

**SİLİKA NANOPARTİKÜL ESASLI SÜPERHİDROFOBİK VE
TRANSPARAN KOMPOZİT FİLMLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sahra DANDIL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2013
ANKARA**

**SİLİKA NANOPARTİKÜL ESASLI SÜPERHİDROFOBİK VE
TRANSPARAN KOMPOZİT FİLMLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sahra DANDIL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2013
ANKARA**

Sahra DANDIL tarafından hazırlanan SİLİKA NANOPARTİKÜL ESASLI SÜPERHİDROFOBİK VE TRANSPARAN KOMPOZİT FİLMLEİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU 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. Ahmet BİÇER

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. İbrahim TÜKENMEZ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Bilecik Ş.E. Ü.

Tarih:

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

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.

Sahra DANDIL

**SİLİKA NANOPARTİKÜL ESASLI SÜPERHİDROFOBİK VE
TRANSPARAN KOMPOZİT FİLMLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Sahra DANDIL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2013**

ÖZET

Bir yüzeyin ıslanma durumu temas açısı (TA) ile tanımlanır. Temas açısı değeri 90°'den büyük olan yüzey hidrofobik ve 150°'den büyük olan ise süperhidrofobik olarak değerlendirilir. Süperhidrofobik yüzeyler son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, cam yüzeyler üzerinde transparan ve süperhidrofobik ince filmler hazırlandı. Yüzeylerin su iticiliği ve optik geçirgenliği üzerine farklı çözeltilerin etkisi incelendi. Ayrıca farklı silika nanopartikül konsantrasyonlarının ve boyutlarının etkisi üzerine de çalışmalar yapıldı.

Yüzeylerin temas açıları damla şekli analiz sistemi 100 (DSA100) temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçüldü. Hazırlanan yüzeylerin mikro yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Yüzeylerin kimyasal kompozisyonu elektron dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile analiz edildi. Cam üzerine hazırlanan yüzeylerin pürüzlülüğü atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılarak incelendi. Yüzeylerin optik transparanlığı Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis) ile ölçüldü.

Yüzey üzerinde nanopartiküllerin ve bunların kümelerinin birikimi süperhidrofobiklik için önemli olan yüksek pürüzlülüğü sağlamaktadır. Cam yüzeylerin transparanlık özelliği nanopartikül konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Hazırlanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri 150°'nin üzerinde elde edilmiştir. Ayrıca, ince filmler için en yüksek transparanlık %94 olarak bulunmuştur. Trimetoksiheksadesilsilan (THS)-SiO₂ filmlerin maksimum temas açıları polidimetilsiloksan (PDMS)-SiO₂ filmlerin temas açılarından daha büyüktür.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : Nanoteknoloji, süperhidrofobik, transparan, ince film

Sayfa Adedi : 70

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

**SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF SUPERHYDROPHOBIC AND
TRANSPARENT COMPOSITE FILMS BASED ON SILICA
NANOPARTICLES**

(M.Sc. Thesis)

Sahra DANDIL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2013

ABSTRACT

Wetting state of a surface is characterized by the contact angle (CA). A surface with water contact angle greater than 90° is usually referred to as hydrophobic, and one with water CA higher than 150° is qualified as superhydrophobic. The superhydrophobic surfaces have drawn lot of interest in recent years.

In this study, transparent and superhydrophobic thin films are prepared on glass surfaces. Water repellent and optical transmittance of the surfaces were investigated for different solutions. Moreover, influence of the concentrations and sizes of silica nanoparticles were studied.

Contact angle on the surface was measured by using with Drop Shape Analysis System 100 (DSA100) contact angle meter. Scanning electron microscope (SEM) was used for investigating microstructure of the prepared surface. Chemical composition of surface was analyzed with Electron dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Roughness of surfaces, which was prepared on glass, was investigated using Atomic force microscopy (AFM). Optical transparency of surfaces was measured with Ultraviole-visible spectroscopy (UV-vis).

The deposition of nanoparticles and their clusters onto the substrates provide high roughness, which is essential for superhydrophobic properties. The transparent property of glass slides changes reversely with concentration of nanoparticles. Contact angle measurements of the prepared surfaces were obtained above 150°. In addition, the highest transparency for thin film was found 94%. The maximum contact angles of THS-SiO₂ films is higher than that of PDMS-SiO₂ films.

Science Code : 912.1.092

Key Words : Nanotechnology, superhydrophobic, transparent, thin film

Page Number : 70

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet BİÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca büyük bir sabır ve anlayış gösteren, cesaret ve desteğiyle beni hiç yalnız bırakmayan sevgili eşim Emre DANDIL'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her anında desteklerini ve güvenlerini esirgemeyen, benim için büyük fedakarlıklarda bulunan ve bana sevgileriyle güç veren babam, annem ve kardeşime teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Dostlukları ve anlayışları ile yanımda olan, desteklerini her zaman hissettiğim sevgili arkadaşlarım Adife Şeyda YARGIÇ'a, Gamze GÜNDÜZ'e, Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN'e ve Elif YAMAN'a teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarında yardımlarından dolayı arkadaşım Duygu ERYAŞAR'a, laboratuvar çalışmalarında bana destek olan arkadaşım Songül AKNAR'a teşekkür ederim.

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 VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER	3
2.1. Nanopartiküller.....	6
2.1.1. Nanopartiküllerin özellikleri: “partikül yüzeyinin aktivasyonu”	6
2.1.2. Nanopartiküllerin boyutunun değerlendirilmesi.....	7
2.1.3. Nanopartiküllerin özellikleri ve boyut etkisi.....	7
2.1.4. Partiküllerin mevcut koşulları ve özellikleri	10
2.2. Nanokompozitler	10
2.3. Nano Yapılı Kaplamalar	11
3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	13
3.1. Süperhidrofobik Yüzeylerin Elde Edilmesi İçin Kullanılan Yöntemler....	16
3.2. Temas Açısı.....	17
3.2.1. Temas açısı ölçüm yöntemleri.....	18

3.2.2. Temas açısı karmaşası.....	20
3.2.3. İdeal ve gerçek (pürüzlü ve heterojen) yüzeylerde temas açısı.....	22
3.3. Yüzey Gerilimi ve Pürüzlülük.....	26
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
5.2. Kullanılan Cihazlar	35
5.2.1. Temas açısı ölçer	36
5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	37
5.2.3. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX).....	37
5.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	37
5.2.5. UV-Vis Spektrofotometrisi	38
5.3. Deneysel Yöntem	38
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
6.1. Temas Açısı Ölçümü	40
6.1.1. THS kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri	41
6.1.2. PDMS kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	46
6.2. Geçirgenlik Ölçümü	51
6.2.1. THS içeren kaplamaların geçirgenlik ölçümü.....	51
6.2.2. PDMS içeren kaplamaların geçirgenlik ölçümü.....	52
6.3. SEM ve EDX Analizleri	54
6.3.1. THS içeren kaplamaların SEM ve EDX analizleri	54
6.3.2. PDMS içeren kaplamaların SEM ve EDX analizleri.....	56

6.4.AFM Analizleri	58
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Trimetoksihekzadesilsilana ait özellikler	33
Çizelge 5.2. Polidimetilsiloksana ait özellikler	34
Çizelge 5.3. 637238 kodlu SiO ₂ 'ye ait özellikler	34
Çizelge 5.4. 718483 kodlu SiO ₂ 'ye ait özellikler	35
Çizelge 5.5. White spirite ait özellikler.....	35
Çizelge 6.1. Kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren THS çözeltisi ile kaplanarak hazırlanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri	45
Çizelge 6.2. Kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren PDMS çözeltisi ile kaplanarak hazırlanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nanokompozit kaplamaların iki ana tipinin yapısının şematik gösterimi (a) A/B nanometrik periyotlu çoklu tabaka (b) Amorf bir matris içinde dağılmış küçük kristalize taneciklerden oluşan nanokompozit kaplama.....	12
Şekil 3.1. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı.....	18
Şekil 3.2. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi	21
Şekil 3.3. Eğik yüzey üzerinde ilerleyen ve gerileyen temas açıları	21
Şekil 3.4. Katı yüzeylerdeki temas açıları (a) Young durumu (b) Wenzel durumu (homojen) (c) Cassie-Baxter durumu (heterojen)	23
Şekil 3.5. Hiyerarşik (çok tabakalı) pürüzlü yüzeyde ıslanma	25
Şekil 5.1. Pürüzlülük	38

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Nano ölçeğin açıklanması	4
Resim 2.2. Nano ölçekli nesnelerin elde edilme yöntemleri	5
Resim 3.1. Süperhidrofobik yüzey	13
Resim 3.2. Lotus bitkisi yaprağının görüntüleri	14
Resim 3.3. Hidrofobik yüzeye sahip yüzeylere örnek olarak aslan pençesi bitkisinin yaprağı ve balinanın derisi	15
Resim 3.4. Bir sıvıda moleküller arası kuvvetler	27
Resim 3.5. Yüzey geriliminin etkileri (a) Su için yüzey gerilimi ve yerçekimi eğrileri (b) Hava filmi taşıyan bir su örümceği (c) Suyun üzerinde duran bir atış	28
Resim 5.1. DSA 100 temas açısı ölçüm cihazının görüntüsü	36
Resim 6.1. Temizlenmiş kaplanmamış cam lameller için ölçülen temas açısı	40
Resim 6.2. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	41
Resim 6.3. Kütle/hacimce %1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	42
Resim 6.4. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	43
Resim 6.5. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	43
Resim 6.6. Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	44
Resim 6.7. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı	45
Resim 6.8. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	46

Resim 6.9. Kütle/hacimce %1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	47
Resim 6.10. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	48
Resim 6.11. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	48
Resim 6.12. Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	49
Resim 6.13. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı	50
Resim 6.14. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü (b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü	51
Resim 6.15. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü (b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü	52
Resim 6.16. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü (b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü	53
Resim 6.17. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü (b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü.....	53
Resim 6.18. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	54
Resim 6.19. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	55
Resim 6.20. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	55
Resim 6.21. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	56

Resim 6.22. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	56
Resim 6.23. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	57
Resim 6.24. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	57
Resim 6.25. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri	58
Resim 6.26. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	59
Resim 6.27. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	59
Resim 6.28. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	60
Resim 6.29. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	60
Resim 6.30. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	61
Resim 6.31. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Birim alan
C	Katının karakteristik madde sabiti
Ea	Aktivasyon enerji bariyeri
g	Yerçekimi ivmesi
M	Katı tarafından absorplanan kütle
R	Uzunluk
W	İş
ρ	Sıvı yoğunluğu
κ	Kapiler uzunluk
θ	Temas açısı
T	Temastan sonraki zaman
η	Sıvının viskozitesi
γ	Yüzey gerilimi
$\gamma_{L/V}$	Sıvı-hava ara yüzey gerilimi
$\gamma_{S/V}$	Katı-hava ara yüzey gerilimi
$\gamma_{S/L}$	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
Öiler	İlerleyen temas açısı
θ_{geril}	Gerileyen temas açısı
θ^*	Görünen temas açısı
θ^*_{w}	Wenzel görünen temas açısı
φ_s	Bir fraksiyon
θ^*_{CB}	Cassie-Baxter görünen temas açısı
r_f	Pürüzlülük oranı
θ_c	Kritik temas açısı değeri

Kısaltmalar**Açıklama****AFM**

Atomik güç mikroskobu

BET

Brunauer- Emmett-Teller

CVD

Kimyasal buhar çöktürme

DSA

Damla şekli analiz sistemi

EDX

Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometrisi

EPR

Geçirgenlik ve alıkoyma etkisi

FTIR

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi

HMDZ

1,1,1,3,3,3-Hekzametildisilazan

MTEOS

Metiltrioksosilan

MTMS

Metiltrimetoksilan

OLED

Organik ışık yayan diyotlar

PDMS

Polidimetilsiloksan

PMMA

Polimetilmetakrilat

PolyDADMAC

Polidialildimetilamonyum klorit

POTS

1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrioksosilan

PPG

Polipropilen glikol

PS

Polistiren

PTES

1H,1H,2H,2H-Perflorodesiltrioksosilan

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SiO₂

Silisyum dioksit

SPT

Sprey piroliz teknik

TA

Temas açısı

TEM

Geçirmeli elektron mikroskopisi

THS

Trimetoksiheksadesilsilan

Kısaltmalar**Açıklama****TiO₂**

Titanyum dioksit

TMCS

Trimetilklorosilan

UV–Vis

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

XRD

X-ray kırınım analizleri

ZnO

Çinko oksit

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji terimi etimolojik olarak Yunancadan gelmektedir ve nano sözcüğünün anlamı Yunancada ‘cüce’dir. Nano boyutlardaki sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir.

Nanoteknolojinin amacı; nanometre ölçekli yapıların elde edilmesi, nanometre boyutundaki yapıların özelliklerinin belirlenmesi, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi, farklı ve üstün nitelikli malzeme ve sistemlerin geliştirilmesi, dayanıklı, hafif ve ucuz yapıların elde edilmesi ve daha fazla enerji veriminin sağlanmasıdır.

Nanoteknoloji kullanılarak insan vücudundaki hastalıklı bölgenin bulunup iyileştirilmesi, daha esnek ama dayanıklı betonarme yapılarla deprem tahribatlarının azaltılması, ıslanmayan ve kirlenmeyen kumaşlar, yeni roket ve uçak tasarımları, silecek kullanılmayan araba camları ve yağa gerek duyulmadan çalışan motorlar gibi birçok uygulama yapılabilmektedir.

Yüzeylerde hidrofobik/süperhidrofobik ve hidrofilik/süperhidrofilik özellikler nanoteknoloji kullanılarak elde edilebilmektedir.

Yüzeyin ıslanabilirlik özelliği, yüzey ile su damlası arasında oluşan temas açısı değerinin ölçülmesiyle değerlendirilir. Yüzeyin ıslanabilirliği hidrofobik ve hidrofilik özellikler ile açıklanmaktadır. Yüzey ile sıvı damlası arasında oluşan temas açısı 90° 'den düşükse hidrofilik, 90° 'den büyükse hidrofobik ve 150° 'den büyükse süperhidrofobik özellik gözlenmektedir. Pürüzlülük, yüzeyin hazırlanmasında kullanılan yöntem, yüzey enerjisi ve yüzeyin temizliği gibi birçok etken temas açısını etkilemektedir.

Süperhidrofobik yüzeyler dış mekanlarda kullanılan camlar, araba camları, gözlük camları, boyalar, paslanmayı önleyen kaplamalar, güneş pillerinde kullanılan cam

kaplamalar, silahlar, ev eşyaları, yapı kimyasalları, kumaşlar gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Süperhidrofobik özelliğin elde edilmesi için yüzeyin sahip olması gereken özelliklerden birisi düşük yüzey enerjisi, diğeri ise yüksek pürüzlülüktür. Pürüzlülük etkisi sağlanmayan bir yüzeyde temas açısı değeri 120° 'ye kadar elde edilebilmektedir. Ancak yapıya nano ölçekte tanecik eklenmesi ile yüzey pürüzlülüğü artırılabilir ve temas açısı değeri 150° 'nin üzerine çıkarılarak süperhidrofobik özellik elde edilebilir. Yüzey pürüzlülüğünün ve/veya hava boşluğunun yaratılması ile yüzey alanı artar ve yüzeyin hidrofobikliği artırılmış olur [1].

Yapılan deneysel çalışmada cam yüzeyler üzerinde transparan ve süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Bu yüzeylerin su iticiliği ve ışık geçirgenliği üzerine farklı çözeltilerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca farklı silika nanopartikül konsantrasyonlarının ve boyutlarının etkisi üzerine de çalışmalar yapılmıştır.

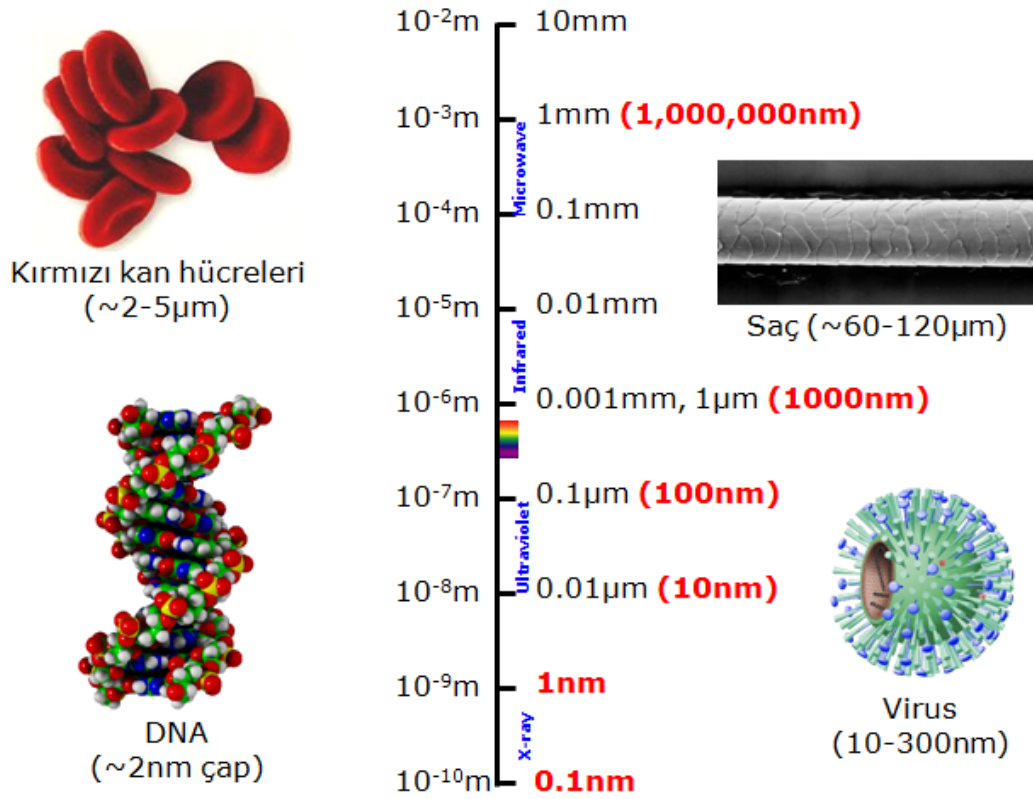
2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Nano, milyarda bir anlamına gelen, 10'un eksi 9 katını ifade eden bir önektir. Nanometre, bunun uzunluğa uyarlanmış halidir. Bir nanometre bir metrenin milyarda biri, bir milimetrenin milyonda biri veya bir mikrometrenin binde biri olup oldukça küçük bir uzunluktur. Bu ölçek *nanometre ölçeği* ya da *nano ölçek* olarak adlandırılır. *Nanoteknoloji*, bileşenleri nano boyutta olan malzemelerin tasarım, oluşum ve kullanımları ile ilgilidir. Bu bileşenlerin boyutları 100 nm'ye kadardır [2].

Atomik, moleküler veya makromoleküler seviyede araştırmalar yaklaşık olarak 1-100 nm aralığı ile ilgilenir. Boyutlarının küçük olması nedeniyle oluşan ve kullanılan yapılar, cihazlar ve sistemler farklı özelliklere ve işlevlere sahiptirler. Dolayısıyla nanoteknoloji, yeni özellikli ve işlevli büyük yapılar oluşturmak için atom atom moleküler seviyede çalışabilme yeteneğidir. Ayrıca nanoteknoloji, atomik ölçekteki maddenin hassas-oluşumu ve hassas-düzenlemesi olarak da tanımlanabilir, bu nedenle hassas moleküler mühendislik olarak adlandırılır [2].

Nanoteknoloji terimi 1974'te Tokyo Uluslararası Üretim Mühendisliği Konferansı'nda Nori Taniguchi tarafından tanıtılmıştır. Taniguchi, çok ince filmlerin yani; nano ölçekte malzemelerin işlenmesini tanımlamak için bu terimi kullanmıştır. Bu çalışma, ultrasonik işlemeyle kuartz kristaller, silikon ve alümina seramikler gibi sert ve kırılgan işleme mekanizmalarına odaklanmıştır. 1959'da Amerikan Fizik Derneği'nin yıllık toplantısında bir konferansta Amerikan fizikçi ve Nobel ödüllü Richard Feynman, nanoteknoloji kelimesini kullanmadan, çözünürlük ve kararlılık için taramalı elektron mikroskopunun geliştirilebileceği, böylece atomların görülebileceğini söylemiştir. Feynman atomların düzenlenerek, malzemelerin atomik ya da moleküler sentezinin mümkün olabileceği konusunda ilerlemiştir. Feynman'ın fikrini temel alarak K. E. Drexler, büyük moleküller oluşturmak için nano ölçekli moleküler yapıların kullanılması varsayımı ile 1986'da 'moleküler nanoteknoloji' fikri ile ilerlemiştir. Drexler, nano robotlar olarak adlandırılan çok miktarda (milyarlarca) robot benzeri makinelerle moleküler üretim teknolojisinin temelini

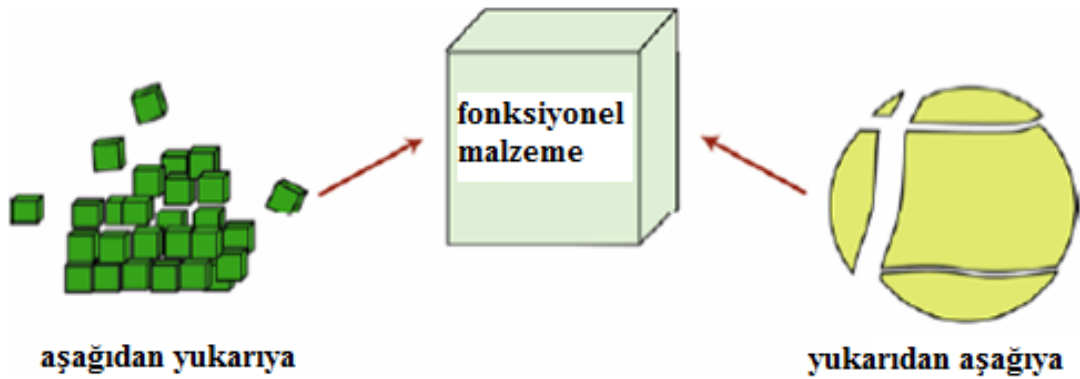
oluşturabilecek atom atom ve molekül molekül oluşumun kullanılmasını önermiştir [2].



Resim 2.1. Nano ölçeğin açıklanması [3]

Resim 2.1 nano ve mikro boyuttaki birkaç örnek ile nano ölçeğin açıklanmasını göstermektedir. Bir nanometre yaklaşık olarak dört silikon atomu (0.13 nm yarıçap ile) veya iki hidrojen atomu (0.21 nm yarıçap ile) genişliğindedir. Karşılaştırma amaçlı olarak, bir tek mod fiberin çekirdeğinin çapı 10.000 nm'dir ve 10 nm'lik bir nanotel, bir fiber çekirdeğinden 1000 kat daha küçüktür [2].

Nano ölçekli nesnelerin eldesi için iki yaklaşım vardır. Bunlar; aşağıdan yukarıya yaklaşım ve yukarıdan aşağıya yaklaşımdır. Birincisinde, nesne içerisinde bulunan atom ve moleküller bir araya toplanır ve bu sürekli değişim sınırlanana kadar nesnenin büyüklüğü artar. Bu durumda, ilgilenilen parametre nesnenin içerdiği atomların sayısı değil boyutu olur. İkinci durumda ise; makroskopik boyutlardan nanometrik boyutlara kadar yavaş yavaş azalan bir örneğin özelliklerindeki gelişimlerle ilgilenilir (Resim 2.2) [4].



Resim 2.2. Nano ölçekli nesnelerin elde edilme yöntemleri [5]

Endüstriyel alan, tıp ve sağlık alanı, bilimsel araştırmalar, enerji, malzeme ve imalat, otomotiv ve havacılık endüstrisi, elektronik ve bilgisayar teknolojileri, tarım, gıda sanayi, çevre, savunma, kimya alanlarında nanoteknolojinin yaygın kullanım ve uygulama alanları mevcuttur.

Birçok ticari ürün en az bir nano yapılı malzeme içermektedir. Örneğin; nano yapıda polimer kompozit malzeme katkılı beyzbol sopaları, tenis racketleri, araba tamponları; kumaşlar için kırışmaya, kirlenmeye ve bakterilere karşı malzemeler; su tutmayan, ışığı yansıtmayan, kendi kendini temizleyen, bulanıklık yaratmayan ve çizilmeye dayanıklı nano yapılı yüzeyler; kozmetik için güneş kremleri, kremler, şampuanlar ve kişisel bakım ürünleri; gıda sanayinde gıda ambalajları ve zehirlenmeye neden olan mikroplar, böcekleri ve diğer kirlilikleri belirlemek için nanosensörler; elektrikli otomobiller için yüksek güçlü yeniden şarj edilebilir batarya sistemleri üretmek için nano yapılı çok fonksiyonlu malzemeler, yüksek dönüşüm enerji faktörlü güneş panelleri için nanopartiküllü kompozitler; petrol rafinasyonunda kimyasal reaksiyonların hızını artıran katalizörler için nanopartiküller; yeni televizyonlar, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, dijital kameralar ve diğer elektronik cihazların ekranındaki organik ışık yayan diyotlar (OLED) için nano yapılı polimer filmler [6].

Hayatın birçok alanında yer alan nano yapılı malzemelerin, birçok faydasının ötesinde bu bileşiklerin insanlara ve çevreye zararlı olabileceğini dikkate almak

gerekmektedir. Nano ölçekli malzemelerin boyuta ve yüzey alanına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Biyomoleküler sistemlerin reaktivitesini etkileyebilirler. Nanoteknolojinin sürdürülebilir kalkınmaya etkisinde nanomalzemelerin toksikliği, üzerinde durulması gereken önemli bir konudur [6].

2.1. Nanopartiküller

Genel olarak boyutları 100 nm ve altında olan tozlar *nanopartikül* olarak adlandırılmaktadır.

Nanopartiküller, nanometre boyutunda dizilen çok ince partiküllerdir. Nanopartiküllerin tanımı, malzemelere, alanlara ve uygulamalara göre değişir. Fiziksel özellikleri önemli derecede değişen katı malzemeler için 10-20 nm'den daha küçük partiküller olarak kabul edilirler. Diğer yandan, 1 nm'den 1 mikrometreye kadar üç basamaklı aralıkta olan partiküller de nanopartiküller olarak adlandırılır. Birçok durumda, genellikle 1 – 100 nm aralığındaki partiküller nanopartikül olarak adlandırılırlar, fakat burada mikron altı seviyeden daha küçük parçacıklardan bahsedilir [2].

2.1.1. Nanopartiküllerin özellikleri: “partikül yüzeyinin aktivasyonu”

Bütün katı partiküller atomlar ve moleküller içermektedir. Mikronize edildiklerinde, atomların ve moleküllerin davranışının değişmesiyle aynı katı malzeme katı yığımindan farklı özellikler göstermektedir. Bu durum, partikülleri oluşturan atomların ve moleküllerin bağlanma durumlarının değişimine bağlanmaktadır. 20 mikrometrelik bir kübik partikülün yüzey atomlarının fraksiyonu sadece %0,006'dır; fakat 200 nm'lik partiküller için %0,6'ya artmaktadır. Diğer yandan, katı partiküllerin mikronizasyonu ile, spesifik yüzey alanı partikül boyutu ile ters orantılı olarak artmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi, 1 cm'lik partikül 1 mikrometre ve 10 nm'ye mikronize edildiğinde spesifik yüzey alanı sırasıyla bin kat ve milyon kat artmaktadır. Spesifik yüzey alanının artması partiküllerin reaksiyon oranları ve çözünürlük gibi özelliklerini direkt olarak etkilemektedir [2].

2.1.2. Nanopartiküllerin boyutunun değerlendirilmesi

Partikül boyutunun değişimi ile nanopartikülün karakteristikleri ve özelliklerindeki değişimi anlamak için, nanopartikül boyutunu doğru bir şekilde ölçmek en önemli koşuldur. Nanopartikül boyutunu ölçmek için en temel yöntem; partikül boyut dağılımını da veren geçirmeli elektron mikroskobudur. Bu analizler için, kilit noktası örnek üzerinde partiküllerin iyi dağılmasını sağlamaktır. Partiküllerin tane boyutu, X-ışını kırınım analizlerinde yarı yükseklikte pik genişliğinden elde edilmektedir. Bu partikülün ortalama partikül boyutudur. Çoğunlukla mikron boyutunda partiküllerin boyut analizi için kullanılan lazer kırınım ve saçılma metodu ile bireysel nanopartiküllerin partikül boyutunu ölçmek zordur çünkü toplanmış parçacıklar ölçülebilir. Foton korelasyon metodu nano boyutta partikül analizi için sıklıkla kullanılmaktadır fakat partikül boyut dağılımının geniş olduğu pek çok durumda doğru sonuç vermeyebilir. Gaz adsorpsiyonuna dayanan BET (Brunauer- Emmett-Teller) spesifik yüzey ölçümü nano boyutlu ölçümler için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu metotla, küresel partikül şekli varsayılarak spesifik yüzey alanından partikül büyüklüğünü hesaplamak mümkündür. Bu spesifik yüzey alanına dayanan eşdeğer partikül boyutu, partikül yüzeyinin durumuna ve iç yapısına bağlı olan elektron mikroskobunda gözlenen partikül boyutundan farklı olsa da, nanopartikül boyutunun değerlendirilmesi için kullanışlıdır [2].

2.1.3. Nanopartiküllerin özellikleri ve boyut etkisi

Partikül boyutunun azalarak birkaç nanometre boyutuna gelmesi ile, katı partiküller genellikle yığın malzemeden farklı özellikler göstermeye, hatta erime noktası, dielektrik sabiti gibi spesifik özelliklerinde bile değişimler göstermeye eğilimlidir. Temel özelliklerin partikül boyutu ile değişimine kabaca *boyut etkisi* denir. Daha geniş anlamda, partikül boyutu ile partiküllerin ve tozların değişik karakteristiklerinin ve davranışlarının değişimini içermektedir. Nanopartiküller morfolojik/yapısal özellikler, termal özellikler, elektromanyetik özellikler, optik özellikler, mekanik özellikler gibi farklı eşsiz özelliklere sahiptirler [2].

Morfolojik ve yüzeysel özellikler

Nanopartiküllerin çok küçük boyutları çok kullanışlı işlevlerinden biridir. Örneğin; küçük partiküller biyolojik membran boyunca daha kolay absorplanma eğilimindedirler. Bu, yaklaşık olarak 50-100 nm aralığındaki partiküller için geliştirilmiş geçirgenlik ve alıkoyma (EPR) etkisi olarak bilinmektedir. Nanopartiküllerin geniş spesifik yüzey alanı, partiküller ve çevreleri arasındaki kütle ve ısı transferi ile ilişkili olup partikül yüzey ve iç özelliklerini etkileyen; reaktiflik, çözünürlük, sinterleşme performansı gibi özellikler için önemlidir. Ayrıca partiküllerin kristal yapısı, bazı durumlarda nano boyut aralığında partikül boyutunun değişimi ile değişebilmektedir [2].

Termal özellikler

Partikül yüzeyinde yer alan atomlar ve moleküller nanometre düzeninde etkili hale geldikçe, düşük sıcaklıkta kolaylıkla hareket etme eğiliminde olduklarından, malzemenin erime noktası, yığın malzemenin erime noktasından düşük hale gelmektedir. Örneğin; altının erime noktası yığın için 1336 K'dir. Fakat partikül boyutu 20 nm'nin altına düştüğünde erime noktası önemli derecede azalır, 10 nm'nin altına düşünce büyük ölçüde azalır ve 2 nm civarında 500 dereceden daha düşük sıcaklıklara kadar inmektedir. Çok küçük parçacıkların erime noktasının azalması nanopartiküllerin birikim ve tanecik büyümesi ile ilişkili eşsiz bir özelliğinden ileri gelmektedir [2].

Elektromanyetik özellikler

Nanopartiküller birçok elektronik cihazda kullanılmaktadır. Bu nanopartiküllerin partikül boyutu ve elektriksel özellikleri, üretim performansını geliştirmede önemli rol oynamaktadır [7]. Örnek olarak, küçük ve ince elektronik cihazlar geliştirmek için yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelere ihtiyaç duyulur. Bu amaçla X-ışını kırınım analizleri ile doğrulanan, örneğin; PbTiO_3 için partiküller yaklaşık olarak 20 nm'den daha küçük olduğunda dielektrik sabiti artma eğilimindedir.

Nanopartiküllerden bastırılarak hazırlanan pellet ile ölçülen dielektrik sabiti için, hammadde 100 nm civarında bir pik gösterir ve partikül boyutunun azalmasıyla azalmaktadır. Bu durum, pelletin içindeki boşluğa ve tane sınırına bağlanmaktadır. Diğer yandan, ferroelektrik özelliği korumak için gereken en az partikül boyutu (kritik boyut) malzemenin türü ve bileşimine göre değişmektedir. Farklı malzemeler için, PbTiO_3 için 7 nm'den Ba-Pb-Ti için 317 nm'ye farklılık göstermektedir. Curie noktası olarak tanımlanan ferroelektrik malzemeden paraelektrik duruma geçiş noktası, PbTiO_3 için, partikül boyutunun 20-30 nm'den düşük olması ile büyük oranda azalmaktadır [2].

Ferromanyetik ince partiküller yaklaşık 1 mikrometreden daha az olduklarında süperparamanyetik özellik göstermektedirler. Bu durumda bireysel parçacıklar ferromanyetik özellik göstermesine rağmen partiküller kitlesel biçimde paramanyetik özellik göstermektedirler. Dış manyetik alanda, aynı yönde manyetiktir; fakat dış manyetik alandan uzaklaştıkça termal dalgalanma ile manyetizasyon kaybolmaktadır. Manyetizasyonun kaybolma zamanı partikül boyutuna bağlıdır. Yani, malzemelerin manyetizasyonu partiküller yeteri kadar küçük olduğunda paramanyetiklik için, dış manyetik alana hemen tepki verir; fakat partikül boyutu büyüdükçe bu yavaş yavaş azalmaktadır. Sonuç olarak, nanopartiküllerin elektromanyetik özelliklerindeki bu gibi değişimler, örneğin yığın halde karalı bir madde olan altın için eşsiz katalitik özellikler sağlamaktadır [2].

Optik özellikler

Partiküllerin boyutu birkaç nanometre aralığına geldiğinde, plazmon absorpsiyonu gibi spesifik bir dalga boyundaki ışığı absorplamaktadırlar [2]. Plazmon absorpsiyonu, metalin türü ve partikül boyutuna bağlı olan elektronların plazma salınımları ve farklı renkteki ışık geçişlerinden meydana gelmektedir [8]. Altın nanopartikülleri için, 15 nm'lik partiküller için maksimum ışık absorpsiyon dalga boyu 525 nm'dir; fakat 45 nm'lik partiküller için bu değer 50 nm daha artmaktadır. Bu şekilde, altın ve gümüş nanopartikülleri görkemli renklendirme gücü ile renk olayları göstermektedir. Renk doygunluğu ve transparanlığın alışlagelmiş

pigmentlerle karşılaştırıldığında, gümüş nanopartiküllerinin birim hacmi için renklendirme gücü 100 kat daha büyüktür. Ayrıca, nanopartiküller görünür dalga boyundan daha küçük olduğu için ışık saçılması ihmal edilir ve alışlagelmiş pigmentlerden daha yüksek transparanlık elde edilebilmektedir [2].

2.1.4. Partiküllerin mevcut koşulları ve özellikleri

Nanopartiküller genellikle kollektif (ortak) özellik göstermektedirler. Bu yüzden, partiküllerin kendi fiziksel özelliklerine ek olarak çevre koşulları ve dispersiyon durumu da önemlidir. Birçok durumda, nanopartiküller adezyon nedeniyle toplanırlar ve üretim prosesi boyunca bu yüksek adezyonluk nedeniyle bağlanma göstermektedirler. Nanopartiküllerin mevcut durumu gaz, sıvı, katı ya da vakum altında olmalarına göre çevre koşullarından büyük oranda etkilenmektedir. Nanopartiküller nadiren kendi başına kullanılabilir; aksi halde ya başka malzemeler içinde dağılırlar ya da onlarla birleşmektedirler. Nanopartiküllerin dağılması, hazırlama metotları ile birlikte nanopartikül teknolojisi için kilit noktadır. Çünkü dağılma koşulları son ürünün performansını etkilemektedir. Bu şekilde, farklı yeni malzemeler ve uygulamalar geliştirme olasılığı büyüktür [2]. Çevre ve toksikolojik yönden de dikkate alınmalıdır.

2.2. Nanokompozitler

Bir *kompozit*, iki veya daha fazla bileşenin yani; seçilen dolgu malzemesi, güçlendirici ajan ve uyumlu bir matris bağlayıcının birleşmesinden oluşan malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu bileşenlerin birleşmesi ile spesifik karakteristikleri ve özellikleri olan yeni bir malzeme oluşmaktadır. Bileşenlerin sentetik toplanması bir dağılmayla olmaz; fakat birbirleriyle uyumlu şekilde bulunurlar. Ayrıca tüm bileşenler tek bir malzeme gibi birlikte hareket etmektedirler. Hem bileşenler hem de aralarındaki ara yüzey fiziksel olarak tanımlanabilmektedir. Genel olarak, kompozitin özellikleri ve davranışı bileşenlerin ara yüzeyi ile kontrol edilmektedir. Kompozit yeni ve spesifik özelliklere sahip tamamen farklı bir malzeme olduğundan, bu özellikleri hiçbir bileşen tek başına elde edemez [2]. Herhangi bir özellik için

malzemenin çok fonksiyonlu davranışı genellikle tek tek bileşenlerin toplamından daha fazladır [9].

Nanomalzemeler ve nanokompozitler doğada sürekli var olmuşlar ve yüzyıllardır kullanılmışlardır. Fakat son zamanlarda nano ölçekte karakterizasyon ve yapı kontrolü yoğun ilgi çekerek malzeme biliminde yeni ve ilgi çekici alanlarda yer almıştır. Bir *nanokompozit*; bileşenlerinden en az birinin nanometre boyutunda olduğu malzeme olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir deyişle, yapısını oluşturan nanometre ölçekli yapıların tekrarlanan aralıklarla bulunduğu katı yapılardır. Bu malzemeler tipik olarak, bir inorganik katı ve bir organik bileşen ya da bu durumun tam tersini içermektedir. Bunlar en az biri nano boyutta olan iki ya da daha fazla inorganik/organik fazların kombinasyonundan oluşmaktadırlar. Genellikle nanokompozit malzemeler kendini oluşturan bileşenlerden farklı mekanik, elektriksel, optik, katalitik ve yapısal özellikler göstermektedirler [2].

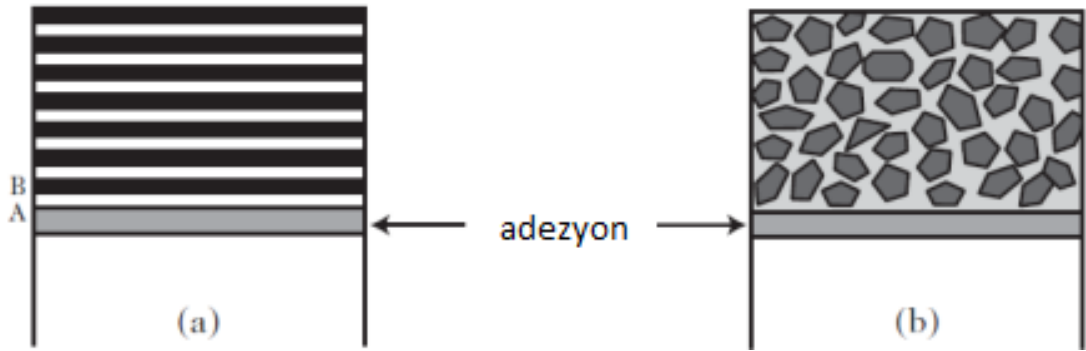
2.3. Nano Yapılı Kaplamalar

Teknolojinin bazı branşlarında, fonksiyonel özellikli yüzeyleri sağlamak için genellikle tek yol, kaplamaların kullanılmasıdır. Örneğin; östenitik paslanmaz çelik veya titanyum alaşımları uygulama alanlarını sınırlayan, zayıf aşınma direnci ve düşük sertlik değerleri göstermektedirler. Nesnelerin mekanik performansını ve dayanıklılığını artırmak için yeni çözeltiler geliştirilmesi düşünülmüştür. Aşınma ve korozyon direncini artırmak için, sert kaplamalar genellikle çok rağbet görmektedir. Çünkü endüstriyel ölçekte geniş bir kullanım alanı olan bazı kesicilerin sertliğini ve ömrünü artırmak için kullanılan koruyucu kaplamaların bir sınıfını oluşturmaktadırlar [4].

Kaplama teknikleri; daldırma kaplama, döndürerek kaplama, püskürterek kaplama, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme olarak sınıflandırılmaktadır. Daldırma kaplama tekniği, hazırlanan kaplama çözeltisine kaplanacak yüzeyin belirli bir hızla daldırılması ve bu hızla çözeltiden çıkarılmasıdır. Daldırma yöntemi ile düzgün bir kaplama elde edilmektedir. Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilmekte

ve kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmektedir [10].

Nano yapılı kaplamalar için birkaç farklı yapı vardır, fakat en önemli iki tanesi nanometrik incelikte A/B çift katmanının periyodik yığılmasından oluşan çoklu tabakalar ve biri nanokristalin diğeri genellikle amorf olan iki faz içeren nanokompozitlerdir. Bu şematik olarak Şekil 2.1’ de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.1. Nanokompozit kaplamaların iki ana tipinin yapısının şematik gösterimi [4]
 (a) A/B nanometrik periyotlu çoklu tabaka.
 (b) Amorf bir matris içinde dağılmış küçük kristalize taneciklerden oluşan nanokompozit kaplama.

Her iki tip kaplama için de ara yüzey tutunması gereklidir [4].

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

Bir sıvı yüzeye temas ettiğinde sıvı ile yüzey arasında oluşan açı, yüzeyin ıslanma davranışı hakkında bilgi vermektedir. Bu açı *temas açısı* olarak adlandırılmaktadır. Yüzeye düşen su damlasının yüzeyle yaptığı temas açısı değeri 90° 'den küçükse bu yüzey *hidrofilik yüzey* olarak tanımlanmaktadır. Su damlası ile yüzey arasında ölçülen temas açısı değeri 90° 'den büyükse bu yüzeye *hidrofobik yüzey* adı verilmektedir. Yüzey ile su damlası arasındaki açı 5° 'den küçük olduğunda yüzey *süperhidrofilik yüzey* olarak tanımlanmaktadır. Temas açısı 150° 'den büyükse yüzey *süperhidrofobik yüzey* olarak adlandırılmaktadır. Süperhidrofilik yüzeylerde su damlasının görünümü tamamen yayılma şeklinde, süperhidrofobik yüzeylerde ise yayılmadan küresel bir halde durma şeklindedir. Resim 3.1, süperhidrofobik özelliğe sahip bir cam yüzeyi göstermektedir.



Resim 3.1. Süperhidrofobik yüzey [11]

Doğada birçok canlı hidrofobik özellik göstermektedir. Doğal süperhidrofobik yüzeyler 150° - 165° arasında temas açısı değerine sahiptir.

Nilüfer çiçeği (lotus) yaprağı doğal süperhidrofobik yüzeylere örnek olarak verilebilir. Nilüfer çiçeğinin yüzeyinde bulunan nano boyutlu yapılar, yüzeyde çıkıntılar (pürüzlülükler) oluşturmaktadır. Yaprak yüzeyine su damlaları temas

ettiğinde, yüzeydeki pürüzlülükler nedeniyle yaklaşık olarak 170° 'lik bir temas açısı gözlemlenmektedir. Böylece, bitkinin yüzeyi ıslanmamış olur. Ayrıca nilüfer çiçeği, üzerine düşen suyun hareket etmesini sağlayan 5° 'den küçük kayma açısına sahiptir. Damllar yuvarlanıp giderken tozları toplar, taşır ve yaprağın yüzeyini temizler. Bu durum “Lotus etkisi” olarak bilinir ve Resim 3.2’ de görülmektedir [12, 13].



Resim 3.2. Lotus bitkisi yaprağının görüntüleri

Lotus etkisi keşfedilip tartışılmaya başlandığndan beri, 150° 'den büyük temas açısına sahip süperhidrofobik yüzeyler oldukça dikkat çekmiştir [12]. Biyomimetik olarak bilinen ve doğadan öğrenme anlamına gelen çalışmalar bilim ve mühendislik alanlarına konu olmuştur [14].

Temas açısı 150° 'nin üzerinde olan yaprağın üzerindeki oldukça hareketli su damlları, birçok bitkide oldukça yaygın bir şekilde görülmektedir. Örneğin; lahana ailesinin ürünleri bezelye, kulkas, süs bitkilerinden aslanpençesi, acıbakla bitkilerinde olduğu gibi. Yapraklar bu etkiyi, hem pürüzlü hem de yüzeyi düşük yüzey enerjili bir filmle kaplanıp hidrofobik yüzey oluşturarak yapmaktadırlar. Pürüzlülük, süperhidrofobiklik için yüzey kimyasının etkisini artırmaktadır [15].

Süperhidrofobik yüzeyler kanatlı birçok hayvanda da mevcuttur. Bazı kelebeklerin kanatları suyu iten nano yapılara sahip olmalarının yanında, üzerine düşen ışığı yansıtan veya saçtıran nanofotonik örgülere sahiptir. Ayrıca deniz canlıları da süperhidrofobik özellik gösteren derilere sahiptir. Balinaların derilerinin her zaman temiz olması ve büyük cüsselerine göre çok hızlı hareket edebilmeleri bu özelliklerinin bir sonucudur. Balinaların derileri 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 3.3) [16].



Resim 3.3. Hidrofobik yüzeye sahip yüzeylere örnek olarak aslan pençesi bitkisinin yaprağı ve balinanın derisi

Yapay süperhidrofobik yüzeyler ilk kez 1990'ların ortalarında Kao ve arkadaşları tarafından yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesine dayanan yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda süperhidrofobik özelliklerin elde edilebilmesi amacıyla düşük yüzey serbest enerjisi ve mikro-nano yapılar (pürüzlülükler) birlikte kullanılmıştır [16].

Süperhidrofobik yüzeylerle etkileşim halindeki sıvı damlaları üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Nosonovsky ve Bhushan yerel pürüzlülük, farklı dağılımlar ve temas açısı arasındaki ilişkiyi incelemiş ve pürüzlülüğün artması ile artan menisküs kuvvetini bulmuşlardır [17]. Herminghaus işlemin geçmişine bağlı olarak yüzeyin ıslanıp ıslanmamasını teorik olarak yorumlamıştır [18]. Marmur teorik olarak lotus yaprağının süperhidrofobiklik mekanizmasını incelemiştir [19]. Gao ve McCarthy temas açısı histerisini araştırmıştır ve histeristen gerileyen temas açısının sorumlu olduğunu ileri sürmüşlerdir [20]. Quere katı yüzeyin pürüzlülüğünün ıslanabilirliği nasıl etkilediğini, gerekli deneysel ve teorik çalışmalarla ele almışlardır [21].

3.1. 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 [16]. Bunlar;

- Düşük yüzey enerjili malzemenin pürüzlülüğünün artırılması (geometrik yöntem)
- Pürüzlü yüzeyin düşük yüzey enerjisine sahip malzemeye modifikasyonu (kimyasal yöntem)

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 [16].

Florokarbonlar sahip oldukları düşük yüzey enerjisi nedeniyle süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu polimerlerin pürüzlülüğünün artırılmasıyla süperhidrofobik özellik direkt 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 çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂) gibi bazı inorganik malzemelerin kullanılması da mümkündür [16].

Geometrik metot ile yüzeyin pürüzlülüğünü arttırarak yüzey alanı arttırılır ve temas yüzeyinin hidrofobikliği yükseltilmiş olur [22]. Düşük yüzey enerjili maddelerin pürüzlü hale getirilmesi, kısıtlı malzemelerle gerçekleştirilebildiği için, süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde pürüzlü yüzeyin düşük yüzey enerjili malzemeye modifikasyonu olarak adlandırılan tamamen farklı yöntemlerde

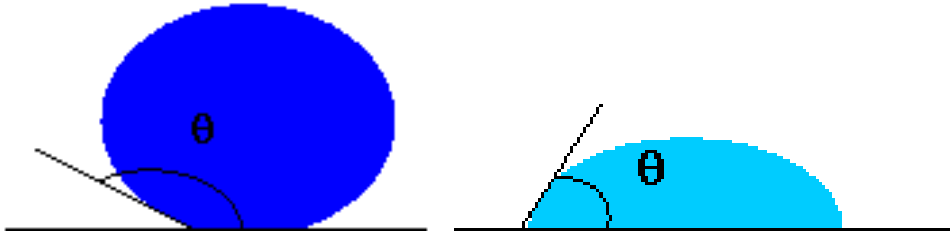
kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde öncelikle pürüzlü yüzey hazırlanır ve daha sonra düşük yüzey enerjili malzeme ile modifiye edilir [16]. Yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesi için; lazer /plazma /kimyasal aşındırma, litografi, sol-gel işlemi ve çözelti dökme, tabaka tabaka ve kolloidal birleşme, elektriksel/kimyasal reaksiyon ve çöktürme, elektrosponing ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) gibi birçok metot bulunmaktadır [23]. Yüzey kimyasının modifikasyonu içinse; kovalent bağlanma, fiziksel bağlanma, adsorpsiyon ve kaplama gibi yöntemler kullanılarak yüzey enerjisi azaltılabilir [16].

3.2. Temas Açısı

Bir sıvı damlası katı yüzey ile temas ettiğinde aralarında oluşan açı *temas açısı*dır. Bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden ne kadar büyük olursa sıvı ile katı arasında oluşan temas açısı da o kadar büyük olmaktadır.

Temas açısı yüzeyin pürüzlülüğüne, hazırlama yöntemine, temizliğine ve kimyasal heterojenliğe bağlıdır [24].

Yüzeyin ıslanma davranışı temas açısı ölçümleri ile belirlenebilir. Temas açısı; $0-90^\circ$ arasında ise bu yüzey hidrofiliktir ve sıvı yüzeyi ıslatma eğilimi göstermektedir. Eğer temas açısı değeri $90-150^\circ$ arasında ise yüzey hidrofobik olarak adlandırılır ve sıvı yüzeyi ıslatmadan küresel bir şekilde durmaktadır. Temas açısı değerinin $150-180^\circ$ olduğu durumda ise yüzey süperhidrofobiktir ve sıvı-katı ara yüzeyi azalır. Bu durumda damla yüzeyden kolayca yuvarlanır. (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı

3.2.1. Temas açısı ölçüm yöntemleri

Katıların temas açılarının ölçülmesinde, gözeneksiz katılar için optik teleskop (gonyometre) ve tensiyometre yöntemleri, gözenekli katılar için ise tensiyometre ve Washburn yöntemleri kullanılmaktadır.

Optik teleskop yöntemi (gonyometre)

Bu yöntem yakalanmış kabarcık yöntemi ve durgun damla yöntemi şeklinde ikiye ayrılır. Bir sıvı veya gazın katı yüzeyi ile arasındaki damlanın veya hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğraflardan yararlanarak açının tanjantı hesaplanarak doğrudan temas açısı ölçülür [22].

Durgun damla yöntemi katı-sıvı ikili fazdan oluşur. Bu yöntemde katı örneği gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikrosiringa ile yüzeye sıvı damlası damlatılır ve oluşan sıvı damlasının temas açısı, bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilerek hesaplanır. Bu yöntemin olumsuz yönlerinden biri; tanjant çizgisinin, doğru yerleştirilememesi ve tellerin (fiberlerin) ölçümlerinde uygulanan yüzeye yeterince küçük damla damlatılamamasından kaynaklanır [22].

Yakalanmış kabarcık yöntemi üçlü faz dengesine (katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı) dayanır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava-sıvı kabarcıkları bir mikro siringa yardımıyla gönderilir ve kabarcıkların oluşturdıkları temas açılarının doğrudan

ya da kabarcıkların yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır [25].

Tensiyometre yöntemi

Bu metotla katı bir örneğin bir test sıvısı ile temas ettiği andaki kuvveti ölçülür. Temas açısının ölçülebilmesi için etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin önceden bilinmesi gerekir. Bu nedenle ilk olarak yüzey gerilimi Wilhelmy plakası ya da Du Nouy halka yöntemiyle ölçülür. Test edilecek katı parçası sıvı üzerindeki teraziye asılır. Sıvının bulunduğu tablanın yükselmesiyle katının sıvı ile teması artacak ve dengede farklı kuvvetler bulunduracaktır. Katının sıvıyla temasa geçtiği noktaya sıfır dalma derinliği denir. Katı, derin bir noktaya daldırılacak olursa, bulunan kuvvet; ıslatma kuvveti, probun ağırlığı ve sıvının kaldırma kuvvetleri toplamına eşit olacaktır. Probun ağırlığı önceden hesaplanabilir ve sıfır olarak ayarlanır. Daldırma sıfır derinliği biraz geriye çekilerek, batmamanın etkisi de ortadan kaldırılır. Böylece sadece ıslatma kuvveti kalır. Islatma kuvveti, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, çubuğun çevresi ve temas açısının kosinüsünün çarpımı olarak tanımlanır. Sıvı içine daldırılmış sıvının temas açısı, ilerleyen temas açısı ve gerileyen temas açısı ile bulunur. Bu sayede temas açısı karmaşası (histerisi) ölçülebilir [22].

Tensiyometrik ölçümde; katının daldırılması için yeterli miktarda sıvı bulunmalı, katı örnek uygun geometride oluşturulmalı ve tensiyometrenin dengede asılı kalabilmesi için uygun büyüklükte olmalı ve ayrıca sıvıya temas eden her iki tarafı da aynı yüzeye sahip olmalıdır [22].

Washburn yöntemi

Temas açısı ölçülecek katı yüzeyin, temas halindeki sıvıyı absorbe edecek gözenekler içermesi halinde Washburn yöntemi kullanılmaktadır [16]. Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm oldukça zordur. Bu problemi çözmek için uygun yöntem Washburn tarafından geliştirilmiştir [22].

Washburn teorisine göre; katı yüzey ile sıvı temas halindeyken gözenekler içerisinde sıvının yükselişi Eşitlik 3.1'e göre gerçekleşmektedir [16].

$$T = \left[\frac{\eta}{C \rho^2 \gamma \cos \theta} \right] M^2 \quad (3.1)$$

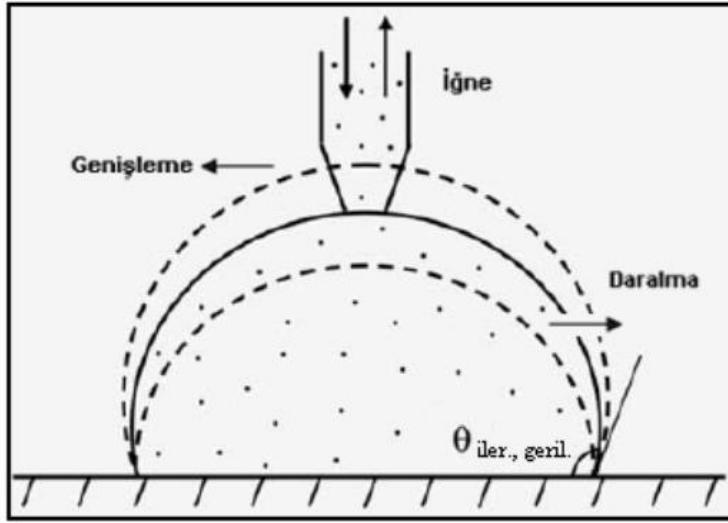
Eşitlikte; T temastan sonraki zaman, M katı tarafından absorplanan kütle, θ temas açısı, C katının karakteristik madde sabiti, η sıvının viskozitesi, γ sıvının yüzey gerilimi ve ρ sıvının yoğunluğudur [16].

Viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk diğer deneylerle ölçülebilir. θ ve materyalin C sabiti iki bilinmeyen olarak kalmaktadır. Washburn deneyleri C' yi düşük yüzey gerilimli ve tamamen ıslatılabilen sıvı kullanılarak bulunmuştur. θ , 0 yapılarak; C hesaplanabilir ve katı çeşitli sıvılarda kullanılabilir [25].

3.2.2. Temas açısı karmaşası

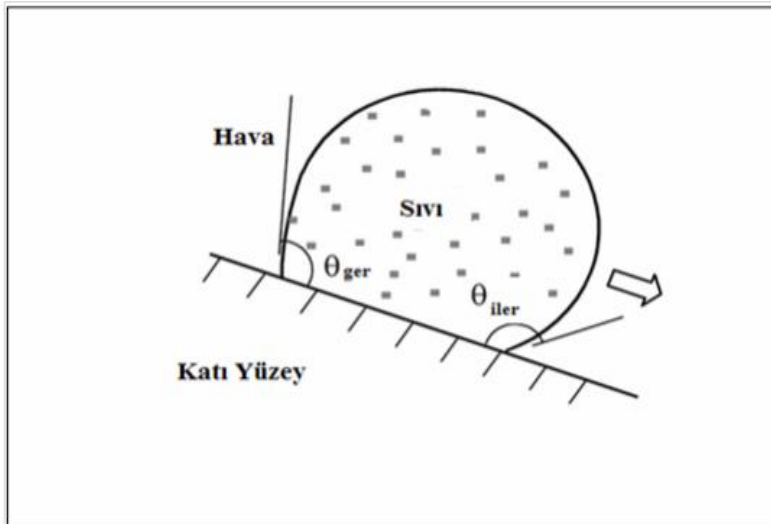
Süperhidrofobik yüzeylerde yüksek temas açısı değerleri ile birlikte düşük temas açısı karmaşası değerleri de gözlemlenmektedir. *Temas açısı karmaşası*, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Süperhidrofobik yüzeylerde genellikle temas açısı karmaşası değeri 5°'den küçüktür.

Temas açısı karmaşası iki şekilde açıklanmaktadır. Şekil 3.2'de, katı yüzey üzerinde bulunan sıvı damlasına sıvı eklenerek hacminin artırılması ve sıvı çekilerek hacminin azaltılması gösterilmektedir. Sıvı eklenmesiyle *ilerleyen temas açısı*, sıvı çekilmesiyle *gerileyen temas açısı* ölçülmektedir.



Şekil 3.2. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi [22]

İlerleyen ve gerileyen temas açıları eğimli bir yüzey için de ölçülebilmektedir. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, eğimli bir yüzeyde bulunan damlanın önünden ölçülen temas açısı *ilerleyen temas açısı*, arkasından ölçülen ise *gerileyen temas açısı* olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.3. Eğik yüzey üzerinde ilerleyen ve gerileyen temas açıları [16]

Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olmaktadır [22].

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 [16].

3.2.3. İdeal ve gerçek (pürüzlü ve heterojen) yüzeylerde temas açısı

Yüzeylerin süperhidrofobiklik temellerini araştırmak için, katı yüzeyler üzerinde damlacık temas açısı için ilk çalışma olduğuna inanılan Young Eşitliği'ni tanımlamak gerekir [25]. Young eşitliği ideal rijit, homojen, düz ve inert yüzey üzerindeki uzantısız damla için türetilmiştir. Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi temas hattında, temas açısının büyüklüğünü tanımlayan θ açısı ile sıvının katı yüzeye birleştiği görülmektedir [14].

Young'ın ıslatma modelinde, her bir ara yüzey, ilgili yüzey alanını en aza indirmek için potansiyel hareket yönünde yüzey gerilimlerini dengeleyerek temas hattı çizer. Örneğin; yatay düzlem [14].

Buna göre Thomas Young bir ilişki türetmiştir (Eşitlik 3.2) [26]

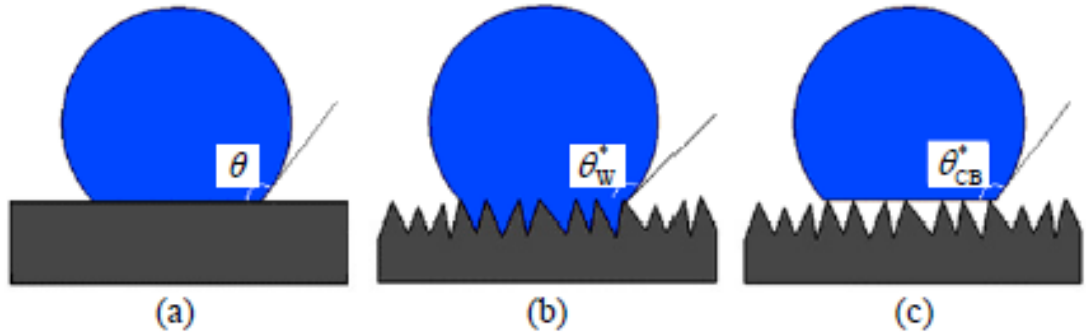
$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.2)$$

Burada γ , ara yüzeyin birim yüzey alanı başına enerji olarak tanımlanan yüzey gerilimini ifade etmektedir. S, L ve V harfleri sırasıyla katı, sıvı ve buhar fazını temsil etmektedir. Young eşitliği üç ara yüzey gerilimi için, gerçek temas açısı θ ile ilişkilidir. Fakat yüzey koşullarında, gerçek yüzeylerin özellikleri genellikle değişmektedir. Kullanılan temas açıları için Young eşitliğinin modifiye edilmiş

halinin yorumlanması gerekmektedir. Buradan, yüzey pürüzlülüğünü içeren Wenzel eşitliğine ulaşılmaktadır [14].

Yüzey pürüzlülüğü ve heterojenlik durumları için sırasıyla Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri kullanılmaktadır. Wenzel pürüzlü yüzeydeki temas açısının düzgün, homojen yüzeydekinden farklı olduğunu bulmuştur. Cassie-Baxter, homojen katı-sıvı ara yüzeyinden farklı olarak pürüzlü yüzeydeki çukurların içine hapsedilmiş hava (ya da gaz) ceplerinin kompozit katı-sıvı-hava ara yüzeyi oluşturduğunu göstermiştir [22]. Bu modeller, yüzeylerin ıslanma davranışını etkileyen, hem heterojenlik gibi kimyasal özellikleri hem de yüzey pürüzlülüğü, şekil ve partikül boyutu gibi fiziksel özellikleri gösterebilmektedir [1].

Şekil 3.4'te Young, Wenzel ve Cassie-Baxter ıslanma durumları gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Katı yüzeylerdeki temas açıları [14]

- (a) Young durumu;
- (b) Wenzel durumu (homojen);
- (c) Cassie-Baxter durumu (heterojen)

Wenzel ara yüzeyin yüzeysel ya da geometrik alan olarak da adlandırılabilen gerçek alanı ile toplam alan arasındaki farkı ayırt etmiştir [14]. Buna göre; yüzey pürüzlülüğü, sıvı damla temas açısı ve ilgili yüzey enerjisini içeren bir eşitlik önermiştir [27]. Bu eşitlik şu şekilde yazılır (Eşitlik 3.3) [28];

$$r \cos \theta = \cos \theta^* , \quad (3.3)$$

İlk olarak Wenzel tarafından formüle edilen bu eşitlik Wenzel eşitliği olarak bilinir [29]. Burada r , yüzey pürüzlülük faktörünü (gerçek yüzey/geometrik yüzey); θ Young'ın temas açısı olarak bahsedilen ideal, pürüzsüz, düz bir yüzey üzerindeki gerçek temas açısı; θ^* Wenzel görünen temas açısı θ^*_w olarak da bilinen katı yüzeyin pürüzlülüğünden kaynaklanan görünen temas açısını ifade eder. Wenzel'in kabul ettiği gibi, su yüzey üzerinde dağılırken pürüzlü kısımlardaki oyuklara dolar. Wenzel eşitliği homojen ıslatma rejimi ile ilgilidir. Wenzel'in eşitliğinde, hidrofilik bir yüzey için ($\theta^* < \theta < 90^\circ$) pürüzlülük ile ıslanabilirlik artar; fakat hidrofobiklik için bunun tersidir. Pürüzlü yüksek enerjili bir yüzey üzerindeki damla batmış şeklide görünür. Hidrofobik bir yüzey için ($\theta > 90^\circ$), kuru yüzeyin serbest enerjisi ıslak katınıninkinden daha düşüktür. Bu durumda, damlanın pürüzlü bölgelerden uzak duracağı beklenir [14].

Eğer oyuklar içinde hava varsa, sıvının sadece katıdaki pürüzlülüklerin üst kısmı ile temasta olduğu Cassie-Baxter ıslatma durumu ile ilgilenmek gerekir. ϕS olarak gösterilen bir fraksiyon için (Eşitlik 3.4) [30];

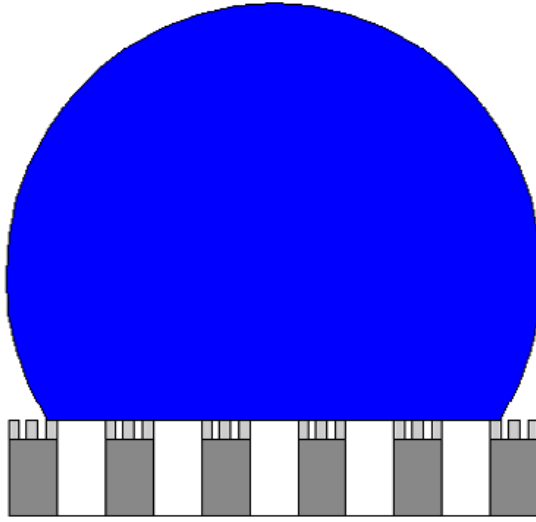
$$\cos \theta^* = \phi S (\cos \theta + 1) - 1 \quad (3.4)$$

Burada ϕS ; sıvı damlasının pürüzlü yüzey ile temas ettiği alanın sıvı ile kaplanmış toplam yüzey alanına oranıdır. Cassie-Baxter durumu heterojen ıslatma rejimi ile ilgilidir. Burada, θ^* Cassie-Baxter temas açısı θ^*_{CB} 'dir [14]. Ayrıca, pürüzlülük oranı r_f olan hedeflenen alanın gerçek ıslanma alanını ele alırsak, (Eşitlik 3.5) Cassie-Baxter eşitliğinin diğer bir haline dönüşür [31, 32];

$$\cos \theta^* = r_f \phi S \cos \theta + \phi S - 1 \quad (3.5)$$

$\phi S = 1$, $r_f = r$ olarak alınırsa Eşitlik (3.5) Wenzel eşitliğine dönüşür. Mikroskobik ölçekte pürüzlü yüzeyler, tek tabakadan daha karmaşık görünebilir. Hatta bunlar çok tabakalı olabilirler. Bu gözlemlere dayanarak, Cassie-Baxter teorisinin çoklu tabaka yüzey geometrisini hesaba kattığını anlayabiliriz ve Eşitlik (3.5) buna karşılık gelen formlardan biridir. Eşitlik (3.2)'de sadece tek bir temas açısı vardır, θ . Fakat yapılan

çalışmalar, damlalar için elde edilebilecek en büyük ve en küçük temas açıları olan ilerleyen temas açısından gerileyen temas açısına kadar olan aralıkta damlaların, temas açısı spektrumuna sahip olduklarını göstermektedir. Katı yüzey üzerindeki meta-stable damlanın temas açısı ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında herhangi bir değer alabilirler. Hareket etmek için, damlacık üç fazlı hat boyunca ya ilerlemeli ya da gerilemelidir ve temas açısı histerisi oluşursa küresel bölümde bir şekil değişikliği meydana gelecektir [14].



Şekil 3.5. Hiyerarşik (çok tabakalı) pürüzlü yüzeyde ıslanma [14]

McCarthy ve arkadaşları şekil değişiminin aktivasyon enerji bariyeri Ea ile ilgili olduğunu ileri sürmüştür: Bir tarafta katı-sıvı temas alanı (A) sabit kalırsa, $Ea = \gamma_{LV}\Delta A_{LV}$; diğer tarafta temas alanı değişirse aktivasyon enerjisi (Eşitlik 3.6) [14]

$$Ea = \gamma_{LV}\Delta A_{LV} + \gamma_{SV}\Delta A_{SV} + \gamma_{SL}\Delta A_{SL}. \quad (3.6)$$

Böylece temas açısı histerisi, kantitatif olarak ara yüzey alanı bakımından tanımlanabilen aktivasyon enerjisinin bir yansımasıdır ve bu yüzden katı bir yüzey üzerinde damlanın meta-stable durumdan diğer duruma hareketi için ara yüzey serbest enerjisi gereklidir [14].

Wenzel durumunda temas açısı histerisi $40 \pm 5^\circ$ 'e kadar büyük olacaktır [33]. Bu yüzden, süperhidrofobik durumu sağlamak için homojen ıslatma yerine heterojen ıslatma rejimi tercih edilir. Eğer Wenzel eşitliği Cassie-Baxter eşitliği ile kıyaslanırsa Eşitlik 3.7 elde edilir [14],

$$\cos \theta_c = (\phi S - 1) / (r - \phi) \quad (3.7)$$

Bu, θ_c temas açısı için 90° ve 180° arasında kritik bir değer verir [34]. Bu değer yüzey tasarımı ile belirlenir. Havanın yüzeydeki oyuklara sıkışık olduğu durum sadece θ 'nın θ_c 'den büyük olduğu durumlarda tercih edilmelidir. Fakat birçok durumda aynı yüzey üzerinde Cassie-Baxter ve Wenzel durumlarının birlikte bulunduğu görülmüştür [14]. Bu, homojen ve heterojen ıslanma arasında geçişlere neden olmaktadır [35].

Cassie-Baxter modeli, Wenzel modeline göre gerçek sistemler için çok daha uygun sonuçlar vermektedir [16].

3.3. Yüzey Gerilimi ve Pürüzlülük

Katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğü, temas açısını etkileyen en önemli faktörlerdir. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkmaktadır [16].

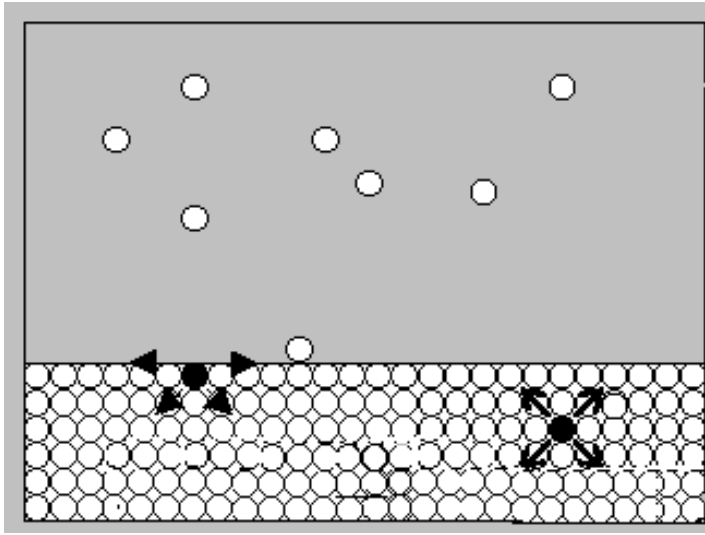
Yüzey gerilimi, sıvının birim yüzey alanını sabit sıcaklıkta ve basınçta sonsuz küçük miktarda arttırmak için gereken iş miktarıdır ve benzer moleküller arası etkileşimden (kohezyon kuvvetleri) kaynaklanmaktadır.

Sıvılar, yüzey alanını en aza indirecek şekli alma eğilimindedirler. Sıvı içinde kalan moleküller komşu moleküllerle çevrelendiğinden her yönden eşit kuvvetle çekilirler ve vektörel toplamları sıfır olur. Yüzeydeki moleküller ise tek kuvvet alanının etkisi altındadırlar. Bu nedenle sıvının içine doğru çekilirler (Resim 3.4). Kuvveti en fazla olan çekici kuvvet daha büyük bir yüzey gerilimine sahip olur. Yüzey gerilimi

sıvının sıcaklığına ve türüne göre farklılık gösterir. Eşitlik 3.8’de, $\partial W = \text{iş}$, $\partial A =$ birim alan, $\gamma =$ yüzey gerilimini temsil eder [25].

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} \quad (3.8)$$

Genel olarak, yüzey gerilimi birim uzunluk başına kuvvet olarak kabul edilebilir ve birimi Nm^{-1} şeklinde ya da birim alan başına enerji Jm^{-2} olarak verilmektedir [15].

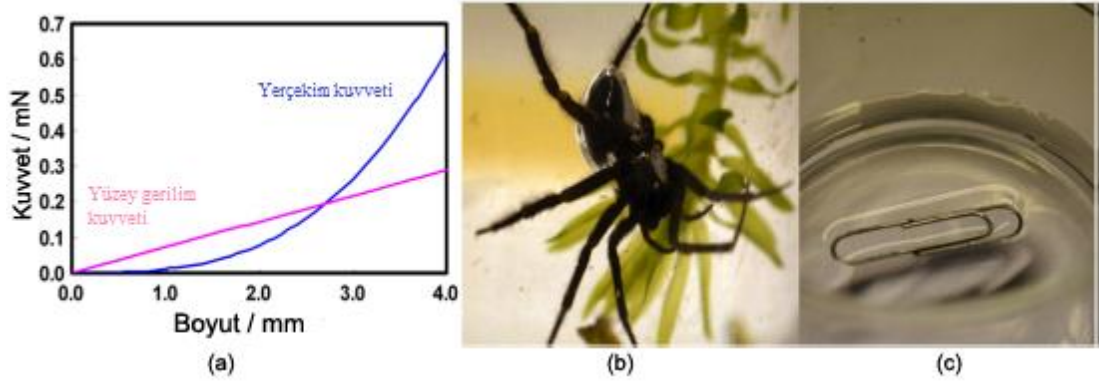


Resim 3.4. Bir sıvıda moleküller arası kuvvetler

Bir sıvının hacmi o sıvının şeklini belirleyebiliyorsa, bunu yüzey serbest enerjisini en aza indirmek için yapar ve en küçük yüzey alanına sahip şekil küre olduğundan sıvı damlası bu şekle doğru yönelir. Fakat doğada gördüğümüz birçok su damlası küresel şekilde bulunmaz. Damlacıkların dokunma yüzeylerinin, yerçekimi ve sıvı ile katı arasındaki etkileşimler nedeniyle şekilleri bozulur [15].

Yüzey gerilimine neden olan güç ile ilgili boyutsal incelemelerde yüzey geriliminin küçük boyutlarda baskın hale geldiği görülür. Yüzey gerilim kuvvetleri R uzunluğunun bir fonksiyonu olarak bilinir; hâlbuki yerçekimsel kuvvetler, sıvının yoğunluğu ρ ve R^3 ’e bağlı damlanın kütlesi ile ölçülür. Bir damla için yerçekimsel kuvvetin yüzey gerilim kuvvetlerine oranı $\rho g R^3 / \gamma_{LV} R \sim R^2$ (yerçekimi ivmesi $g=9.81$

ms^{-2}) şeklindedir ve böylece uzunluk ölçeği büyükken bu değer büyüktür fakat uzunluk ölçeği küçüldüğünde yok olur. Bunun anlamı, sistemde etkin güç yer çekimi iken yüzey gerilimi olmaktadır. Resim 3.5’de gösterildiğı gibi, yeryüzünde su için bu iki çizgiyi çizerek 2.73 mm boyutunda çizgiler kesişir. Bu suyun kapiler uzunluğu olarak adlandırılır, $\kappa^{-1}=(\gamma_{LV}/\rho g)^{1/2}$ ‘e eşittir. Bundan daha küçük damlalar için, yani 2.73 mm’den küçük boyutlarda yüzey gerilimi baskındır. Doğada, böcekler yüzey geriliminin baskın olduğı boyuta sahiptirler. Göletlerde ve akarsularda birçok böcek (ve örümcekler) suyun yüzeyinde kalmalarını veya dinlenmelerini sağlayan ve yüzeyde hareket etmelerini sağlayan doğal morfolojik adaptasyonlara sahiptirler. Bazı böcekler suyun üzerinde yürür ve kayarlar ve diğerkleri suyun altında yapay solungaç gibi davranan ve plastron olarak bilinen hava filmi taşırlar [15].



Resim 3.5. Yüzey geriliminin etkileri [15]

- (a) Su için yüzey gerilimi ve yerçekimi eğrileri,
- (b) Hava filmi taşıyan bir su örümceğı
- (c) Suyun üzerinde duran bir ataş

Sıvıların yüzey geriliminin ölçülebilmesi için birçok yöntem vardır. Sıvıların bir kılcalda yükselmesi veya düşmesi yöntemi, damla kütlelerini belirleme veya damla sayma (stalagmometre) yöntemi, bir halkanın sıvıdan koparılması yöntemi, Wilhelmy yöntemi ve maksimum kabarcık basıncının belirlenmesi yöntemi bunlardan en önemlileridir [36].

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yüzeylerin süperhidrofobik özellikleri son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Ayrıca bu yüzeylere transparan özellik kazandırılarak daha işlevsel ve kullanışlı malzemelerin elde edilmesi günümüzde birçok araştırmaya konu olmuştur.

Kavale ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada optik olarak transparan, süperhidrofobik yüzeyler hazırlamak için daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. Sililasyon ajanları kullanılan yüzey modifikasyonu gibi genel uygulamaların yerine metiltrimetoksisilan (MTMS) bazlı polimetilmetakrilat (PMMA) kullanılan silika kaplamaların hidrofobikliğini ve optik transparanlığını artırma çalışmaları yapılmıştır. Silika kaplamalara Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ve ultraviyole-görünür bölge spektrometre (UV-Vis) analizleri yapılmıştır. Bu yüzeyler temas açısı değeri 171° olduğunda %91 optik geçirgenlik gözlenmiştir [37].

Tarwal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada süperhidrofobik ve transparan ZnO ince filmler sprey piroliz teknik (SPT) ile cam yüzey üzerinde susuz çinko asetat öncü çözeltisinden hazırlanmıştır. Çözelti konsantrasyonu değiştirilmiş ve bu değişimin ZnO ince filmin yapısal, morfolojik, ıslanma ve optik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. X-ray kırınım analizleri (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri yapılmıştır. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla kristalin büyüklüğü ve oluşum katsayısının az miktarda geliştiği gözlenmiştir. Filmlerin geçirgenliğinin çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Filmler için ortalama geçirgenliğin %85 olduğu görülmüştür [38].

Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karışım çözeltisinin farklı pH değerleri ayarlanarak görünür ışık bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip silika bazlı süperhidrofobik ince filmler hazırlanmıştır. Yüzeyler silika ve polipropilen glikol (PPG) filmlerin farklı pH'lardaki hibritleri ile hazırlanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü PPG polimerin uzaklaştırılması ile artırılmıştır ve daha sonra 1,1,1,3,3,3-Hekzametildisilazan (HMDZ) ile hidrofobik gruplar elde edilmiştir. pH değerleri 1,

2, 3, 6, 8 için temas açısı ve filmlerin ışık geçirgenliğinin ayarlanabileceği görülmüştür. Hazırlanan filmler temas açısı ölçümü, SEM, Atomik güç mikroskobu (AFM), UV-Vis spektrometresi ve FT-IR spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyler sadece pH 1, 2 ve 8 için elde edilmiştir. Ayrıca asit kullanılan koşullarda daha homojen ve düzgün filmler elde edilmiştir. pH 1'e düşürüldüğünde filmin temas açısının 150°'den büyük ve geçirgenliğinin % 90'dan büyük olduğu görülmüştür [39].

Rao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada optik transparan süperhidrofobik silika filmler cam yüzeyler oda sıcaklığında sol-jel yöntemi kullanılarak basit bir daldırma kaplama yöntemi ile sentezlenmiştir. Süperhidrofobik silika filmler; MTMS kullanılarak silika filmlerin hazırlanması, filmlerin yüzey modifikasyonu ve modifiye edilmiş silika filmlerin tavlanması işlemleri ile hazırlanmıştır. hidrofobik davranış üzerinde yüzey modifiye ajanlarının etkisi incelenmiştir. SEM, AFM, FT-IR, % optik geçirgenlik, nemlilik testleri ve temas açısı ölçümleri ile analizler gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey modifikasyonu için, HMDZ işlemi sonrası ile karşılaştırıldığında trimetilklorosilan (TMCS) işlemi sonrası daha başarılı bulunmuştur. TMCS ve HMDZ modifiye filmler sırasıyla 350°C ve 335°C'den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında filmler süperhidrofilik özellik göstermiştir, filmler üzerinde su için temas açısı 5°'den küçük olduğu görülmüştür [40].

Xiu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada cam üzerinde süperhidrofobik ve transparan ince silika filmler hazırlamak için ötektik bir sıvı (kolin klorit ve üre) (erime noktası 12°C) sol-jel şablonlama ajanı olarak kullanılmıştır. Ötektik kombinasyonlar, erime sıcaklığı düşük yapılardır. Erime sıcaklığının düşük olması buhar basıncının çok düşük olması ve ortam koşullarında film içinde kalması anlamına gelir. Ötektik sıvı ekstraksiyonu ile gözenekli yüzey elde edilmiştir. SEM, temas açısı ölçümleri, AFM ve UV-Vis spektroskopisi analizler için kullanılmıştır. Temas açısı ~170° ve temas açısı karmaşası 10°'den düşük olan süperhidrofobik malzemeler elde edilmiştir [41].

İsimjan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip mikro- ve nano ölçekli ikili yapılar içeren TiO₂ ve silisyum dioksit (SiO₂) kaplı çelik

yüzeyler, ısı etkisi kullanılarak kolay bir tabaka tabaka biriktirme prosesi ile imal edilmiştir. Elde edilen yüzeyler düşük serbest enerji kimyasalı olan PTES (1H,1H,2H,2H-Perflorodesiltrioksasilan) ile modifiye edilmiştir. SEM görüntüleri, lotus yaprağı yüzeyine benzeyen iki katlı yapıyı oluşturan mikro gözeneklerin üzerine yerleşmiş nanopartikülleri açıkça göstermiştir. Süperhidrofobik yüzeylerde UV ışığına maruz kalan özellikle dış yüzeyin UV kararlılığı çok önemli olduğundan kararlılıkları incelenmiştir. Deneysel ıslanabilirlik sonuçlarına göre; modifiye edilen yüzeyler su damlalarına karşı güçlü itici kuvvete sahiptir, statik temas açıları 165° 'yi aşmaktadır, gerileyen temas açısı $>160^\circ$, ilerleyen temas açısı $>170^\circ$ ve kayma açısı $<1^\circ$ olarak bulunmuştur [42].

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada süperhidrofobik kağıt ürünlerin geliştirilmesi için çok tabakalı birikim metodu ve ardından florlama işlemini içeren kolay ve ucuz bir yol geliştirilmiştir. Polidialildimetilamonyum klorit (polyDADMAC) ve silika partiküllerinin birikimi ile oluşan çok tabakalı süperhidrofobik bir kağıt yüzeyinin hazırlanması için pratik bir yöntem üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada üç kağıt türü hazırlanmıştır. Bunlar; işlenmemiş kağıt, 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrioksasilan (POTS) ile muamele edilmiş hidrofobik kağıt ve POTS muamelesinden sonra silika partikülleri eklenerek hazırlanan süperhidrofobik kağıttır. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu için SEM, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, temas açısı ve gerilme analizleri yapılmıştır. Elde edilen yüzeylerin temas açısının 150° 'den büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlanan kağıt örnekler oldukça nemli ortamlarda yüksek gerilim gücü göstermiştir. Elde edilen kağıtların bakteriyel kontamisyona yüksek oranda direnç gösterdiği de görülmüştür [43].

Lakshmi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sertliği güçlendirilmiş süperhidrofobik kaplamalar kolloidal silika ve metiltrioksasilan (MTEOS) hibrit çözeltisine fumed silika eklenerek elde edilmiştir. Farklı miktarlarda fumed silika (sırasıyla kütlece %3,82, %7,36, %10,65, %13,71, %16,58 ve %19,25) kullanılmıştır. Sert kaplamaların yüksek su iticiliği sol-jel prosesi ile sağlanmıştır. 25-30 nm partikül boyutuna sahip fumed silika sole eklenmiş ve karışım cam yüzey üzerine spreyle kaplama yapılmıştır.

Süperhidrofobik kaplamanın yüzeyi nano boyutta boşluklar ve mikro boyutta çıkıntılardan oluşmuştur. Solün silika içeriğinin artmasıyla su temas açısı değerinde de artış görülmüştür. Kütlece %16,58 silika içeren kaplamalar $162,5^\circ$ temas açısı değeri ve 2° den küçük temas açısı karmaşası göstermiştir [44].

Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yüzeyler üzerinde süperhidrofobik kaplama hazırlamışlardır. Süperhidrofobik kompozit filmler hazırlamak için 14 nm ve 7 nm boyutlarda SiO_2 nanopartikülleri THS çözeltisine eklenmiştir. Oluşan kompozit filmler süperhidrofobiklik için gerekli olan mikro ve nano boyutta hiyerarşik yapılar göstermiştir. Karşılaştırma yapabilmek için PDMS ve SiO_2 nanopartikülleri ile de çözelti hazırlanmıştır. Su damlasının temas açısının nanopartikül konsantrasyonunun ve boyutunun değişimi ile değiştiği gözlenmiştir. Filmler için AFM, SEM ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla temas açısı değerleri artmıştır. THS- SiO_2 filmler PDMS- SiO_2 filmlerden daha yüksek temas açısı ve daha düşük temas açısı karmaşası göstermiştir. Ayrıca 14 nm SiO_2 nanopartikülleri 7 nm SiO_2 'den daha yüksek temas açısı değerlerine sahiptir. THS- SiO_2 (14 nm) filmler 168° temas açısı değeri göstermişlerdir. Yüzeylerin transparan olduğu da gözlenmiştir [45].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, nano boyutta parçacık içeren süperhidrofobik özellikli transparan cam yüzeyler oluşturulmuştur. Cam malzeme üzerinde nano boyutlu parçacık miktarının, kaplamaların temas açısı değerinin ve transparanlık olarak adlandırılan ışık geçirgenliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, iki farklı kimyasal kullanılarak aynı çözücü içinde hazırlanan çözeltilerdeki nano boyutlu parçacık yüzdesi değiştirilmiştir.

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda nano boyutlu parçacık olarak SiO₂ nanopartikülleri, nanokompozit yüzeyin oluşturulması için ise trimetoksihekzadesilsilan ve polidimetilsiloksan seçilmiştir. Çözücü olarak petrol damıtma ürünü olan white spirit kullanılmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler 2x2 cm boyutundaki cam lameller üzerine kaplanmıştır.

Trimetoksihekzadesilsilan (THS)

Trimetoksihekzadesilsilan Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodu 52360' dır. Trimetoksihekzadesilsilan için özellikler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Trimetoksihekzadesilsilana ait özellikler

Formül	H ₃ C(CH ₂) ₁₅ Si(OCH ₃) ₃
Molekül Ağırlığı (g/mol)	346,62
Yoğunluk-20°C'de (g/mL)	0,89

Polidimetilsiloksan (PDMS)

Polidimetilsiloksan düşük yüzey enerjili olması ile bilinen bir maddedir. Hidrofobik özelliğinden dolayı farklı metotlarla süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [23]. Polidimetilsiloksan Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodu 469300'dür. Polidimetilsiloksan için özellikler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Polidimetilsiloksana ait özellikler

Formül	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	162.38
Yoğunluk-20°C'de (g/mL)	0.764

Silisyum dioksit (SiO_2)

Silisyum dioksit genellikle silika olarak adlandırılmaktadır. Kristal haline kuartz denir. Nanometre boyutunda silika maddesi, silikon bileşiklerinin buhar fazın hidrolize olması ile üretilir [22]. Deneysel çalışmalarda iki farklı nano boyutta SiO_2 kullanılmıştır. Kullanılan SiO_2 nanopartikülleri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodları 637238 ve 718483'dür. Nano boyutlu silikalara ait özellikler Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de yer almaktadır.

Çizelge 5.3. 637238 kodlu SiO_2 'ye ait özellikler

Partikül boyutu (nm)	10-20
Molekül Ağırlığı (g/mol)	60,08
Yoğunluk-25°C'de (g/mL)	2,2-2,6
Yığın yoğunluğu (g/mL)	0,011

Çizelge 5.4. 718483 kodlu SiO₂'ye ait özellikler

Partikül boyutu (nm)	12
Molekül Ağırlığı (g/mol)	60,08
Yüzey alanı (m ² /g) (BET)	Spesifik yüzey alanı 175-225

White Spirit

White spirit, bazı çeşitleri ham petrolün distilasyonundan elde edilen, karakteristik bir kokusu ve suyla çözünürlüğü çok düşük olan renksiz organik solventlerden biridir. Yaygın olarak boya, vernik ve mürekkep yapımında kullanılmaktadır [46].

White spirit kaplamalarda katkıları homojen olarak ve düz bir film oluşturacak şekilde yüzeyin üzerine yayma, katkılar eklendiğinde berrak bir görüntü oluşturma ve oldukça uçucu bir malzeme olduğu için yüzeyden kolayca uçma gibi özelliklere sahiptir [47]. Bu özelliklerinden dolayı white spirit kaplama çözeltilerinde kullanılmıştır.

White Spirit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve ürün kodu 86460'dır. White Spirit için özellikler Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. White spirite ait özellikler

Varsayım	~17% aromatik içerikli
Reaktif indeks	<i>n</i> _{20/D} 1.437
Yoğunluk-20°C'de (g/ml)	0,78

5.2. Kullanılan Cihazlar

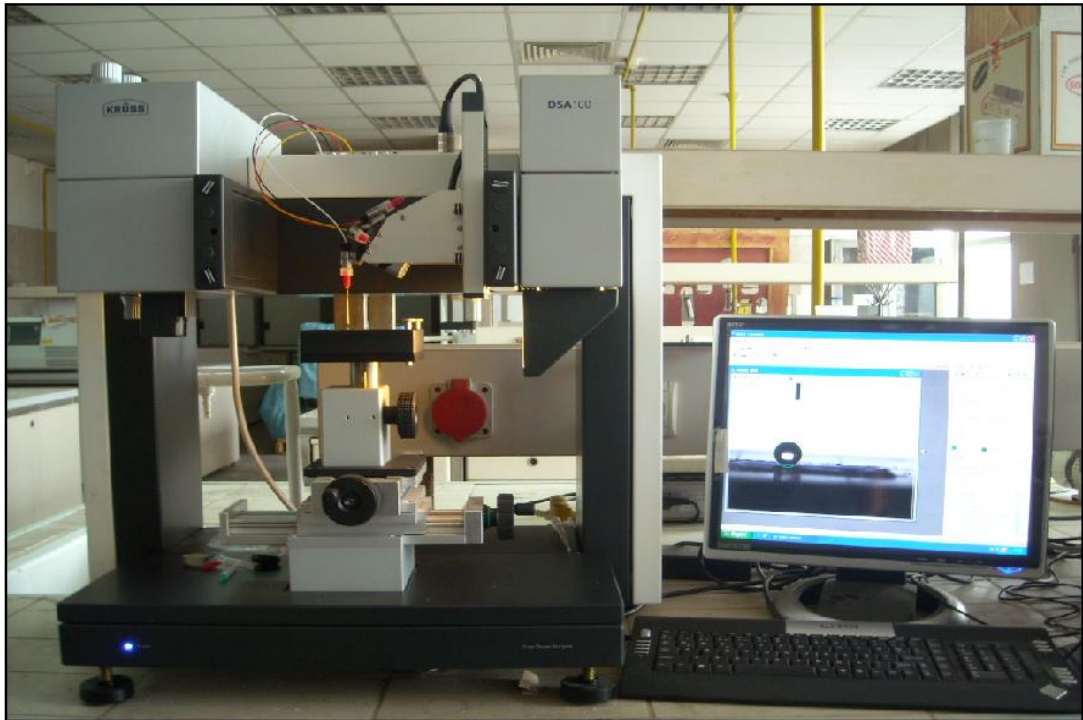
Yapılan çalışmada elde edilen yüzeyler için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan yüzeylerin su iticilik özelliğini belirlemek için temas açısı ölçer, yüzey morfolojileri için SEM, elementel kompozisyonu tanımlamak için EDX, yüzey

pürüzlülüğünü tespit etmek için AFM ve ışık geçirgenliği için UV-Vis analizleri yapılmıştır.

5.2.1. Temas açısı ölçer

Kaplanan nanokompozit cam yüzeylerin temas açısının ölçülmesi için “Drop Shape Analysis System DSA 100” cihazı kullanılmıştır (Resim 5.1). DSA 100 cihazı, hazırlanan malzemeye damlatılan sıvıların yüzeyle yaptığı açığı ölçmektedir.

Cihazda durgun damla ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Kaplanan yüzey üzerine 5 μ l miktarında su damlaları damlatılarak her bir kaplama için üç farklı noktadan ölçüm alınmıştır.



Resim 5.1. DSA 100 temas açısı ölçüm cihazının görüntüsü

5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

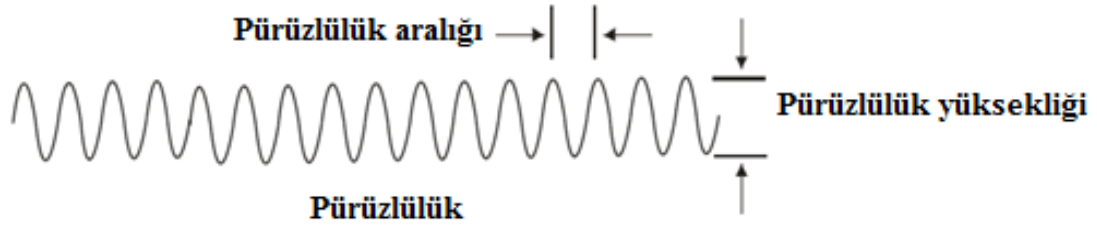
Bu teknik, yüzeydeki partiküller için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Manyetik lensler tarafından yüzey üzerinde nokta nokta sürekli dolaşan bir elektron ışını gönderilir ve böylece yüzey taranır. Sinyaller yükseltilir ve bir katot-ışın tüpüne beslenir. Ekranda görüntüler oluşur ve fotoğraflanır. Bu tekniğin temel avantajı fazla miktarda bilgi sağlamasıdır. Örnek bozulmalarını önlemek için örnek hazırlamada özel metotlar kullanılır [48].

5.2.3. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX)

Herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Elektron mikroskobunda (SEM) bulunan EDS analizi, örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanır. Boşalan pozisyonlar X-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir [49].

5.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM’de bulunan prob, örnek yüzeyine dokunarak yüzeyi tarar ve yüzey pürüzlülüğünü belirler. *Pürüzlülükler* genellikle birbirine yakın düzensizlikler ya da dengesiz, düzensiz, kaba yapı, çıkıntılarla bozulmuş yapı gibi ifadelerle tanımlanmaktadır (Şekil 5.1). Pürüzlülük kavramı, örneklem büyüklüğü ve örneklem aralığı gibi etkilere bağlıdır. Pürüzlülük gerçek yüzeyin düşey mesafesinden ölçülür. Bu mesafe büyükse yüzey pürüzlü; küçükse pürüzsüzdür [50].



Şekil 5.1. Pürüzlülük [50]

Pürüzlülük ölçümünde kullanılan en önemli parametreler yükseklik parametreleridir. Bunlardan biri olan ortalama pürüzlülük (Roughness average-Ra), kolay elde edilen bir parametredir. Ra, yüzey yüksekliklerinin gerçek değerlerinin aritmetik ortalamasıdır. Diğer pürüzlülük parametresi, Rq, pik yüksekliğinin ortalama karekökünü (Root Mean Square -RMS) gösterir ve yüksek ve düşük noktalar için daha duyarlıdır. RMS, örnek boyunca pürüzlülük yüksekliklerinin geometrik ortalamasıdır [50].

5.2.5. UV-Vis Spektrofotometrisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin veya absorbansının ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır [51].

5.3. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda; süperhidrofobik ve transparan filmler hazırlanarak cam yüzeylerin kaplanması gerçekleştirilmiştir. Farklı kimyasallar ile hazırlanan çözeltilere farklı konsantrasyonlarda nano partiküller eklenmiştir. Cam yüzeyler bu hazırlanan çözeltiler ile daldırma yöntemi ile kaplanmıştır.

Kaplama için, önce petrol damıtma ürünü olan white spirit ile trimetoksihekzadesilsilan ile hazırlanan çözeltiye farklı konsantrasyonlarda silika nano partikülleri eklenmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla white spirit ile polidimetilsiloksan ile hazırlanan çözeltiye silika nano partikülleri eklenmiştir. Böylece hem kimyasalın hem de konsantrasyonun hidrofobikliğe ve transparanlığa etkisi incelenmiştir.

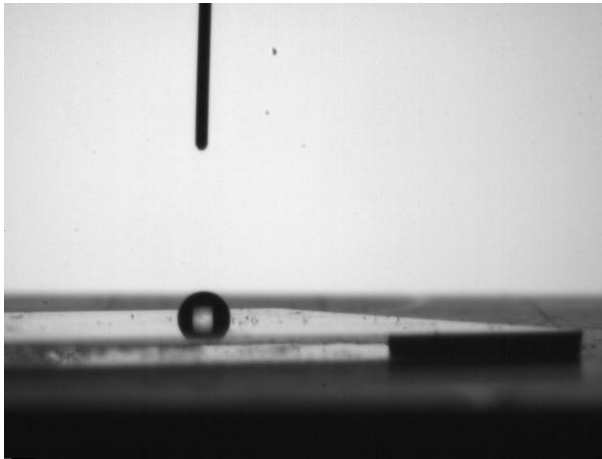
Yapılan deneysel çalışmada 20x20mm'lik ince camlar ve 26x76mm'lik lamalar kullanılmıştır. Düzgün bir kaplama elde edebilmek için, lamalar ve camlar kullanılmadan önce gece boyunca kromik asitte bekletilmiştir. Daha sonra deterjanla yıkanmış ve çift distile su ile 10 dakika ultrasonik olarak yıkanmıştır. Ardından yüzey kirlilikleri ve tozları uzaklaştırmak için deiyonize su ve aseton ile durulanmıştır. Bütün cam yüzeyler kaplanmadan önce 2 saat 50°C'de kurutulmuştur. THS küttelece %6'lık silan çözeltisi hazırlamak için white spirit içerisinde çözölmüştür. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için küttelece %6'lık PDMS çözeltisi de hazırlanmıştır. Ortalama boyutları 12 nm ve 10-20 nm olan silika partikülleri THS ve PDMS çözeltilerine eklenmiştir. THS-SiO₂ ve PDMS-SiO₂ çözeltileri küttele/hacimce %0,5, 1,0 ve 2,0 konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Nanopartikül eklenmiş çözelti oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmış ve sırasıyla temiz cam yüzeylere daldırma kaplama yöntemiyle 15 dakika kaplanmıştır. Kaplanan yüzeyler oda sıcaklığında gece boyunca bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında 3 gün saklanmıştır. Yüzeyi ince filmle kaplanmış olan numuneler için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Temas açısı, SEM, EDX, AFM ve UV-Vis analizleri ile yüzeylerin özellikleri belirlenmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan cam yüzeylerin temas açısı ölçümleri DSA100 cihazı ile yapılmıştır. Yüzeyler üzerine 5 µl miktarında su damlacıkları damlatılarak her bir kaplama için 3 farklı noktadan ölçüm alınmıştır.

Kaplama yapılmadan önce, bir cam yüzey temizlenmiş ve temas açısı ölçümü yapılmıştır. Daha sonra belirlenen oranlarda kaplamalar yapıp ölçümler alınmıştır. Resim 6.1'deki 20 mm*20 mm'lik temizlenmiş kaplanmamış cam lameller için temas açısı değeri 86,77° olarak ölçülmüştür.



Resim 6.1. Temizlenmiş kaplanmamış cam lameller için ölçülen temas açısı

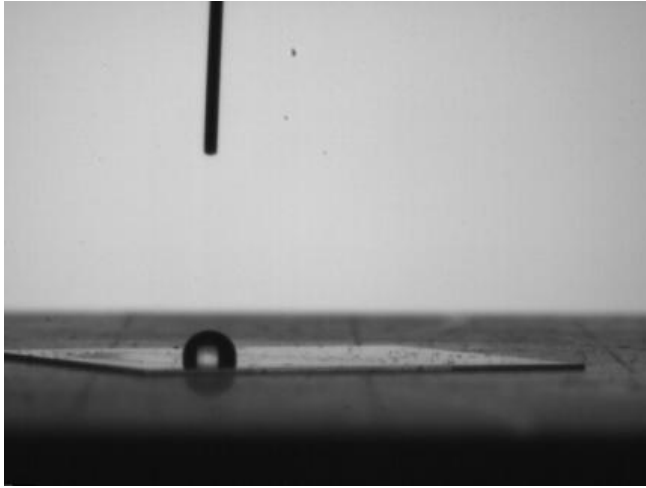
Oda sıcaklığında kütle/hacimce %0,5, 1,0 ve 2,0 konsantrasyonlarında, 10-20 nm ve 12 nm olmak üzere farklı silika nanopartikül boyutlarında hazırlanan THS ve PDMS çözeltileri ile kaplanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyonun değişimi ve silika nanopartikül boyutunun etkilerinin hidrofobikliğe ve transparanlığa etkileri incelenmiştir.

6.1.1. THS kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren THS çözeltileri ile hazırlanan örnekler için temas açısı ölçümleri aşağıda verilmiştir.

Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların temas açısı değerleri

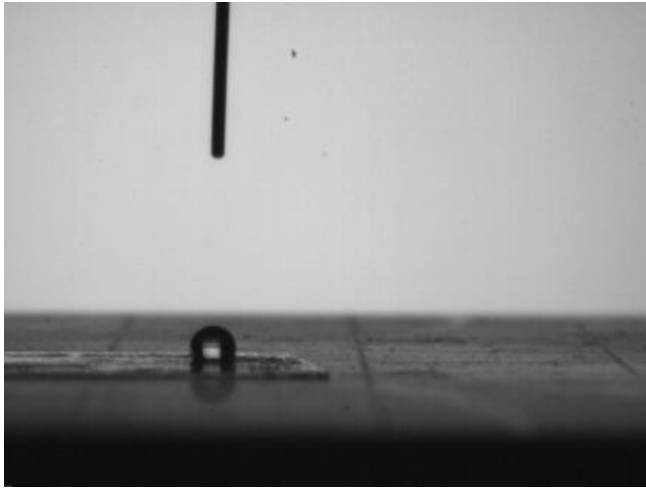
THS-white spirit çözeltisine kütle/hacimce %0,5 oranında silika eklenip hazırlanan kaplamalardan alınan 3 ölçüm için ortalama temas açısı değeri $89,91^\circ$ olarak bulunmuştur. Eklenen silika ile pürüzlülüğün artırılması amaçlanmıştır fakat kütle/hacimce %0,5 oranında silika ile yeterli hidrofobiklik sağlanamadığı için silika oranı artırılmıştır (Resim 6.2).



Resim 6.2. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %1 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların temas açısı değerleri

Silika miktarı kütle/hacimce %1,0'a arttırıldığında temas açısı değeri de artmıştır. Ortalama temas açısı değeri $114,3^{\circ}$ olarak ölçülmüştür. Silika miktarının artırılmasıyla pürüzlülük artmış, dolayısıyla hidrofobik özellik artmıştır (Resim 6.3).



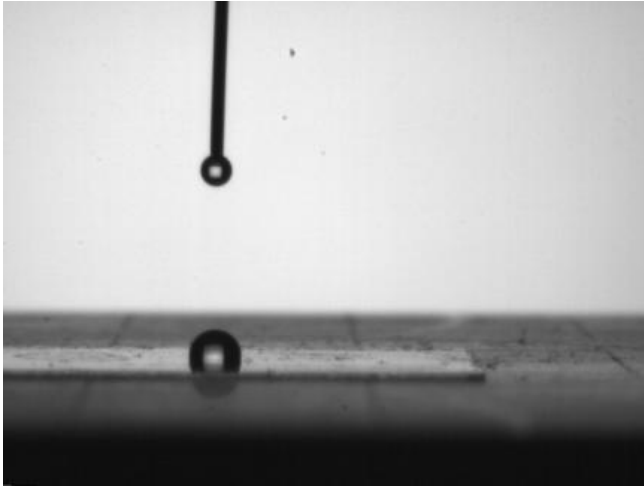
Resim 6.3. Kütle/hacimce %1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %2 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların temas açısı değerleri

Resim 6.4'de görüldüğü gibi, silika içeriği kütle/hacimce %2,0 oranına çıkarıldığında süperhidrofobik özellik gözlenmiş ve ortalama temas açısı değeri $164,93^{\circ}$ olarak ölçülmüştür.

Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların temas açısı değerleri

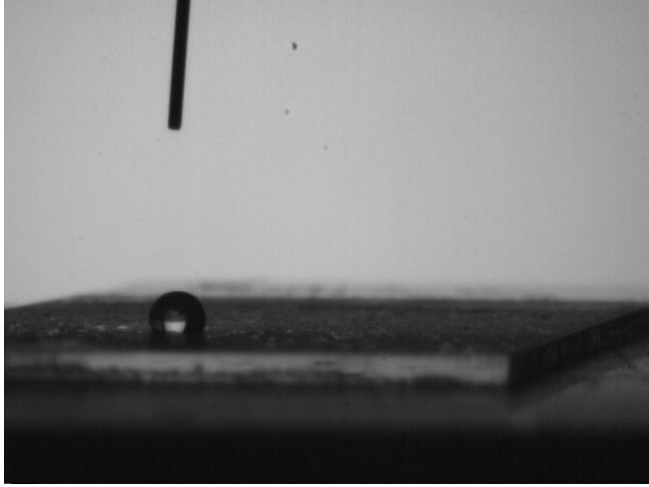
Hazırlanan yüzeylerin silika içeriği kütle/hacimce %1,0'e çıkarıldığında temas açısı değerinin arttığı görülmüştür ve bu değer $128,67^\circ$ olarak ölçülmüştür. Eklenen silikanın pürüzlülüğü arttırmasıyla hidrofobik özellik artmıştır (Resim 6.6).



Resim 6.6. Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların temas açısı değerleri

Resim 6.7'de görüldüğü gibi, hazırlanan kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalarda temas açısı değeri $165,36^\circ$ olarak ölçülmüştür ve süperhidrofobik özellik gözlenmiştir.



Resim 6.7. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için temas açısı

DSA görüntüleri verilen cam yüzeylerin temas açısı değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren THS çözeltisi ile kaplanarak hazırlanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri

Örnekler	Temas Açısı Değerleri (°)
%0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	89,91
%1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	114,3
%2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	164,93
%0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	96,06
%1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	128,67
%2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama	165,36

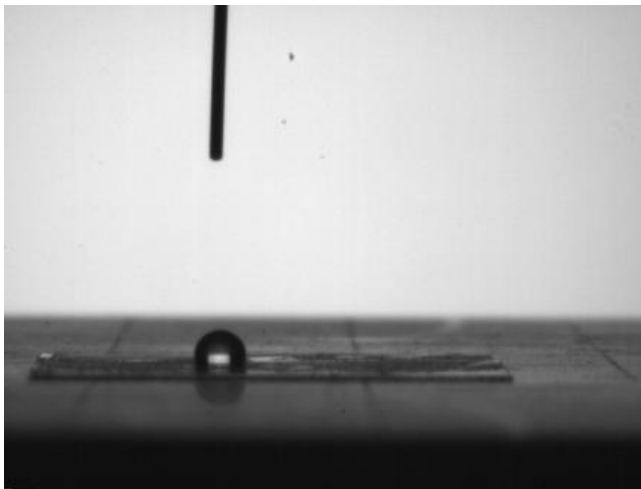
Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi, konsantrasyonun artması hidrofobik özelliği artırmıştır. Kütle/hacimce %2,0 oranlarında hazırlanan örneklerde süperhidrofobik özellik elde edilmiştir. Kütle/hacimce %0,5 oranında kaplanan yüzeylerde en düşük temas açısı değerleri 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika içeren THS kaplamalar için sırasıyla 89,91° ve 96,06° olarak bulunmuştur.

6.1.2. PDMS kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı ölçümleri

Kıyaslama yapabilmek amacıyla, kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren PDMS çözeltileri ile kaplanarak hazırlanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri aşağıda verilmiştir.

Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

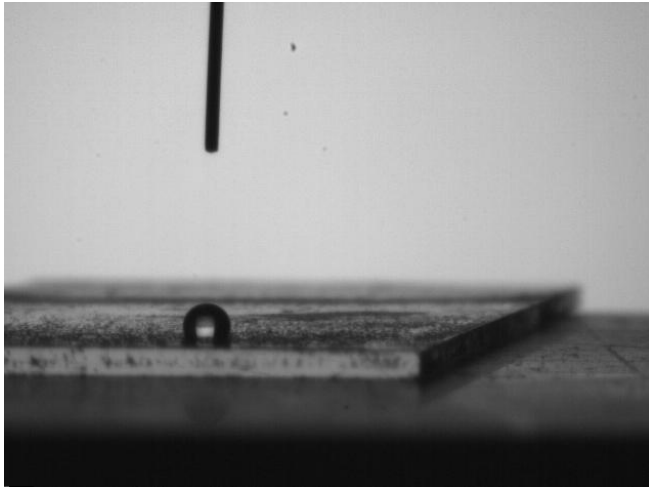
PDMS-white spirit çözeltisine eklenen kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika ile yüzeyde pürüzlülük elde edilmeye çalışılmıştır. Temas açısı değeri 93,6° olarak ölçülmüştür (Resim 6.8).



Resim 6.8. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

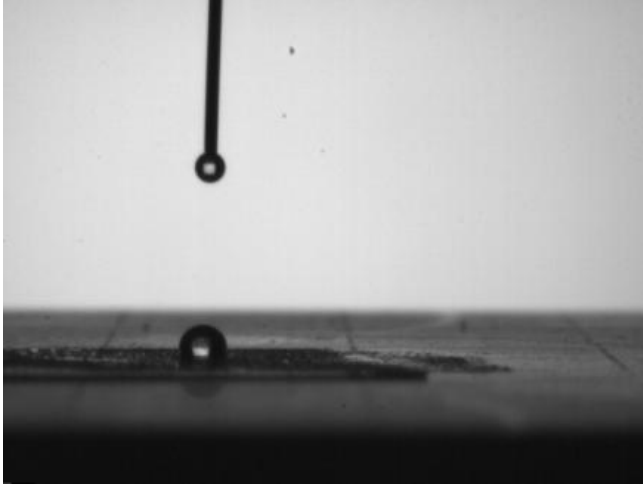
Silika içeriği artırılıp kütle/hacimce %1,0 oranına çıkarıldığında artan yüzey pürüzlülüğü nedeniyle hidrofobik özellik artmıştır. Bu cam örnek için temas açısı değeri $115,66^\circ$ olarak ölçülmüştür (Resim 6.9).



Resim 6.9. Kütle/hacimce %1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

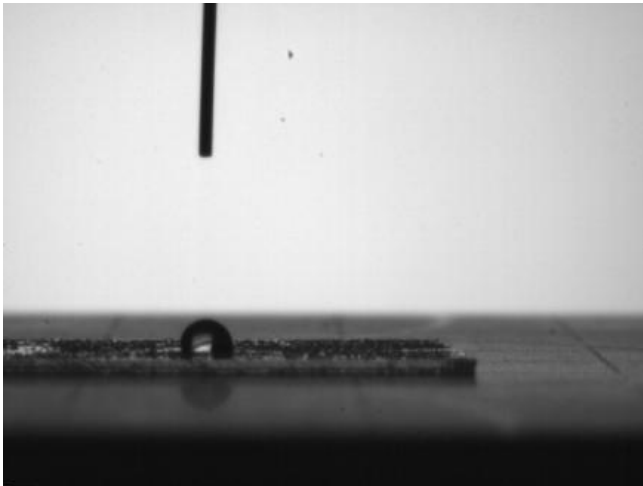
Resim 6.10'dan görüldüğü gibi, kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamanın temas açısı değeri $143,7^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu değer hidrofobik özelliğin arttığını göstermektedir.



Resim 6.10. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

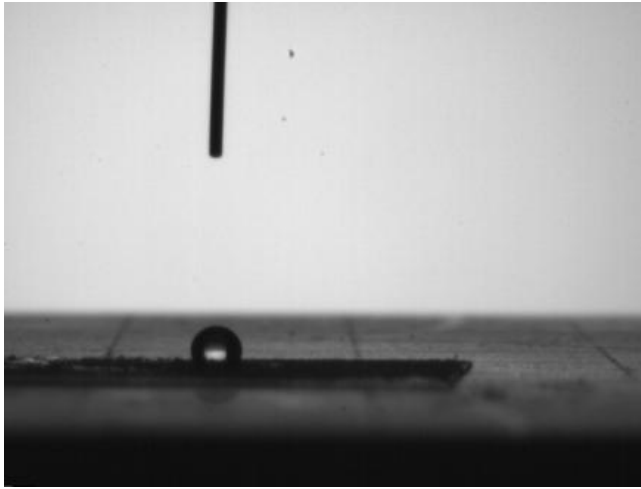
PDMS ile hazırlanan, kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika nanopartikülleri eklenerek hazırlanan yüzeyin temas açısı değeri $101,75^\circ$ olarak ölçülmüştür (Resim 6.11).



Resim 6.11. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

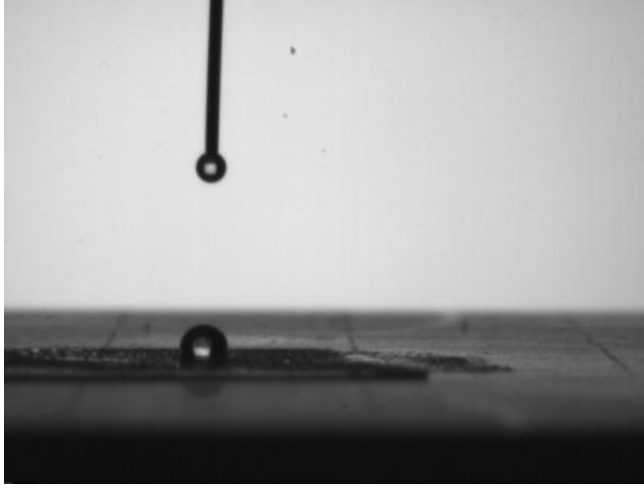
Silika içeriği kütle/hacimce %1,0'e yükseltildiğinde yüzey pürüzlülüğü arttığından hidrofobik özellik artmıştır. Bu kompozit malzeme için temas açısı değeri $118,78^\circ$ olarak ölçülmüştür Resim (6.12).



Resim 6.12. Kütle/hacimce %1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların temas açısı değerleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında silika içeriğinde ölçülen temas açısı değeri $153,06^\circ$ olarak elde edilmiştir. Bu durumda yüzey pürüzlülüğü artmış ve süperhidrofobik özellik gözlenmiştir (Resim 6.13).



Resim 6.13. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için temas açısı

DSA görüntüleri verilen cam yüzeylerin temas açısı değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Kütle/hacimce %0,5, 1,0, ve 2,0 konsantrasyonlarında 10-20 nm ve 12 nm boyutlarında silika partikülleri içeren PDMS çözeltisi ile kaplanarak hazırlanan cam yüzeyler için temas açısı ölçümleri

Örnekler	Temas Açısı Değerleri (°)
%0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	93,6
%1,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	115,66
%2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	143,7
%0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	101,75
%1,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	118,78
%2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama	153,06

Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi, THS örneklerine benzer olarak konsantrasyonun artması hidrofobik özelliği artırmıştır. Kütle/hacimce %2,0 oranlarında silika eklenen örnekler en iyi sonuçları vermiştir. Kütle/hacimce %0,5 oranlarında silika içeren yüzeylerde en düşük temas açısı değerleri görülmektedir.

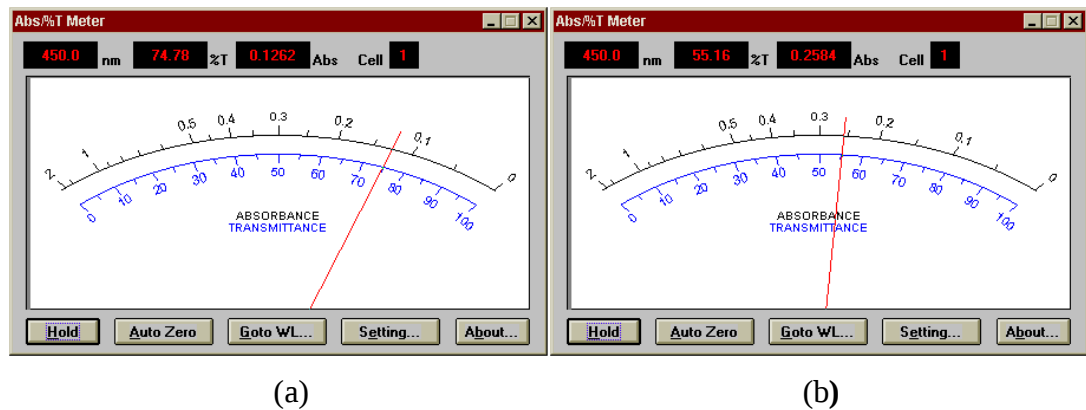
6.2. Geçirgenlik Ölçümü

Hazırlanan kompozit filmlerin UV geçirgenlik ölçümleri 450 nm dalga boyu için %0,5 ve %2,0 oranlarında hazırlanan örnekler için yapılmıştır. Konsantrasyonun değişimi ile örneklerin ışık geçirgenliği, dolayısıyla transparanlığı incelenmiştir.

6.2.1. THS içeren kaplamaların geçirgenlik ölçümü

Kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların geçirgenlik ölçümleri

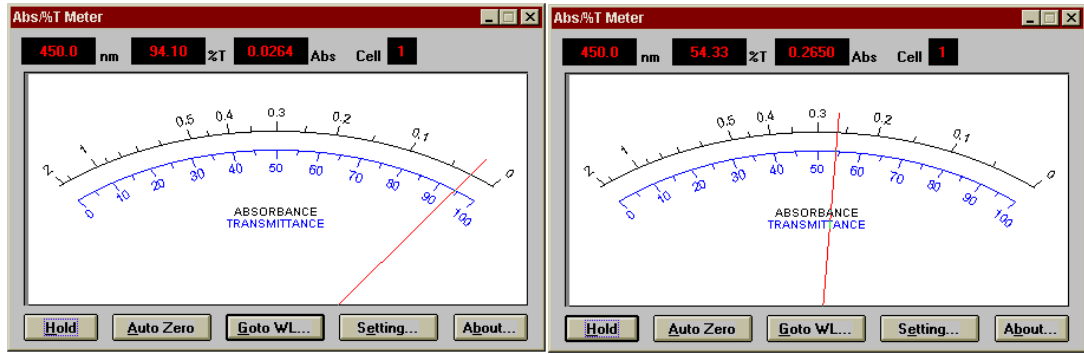
10-20 nm boyutunda SiO_2 içeren THS kaplamalar için yapılan geçirgenlik ölçümlerinde konsantrasyonun %0,5’ten %2,0’a artmasıyla yüzeydeki madde içeriğinin artıp ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. Konsantrasyonun düşük olduğu durumda daha transparan yüzeyler elde edildiği gözlenmiştir (Resim 6.14).



Resim 6.14. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü,
(b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü

Kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların geçirgenlik ölçümleri

Yapılan ölçümlerde kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında 12 nm boyutunda silika içeren kompozit kaplamalarda sırasıyla %94,10 ve %54,33 geçirgenlik değerleri elde edilmiştir (Resim 6.15).



(a)

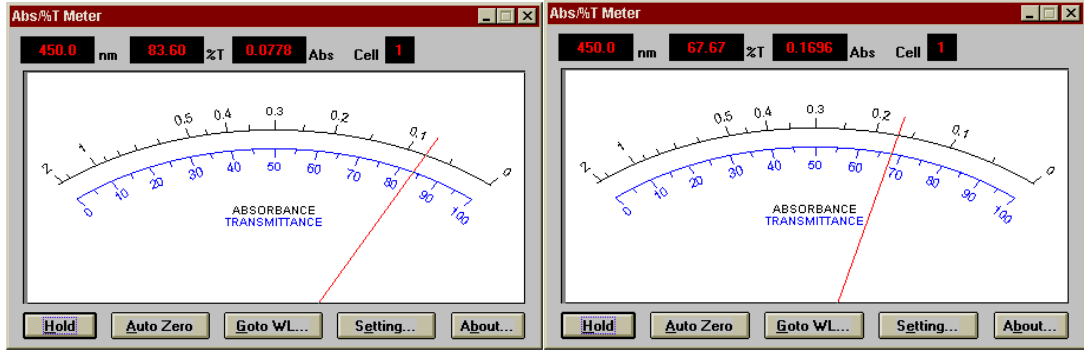
(b)

Resim 6.15. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü,
(b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplama için geçirgenlik ölçümü

6.2.2. PDMS içeren kaplamaların geçirgenlik ölçümü

Kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların geçirgenlik ölçümleri

PDMS çözeltisine eklenen 10-20 nm boyutlarında kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında silika içeren kaplamalar için geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla geçirgenlik değerinin azaldığı görülmüştür (Resim 6.16).



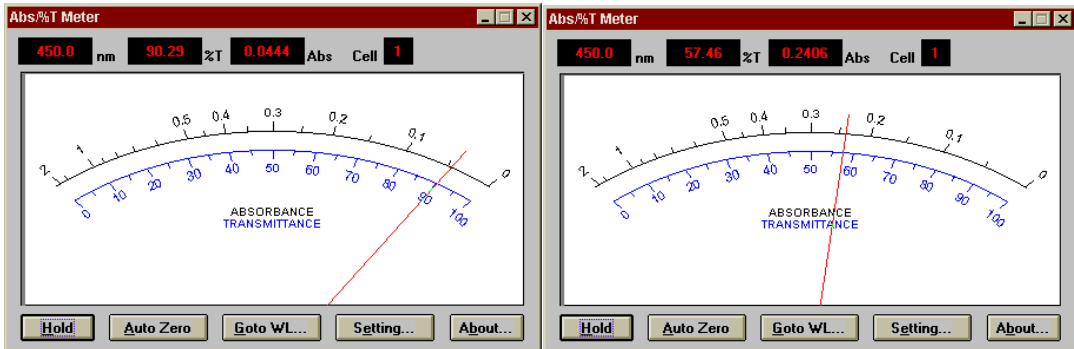
(a)

(b)

Resim 6.16. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü,
(b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü

Kütle/hacimce %0,5 ve %2,0 oranlarında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların geçirgenlik ölçümleri

Geçirgenlik ölçümleri sonunda 12 nm boyutlarında silika içeren yüzeylerde konsantrasyonun kütle/hacimce %0,5'ten ve %2,0'a artırılmasıyla ışık geçirgenliği değerinde azalma görülmüştür (Resim 6.17).



(a)

(b)

Resim 6.17. (a) Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü,
(b) Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplama için geçirgenlik ölçümü

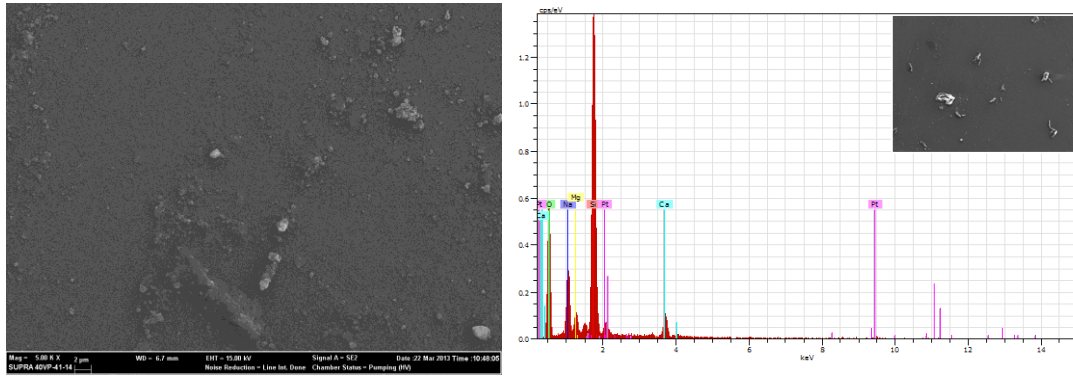
6.3. SEM ve EDX Analizleri

Hazırlanan kaplamaların %0,5 ve %2,0'lik konsantrasyonları için taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve elektron dağılımı X-ışını spektrometre analizi sonuçları aşağıda verilmiştir. SEM analizi ile yüzey morfolojisi ve EDX analizi ile kaplamaların kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmiştir.

6.3.1. THS içeren kaplamaların SEM ve EDX analizleri

Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalar

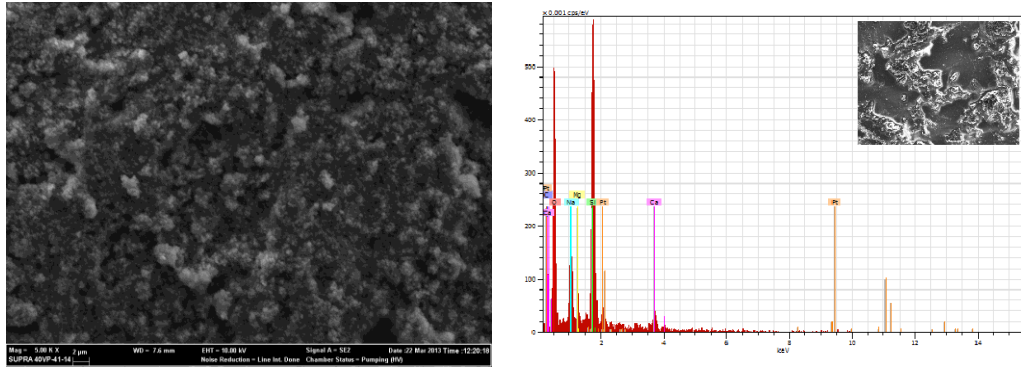
Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlarında silika içeren THS kaplamanın yüzeyinde çok az pürüzlülük görülmektedir. Temas açısı yaklaşık 89,91° olarak ölçülen bu yüzey için SEM analizleri yüzeyin hidrofobik olduğunu desteklemektedir (Resim 6.18).



Resim 6.18. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalar

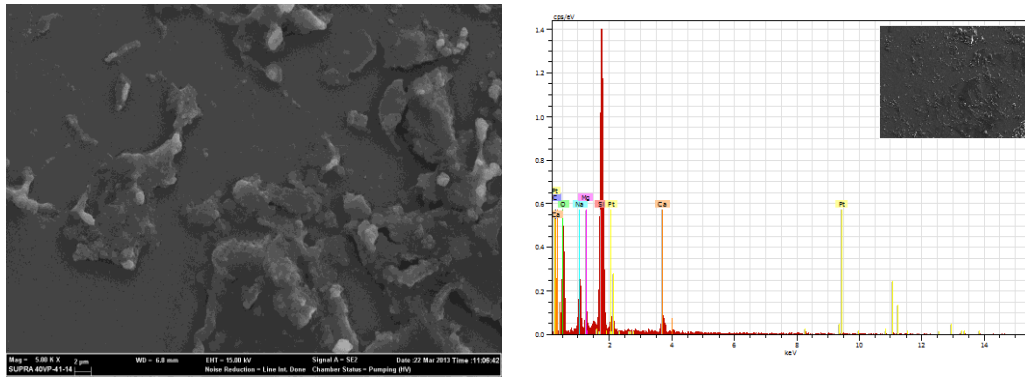
10-20 nm boyutlarında silika içeren THS kaplamaların konsantrasyonu kütle/hacimce %2,0 oranına çıkarıldığında oldukça pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. Elde edilen bu yüzey için 164,93° temas açısı değeri ölçülmüş ve yüzeyin süperhidrofobik olduğu doğrulanmıştır (Resim 6.19).



Resim 6.19. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalar:

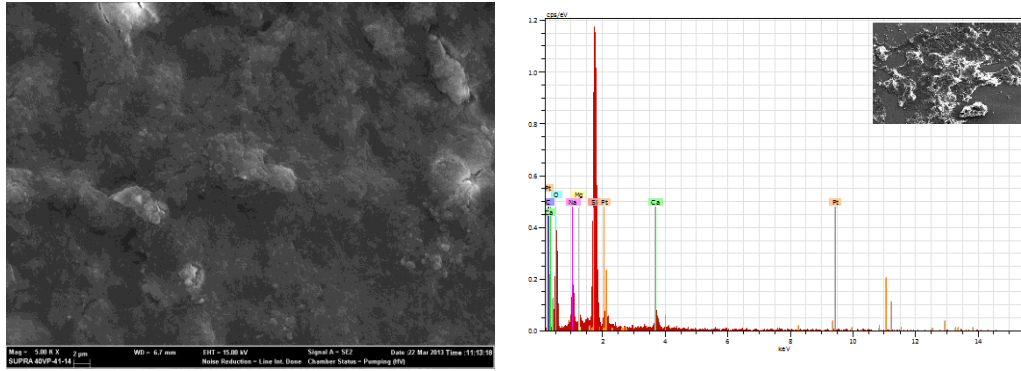
Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren THS kaplama için elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.20’de verilmiştir. Temas açısı değeri 96,06° olarak bulunan yüzeyin hidrofobik olduğu SEM analizi sonucundan da görülmektedir.



Resim 6.20. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalar

12 nm boyutunda silika içeren kaplamaların silika içeriği kütle/hacimce %2,0’ye çıkarıldığında elde edilen SEM görüntüsü Resim 6.21’de verilmiştir. Buna göre yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Temas açısı değeri 165,36° olarak bulunan yüzeyin süperhidrofobik olduğu desteklenmektedir.

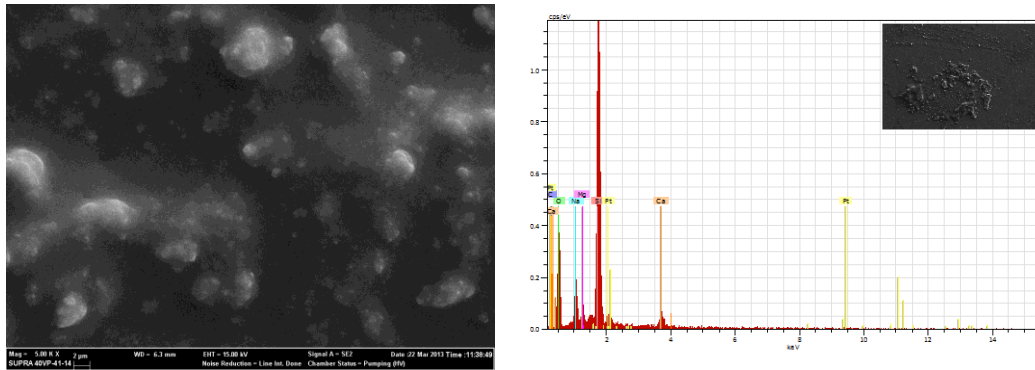


Resim 6.21. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

6.3.2. PDMS içeren kaplamaların SEM ve EDX analizleri

Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalar

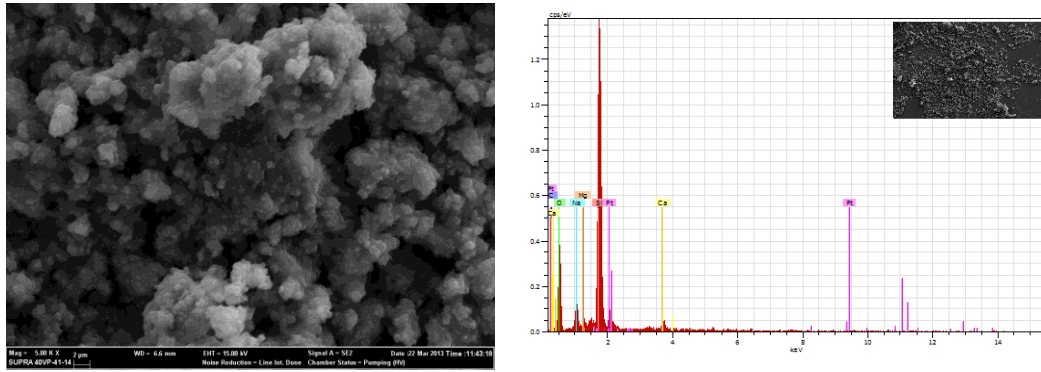
Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalarda $93,6^\circ$ olarak bulunan temas açısı değeri yüzeyin hidrofobik olduğunu göstermiştir. SEM görüntülerinden yüzeyde pürüzlülüğün çok az olduğu görülmektedir (Resim 6.22).



Resim 6.22. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalar

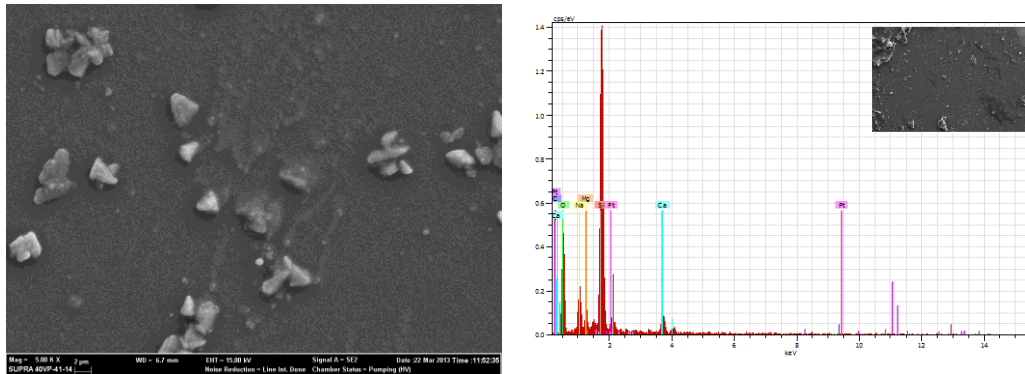
Resim 6.23'de 10-20 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların silika içeriği kütle/hacimce %2,0 oranına çıkarıldığında elde edilen SEM görüntüsü görülmektedir. Temas açısı değeri $143,7^\circ$ olarak ölçülen bu kaplamanın SEM görüntüleri temas açısı değerinin artmasının yüzey pürüzlülüğünün artmasından kaynaklandığını belirtmektedir.



Resim 6.23. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalar

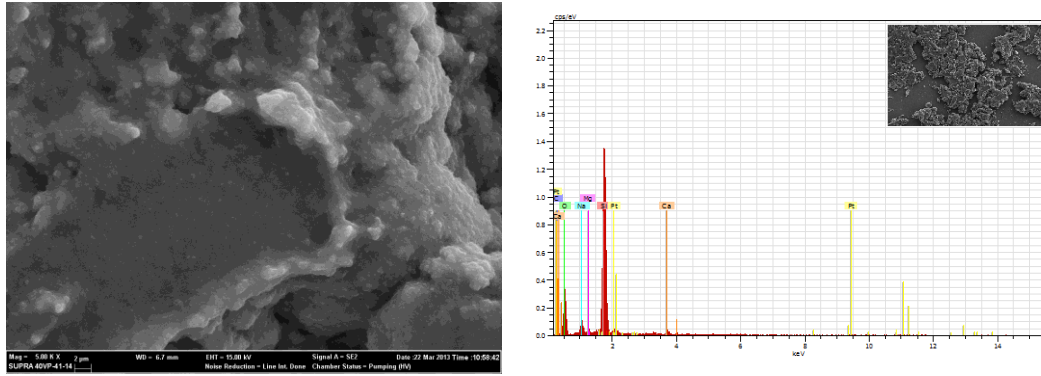
Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren kaplamalarda $101,75^\circ$ 'lik temas açısı değeri ile hidrofobik yüzeyin elde edildiği fakat pürüzlülüğün çok az olduğu görülmektedir (Resim 6.24).



Resim 6.24. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalar

12 nm boyutunda silika içeren kaplamalar için konsantrasyon kütle/hacimce %2,0'a çıkarıldığında yüzey pürüzlülüğü artmış ve temas açısı değeri 153,06° olarak ölçülmüştür. Bu değer süperhidrofobik yüzey elde edildiğini göstermiştir (Resim 6.25).



Resim 6.25. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutunda silika içeren PDMS kaplamanın SEM ve EDX görüntüleri

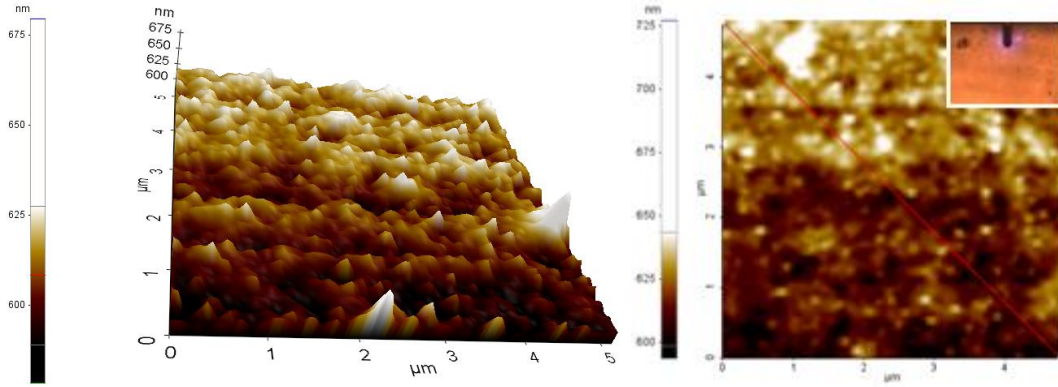
Yapılan analizler sonucunda literatüre uygun olarak silika nanopartiküllerinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzeydeki toplanmaların ve kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Buna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı değerleri de artmaktadır. Böylece hazırlanan yüzeylerde konsantrasyon artırılarak süperhidrofobik özellik elde edilebilmektedir.

6.4. AFM Analizleri

Yapılan AFM analizleri ile, kaplanan camların yüzeyleri incelenmiştir. Elde edilen görüntüler yüzeydeki pürüzlülükleri göstermektedir. Konsantrasyonun artması ile pürüzlülüğün arttığı görülmüştür. Dolayısıyla, konsantrasyonun artması ile temas açısı değerlerinin artmasının pürüzlülük ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir.

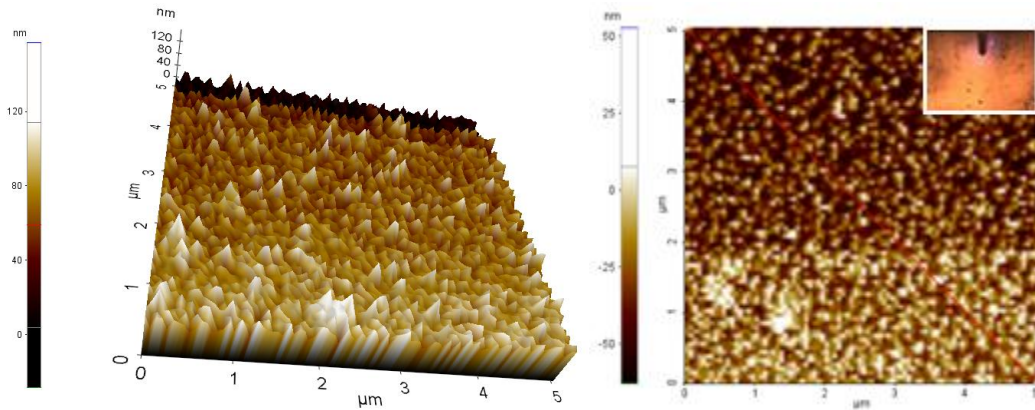
Resim 6.26'da kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen

görüntülere göre, pürüzlü bir kaplama elde edildiği görülmektedir. Bu kaplama için ölçülen, yüzeydeki çukurlar ve tepelere bağlı olan RMS değeri 9,484 nm'dir.



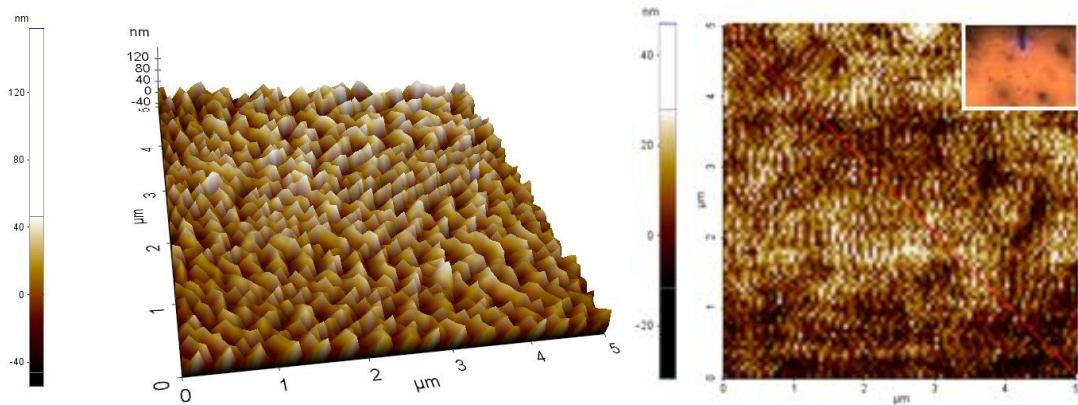
Resim 6.26. Kütle/hacimce %0,5 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların kütle/hacimce oranı %2,0'a yükseltildiğinde, Resim 6.27'den de görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Yüzey morfolojisindeki bu değişim yüzeyin süperhidrofobik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Bu yüzey için ölçülen RMS değeri 78,272 nm'dir.



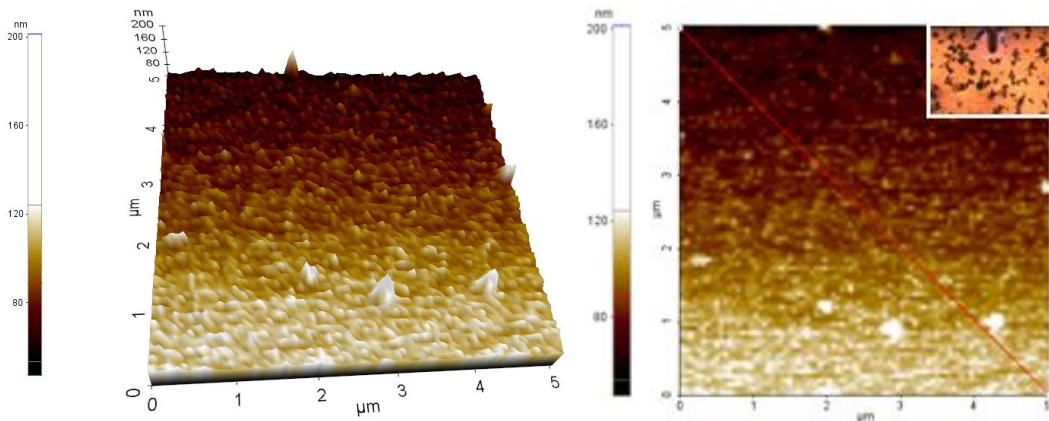
Resim 6.27. Kütle/hacimce %2,0 oranında 10-20 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamalar için 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir (Resim 6.28). Elde edilen bu yüzeyler için RMS değeri 10,245 nm'dir.



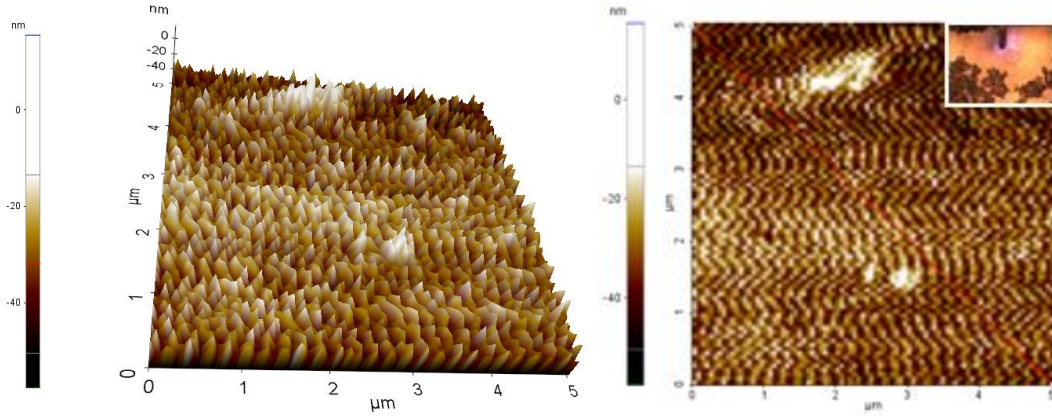
Resim 6.28. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri Resim 6.29’da verilmiştir. Bu yüzey için RMS değeri 114,528 nm’dir.



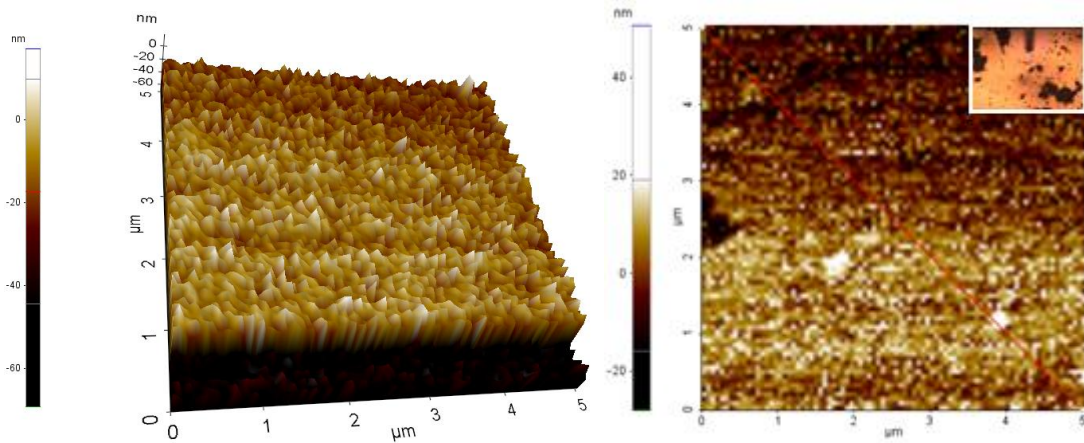
Resim 6.29. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren THS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

Resim 6.30’da kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların AFM görüntüleri görülmektedir. Kaplanan yüzey için 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüler verilmiştir. Bu yüzey için RMS değeri 16,714 nm’dir.



Resim 6.30. Kütle/hacimce %0,5 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamalar için 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri Resim 6.31’de görülmektedir. 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların silika içeriğinin, kütle/hacimce %0,5 oranından %2,0’a çıkarılmasıyla yüzeyde daha yoğun pürüzlülük elde edildiği belirlenmiştir. Bu yüzey için RMS değeri 63,562 nm olarak ölçülmüştür.



Resim 6.31. Kütle/hacimce %2,0 oranında 12 nm boyutlu silika içeren PDMS kaplamaların (a) 2-boyutlu, (b) 3-boyutlu AFM görüntüleri

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada cam yüzeyler üzerinde süperhidrofobik ve transparan özellik gösteren kompozit filmler hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanması için silika kaynağı olarak THS ve PDMS kullanılmıştır. White spirit ile THS-white spirit ve PDMS-white spirit çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı boyutlarda silika nanopartiküller, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için bu çözeltilere eklenmiştir. Ayrıca silika nanopartikül konsantrasyonunun su iticiliği ve ışık geçirgenliği özellikleri üzerine etkisi de araştırılmıştır.

Temas açısı ölçümleri ile kaplanan yüzeylerin ıslanabilirliği incelenmiştir. Yüzey üzerinde oluşan pürüzlülükler, mikro ve nano ölçekte hiyerarşik (sıralı) yapılar oluşturarak katı yüzey üzerindeki su damlalarının temas modunu etkilemektedir. Kompozit filmlerdeki SiO_2 nanopartiküllerinin boyutları 10-20 nm ve 12 nm'dir. Nanopartikül konsantrasyonunun kütle/hacimce %0,5' den %2,0'a artması ile temas açısı değerleri artmıştır. En yüksek temas açısı değerleri kütle/hacimce %2,0'lık hazırlanan kaplama çözeltileri için, THS-white spirit kaplamaları için 10-20 nm ve 12 nm nanopartikül boyutlarında sırasıyla $164,93^\circ$ ve $165,36^\circ$, PDMS-white spirit kaplamaları için ise 10-20 nm ve 12 nm nanopartikül boyutlarında sırasıyla $143,7^\circ$ ve $153,06^\circ$ olarak bulunmuştur.

Fakat, temas açısı karmaşası, temas açısından farklı eğilim göstermektedir. Temas açısı değerlerinin artmasıyla her iki filmde temas açısı karmaşası azalma eğilimindedir. Kütle/hacimce %1'lik hazırlanan kaplama çözeltilerinin temas açısı karmaşası değerlerinin en düşük olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak THS- SiO_2 (12nm) filmlerin maksimum temas açısı değerleri PDMS- SiO_2 (12nm) filmlerinkinden büyük ve THS filmlerin temas açısı karmaşası PDMS filmlerinkinden düşük olduğu görülmüştür.

Yüzeyler hakkında daha fazla bilgi elde edebilmek için filmlerin morfolojileri ve yüzeyleri incelenmiştir. THS- SiO_2 kompozit filmlerin SEM görüntüleri

incelendiğinde nanopartiküllerin konsantrasyonlarının değişimi ile hazırlanan filmlerin morfolojilerinin de değiştiği görülmektedir. Yüzeye tutunan partikül yığınlarının miktarı partikül konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. Nanopartiküllerin düşük konsantrasyonları için bile filmler içinde partikül kümeleri görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda bu kümeler yüzeyde seyrek olarak dağılmışlardır ve şekilleri küçüktür. AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi, partikül konsantrasyonunun kütle/hacimce %0,5 olduğu durumda, film sürekli değildir ve birçok kısım oldukça pürüzsüzdür. Konsantrasyonun artmasıyla, film içindeki kümelerin şekli büyür ve yüzey üzerinde sıklaşır. Partikül konsantrasyonu kütle/hacimce %2,0 olduğunda, yüzeyler üzerinde oluşan filmler kütle/hacimce %0,5'inkinden daha büyük ve daha çok kümelere sahiptirler. Böylece, oluşan yüzeyler pürüzlü hale gelmektedir ve filme sürekli bir şekil veren kümelerin dağılımı daha yoğun olmaktadır. Partikül konsantrasyonu kütle/hacimce %2,0'a çıktığında yüzeyin büyük kısmı kaplanmaktadır.

Benzer olay PDMS-SiO₂ çözeltisi ile kaplanmış yüzeyler için de gözlenmiştir. Kütle/hacimce %2,0 oranında hazırlanan yüzeylerde nanopartikül kümeleri yüzeye serpişmiş ve düzenli pürüzlü yapılar oluşmuştur. PDMS'in yüksek viskozitesinden dolayı nanopartiküller birikme eğilimindedir.

Kaplanan film yüzeylerinin RMS pürüzlülüğü AFM ile ölçülmüştür. Ölçümler, hiyerarşik yapılı film yüzeylerinin çoğunun RMS değerlerinin 100 nm civarlarında veya altında olduğu görülmüştür.

Nanopartiküllerin ve nanopartikül kümelerinin yüzeyler üzerinde birikimi süperhidrofobik özellik için gerekli olan yüksek pürüzlülüğü sağlamaktadır. Ağırlıkları fazla olması nedeniyle, büyük nanopartiküller ve onların kümeleri cam yüzeye yakın yerlere yerleşirler ve böylece yüzey pürüzlülüğünün alt katmanlarını oluştururlar. Küçük nanopartiküller ve onların toplanmaları alt tabakanın çıkıntılarına yerleşir ve böylece yüzey pürüzlülüğünün üst tabakaları da oluşur. Farklı ölçeklerdeki bu tabakalar hiyerarşik yapıyı oluşturmaktadırlar. 10-20 nm boyutlu silika nanopartiküllerini içeren kaplamalar için, boyutu büyük olan partiküller küçük

olanlardan daha ağır olduğu için filmin altında birikeceklerdir. Fakat oldukça düşük konsantrasyonlarında 10-20 nm boyutlu silika partiküllerinin toplanmalarında birçok boşluk oluşur. Farklı silika nanopartiküllerin oluşturduğu bu kombinasyonun içeriğindeki küçük partiküller büyük olanlara göre boşlukları daha kolay doldururlar ve tüm tabakaların biraz daha pürüzsüz olmasına neden olur. Bu yüzden, kombine nanopartiküllerin kullanımı pürüzlülük oluşumu için, aynı boyuttaki nanopartiküllerin tek başına kullanımına göre dezavantajlı olabilir. 12 nm silika partiküller içeren kaplamalar, 10-20 nm içerenlere göre daha düzenli yapı göstermektedir. 10-20 nm partikül içeren kaplamalarda ortalama pürüzlülük yüksekliği değerinin 12 nm'ye yakın olduğu AFM analizleri ile tespit edilmiştir. Bu nedenle bu kaplamalar için elde edilen sonuçların 12 nm silika partikülleri içeren kaplamalar için elde edilen sonuçlar ile yakınlık gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum SEM ve AFM analizleri ile doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yüzeyin süperhidrofobik özelliği ve kendiliğinden temizlenme etkisi konusunda hiyerarşik yapı önemli bir unsur olduğu belirlenmiştir.

Cam yüzeylerin ışık geçirgenliği ölçümlerinde, hazırlanan kaplamalarda konsantrasyonun artmasıyla ışık geçirgenliğinin azaldığı gözlenmiştir. En yüksek ışık geçirgenliği değerleri en düşük konsantrasyonlar olan kütle/hacimce %0,5 oranında silika içeriğinde elde edilmiştir. En yüksek ışık geçirgenlikleri THS-SiO₂ (12nm) ve PDMS-SiO₂ (12nm) kaplamaları için sırasıyla %94,10 ve %83,60, THS-SiO₂ (10-20 nm) ve PDMS-SiO₂ (10-20 nm) kaplamaları için ise sırasıyla %74,78 ve %83,60 olarak elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda kaplama yüzeyi olarak cam kullanılmıştır. Bu çalışmalar farklı yüzeyler üzerinde de gerçekleştirilebilir.

Cam yüzeyler daldırma kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Döndürerek kaplama, püskürterek kaplama gibi homojen ve sürekli bir film oluşumu sağlayacak farklı kaplama yöntemleri de kullanılabilir.

Kaplama zamanının artması, film ve yüzey arasındaki bağlanmayı güçlendirmeye yardımcı olabilir. Buradan yola çıkarak daldırma kaplama zamanı değiştirilerek oluşacak değişiklikler gözlenebilir.

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. İnternet: InTech, "Organic materials in nanochemistry"
www.intechopen.com/books/polypropylene/organic-materials-in-nanochemistry (2013).
3. İnternet: University of Bristol, "What's so big about nano?"
<http://www.chemlabs.bris.ac.uk/outreach/resources/nano.html> (2013).
4. Br'échignac, C., Houdy, P., Lahmani, M., "Nanomaterials and nanochemistry, ISBN 978-3-540-72992-1", *Springer*, Berlin, 3-530 (2007).
5. İnternet: ebookbrowse, "Inorganik chemistry II, Nanochemistry: Big things from a tiny world"
<http://ebookbrowse.com/11icii-nanochemistry-pdf-d380969108> (2013).
6. İnternet: Analele Universitatii Bucuresti, "Nanochemistry – The big promise of the smalls"
<http://gw-chimie.math.unibuc.ro/anunivch/2011-1/AUBCh201editorial.pdf> (2013).
7. Matsui, I., "Nanoparticles for electronic device applications: abrief review", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 38: 535–546 (2005).
8. Sato, S., Asai, N., Yonese, M., "Formation of colloidal silver in the presence of a nonionic surfactant, surfynol-465" *Colloid and Polymer Science*, 274: 889-893 (1996).
9. He, F., Omoto, M., Yamamoto, T., Kise, H., "Preparation of polypyrrole–polyurethane composite foam by vapor phase oxidative polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 55: 283-287 (1995).
10. Şener, D., "Sol-gel yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 57 (2006).
11. İnternet: University of Illions at Urbana-Champaign Beckman Institute, Imaging Technology Group, "Water on superhydrophobic surface"
<http://itg.beckman.illinois.edu/communications/iotw/2008-04-29/> (2013).
12. Barthlott, W., Neinhuis, C., "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", *Planta*, 202: 1–8 (1997).

13. Neinhuis, C., Barthlott W., Ann Bot, "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", ***Annals of Botany***, 79: 667-677 (1997).
14. Gao, N., Yan, Y., "Modeling superhydrophobic contact angles and wetting transition", ***Journal of Bionic Engineering***, 6: 335-340 (2009).
15. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S., Newton, M. I., "An introduction to superhydrophobicity", ***Advances in Colloid and Interface Science***, 161: 124-138 (2010).
16. İnam Bağçeci, B., "Nano partikül yüzey kaplama", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 20-31 (2010).
17. Nosonovsky, M., Bhushan, B., "Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces", ***Microsystem Technologies***, 11: 535-549 (2005).
18. Herminghaus, S., "Roughness-induced non-wetting", ***Europhysics Letters***, 52: 165-170 (2000).
19. Marmur, A., "The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability", ***Langmuir***, 20: 3517-3519 (2004).
20. Gao, L., McCarthy, T. J., "The "lotus effect" explained: Two reasons why two length scales of topography are important", ***Langmuir***, 22: 2966-2967 (2006).
21. Quere, D., "Wetting and roughness", ***Annual Review of Materials Research***, 38: 71-99 (2008).
22. Kartal, F., E., "Nanokompozit süperhidrofobik yüzey sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 37-60 (2009).
23. Ma, M., Hill, R. M., "Superhydrophobic surfaces", ***Current Opinion in Colloid & Interface Science***, 11: 193-202 (2006).
24. Erbil, Y., Demirel, A. L., Avcı, Y., Mert, O., "Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface", ***Science***, 299: 1377-1380 (2003).
25. Büklü, L. B., "Süperhidrofobik kaplamaların yüzey enerjisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü***, Gebze, 3-19 (2006).
26. Quere, D., "Non-sticking drops", ***Reports on Progress in Physics***, 68: 2495-2532 (2005).

27. Wenzel, R. N., "Surface roughness and contact angle", *Journal of Physical Colloid Chemistry*, 53: 1466-1467 (1949).
28. Blossey, R., "Self-cleaning surfaces - virtual realities", *Nature Materials*, 2: 301–306 (2003).
29. Wenzel, R. N., "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial Engineering Chemistry*, 28: 988-994 (1936).
30. Cassie, A. B. D., Baxter, S., "Wettability of Porous Surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, 40: 546-551 (1944).
31. Patankar, N. A., "Transition between superhydrophobic states on rough surfaces", *Langmuir*, 20: 7097–7102 (2004).
32. Marmur, A., "Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?", *Langmuir*, 19: 8343– 8348 (2003).
33. Bico, J., Marzolin, C., Quere, D., "Pearl drops", *Europhysics Letters*, 47: 220 226 (1999).
34. Bico, J., Thiele, U., Quere, D., "Wetting of textured surfaces", *Colloids and Surfaces A*, 206: 41–46 (2002).
35. Patankar, N. A., "On the modelling of hydrophobic contact angles on rough surfaces", *Langmuir*, 19: 1249–1253 (2003).
36. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya 6. Baskı", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 173-175 (2005).
37. Kavale, M. S., Mahadik, D. B., Parale, V. G., Wagh, P. B., Gupta, S. C., Rao, A. V., Barshilia, H. C., "Optically transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent", *Applied Surface Science*, 258: 158– 162, (2011).
38. Tarwal, N. L., Patil, P. S., "Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique", *Applied Surface Science*, 256: 7451– 7456 (2010).
39. Chang, K. C., Chen, Y. K., Chen, H., "Fabrication of highly transparent and superhydrophobic silica-based surface by TEOS/PPG hybrid with adjustment of the pH value", *Surface & Coatings Technology*, 202: 3822–3831 (2008).
40. Rao, A. V., Latthe, S. S., Nadargi, D. Y., Hirashima, H., Ganesan, V., "Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method", *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 : 484–490 (2009).

41. Xiu, Y., Xiao, F., Hess, D. W., Wong, C. P., “Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid”, *Thin Solid Films*, 517: 1610–1615 (2009).
42. Isimjan, T. T., Wang, T., Rohani, S., “A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface”, *Chemical Engineering Journal*, 210: 182-187 (2012).
43. Yang, H., Deng, Y., “Preparation and physical properties of superhydrophobic papers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 588–593 (2008).
44. Lakshmi, R. V., Bharathidasan, T., Basu, B. J., “Superhydrophobic sol–gel nanocomposite coatings with enhanced hardness”, *Applied Surface Science*, 257: 10421– 10426 (2011).
45. Gao, N., Yan, Y. Y., Chen, X. Y., Zheng, X. F., “Superhydrophobic composite films based on THS and nanoparticles”, *Journal of Bionic Engineering*, 7: 59-66 (2010).
46. Aksoy, F., Baydır, Ş. A., Bayrakçeken, H., “White spirit katkısının motor performans ve emisyonlarına etkisi”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4: 11-18 (2008).
47. İnternet: Solver Kimya, “Madeni Yağ İmalat Teknikleri”
<http://www.solverkimya.com/site/makaleler/madeni-yag-makaleleri/madeni-yag-imalat-teknikleri.html> (2013).
48. Sergeev, G. B., “Nanochemistry”, *Elsevier*, Moscow, 37-170 (2006).
49. İnternet: Fatih Üniversitesi İktisadi İşletmesi, “EDS Analizi”
<http://faik.com.tr/cihaz/ 15.html> (2013).
50. İnternet: InTech, “Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: Basic principles and applications”
<http://www.intechopen.com/books/atomic-force-microscopy-imaging-measuring-and-manipulating-surfaces-at-the-atomic-scale/measurement-of-the-nanoscale-roughness-by-atomic-force-microscopy-basic-principles-and-applications> (2013).
51. Talyak Bağdu, C., “Bazı geçiş metallerinin birlikte spektrofotometrik tayininde çok bileşenli kalibrasyon tekniklerinin uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 55-56 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DANDIL, Sahra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.02.1987 Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (505) 321 20 22
e-mail : sahraugur@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2013
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lise	Eryaman Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-...	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, sinemaya ve tiyatroya gitmek