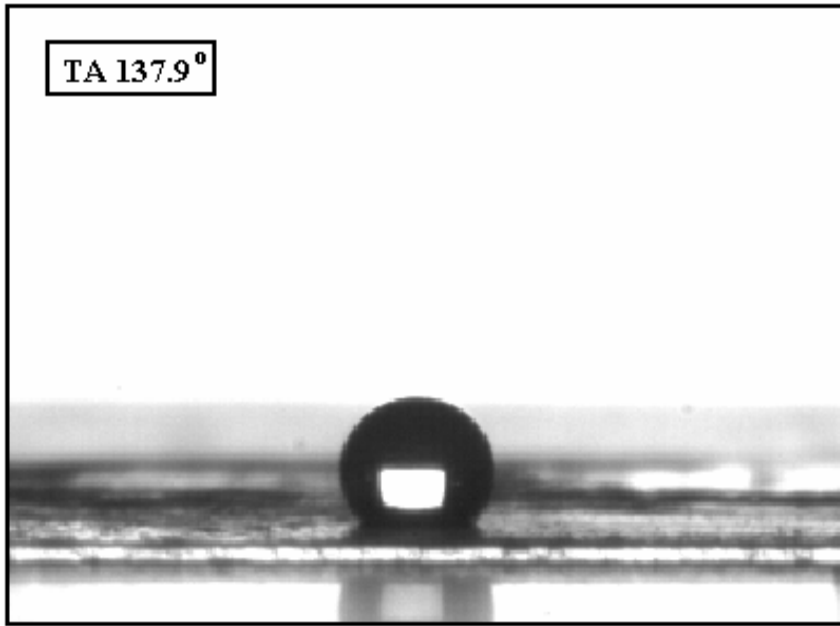
Resim 7.14. PS (DMF ile çözülmüş) ile kaplanmış cam yüzeyin temas açısı

Hazırlanan yüzeyler için elde edilen temas açısı değerleri Çizelge 7.12’de yer almaktadır.

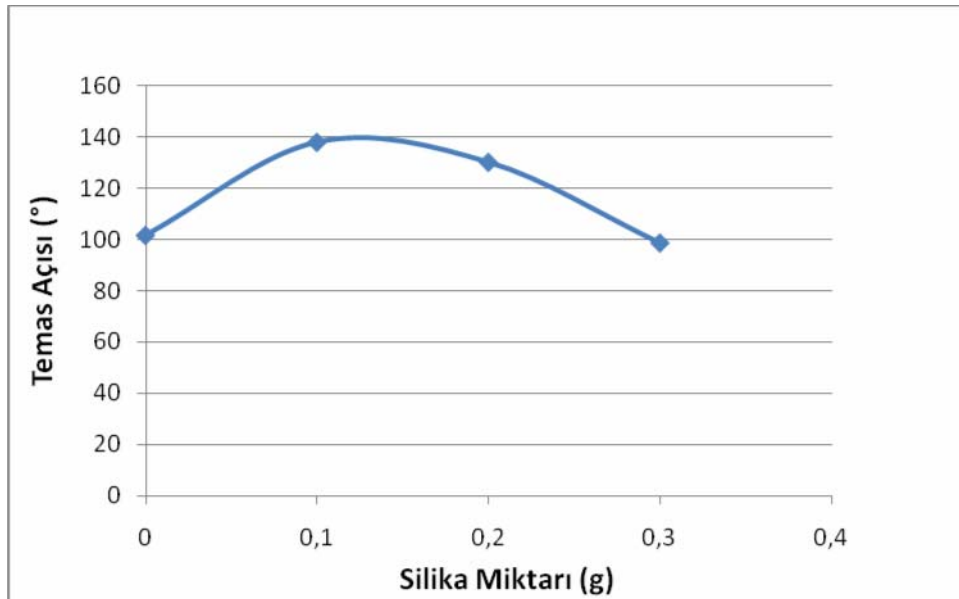
Çizelge 7.12. Farklı SiO₂ miktarlarına sahip cam yüzeylerin temas açısı değerleri

SiO ₂ miktarı (g)	Temas açısı değeri (°)
-	101,6
0,1	137,9
0,2	130,1
0,3	98,6

Elde edilen en yüksek temas açısı SiO₂ miktarının 0,1g olduğu kaplamalarda bulunmuştur. Bu değere ait temas açısı Resim7.15’te görülmektedir. Şekil 7.3’te ise ölçülen temas açısı değerlerinin SiO₂ miktarıyla değişimi yer almaktadır.



Resim 7.15. 0,1g SiO₂ içeren cam yüzeyin temas açısı



Şekil 7.3. Temas açısının SiO₂ miktarı ile değişimi

DMF'nin çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda süperhidrofobik özelliği sağlayacak temas açısı değerlerine ulaşamamıştır. DMF ile hazırlanan kaplamaların THF ile hazırlanan kaplamalara oranla daha düşük temas açısı değerleri vermesi SEM analizleri yardımıyla incelenmeye çalışılmıştır.

DMF kullanılarak hazırlanan kaplamalara ait diğer temas açısı ölçümleri Ek-3’de yer almaktadır.

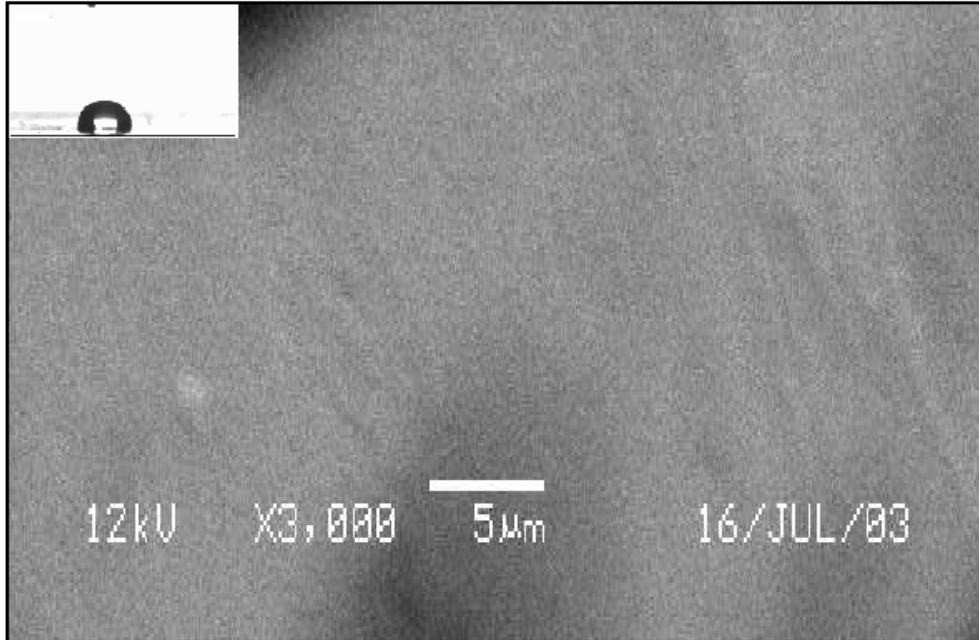
7.2. SEM Analizleri

Hazırlanan yüzeylerin mikroyapısı JEOL JSM-6360LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

7.2.1. Çözücü olarak THF kullanılan kaplamaların SEM analizleri

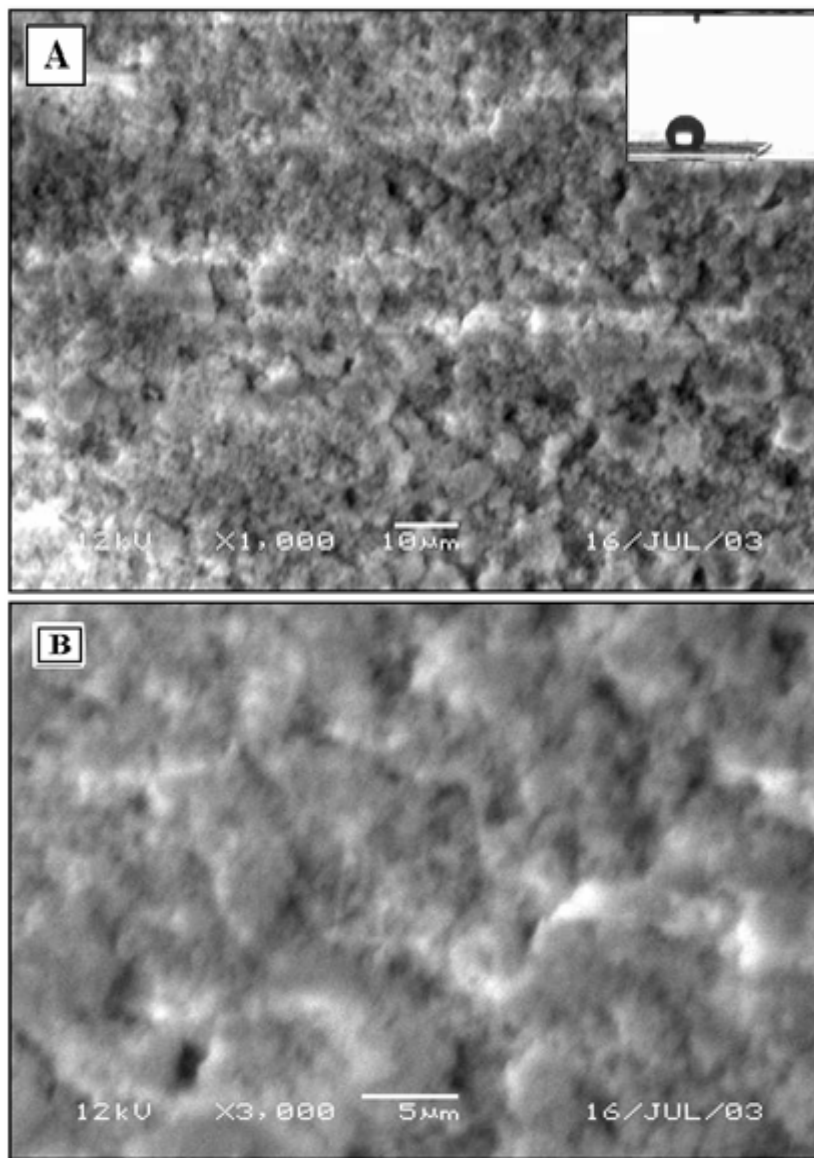
Cam yüzey üzerine hazırlanan kaplamaların SEM analizleri

Cam yüzey üzerine sadece polistirenin THF içerisinde çözünmesiyle hazırlanan kaplamaya ait SEM görüntüsü Resim 7.16’da yer almaktadır. SiO₂ nano parçacıkları içermemesinden dolayı kaplamada yüzey pürüzlülüğü bulunmamaktadır.

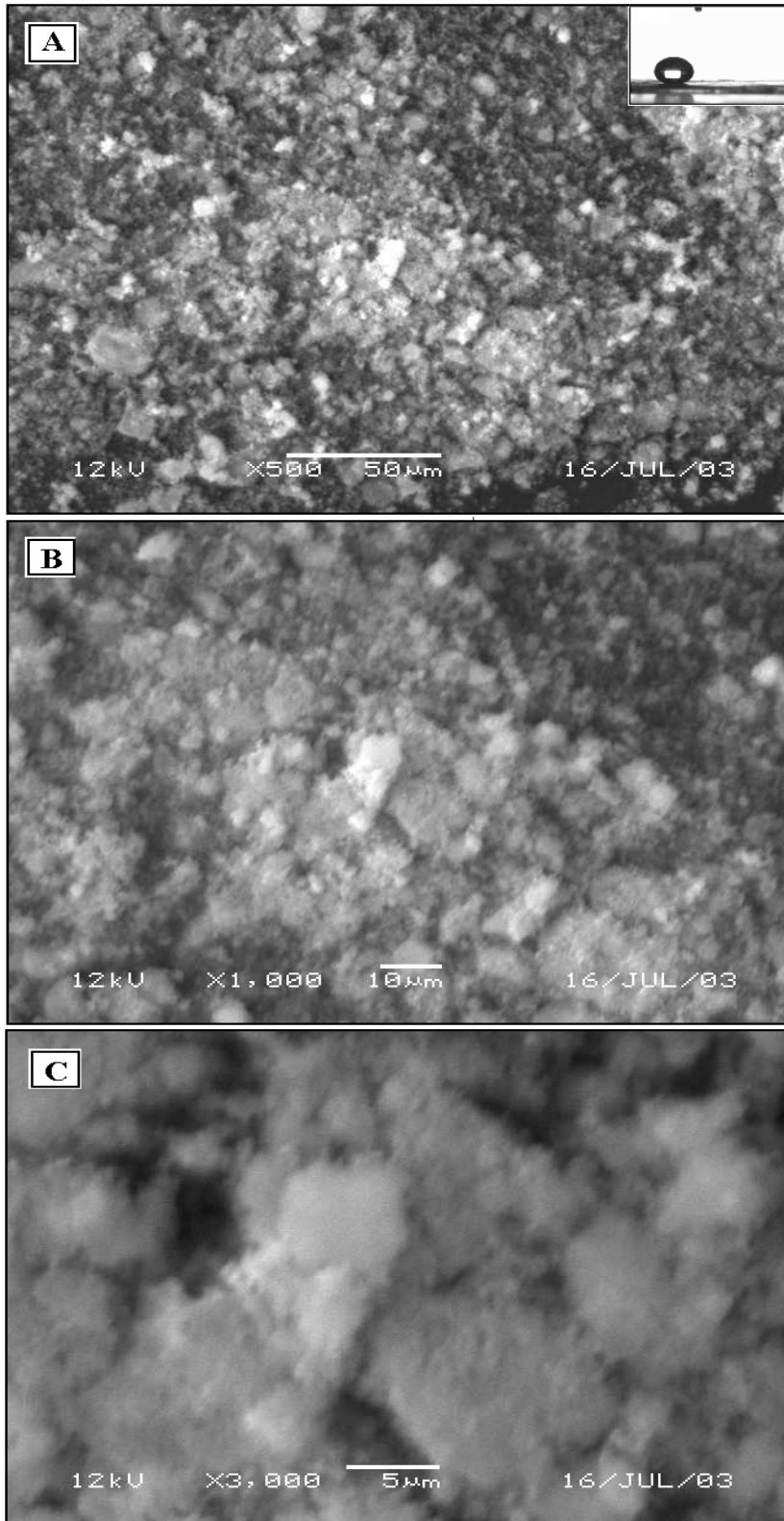


Resim 7.16. Cam üzerine kaplanmış PS yüzeyin SEM görüntüsü

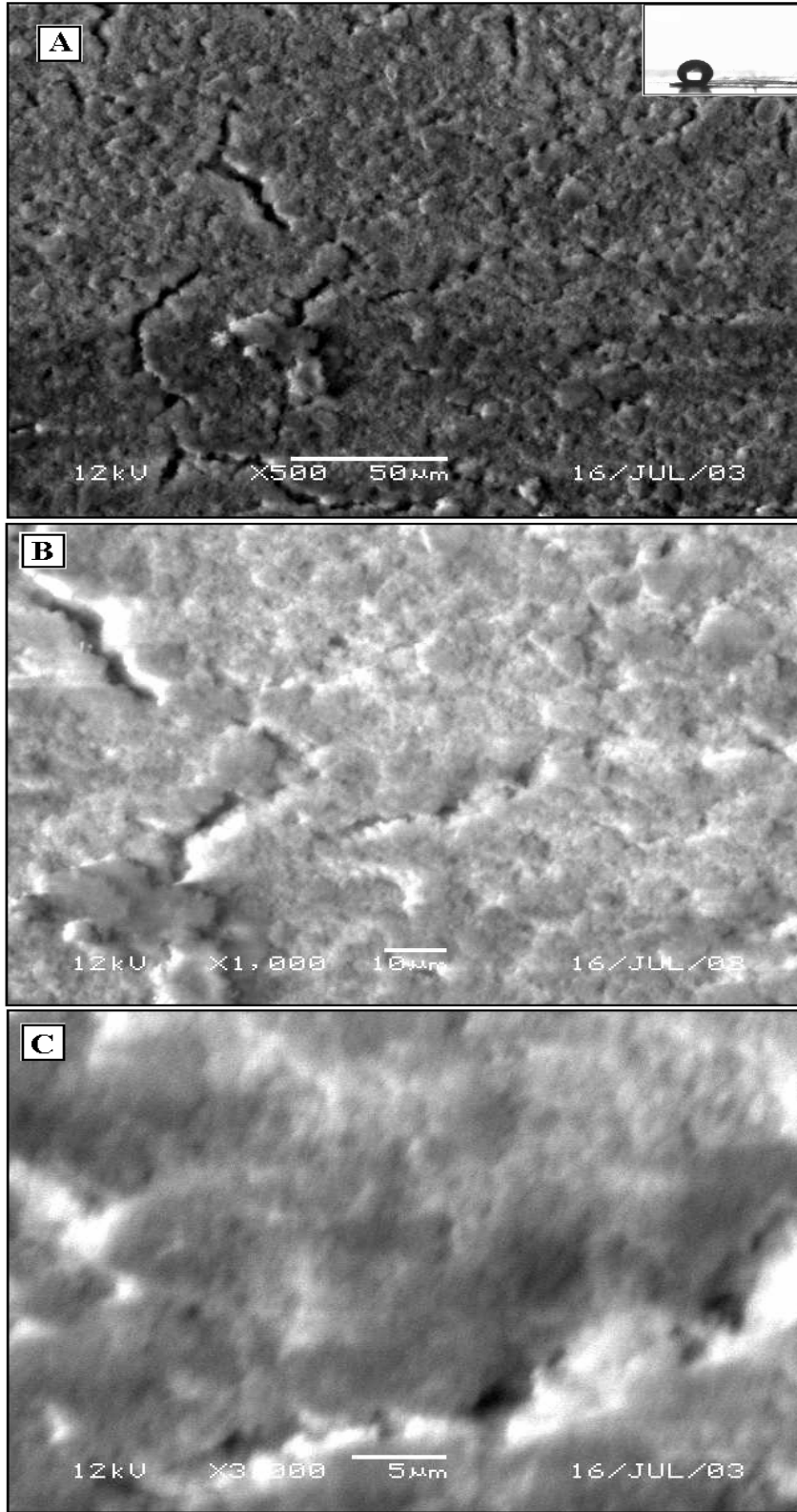
SiO₂ miktarının 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g ve 0,5g olduğu durumlarda en yüksek temas açısı ölçümünün alındığı kurutma sıcaklıklarında hazırlanmış kaplamaların SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Resim 7.17’de 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,1g SiO₂ içeren ve temas açısı değeri 127,3° olan hidrofobik yüzeyin, farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş SEM görüntüleri bulunmaktadır. Resim 7.18, 7.19, 7.20 ve 7.21’de ise sırasıyla 0,2g, 0,3g, 0,4g ve 0,5g SiO₂ içeren, 140 °C’de kurutulmuş kaplamaların SEM görüntüleri yer almaktadır.



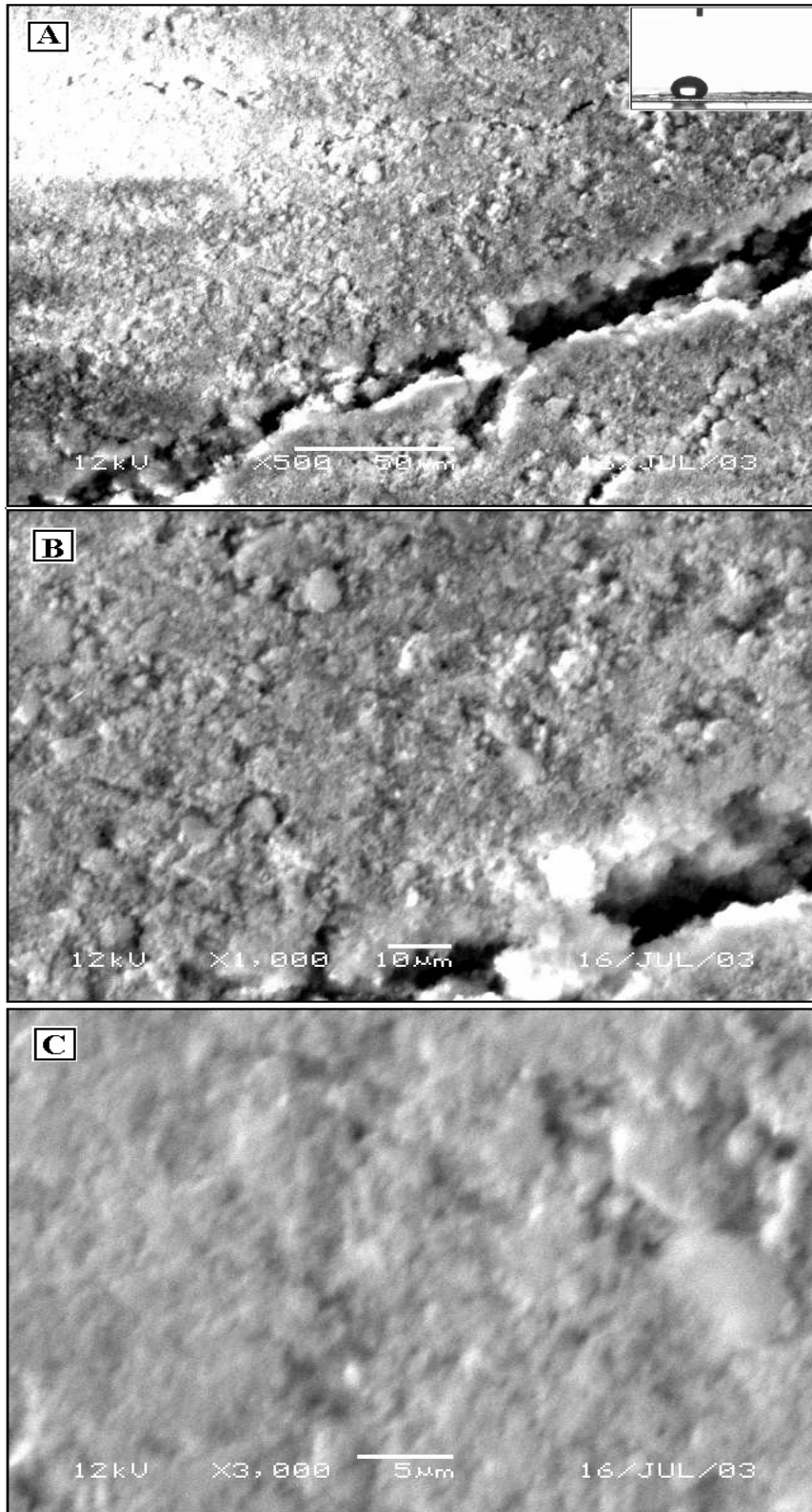
Resim 7.17. 0,1g SiO₂ içeren 160 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü
A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



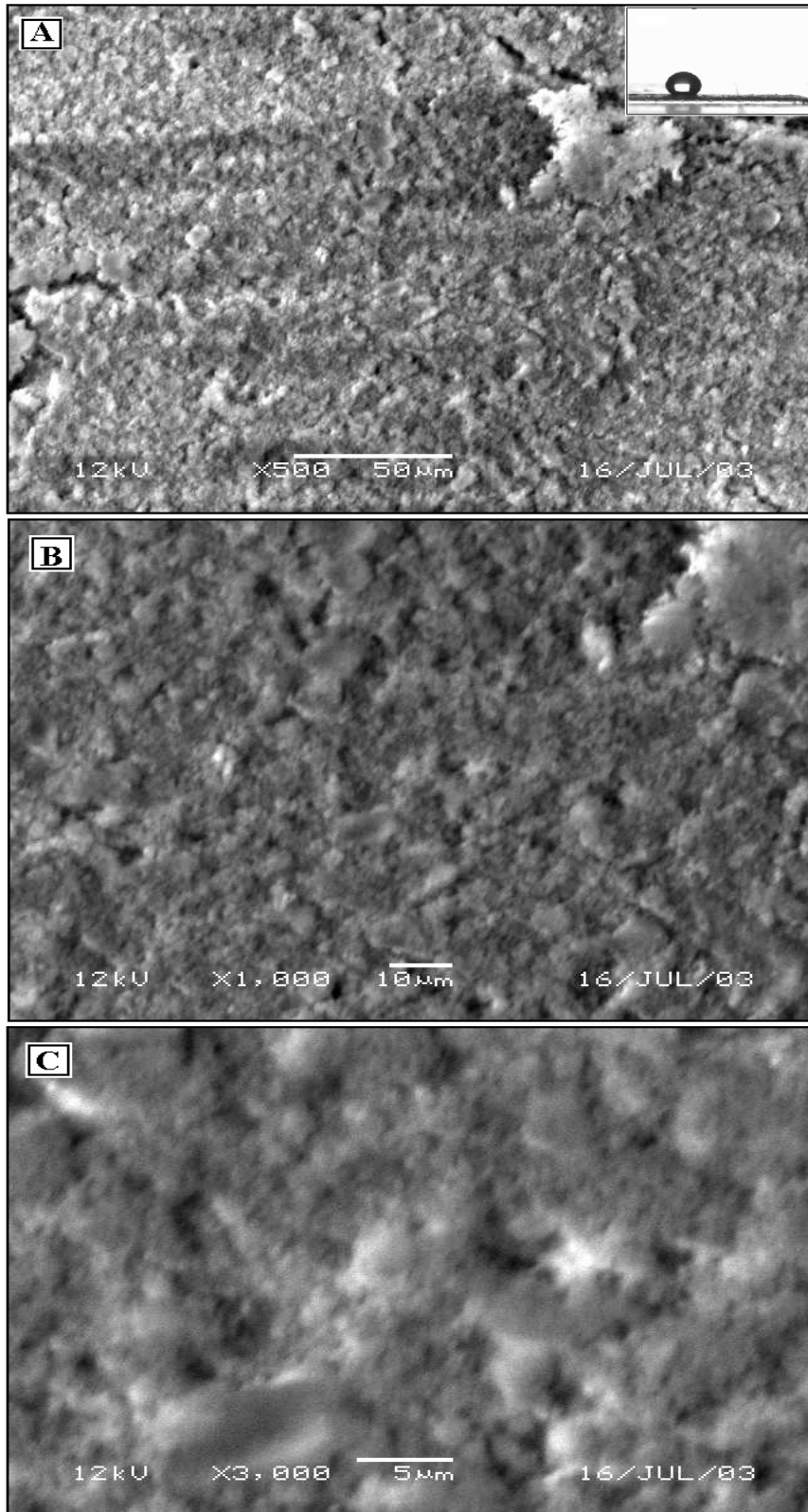
Resim 7.18. 0,2g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 7.19. 0,3g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 7.20. 0,4g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü

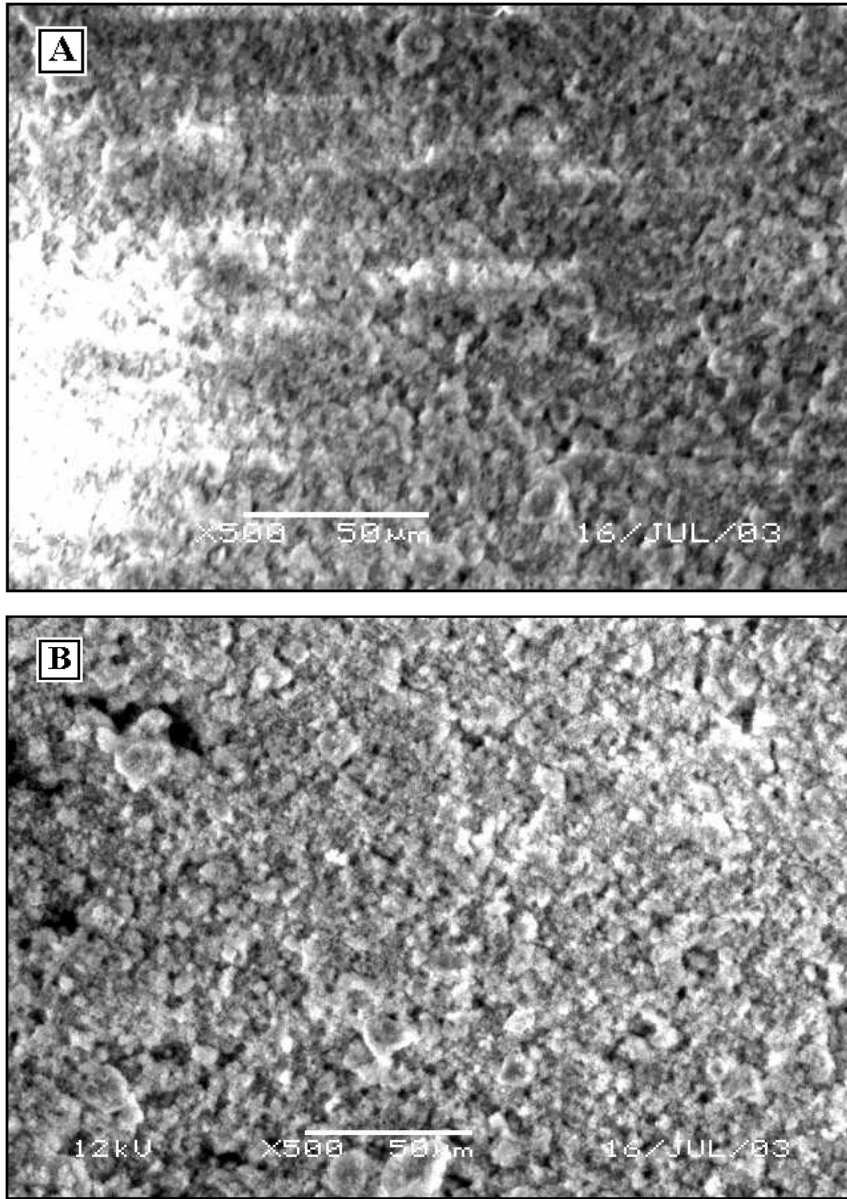


Resim 7.21. 0,5g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde literatürdeki çalışmalara benzer şekilde nano boyutlu parçacık ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir [1, 18, 26, 44]. Ancak yine literatürdeki çalışmalarla benzer şekilde nano parçacık miktarının belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla nanokompozit kaplamanın yüzey üzerinden kolayca ayrılabilir hale geldiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır [26,44]. Bu durum SiO_2 ile cam yüzey arasındaki adezyon kuvvetinin, polistiren ile cam yüzey arasındaki adezyon kuvvetinden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Kaplamadaki SiO_2 miktarının polistirene göre çok fazla artması yüzey ile temasta olan PS miktarının azalmasına bu nedenle kaplamanın yüzeyden kolayca ayrılabilir hale gelmesine neden olmaktadır.

En yüksek temas açısı değerinin elde edildiği 0,2g SiO_2 içeriğine sahip olan yüzey incelendiğinde hem yüzey pürüzlülüğünün 0,1g SiO_2 içeren yüzeyden daha fazla olduğu hem de yüzey üzerinde belirgin çatlakların oluşmadığı görülmektedir. 0,3g SiO_2 içeren yüzeyden itibaren kaplamalarda belirgin çatlakların oluşmaya başladığı ve pürüzlülüğün SiO_2 miktarındaki artışla daha fazla artmadığı anlaşılmaktadır.

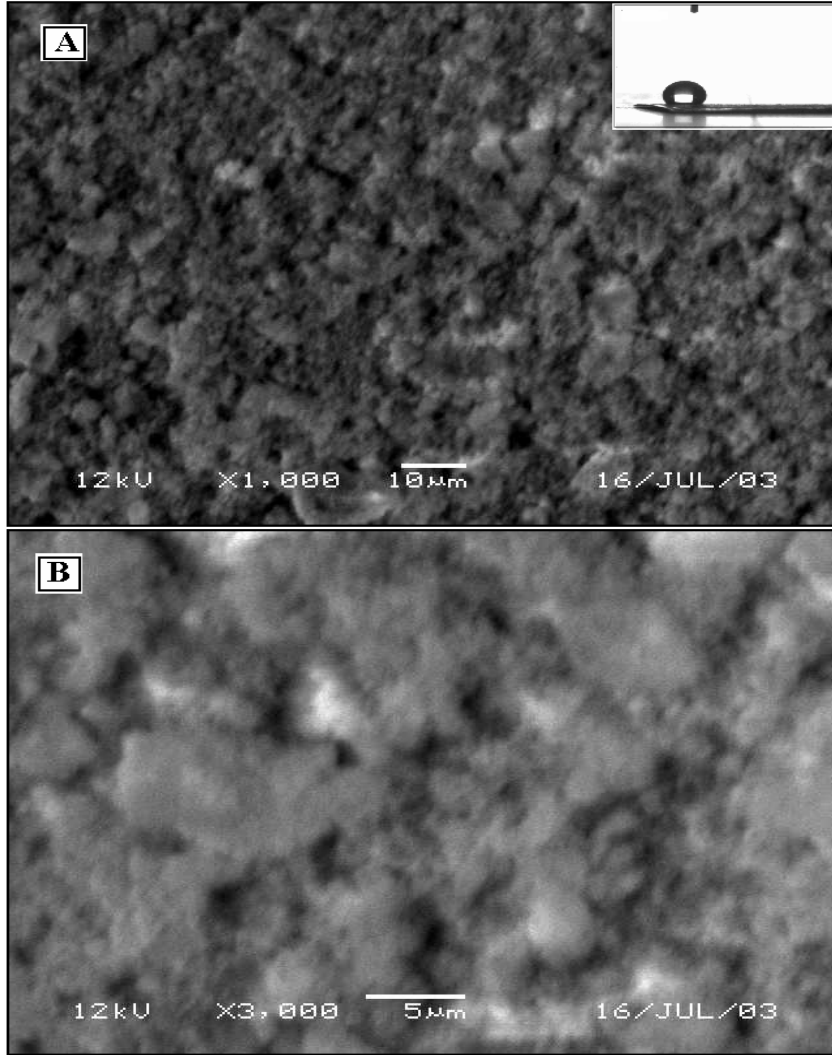
Resim 7.24'te ise farklı kurutma sıcaklıklarında hazırlanmış 0,1g SiO_2 içeriğine sahip yüzeylerin SEM görüntüleri yer almaktadır. 100 °C ve 140 °C kurutma sıcaklıklarında hazırlanan iki yüzey arasında pürüzlülük açısından büyük bir fark oluşmamıştır. Bu nedenle kurutma sıcaklığının yüzeylerin hidrofobik özelliği üzerindeki etkisinin açıklanmasında SEM görüntüleri yeterli olmamıştır.



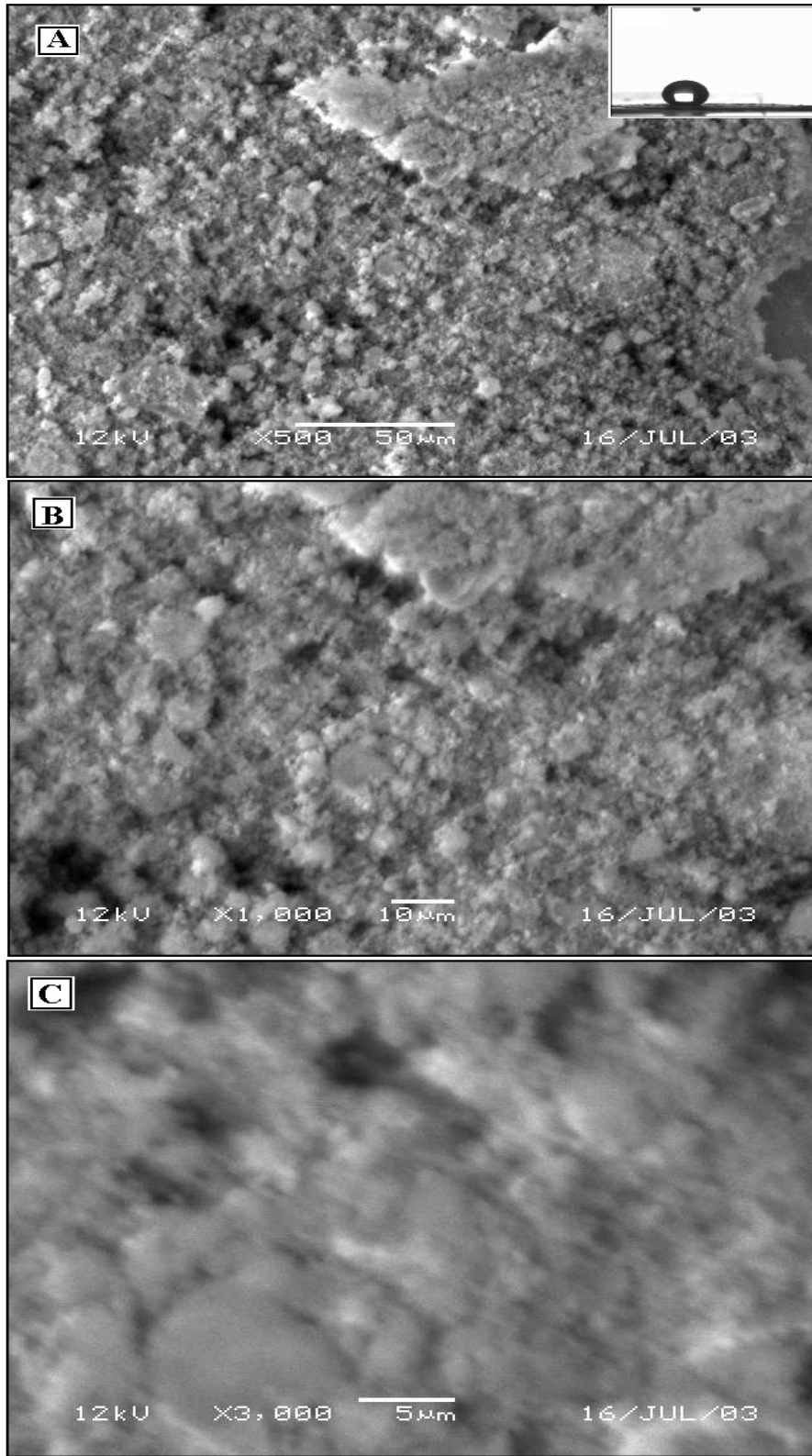
Resim 7.22. 0,1g SiO₂ içeren farklı sıcaklıklarda kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. 100 °C’de kurutulmuş yüzeyin SEM görüntüsü B. 140 °C’de kurutulmuş yüzeyin SEM görüntüsü

Bakır yüzey üzerine hazırlanan kaplamaların SEM analizleri

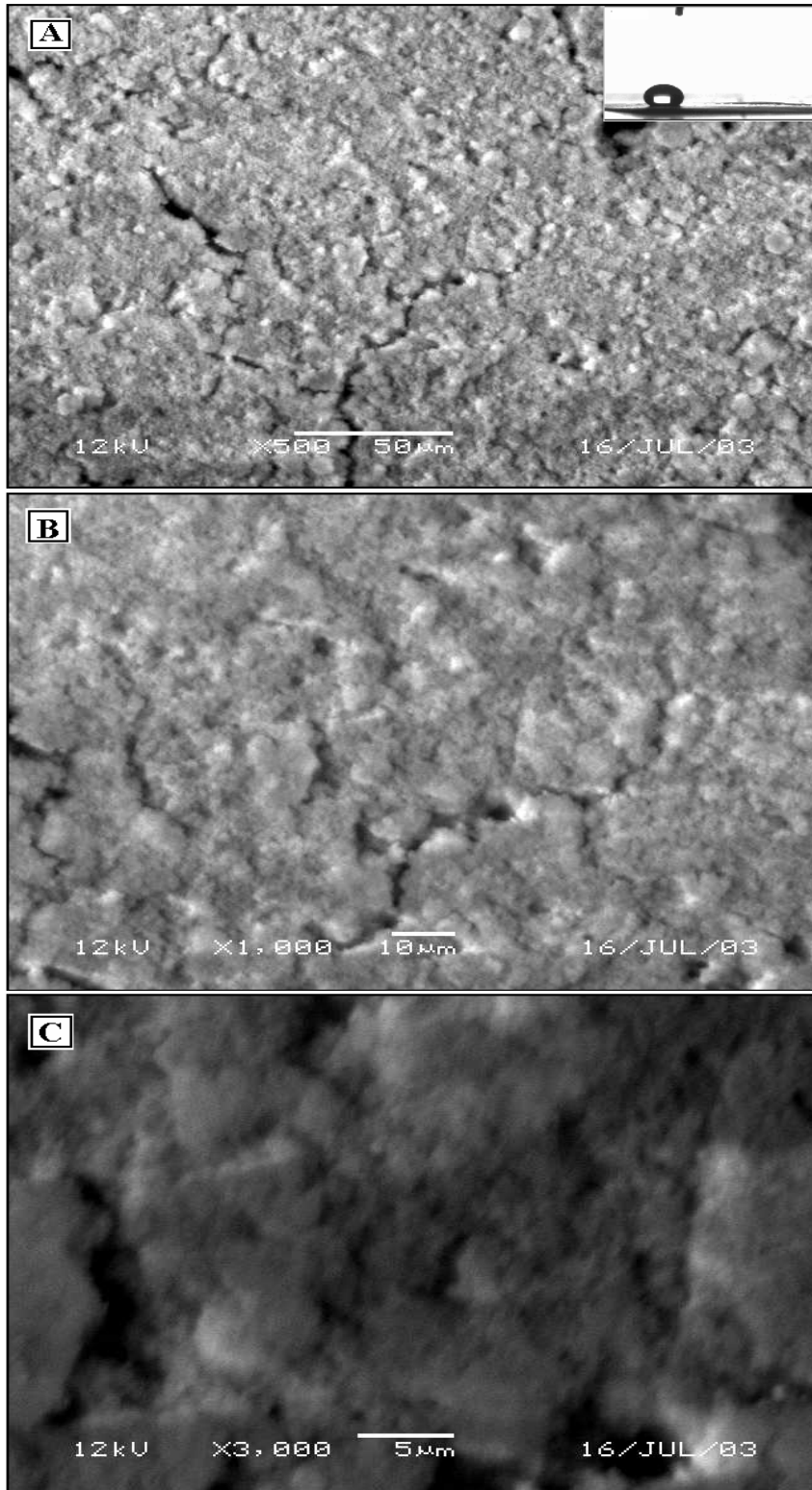
Bakır yüzey üzerine hazırlanan kaplamalarda SiO_2 miktarının 0,1g, 0,2g, 0,3g ve 0,4g olduğu durumlarda en yüksek temas açısı ölçümünün alındığı kurutma sıcaklıklarında (140°C) hazırlanmış kaplamaların SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 0,5g SiO_2 kullanılarak hazırlanan kaplamanın yüzeyden ayrılması nedeniyle SEM görüntüsü alınmamıştır. Resim 7.23, 7.24, 7.25 ve 7.26'da ise sırasıyla 0,1g, 0,2g, 0,3g ve 0,4g SiO_2 içeren, 140°C 'de kurutulmuş kaplamaların farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş SEM görüntüleri yer almaktadır.



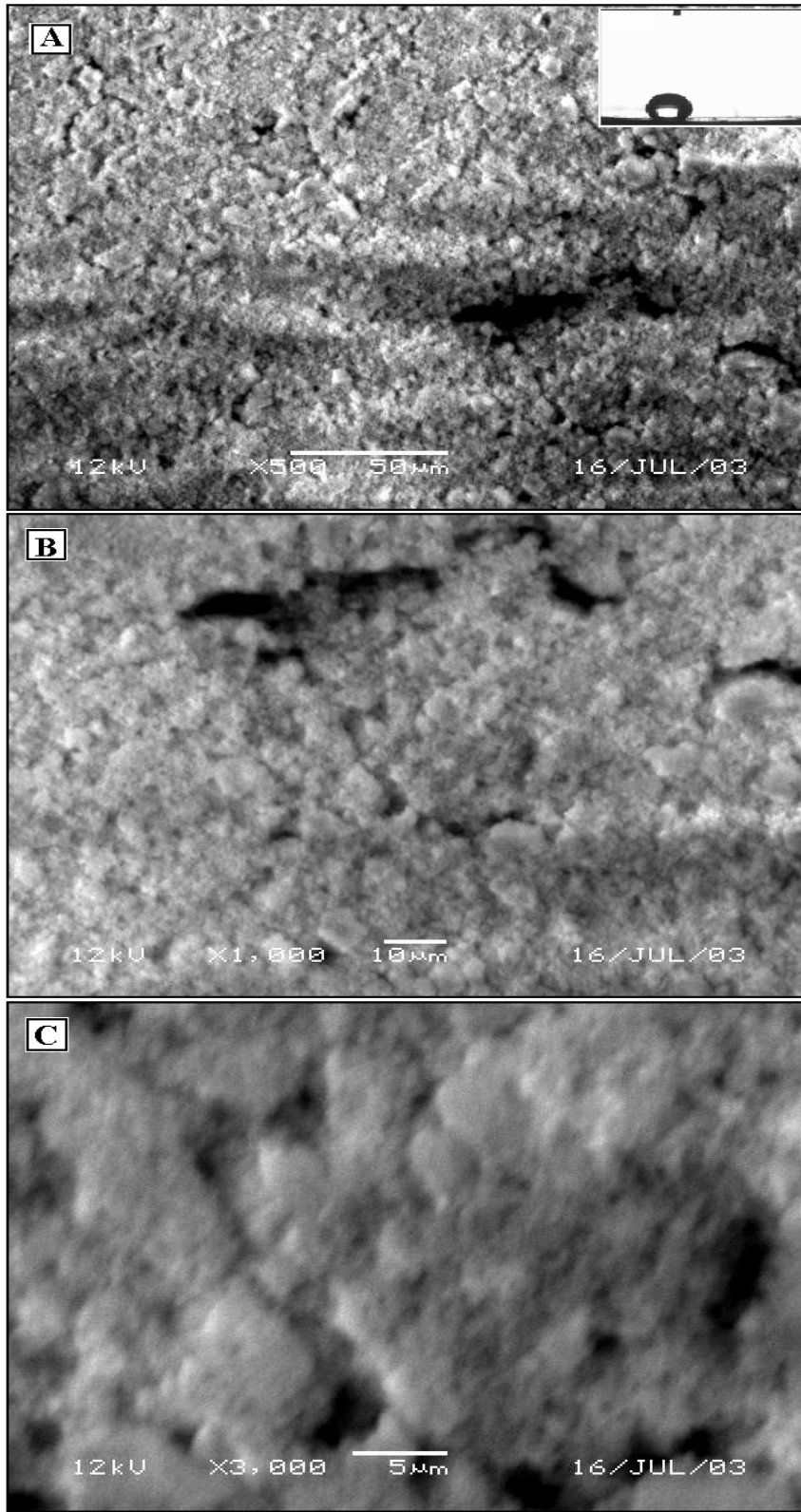
Resim 7.23. 0,1g SiO_2 içeren 140°C 'de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü
A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 7.24. 0,2g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 7.25. 0,3g SiO₂ içeren 140 °C'de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



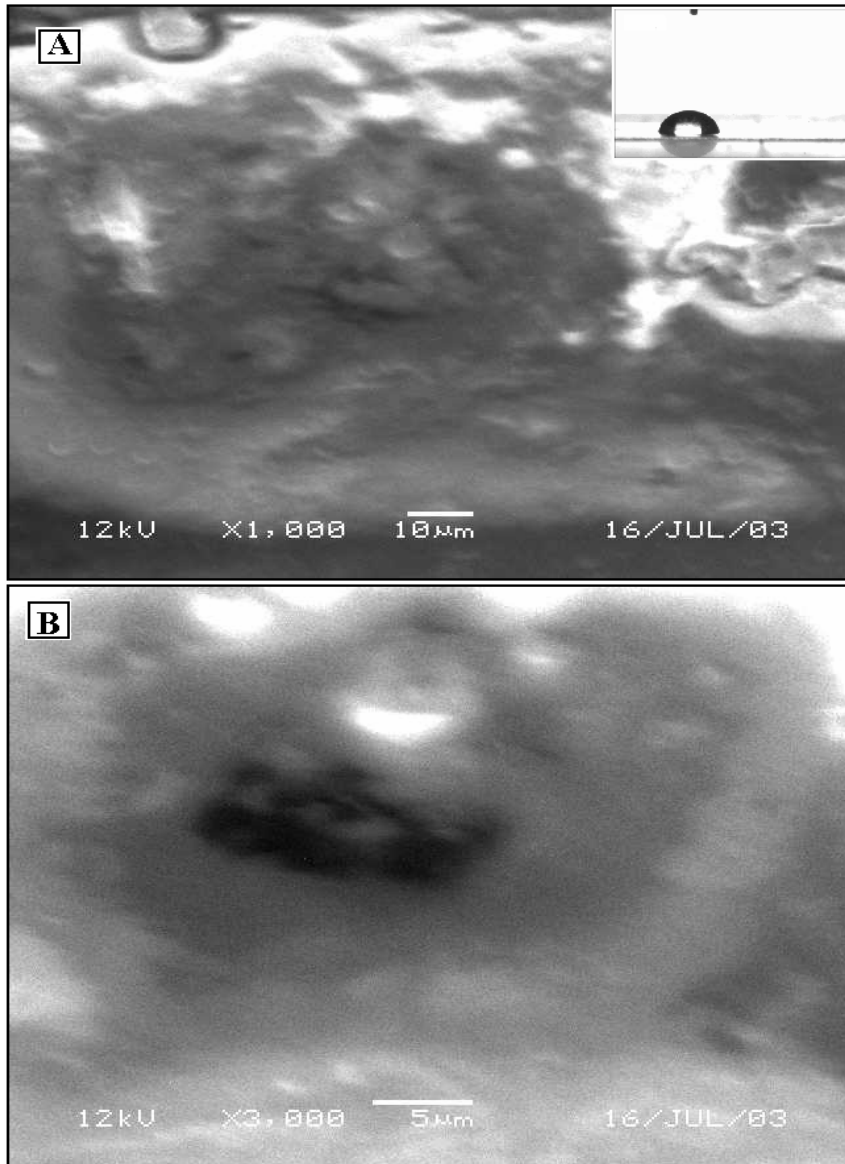
Resim 7.26. 0,4g SiO₂ içeren 140 °C’de kurutulmuş bakır yüzeyin SEM görüntüsü
A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Bakır yüzey üzerine yapılan kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde 0,1g ve 0,2g SiO₂ içeren kaplamaların yüzeyi homojen olarak kaplamadıkları, en yüksek temas açısı değerinin alındığı 0,3g SiO₂ içeren kaplamada ise hem pürüzlülüğün yüksek hem de yüzeyin tamamen kaplandığı görülmektedir. Cam yüzey üzerine hazırlanan kaplamalarda olduğu gibi bakır yüzey üzerine hazırlanan kaplamalarda da SiO₂ içeriğinin artışıyla birlikte kaplama yüzeyinde çatlakların oluşmaya başladığı görülmektedir (Resim 7.26).

7.2.2. Çözücü olarak DMF kullanılan kaplamaların SEM analizleri

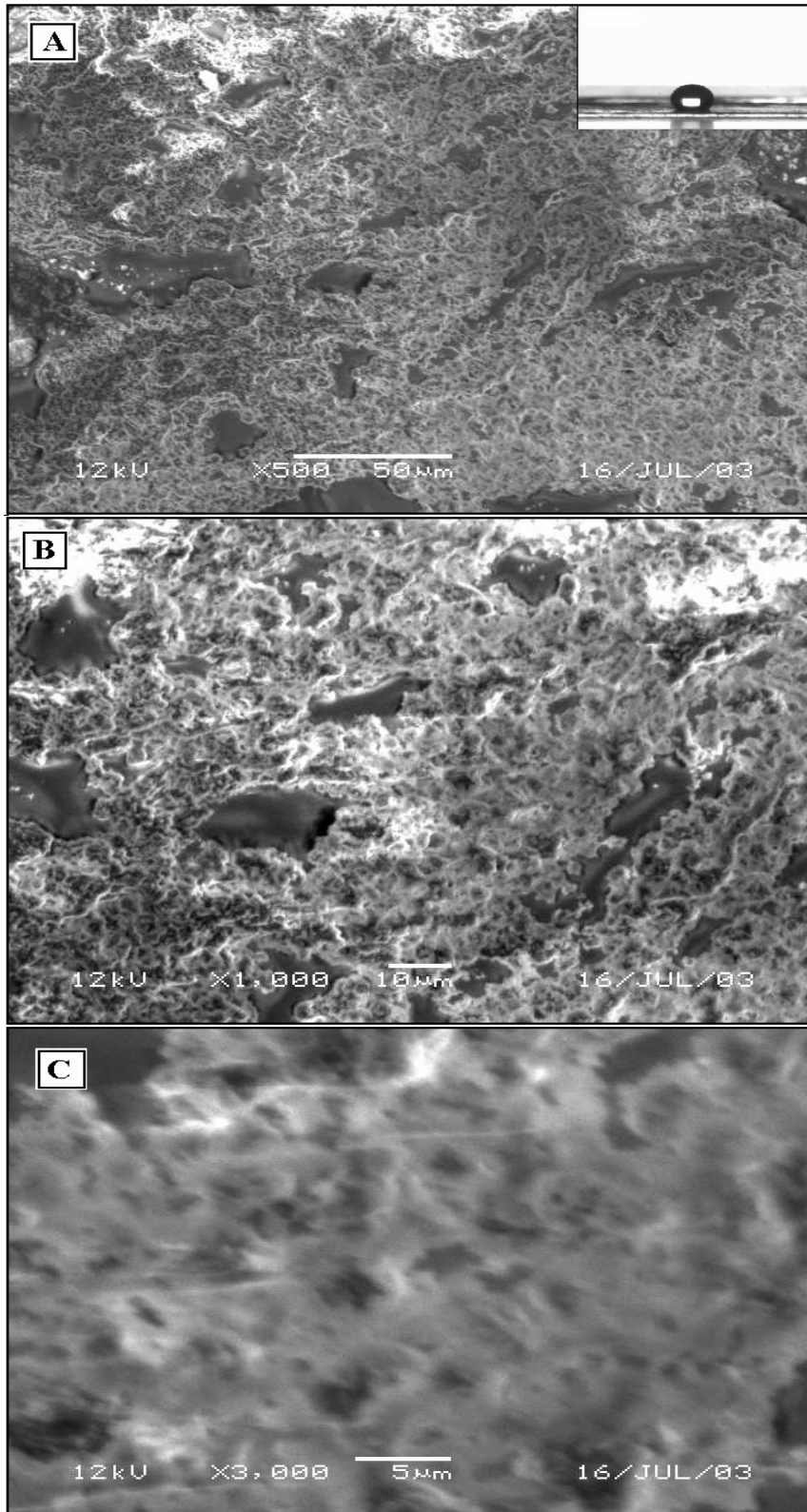
N,N dimetilformamit'in çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda 0,1g, 0,2g ve 0,3g SiO₂ ilavesi yapılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan 0,1g ve 0,2g SiO₂ içeren yüzeylere ait, farklı oranlarda büyütülerek çekilmiş SEM görüntüleri Resim 7.28 ve 7.29'da yer almaktadır. Resim 7.27'de ise sadece DMF ve PS kullanılarak hazırlanan kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü bulunmaktadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde DMF'nin çözücü olarak kullanıldığı kaplamalarda SiO₂ miktarının 0,3 grama yükseltilmesiyle bile yüzeyin nano boyutlu parçacıklarla homojen olarak kaplanamadığı görülmektedir. Yüzeyin tam olarak kaplanamaması nedeniyle yüzeyde yeterli pürüzlülük sağlanamamış ve temas açısı değerlerinde süperhidrofobik özelliği sağlayacak bir artış elde edilememiştir. Bunun yanında nano boyutlu parçacıkların homojen dağılımının sağlanamaması nedeniyle SiO₂ miktarındaki artışla birlikte yüzey üzerinde hidrofilik özellikli SiO₂ birikimleri meydana gelmiş ve artan SiO₂ miktarına karşılık ölçülen temas açısı değerleri azalmıştır.

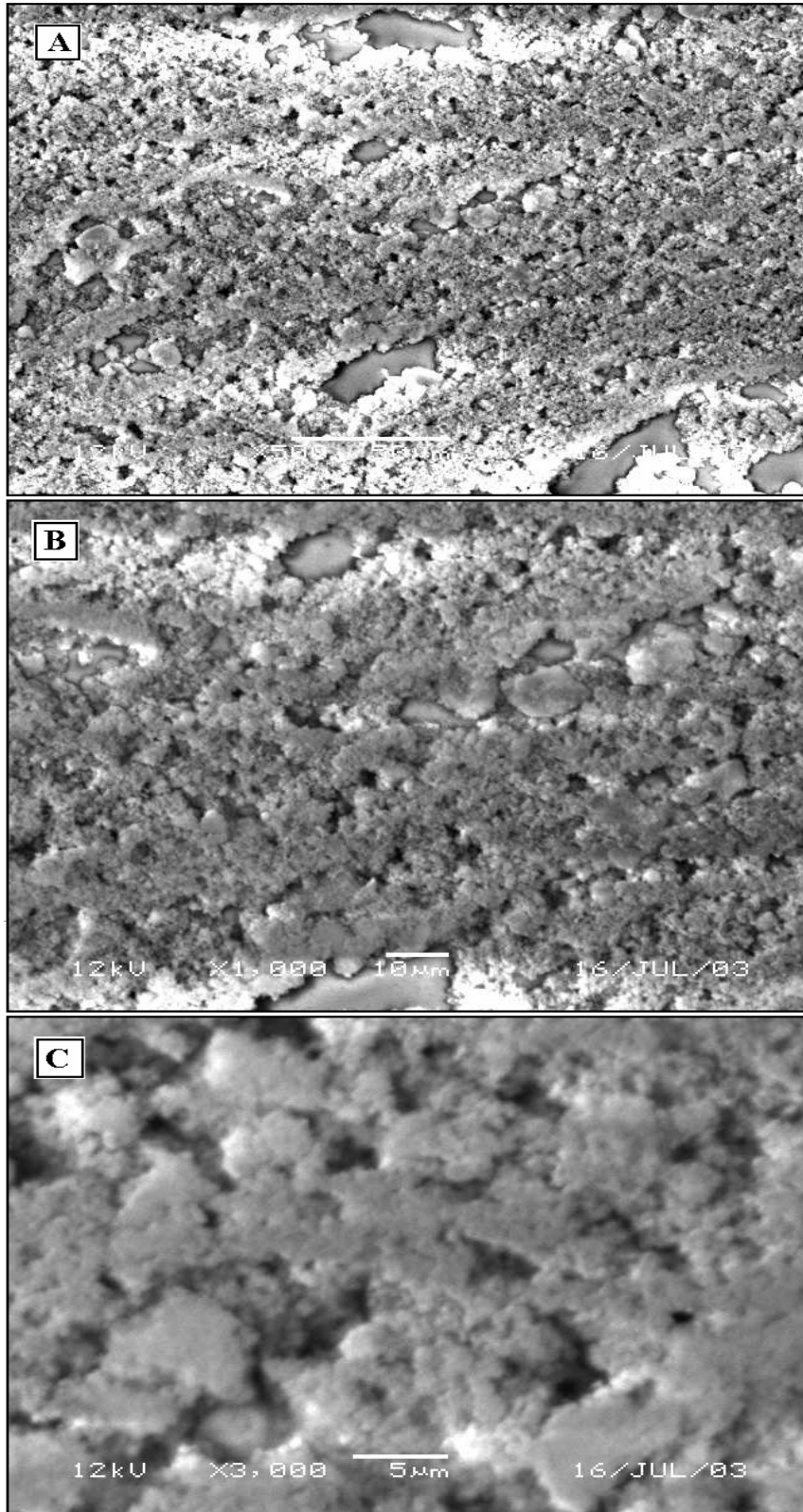


Resim 7.27. Cam üzerine kaplanmış DMF-PS yüzeyin SEM görüntüsü

A. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü B. X3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



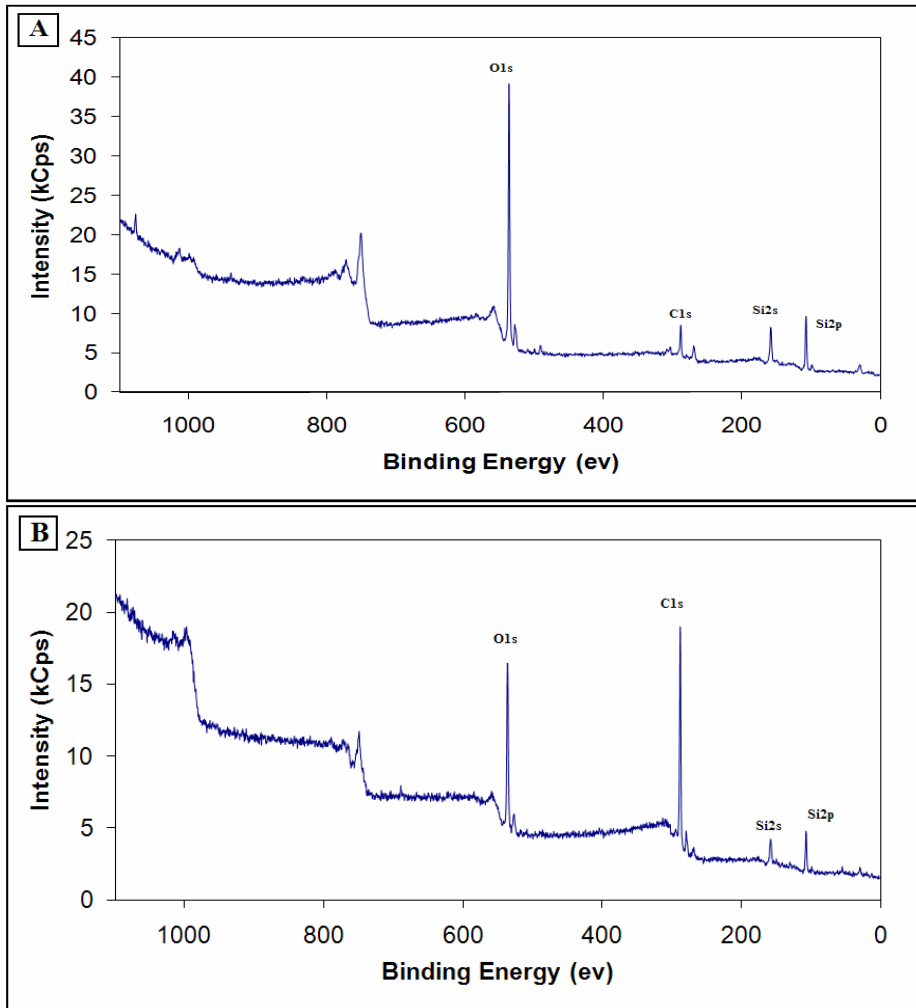
Resim 7.28. 0,1g SiO₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 7.29. 0,2g SiO₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin SEM görüntüsü A. x500 büyütülmüş SEM görüntüsü B. x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü C. x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü

7.3. XPS Analizleri

Deneysel çalışmalarda süperhidrofobik özellik yalnızca cam yüzey üzerine THF'nin çözücü olarak kullanılmasıyla hazırlanan kaplamalarda elde edilmiştir. SEM görüntüleri pürüzlülüğün yüzeylerin ıslanma davranışı üzerindeki etkisinin anlaşılmasında yardımcı olmuştur ancak Resim 7.24'ten görüleceği üzere kurutma sıcaklığının yüzeylerin ıslanma davranışı üzerindeki etkisini açıklamak için yeterli olmamıştır. Yüzeylerin ıslanma davranışı hem yüzeyin bileşimine hem de mikro yapısına bağlıdır. Farklı kurutma sıcaklığında hazırlanan yüzeylerin mikroyapısının neredeyse aynı olması nedeniyle X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak yüzeylerin kimyasal bileşimi incelenmiştir.



Şekil 7.4. 0,2g SiO₂ içeren farklı sıcaklıklarda kurutulmuş yüzeylerin XPS grafiği A. Oda sıcaklığında kurutulmuş B. 140 °C’de kurutulmuş

Şekil 7.4'te en yüksek temas açısı değerinin elde edildiği 0,2g SiO₂ içeren, oda sıcaklığında ve 140 °C'de kurutulan yüzeylerin XPS sonuçları yer almaktadır. Her iki yüzeyde aynı pikleri vermektedir ancak piklerin şiddetleri farklılık göstermektedir. Elde edilen piklerin Si, O ve C atomlarına ait olması yüzeylerin SiO₂ ve PS'yi bir arada içerdiğini göstermektedir. Oda sıcaklığında kurutularak hazırlanmış numune için Si/O/C oranı 21,2/62,8/16 iken 140 °C'de kurutulan yüzey için bu oran 19,4/32,2/48,4 olarak bulunmuştur. Bu oranlar göz önüne alındığında artan kurutma sıcaklığıyla birlikte C yüzdesinin arttığı diğerlerinin ise azaldığı sonucuna varılmaktadır. C yüzdesinin %16'dan %48,4'e yükselmesi kurutma sıcaklığının artmasıyla birlikte polistirenin yüzeydeki kümelenmesinin de arttığını göstermektedir. Bu durum düşük kurutma sıcaklıklarında SiO₂'nin ana bileşen olması nedeniyle yüzeyin hidrofilik özellik göstermesine, yüksek kurutma sıcaklıklarında ise PS'nin ana bileşen haline geçerek hidrofobik özellikte artış yaratmasına neden olmaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmada nano boyutlu SiO_2 parçacıkları kullanılarak PS- SiO_2 nanokompozit yüzey kaplamalar hazırlanmıştır. Kaplamalarda kullanılan polistirenin çözünmesi amacıyla THF ve DMF olmak üzere iki farklı çözücü kullanılmıştır. THF'nin çözücü olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarda kaplama yüzeyi olarak cam ve bakır yüzeyler seçilmiştir. Hazırlanan kaplamaların ıslanma davranışı üzerinde kurutma sıcaklığının ve silika miktarının etkisi incelenmiştir. Çözücü olarak DMF'nin kullanıldığı deneysel çalışmalarda ise sadece cam yüzey üzerine kaplama yapılmış ve silika miktarının yüzeylerin ıslanma davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yüzeylerin süperhidrofobik davranışlarının artırılması için hem yüzey enerjisinin düşürülmesi hem de yüzey pürüzlülüğünün artırılması gerekmektedir. Yüzey pürüzlülüğü olmadan elde edilebilecek maksimum temas açısı değeri genellikle 120° 'yi geçmemektedir [2]. Yüzey pürüzlülüğünün artırılması nano boyutlu parçacıklar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda yüzey enerjisinin düşürülmesi amacıyla yüzeyler öncelikle PS ile kaplanmış ve temas açısı değerleri, THF ile hazırlanan cam ve bakır yüzeylerde sırasıyla; $97,5^\circ$ ve $100,8^\circ$; DMF ile hazırlanan cam yüzeyde ise $101,6^\circ$ olarak bulunmuştur.

Yüzeylerin süperhidrofobik olarak adlandırılabilmesi için temas açısının 150° 'nin üzerinde olması gerekmektedir. Yalnızca PS ile kaplanan yüzeylerde süperhidrofobik özellik sağlanamamıştır. Bu nedenle kaplama çözeltisine yüzey pürüzlülüğünün artırılması amacıyla değişen oranlarda nano boyutlu SiO_2 ilavesi yapılmış ve hazırlanan kaplamalar farklı kurutma sıcaklıklarında kurutulmuştur. Çalışmalarda nano boyutlu SiO_2 ilavesinin belirli bir noktaya kadar temas açısını arttırdığı ancak çok yüksek oranlarda eklendiğinde adezyon kuvvetini düşürerek kaplamanın cam yüzey üzerinden kolayca ayrılmasına sebep olduğu görülmüştür. Elde edilen en yüksek temas açısı değerleri;

- THF ile hazırlanan cam yüzeyler için 0,2g SiO₂ içeriği ve 140 °C kurutma sıcaklığında 153,6°,
- THF ile hazırlanan bakır yüzeyler için 0,3g SiO₂ içeriği ve 140 °C kurutma sıcaklığında 141,0°,
- DMF ile hazırlanan cam yüzeyler için 0,1g SiO₂ içeriği ve oda sıcaklığında 137,9° olarak bulunmuştur.

Yüzey pürüzlülüğünün (SiO₂ miktarının), temas açısı üzerindeki etkisinin incelenmesinde SEM görüntüleri kullanılmıştır ancak kurutma sıcaklığının etkisinin incelenmesinde SEM analizi yeterli olmamıştır. XPS analizi yardımıyla farklı kurutma sıcaklıklarında hazırlanan yüzeylerin benzer mikro yapıya sahip olduğu ancak kimyasal bileşimlerinin farklı olduğu belirlenmiştir. Kurutma sıcaklığındaki artışla hidrofobik özellikli polistirenin yüzeydeki kümelenmesinin arttığı ve ana bileşen haline geldiği bu şekilde yüzeyin hidrofobik özelliğinde artış yarattığı anlaşılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda kaplama alt yüzeyi olarak sıklıkla kullanılan cam lameller ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinden dolayı bakır levhalar kullanılmıştır [26,41]. Literatürde süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasında silikon levha, metal ve kumaş gibi pek çok farklı malzeme kullanılmaktadır [42]. Çalışmalar farklı kaplama alt yüzeyleri üzerinde de gerçekleştirilerek uygulama alanları artırılabilir.

Ayrıca yüzey pürüzlülüğünün artırılması amacıyla kullanılan SiO₂ nano parçacıkları yerine nano boyutlu başka parçacıklar ya da nano boyutu farklı parçacıklar kullanılabilir. Aynı şekilde farklı bir polimer ve çözücü seçimi yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir.

Kaplama çözeltisinde yer alan ve çözücü olarak kullanılan THF'nin yüzeyden uzaklaşması amacıyla kaplamalar farklı sıcaklıklardaki etüvlerde çözücü ortamdan tamamen uzaklaşana kadar (5 dakika) bekletilmiştir. Bu süre değiştirilerek kurutma

süresinin hazırlanan yüzeylerin temas açısı üzerinde bir etkisinin olup olmadığının incelenmesi sağlanabilir.

Deneysel çalışmalarda yüzeylerin kaplanması amacıyla basit damlatma yöntemi kullanılmıştır. Damlatma yöntemiyle hazırlanan yüzeylerde kaplama kalınlığının her noktada homojen olarak sağlanması oldukça güçtür bu nedenle yüzeyin daha homojen kaplanmasını sağlayacak başka kaplama yöntemlerinin kullanılması da mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

1. Hsiang, H., Liang, M. T., Huang, H. C., Yen, F. S., "Preparation of superhydrophobic boehmite and anatase nanocomposite coating films", **Materials Research Bulletin**, 42: 420-427 (2007).
2. Shang, H. M., Wang, Y., Limmer, S. J., Chou, T. P., Takahashi, K., Cao, G. Z., "Optically transparent superhydrophobic silica based films", **Thin Solid Films**, 472: 37-43 (2005).
3. Ma, M., Hill, R. M., "Superhydrophobic surfaces", **Colloid Interface Science**, 11: 193-202 (2006).
4. Özgür, H., Gemici, Z., Bayındır, M., "Akıllı nanoyüzeyler", Nisan, **Bilim ve Teknik**, 52-56 (2007).
5. Çıracı, S., Süzer, Ş., Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydın, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü, Ö., Gürsen, İ., "Türkiye'de nanoteknoloji", Aralık, **Bilim ve Teknik**, 1-7 (2006).
6. Bayındır, M., "Nanoteknoloji hayatımızda", **Bilim ve Ütopya**, 12-18 (2010).
7. Erkoç, Ş., "Nanobilim ve nanoteknoloji", 3.Baskı, **ODTÜ Yayıncılık**, Ankara, 3-29 (2008).
8. Celep, Ş., "Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları", Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 21-58 (2007).
9. Kelsall, R. W., Hamley, I. W., Geoghean, M., "Nanoscale science and technology", **John Wiley and Sons**, 1-5 (2005).
10. Gürmen, S., Ebin, B. "Nanopartiküller ve üretim yöntemleri", **Metalurji Mühendisleri Odası**, 31-38 (2010).
11. Özdoğan E., Demir, A., Seventekin, N., "Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları" **Tekstil ve Konfeksiyon**, 3:159-167 (2006).
12. Li, Z., Xing, Y., Dai, J. "Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrats", **Applied Surface Science**, 7: 2131-2135 (2008).
13. Nosonovsky, M., Bhushan, B., "Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces", **Ultramicroscopy**, 107: 969-979 (2007).

14. Nosonovsky, M., Bhushan, B., “Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy and green engineering”, ***Current Opinion in Colloid Interface Science***, 14: 270-280 (2009).
15. Zhu, L., Feng, Y., Ye, X., Zhou, Z., “Tuning wettability and getting superhydrophobic surface by controlling surface roughness with well-designed microstructures”, ***Sensors and Actuators A***, 130-131: 595-600 (2006).
16. Büklü, L. B., “Süperhidrofob kaplamaların yüzey enerjisi”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü***, Ankara, 12-30 (2006).
17. Doğancı, E., “Cyclic olefin kopolimerden süperhidrofobik yüzey sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü***, Gebze, 19-43 (2007).
18. Hsieh, C. T., Chen, J. M., Kuo, R. R., Lin, T. S., Wu, C. F., “Influence of surface roughness on water and oil repellent surfaces coated with nanoparticles”, ***Applied Surface Science***, 240: 318-326 (2005).
19. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima A., Hashimoto, K., Watanabe, T., “Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces”, ***Langmuir***, 16: 5754-5760 (2000).
20. Nosonovsky, M., Bhushan, B., “Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable”, ***Microelectroning Engineering***, 84: 382-386 (2007).
21. Bhushan, B., Koch, K., Jung, Y. C., “Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self cleaning”, ***Ultramicroscopy***, 109: 1029-1034 (2009).
22. Kang, X., Zi, W., Xu, Z., Zhang, H., “Controlling the micro/nanostructure of self-cleaning polymer coating” ***Applied Surface Science***, 253: 8830-8834 (2007).
23. Patankar, N. A., “Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars”, ***Langmuir***, 20: 8209-8213 (2004).
24. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I., Perry, C. C., Roach, P., “Superhydrophobic to superhydrophilic transition of sol gel films for temperature, alcohol or surfactant measurement”, ***Materials Chemistry and Physics***, 103: 112-117 (2007).
25. Yüce, M. Y., Demirel, A. L., “The effect of nanoparticles on the surface hydrophobicity of polystyrene”, ***Eur. Phys. J. B.***, 64: 493-497 (2008).
26. Hou, W., Wang, Q., “Wetting behavior of a SiO₂-polystyrene nanocomposite surface”, ***Journal of Colloid and Interface Science***, 316: 206-209 (2007).

27. Yuan, Z., Chen, H., Tang, J., Chen, X., Zhao, D., Wang, Z., “Facile method to fabricate stable superhydrophobic polystyrene surface by adding ethanol”, **Surface Coating Technology**, 201: 7138-7142 (2007).
28. Gu, D., Dang, H., Zhang, Z., Wu, Z., “Fabrication and characterization of transparent superhydrophobic thin films based on silica nanoparticles”, **Appl. Phys. A.**, 83: 131-132 (2006).
29. Bravo, J., Zhai, L., Wu, Z., Cohen, R. E., Rubner, M. F., “Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles”, **Langmuir**, 23: 7293-7298 (2007).
30. Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., “Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties”, **Langmuir**, 16: 7044-7047 (2000).
31. Fresnais, J., Chapel, J. P., Epailard, F. P., “Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces”, **Surface Coating Technology**, 200: 5296-5305 (2006).
32. Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., Mert, O., “Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface”, **Science**, 299: 1377-1380 (2003).
33. Xu, Z., Zhang, Z., Liu, W., “Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO₂/polystyrene nanocomposite coating”, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 341: 21-26 (2009).
34. Lathe, S. S., Imai, H., Ganesan, V., Rao, A. W., “Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursors method”, **Applied Surface Science**, 256: 217-222 (2009).
35. Li, Z., Xing, Y., Dai, J., “Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates”, **Applied Surface Science**, 254: 2131-2135 (2008).
36. Taurino, R., Fabbri, E., Messori, M., Pilati, F., Pospiech, D., Synytska, A., “Facile preparation of superhydrophobic coatings by sol-gel processes”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 325: 149-156 (2008).
37. Tan, S., Xie, Q., Lu, X., Zhao, N., Zhang, X., Xu, J., “One step preparation of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 322: 1-5 (2008).
38. Lee, D., Rubner, M. F., Cohen, R. E., “All-nanoparticle thin film coatings”, **Nano Letters**, 10: 2305-2312 (2006).
39. Chang, K., Chen, Y., Chen, H., “Preparation and characterization of superhydrophobic silica-based surfaces by using polypropylene glycol and

tetraethoxysilane precursors”, *Surface and Coatings Technology*, 24: 9579-9586 (2007)

40. Song, X., Zhai, J., Wang, Y., Jiang, L., “Fabrication of superhydrophobic surfaces by self-assembly and their ater adhesion properties”, *J. Phys. Chem. B.*, 109: 4048-4052 (2005).

41. Wang, H., Tang, L., Wu, X., Dai, W., Qiu, Y., “Fabrication and antifrosting performance os super hydrophobic coating based on modifiien nano sized calciun carbonate and ordinary polyacrilate”, *Applied Surface Science*, 253: 8818-8825 (2007).

42. Daoud, W. A., Xin, J. H., Tao, X., “Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites”, *Applied Surface Science*, 252: 5368-5371 (2006).

43. Jung, Y. C., Bhushan, B., “Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces”, *Scripta Materialia*, 57: 1057-1060 (2007).

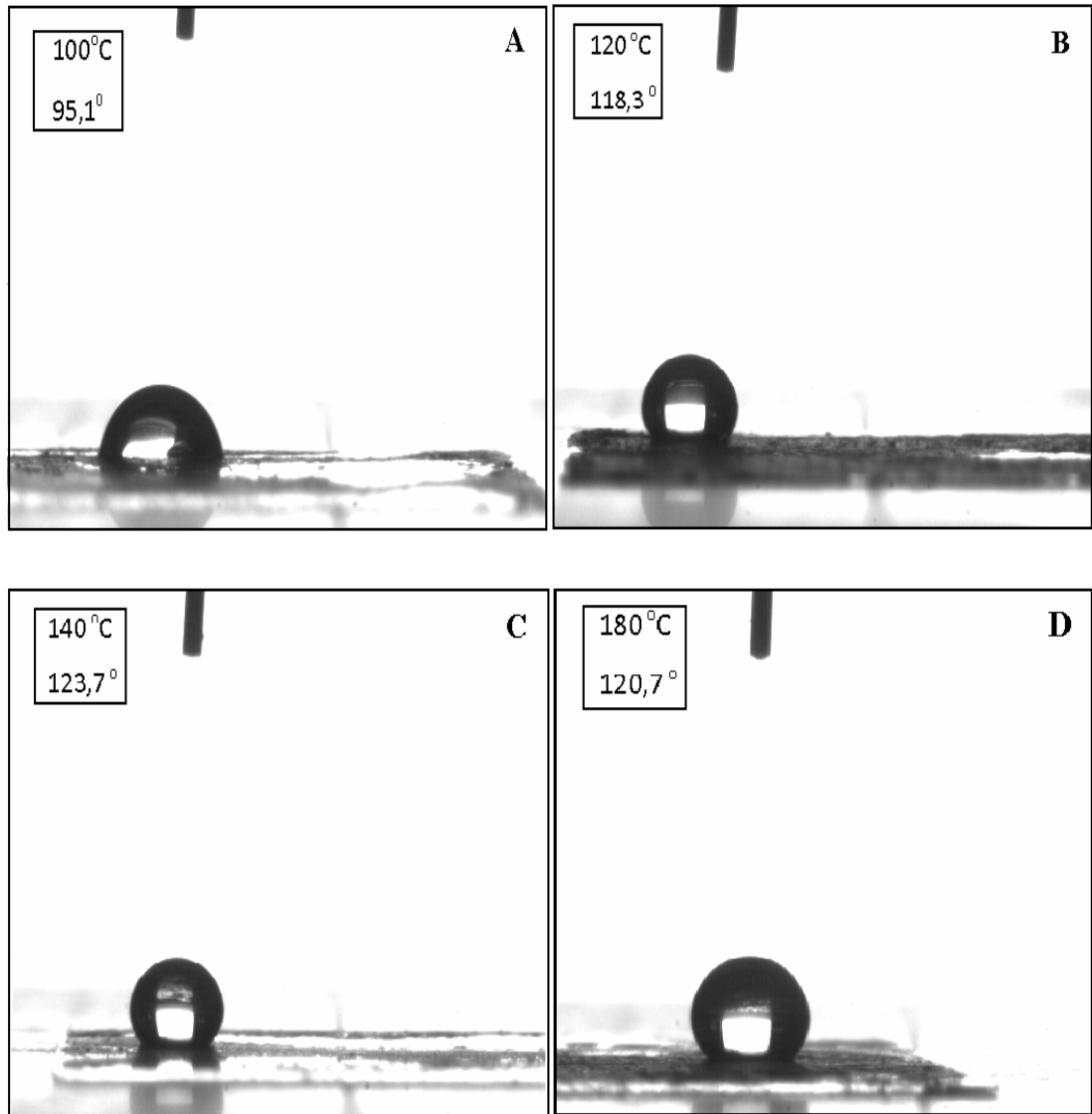
44. Wang, C., Wang, Y., Tung, P., Kuo, S., Lin, C., Sheen, Y., Chang, F., “Stable superhydrophobic polybenzoxazine surfaces over a wide pH range”, *Langmuir*, 22: 8289-8292 (2006).

45. Kartal, F., E., “Nanokompozit süperhidrofobik yüzey sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 37-60 (2009).

EKLER

Ek-1 Çözücü olarak THF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

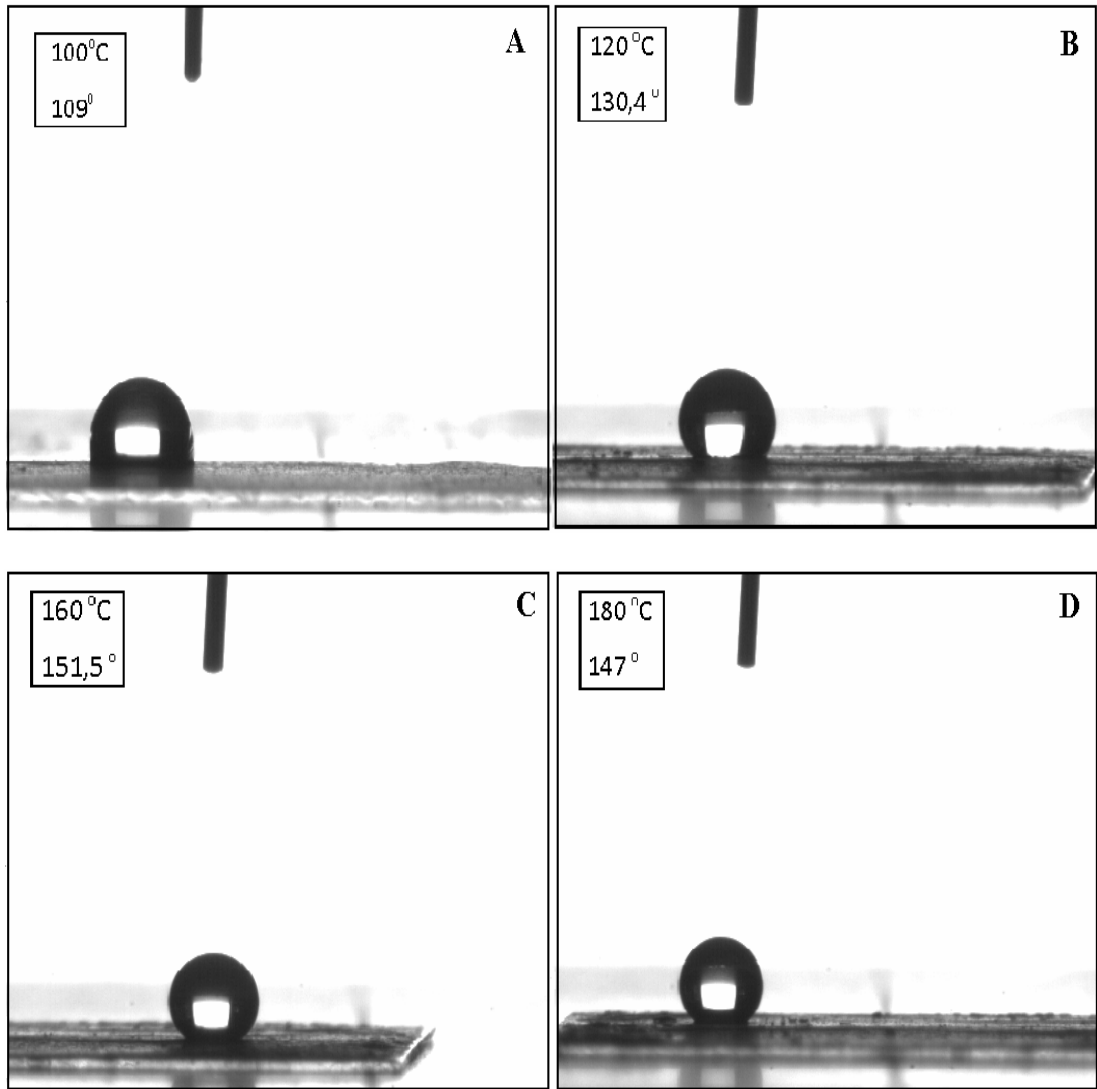
0,1g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 1.1. 0,1g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 100 °C’de kurutulmuş B. 120 °C’de kurutulmuş C.140 °C’de kurutulmuş D. 180 °C’de kurutulmuş

Ek-1 (Devam) Çözücü olarak THF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

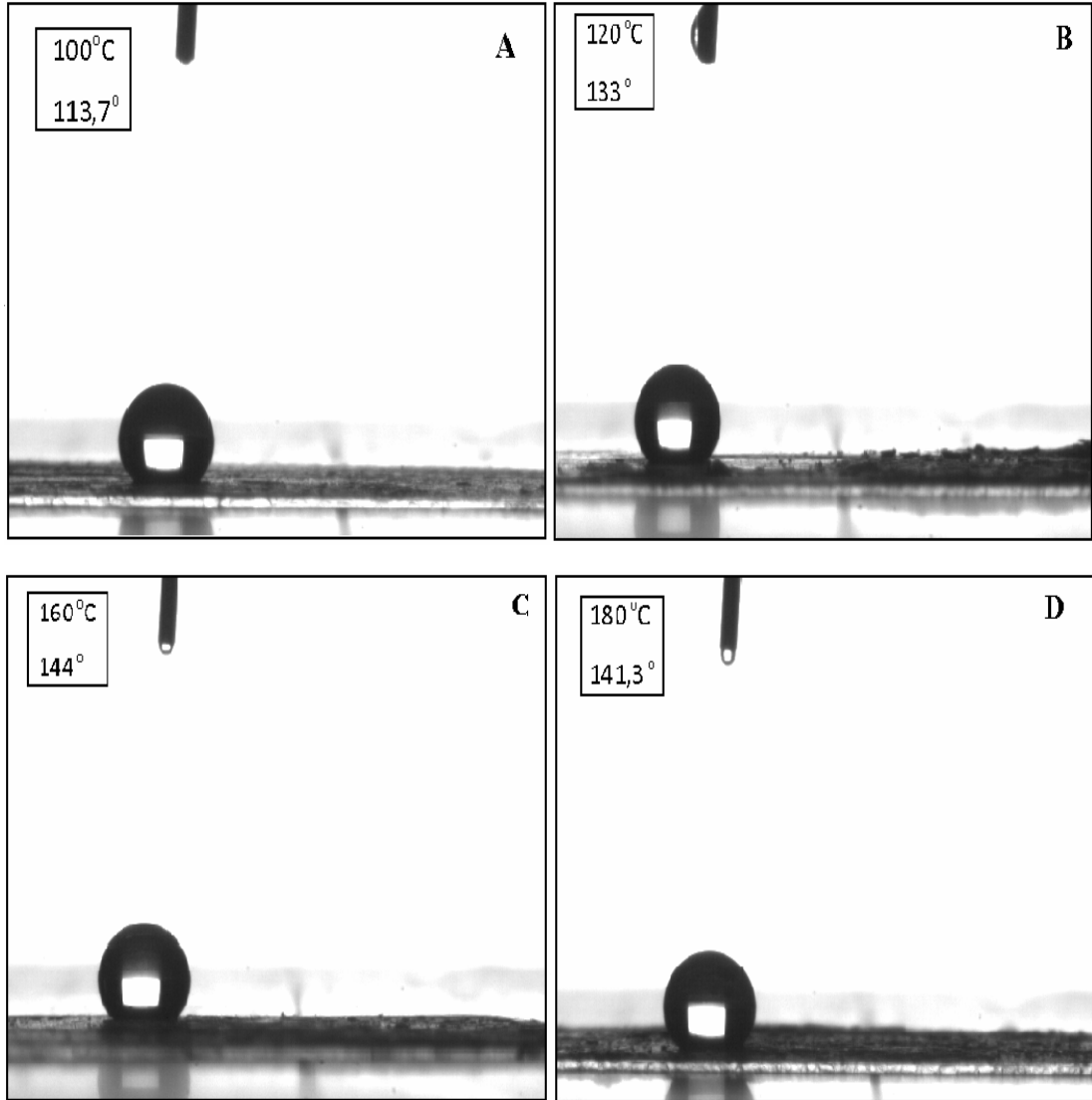
0,2g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 1.2. 0,2g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 100 °C’de kurutulmuş B. 120 °C’de kurutulmuş C.160 °C’de kurutulmuş D. 180 °C’de kurutulmuş

Ek-1 (Devam) Çözücü olarak THF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

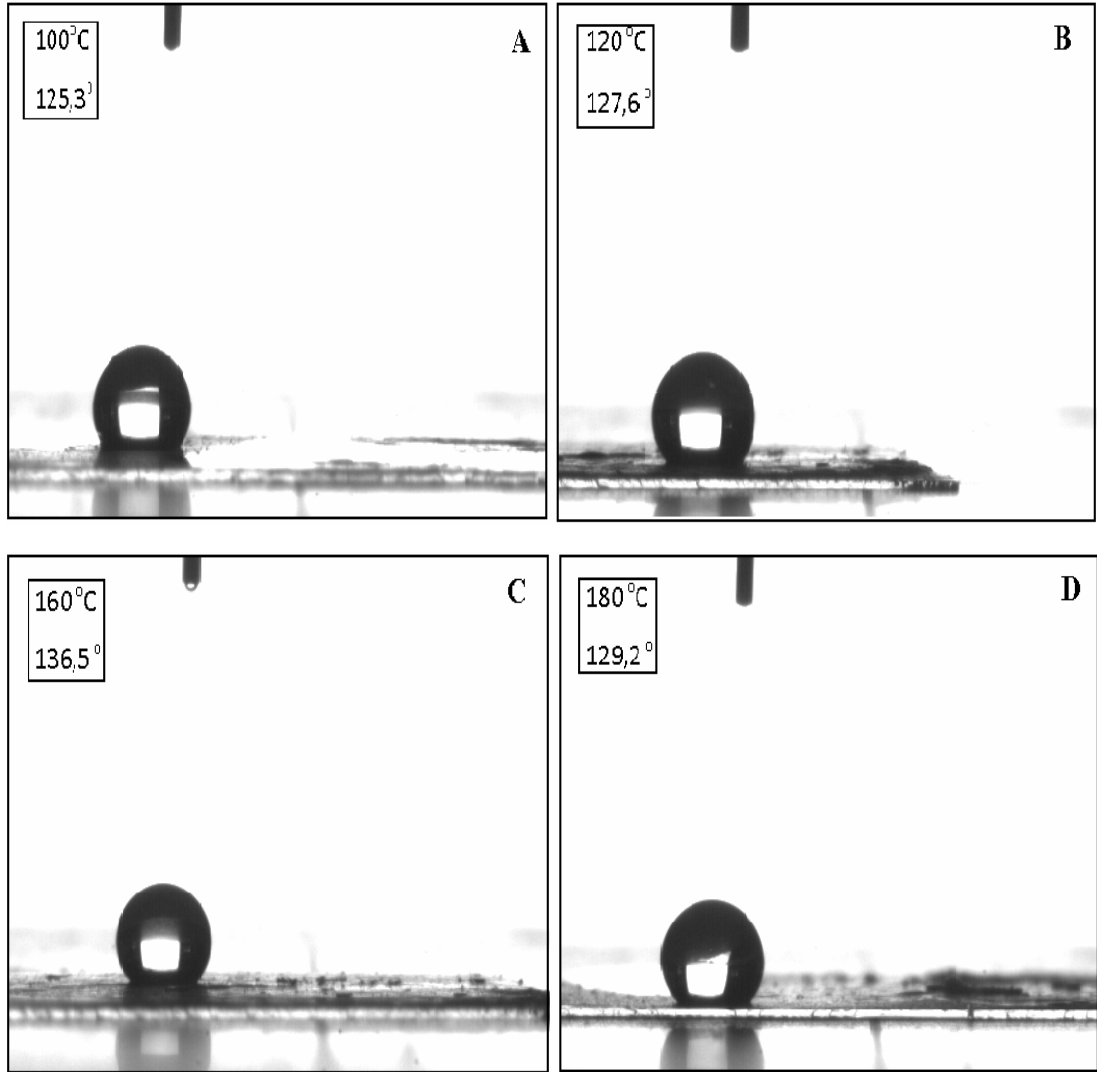
0,3g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 1.3. 0,3g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 100 °C’de kurutulmuş B.120 °C’de kurutulmuş C.160 °C’de kurutulmuş D. 180 °C’de kurutulmuş

Ek-1 (Devam) Çözücü olarak THF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

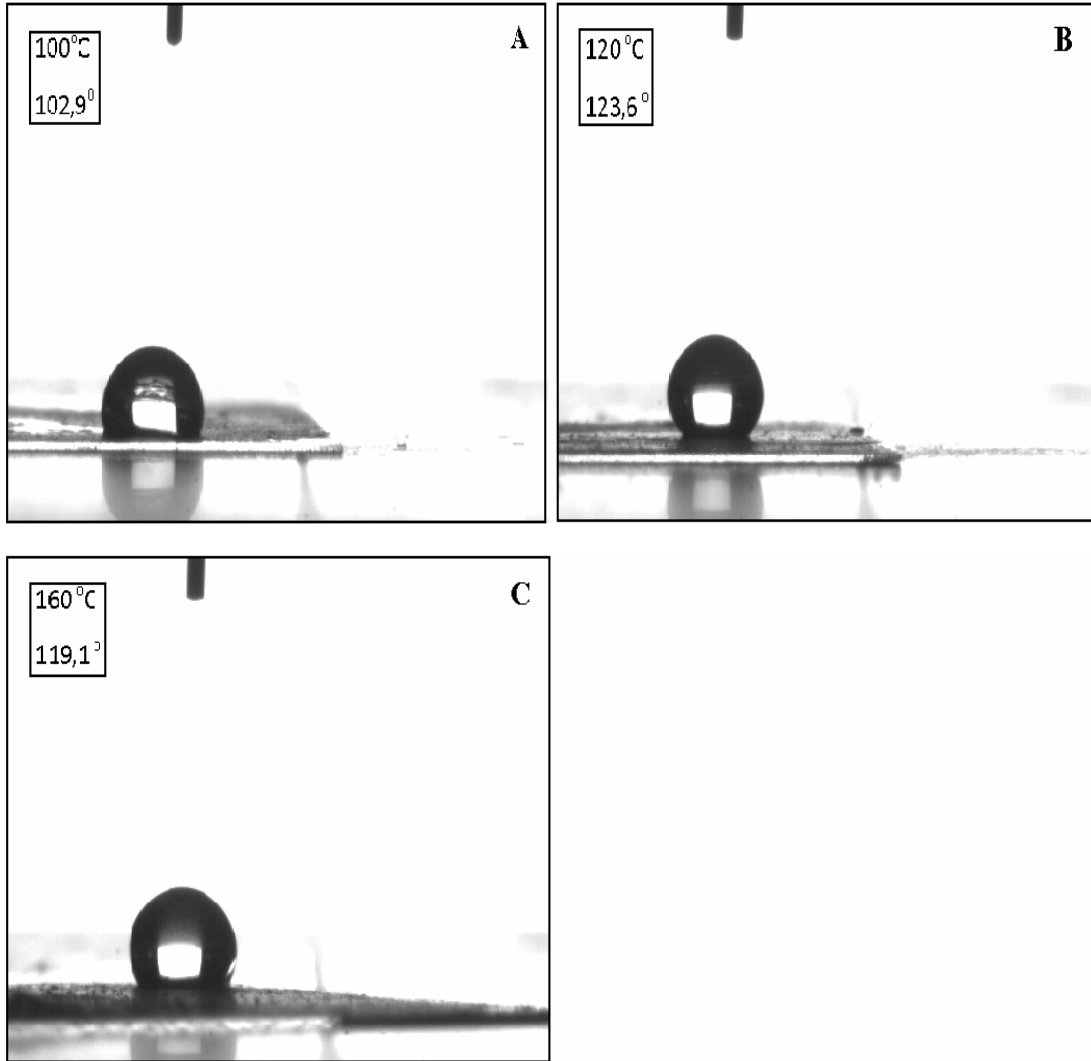
0,4g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 1.4. 0,4g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 100 °C’de kurutulmuş, B. 120 °C’de kurutulmuş C.160 °C’de kurutulmuş D. 180 °C’de kurutulmuş

Ek-1 (Devam) Çözücü olarak THF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

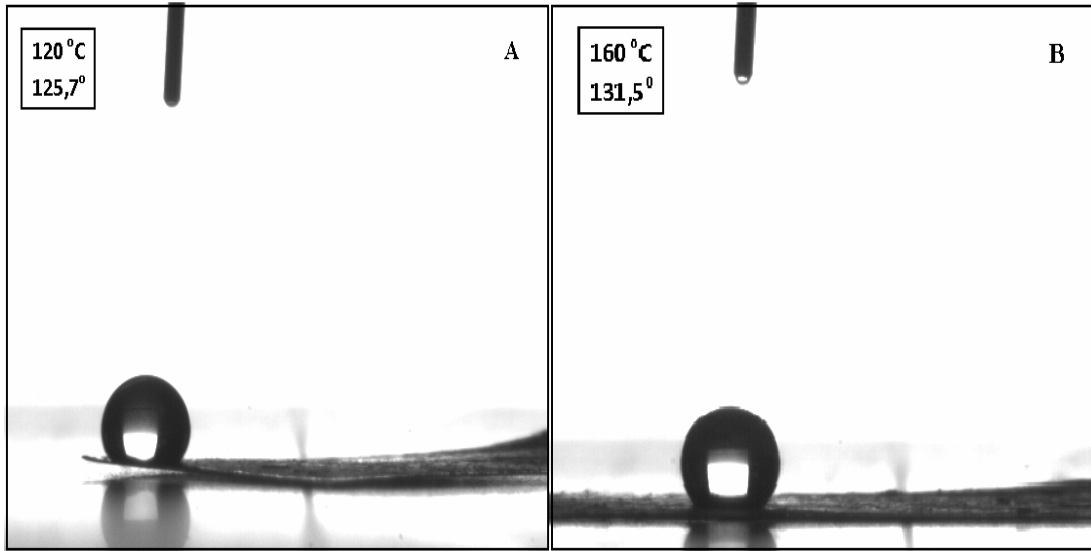
0,5g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 1.5. 0,5g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 100 °C’de kurutulmuş B. 120 °C’de kurutulmuş C.160 °C’de kurutulmuş D. 180 °C’de kurutulmuş

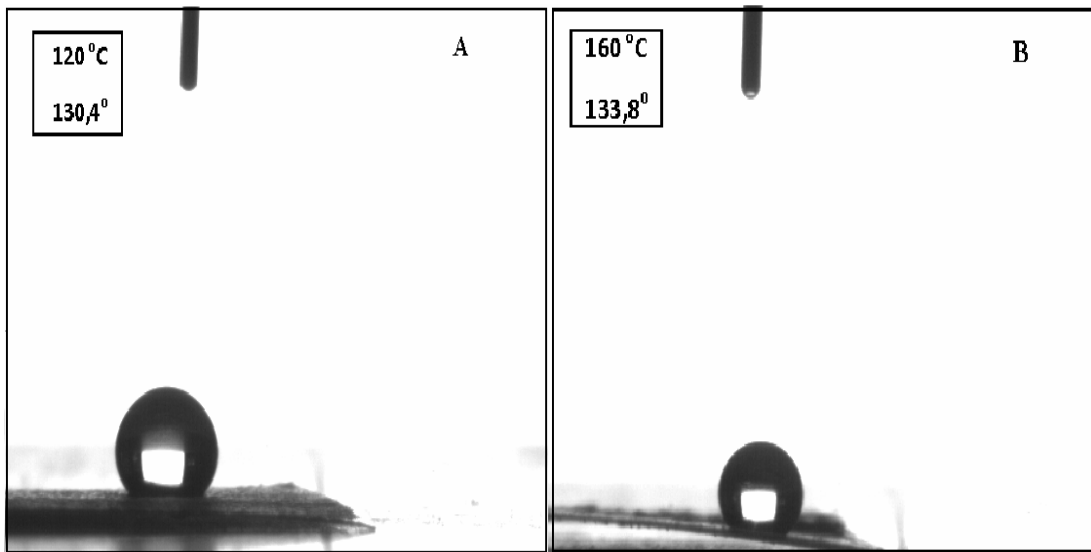
Ek-2 Çözücü olarak THF kullanılan, bakır kaplamaların temas açısı ölçümleri

0,2g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 2.1. 0,2g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 120 °C’de kurutulmuş B. 160 °C’de kurutulmuş

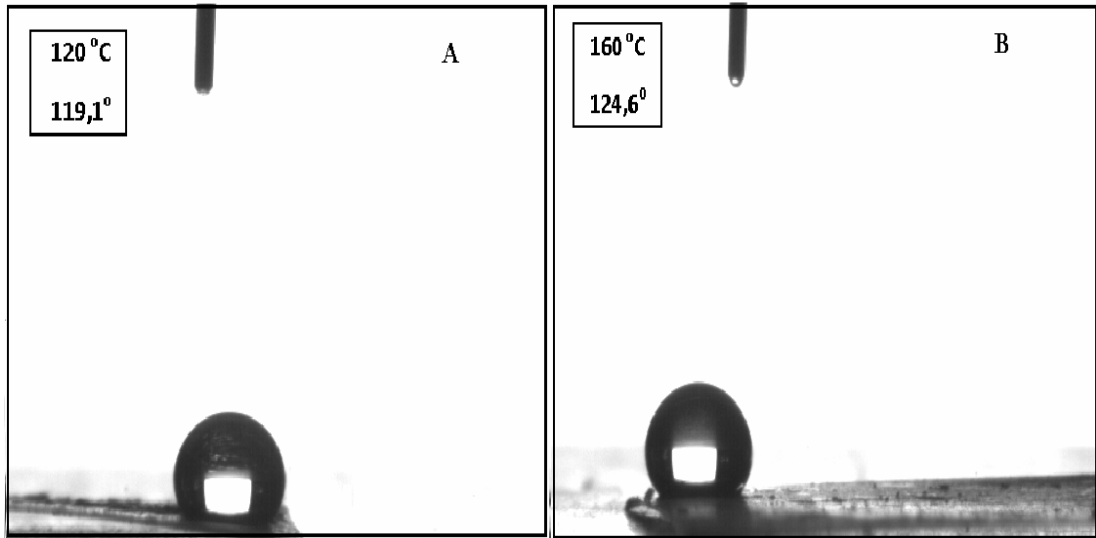
0,3g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 2.2. 0,3g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 120 °C’de kurutulmuş B. 160 °C’de kurutulmuş

Ek-2 (Devam) Çözücü olarak THF kullanılan, bakır kaplamaların temas açısı ölçümleri

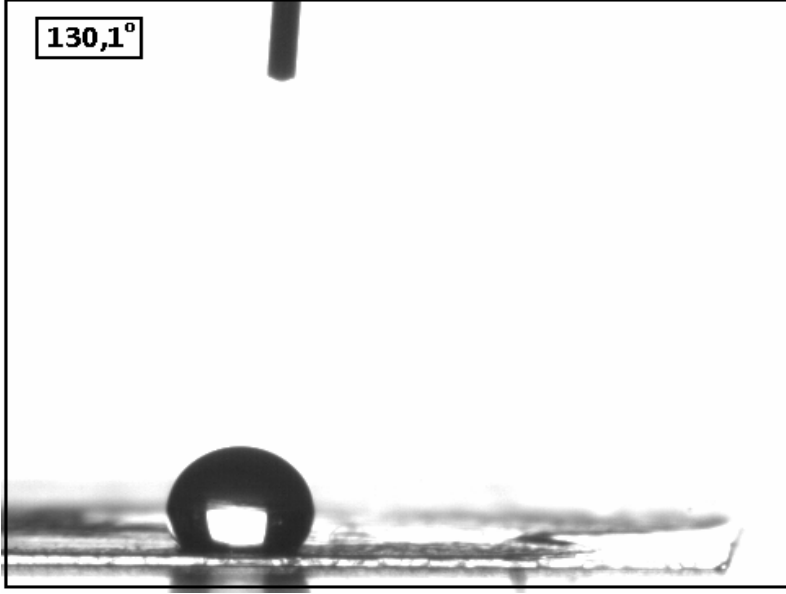
0,4g SiO₂ içeren yüzeyler



Resim 2.3. 0,4g SiO₂ içeren yüzeylerin temas açıları A. 120 °C’de kurutulmuş B. 160 °C’de kurutulmuş

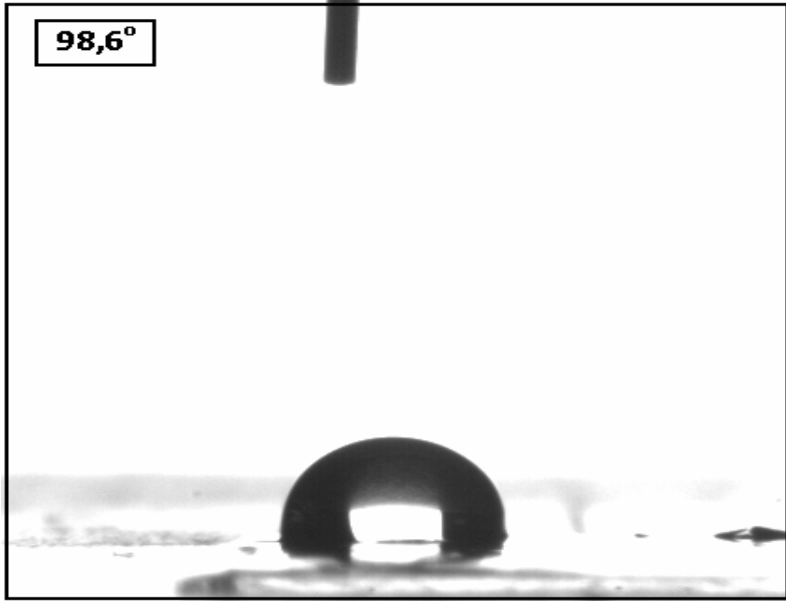
Ek-3 Çözücü olarak DMF kullanılan, cam kaplamaların temas açısı ölçümleri

0,2g SiO₂ içeren yüzey



Resim 3.1. 0,2g SiO₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

0,3g SiO₂ içeren yüzey



Resim 3.2. 0,3g SiO₂ içeren oda sıcaklığında kurutulmuş cam yüzeyin temas açısı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İNAM BAĞÇECİ, Banu
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.09.1983 Düzce
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 430 74 53
 e-mail : b.inan@yahoo.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Böl.	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Böl.	2006
Lise	Ankara Milli Piyango Anadolu Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2009	MKE Kırıkkale Barut Fabrikası	Kalite Güvence Müh.
2009-....	MKEK Genel Müdürlüğü	AR-GE Müh.

Yabancı Diller

İngilizce