



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYASAL YAPI ve SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK POLİMERİK  
YÜZEYLERİN İSLANABİLME DAVRANIŞLARININ  
İNCELENMESİ**

**Zafer DEMİR**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

**İSTANBUL-2019**

Bu çalışma, [16.10.2019] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı]nda [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [Hüseyin DELİGÖZİ] (Danışman)  
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER]  
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Atıf KOCA]  
[Marmara Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi]

{ }

[Unvan| ]

{ }

[Unvan|]





[20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..]

## ÖNSÖZ

[Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve tecrübeleriyle, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Destekleri için değerli hocalarım Prof. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI'ya ve Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını hiçbir koşulda eksik etmeyen değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Ayça ERGÜN'e, Büşra KAYA'ya, Merve ARSLAN'a ve Oğuz YÜCEL' teşekkür ederim.

Kendisini tarif etmek için kelimelerin kifayetsiz kaldığı sevgili arkadaşım Berk DİKMEN'e dostluğu ve yüksek lisans eğitimim süresince destekleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Gerek iş, gerek eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman eksik etmeyen kıymetli ablam Jale KALKANLI DENİZ'e teşekkür ederim.

Son olarak, başta sevgili annem olmak üzere eğitim hayatım süresince desteklerinden ötürü aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. |

[Haziran 2019]

[Zafer DEMİR]

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiv
ÖZET .....	xvi
SUMMARY .....	xviii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>3</b>
2.1. POLİMERLER.....	3
2.1.1. Kimyasal Özelliklerine Göre Polimerlerin Sınıflandırılması .....	5
2.2. POLİMERİZASYON MEKANİZMALARI .....	6
2.2.1. Kondenzasyon (basamaklı) Polimerizasyonu.....	7
2.2.2. Zincir Katılma Polimerizasyonu.....	7
2.3. KATILAR VE SIVILAR .....	8
2.3.1. Sıvılar .....	8
2.3.2. Katılar.....	9
2.4. YÜZEY GERİLİMİ VE YÜZEY SERBEST ENERJİSİ .....	10
2.4.1. Adhezyon ve Kohezyon Kuvvetleri .....	11
2.4.2. Moleküller Arası Kuvvetler.....	12
2.4.3. Polarite.....	12
2.5. ISLANABİLME.....	13
2.5.1. Lotus Etkisi.....	14
2.5.2. Temas Açısı .....	15
2.5.3. Temas Açısı Karmaşası .....	18
2.5.4. Hidrofobiklik-Hidrofillik-Süperhidrofobiklik .....	19
2.5.5. Hidrofobik Yüzeylerin Yaygın Kullanım Alanları.....	20
2.6. HİDROFOBİK YÜZEY ELDE ETME YÖNTEMLERİ .....	21
2.6.1. Kalıplama ve Şablonlama.....	22
2.6.2. Plazma Yöntemi .....	22

2.6.3. Lazer yöntemi .....	22
2.6.4. Kendini Düzenleme .....	23
2.6.5. Elektrokimyasal polimerizasyon .....	23
2.6.6. Elektrosplinleme .....	23
2.6.7. Çökeltme ve Kristalizasyon.....	23
2.6.8. Seçici Solvent (Faz Ayrımı) .....	24
2.6.9. LbL .....	24
2.7. LİTERATÜR TARAMASI.....	24
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
3.1. KİMYASAL MALZEMELER .....	31
3.2. KULLANILAN POLİMERLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	32
3.2.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE).....	32
3.2.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) .....	32
3.2.3. Akrilonitril Bütadien Stiren .....	33
3.2.4. Termoplastik Poliüretan .....	33
3.2.5. Etil Vinil Asetat %18'lik .....	34
3.2.6. Etil Vinil Asetat %40'lık .....	34
3.2.7. Polipropilen Rastgele Kopolimer .....	35
3.2.8. Stiren Akrilonitril (SAN).....	35
3.2.9. Polibütillen Teraftalat (PBT) .....	36
3.2.10. Poli alilamin hidroklorür(PAH).....	36
3.2.11. Polistiren Sülfonik Asit (PSS) .....	37
3.2.12. Poli akrilik asit (PAA) .....	38
3.3. POLİMER FİMLERİN HAZIRLANMASI .....	38
3.3.1. Polimer Filmler.....	40
3.3.1.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE) Film .....	40
3.3.1.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) Film.....	40
3.3.1.3. Termoplastik Poliüretan (TPU).....	41
3.3.1.4. Polipropilen Rastgele Kopolimer .....	41
3.3.1.6. Etil Vinil Asetat %18'lik .....	42
3.3.1.7. Etil Vinil Asetat %40'lık .....	42
3.3.1.8. Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS).....	43
3.3.1.9. Stiren Akrilonitril (SAN).....	43
3.3.1.10. Polibütillen Teraftalat.....	44

3.4. YÜZEY TEMAS AÇISI ( $\Theta$ ) ANALİZİ .....	44
3.5. TEMAS AÇISI SICAKLIK KONTROL ÜNİTESİ .....	45
3.6. TERMO GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) .....	46
3.7. POLİELEKTROLİT POLİMER ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....	47
3.8. DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE LBL ÇOK TABAKALI POLİMER FİMLERİN HAZIRLANMASI.....	47
3.9. UV-VİS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE NUMUNE ANALİZİ .....	48
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>49</b>
4.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ .....	49
4.1.1. LDPE Temas Açısı Ölçümleri.....	49
4.1.2. HDPE Temas Açısı Ölçümler .....	51
4.1.3. Polipropilen Rastgele Kopolimer Temas Açısı Ölçümleri.....	53
4.1.4. TPU Temas Açısı Ölçümleri .....	55
4.1.5. PBT Temas Açısı Ölçümleri .....	58
4.1.6. EVA%18 Temas Açısı Ölçümleri .....	59
4.1.7. EVA%40 Temas Açısı Ölçümleri .....	60
4.1.8. ABS Temas Açısı Ölçümleri.....	61
4.1.9. SAN Temas Açısı Ölçümleri.....	62
4.1.10. LbL Yöntemiyle Elde Edilen PAH-PSS/PAA Polimerlerin Temas Açısı Ölçümleri .....	64
4.2. UV-VİS SPEKTROSKOPİSİ ANALİZİ .....	74
4.3. TGA ANALİZLERİ.....	75
4.3.1. LDPE TGA Sonucu .....	75
4.3.2. HDPE TGA sonucu .....	76
4.3.3. PP TGA Sonucu .....	77
4.3.4. TPU TGA Sonucu .....	78
4.3.5. PBT TGA Sonucu.....	78
4.3.6. EVA %18 TGA Sonucu .....	79
4.3.7. EVA %40 TGA Sonucu .....	79
4.3.8. SAN TGA Sonucu.....	80
4.3.9. ABS TGA Sonucu .....	80
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>82</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>90</b>





Şekil 3.7: Stiren akrilonitril kimyasal yapısı şematik gösterimi. ....	36
Şekil 3.8: Polibütilen Teraftalat'ın kimyasal gösterimi. ....	36
Şekil 3.9: PAH'ın kimyasal gösterimi [33]. ....	37
Şekil 3.10: PSS'in kimyasal gösterimi [33]. ....	37
Şekil 3.11: PAA'nın kimyasal gösterimi [33]. ....	38
Şekil 3.12: Sıcak pres cihazı. ....	39
Şekil 3.13: Polimer granüllerin teflon plakaya yerleştirme görselleri. ....	40
Şekil 3.14: Soldan sağa 80 mikron ve 5 mm kalınlığında LDPE film görüntüleri. ....	40
Şekil 3.15: Soldan sağa 80 mikron ve 5 mm kalınlığında HDPE film görüntüleri. ....	41
Şekil 3.16: TPU film görüntüsü. ....	41
Şekil 3.17: PP polimer film gösterimi. ....	42
Şekil 3.18: EVA %18' lik 100 mikron kalınlığında polimer film görüntüsü. ....	42
Şekil 3.19: EVA %40'lık 80 mikron kalınlığında polimer film görüntüsü. ....	43
Şekil 3.20: ABS film görüntüsü. ....	43
Şekil 3.21: 80 mikron kalınlığında SAN polimer film görüntüsü. ....	44
Şekil 3.22: 100 mikron kalınlığındaki PBT film görüntüsü. ....	44
Şekil 3.23: Temas açısı ölçüm cihazı. ....	45
Şekil 3.24: Sıcaklık kontrol ünitesi sistemi ve kullanım biçimi görselleri. ....	46
Şekil 3.25: Termogravimetrik analiz cihazı. ....	46
Şekil 3.26: Ultra saf cihazı ve ultrasonik su banyosu. ....	47
Şekil 3.27: Perkin Elmer UV-VİS spektrometre cihazı. ....	48
Şekil 4.1: 100 mikron kalınlığındaki filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	50
Şekil 4.2: 5 mm kalınlığındaki LDPE film ve oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü. ....	50
Şekil 4.3: 100 mikron LDPE film 40° C' deki temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	51
Şekil 4.4: 100 mikron LDPE filmin 50°C'deki temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	51

<b>Şekil 4.5:</b> 100 mikron kalınlığındaki HDPE film oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü.....	52
<b>Şekil 4.6:</b> 5 mm kalınlığında HDPE polimer film oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü.....	52
<b>Şekil 4.7:</b> 100 mikron kalınlığındaki HDPE filmin 40° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	53
<b>Şekil 4.8:</b> 100 mikron kalınlığındaki HDPE filmin 50° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	53
<b>Şekil 4.9:</b> 100 mikron kalınlığındaki PP filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	54
<b>Şekil 4.10:</b> PP’nin 40°C’deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	55
<b>Şekil 4.11:</b> PP’nin 40°C’deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	55
<b>Şekil 4.12:</b> 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	56
<b>Şekil 4.13:</b> 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 40° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	57
<b>Şekil 4.14:</b> 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 50° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	57
<b>Şekil 4.15:</b> 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 60° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	58
<b>Şekil 4.16:</b> 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 70° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	58
<b>Şekil 4.17:</b> 100 mikron kalınlığındaki PBT filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	59
<b>Şekil 4.18:</b> 100 mikron kalınlığındaki EVA%18 filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	60
<b>Şekil 4.19:</b> 100 mikron kalınlığındaki EVA%40 filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	60
<b>Şekil 4.20:</b> 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	61
<b>Şekil 4.21:</b> 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin 40° C ‘ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	62
<b>Şekil 4.22:</b> 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin 70° C ‘deki temas açısı ölçüm görüntüsü.....	62

<b>Şekil 4.23:</b> 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	63
<b>Şekil 4.24:</b> 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin 60°C temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	64
<b>Şekil 4.25:</b> 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin 70°C temas açısı ölçüm görüntüsü. ....	64
<b>Şekil 4.26:</b> PAH üst tabakalı 3/1 oranlı PSS/PAA polimerin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü. ....	67
<b>Şekil 4.27:</b> PAH üst tabakalı 3/1 oranlı PSS/PAA polimerin 60°C'deki temas açısı ölçümü. ....	67
<b>Şekil 4.28:</b> PAH üst tabakalı 3/1 PSS/PAA polimerin 60°C'deki temas açısı ölçümü. ....	68
<b>Şekil 4.29:</b> 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimerin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü. ....	68
<b>Şekil 4.30:</b> 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimer filmin 60°C'deki temas açısı ölçümü. ....	69
<b>Şekil 4.31:</b> 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimer filmin 80°C'deki temas açısı ölçümü. ....	69
<b>Şekil 4.32:</b> PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü. ....	71
<b>Şekil 4.33:</b> PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin 60°C'deki temas açısı ölçümü. ....	71
<b>Şekil 4.34:</b> PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin 80°C'deki temas açısı ölçümü. ....	72
<b>Şekil 4.35:</b> 1/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı polimer filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü. ....	72
<b>Şekil 4.36:</b> 1/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı polimer filmin 80°C'deki temas açısı ölçümü. ....	73
<b>Şekil 4.37:</b> UV-VİS spektroskopisi analiz sonuç grafiği. ....	75
<b>Şekil 4.38:</b> LDPE termal bozunma grafiği. ....	76
<b>Şekil 4.39:</b> HDPE termal bozunma grafiği. ....	77
<b>Şekil 4.40:</b> PP termal bozunma grafiği. ....	78
<b>Şekil 4.41:</b> TPU termal bozunma grafiği. ....	78
<b>Şekil 4.42:</b> PBT termal bozunma grafiği. ....	79
<b>Şekil 4.43:</b> EVA %18 termal bozunma grafiği. ....	79

<b>Şekil 4.44:</b> EVA %40 termal bozunma grafiği. ....	80
<b>Şekil 4.45:</b> SAN termal bozunma grafiği. ....	80
<b>Şekil 4.46:</b> ABS termal bozunma grafiği. ....	81



## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1:</b> Bazı önemli polimerler ve yaygın kullanım alanları.....	5
<b>Tablo 2:</b> Tez Kapsamında kullanılan polimerlerin ticari adları ve ısı geçiş özellikleri.....	31
<b>Tablo 3:</b> Ticari polimerlerin ortalama temas açısı ölçüm sonuçları. ....	73
<b>Tablo 4:</b> Polielektrolit polimerlerin temas açısı ölçüm sonuçları. ....	74



## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\theta$	: Yüzey temas açısı
$\gamma$	: Yüzey serbest enerjisi
$\Phi_s$	: Katı yüzey fraksiyonu
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	: Polimerlerde erime sıcaklığı

<b>Kisaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>LDPE</b>	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
<b>HDPE</b>	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
<b>ABS</b>	: Akrlonitril Bütadien Stiren
<b>TPU</b>	: Poliüretan
<b>PBT</b>	: Polibütillen Teraftalat
<b>EVA</b>	: Etil Vinil Asetat
<b>EVA</b>	: Etil Vinil Asetat
<b>PPRK</b>	: Polipropilen Random Kopolimer
<b>PPIK</b>	: Polipropilen İmpact Kopolimer
<b>WCA</b>	: Su Temas Açısı
<b>CA</b>	: Temas Açısı
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>WCA</b>	: Temas Açısı Ölçüm Cihazı
<b>THF</b>	: Tetra Hidro Furan
<b>ER</b>	: Epoksi Reçine
<b>PR</b>	: Polyester Reçine
<b>CAH</b>	: Temas Açısı Karmaşası
<b>RPM</b>	: Rate Per Minute(dakikadaki dönme sayısı)
<b>PAH</b>	: Poli Alilamin Hidroklorikasit
<b>PAA</b>	: Poli Akrlilik Asit
<b>PSS</b>	: Poli Stiren Sülfonik Asit
<b>LbL</b>	: Layer by Layer (Tabakalı Kaplama Yöntemi)





## ÖZET

# KİMYASAL YAPI ve SICAKLIĞA BAĞLI OLARAK POLİMERİK YÜZEYLERİN İSLANABİLME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zafer DEMİR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Günümüzde fonksiyonel malzemelere artan ilgi, malzeme ve kimya alanlarında önemli Ar-Ge çalışmalarının gerçekleştirilmesine neden olmaktadır. Bu malzeme sınıfı içerisinde özellikle 20. yüzyılda başlarından itibaren polimer bilim ve teknolojisi ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmalar kapsamında son yıllarda kontrol edilebilir özelliklere sahip yenilikçi polimerlerin geliştirilmesi büyük ilgi çekmektedir. Söz konusu bu çalışmaların bir alt dalı olan polimerlerin yüzey özelliklerinin araştırılması ve farklı teknolojik uygulamalar için yüzey özellikleri birbirlerinden farklı polimerik malzemelerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Tez çalışmasında hem ticari polimer ürünlerin hem de çok tabakalı filmlerin yüzeylerinin ıslanabilme davranışlarının bu ürünlerin kimyasal yapılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişimlerinin araştırılması hedeflenmiştir.

Tez çalışmalarında farklı kimyasal özelliklere sahip ticari granül polimerler kullanılarak hem yaklaşık 100 mikron kalınlığında filmler, hem de bu polimerlerden 5 mm kalınlığında örnekler hazırlanmıştır. Bu ürünlerin kimyasal yapılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak temas açısı cihazı ile analizler yapılarak örneklerin hidrofilitite (su severlik) ve hidrofobite (su sevmezlik) özellikleri dolayısıyla ıslanabilme davranışları araştırılmıştır. Bu kapsamda, polar özelliğe sahip termoplastik poliüretan(TPU), etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) vb. polimerlerin yanı sıra düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE, HDPE), Poli propilen

(PP vb.) apolar yapılı ticari polimerler kullanılmıştır. Bunun yanı sıra yine ticari öneme sahip stiren akrilonitril (SAN) ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) türü ko-ter polimerik ürünlerin ıslanabilme davranışları da incelenmiştir. Bu polimer filmlerin ortam sıcaklığının yanı sıra 10°'lik artışlarla 70°'ye kadar farklı ortam sıcaklıklarında temas açısı değerleri ölçülmüş ve sıcaklığın ıslanabilme davranışlarına etkileri gözlenmiştir. Ayrıca polimerlerin ısı davranışları, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Sonuç olarak, kimyasal yapılarının farkı dolayısıyla polimerlerin temas açısı değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiş olup ortam sıcaklığının artmasıyla temas açısı değerlerinin düşme trendinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun ana nedeninin polimerik yüzeylerin ısı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak yüzeyin serbest enerjisinin artışı ve polimer segment hareketliliği nedeniyle ıslanabilme kabiliyetinin gelişebileceği değerlendirilmiştir. Örneğin; hazırlanan film örnekleri arasında LDPE'nin ve HDPE'nin oda sıcaklığındaki temas açısı değerleri sırasıyla 95° ve 103° derece iken, 50°C ilgili bu ürünlere ait temas açısı değerleri 82° ve 87° derece olarak gözlenmiştir. Hazırlanan filmler içerisinde polibütilen teraftalat (PBT)'in oda sıcaklığındaki temas açısı değeri 82° olarak tespit edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla HDPE ve LDPE'den hazırlanan 5 mm kalınlığındaki ürünlerin de oda sıcaklığındaki temas açısı değerleri sırasıyla 96° ve 91° olarak belirlenmiştir.

Diğer bir çalışmada ise tabakalı kaplama yöntemi ile hazırlanan çok tabakalı ince filmlerin temas açısı değerleri, hazırlanan filmin son tabakasının yük türüne ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş ve ıslanabilme karakterleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, LbL filmin yüzey yükü türünden bağımsız olarak ortalama temas açısı değerlerinin sıcaklıkla artış gösterdiği diğer bir ifadeyle su ile ıslanabilme kabiliyetinin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan, yüzey yükünün pozitiften negatife çevrilmesi durumunda temas açısı değerlerinin belirgin oranda düştüğü ve negatif yüklü son tabakaya sahip LbL filmin daha hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, polielektrolit harman kompozisyonunda poli akrilik asit (PAA) miktarının artırılmasıyla temas açısı değerlerinin düştüğü ve sıcaklığa bağlı olarak 27°- 44° aralığında değiştiği saptanmıştır. Bu sonuçlar, LbL ince filmlerin genel olarak hidrofilik davrandığını göstermekle birlikte yüzey yükünün negatife çevrilmesi ve harman yapıda PAA miktarının artmasıyla ve polielektrolit çifti kullanılmasıyla ıslanabilme kabiliyetlerinin önemli oranda geliştirilebildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Ekim 2019, 108 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Temas Açısı, Polimerik Yüzeyler, Islanabilme, Hidrofobik, Hidrofilik

## **SUMMARY**

### **INVESTIGATION OF WETTABILITY BEHAVIOURS OF POLYMERIC SURFACES DEPENDING ON CHEMICAL STRUCTURE AND TEMPERATURE**

**M.Sc. THESIS**

**Zafer DEMİR**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

Nowadays, increasing interest in functional materials leads to important Research & Development studies and important developments in materials and chemistry. Polymer science and technology has come to the forefront in this class of materials especially since the beginning of the 20th century. In recent years, the development of innovative polymers with controllable properties is of great interest. Investigation of surface properties of polymers which is a sub-branch of these studies and development of polymeric materials with different surface properties for different technological applications have a great importance.

In this thesis, both 100 micron films and bulk samples around 5 mm thickness were prepared from these commercial granulated polymers. Then, the wettability properties of these products were investigated by performing contact angle measurements depending on their chemical structures and ambient temperature. In other word, hydrophobicity (water hating) and hydrophilicity (water loving) of these samples were determined. In this context, polar thermoplastic polyurethane (TPU), ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) etc. were used as well as and so on. Polymers as well as commercial polymers of low and high density polyethylene (LDPE, HDPE) and polypropylene (PP) etc. Besides, wettability behaviors of other commercially important polymers, namely styrene acrylonitrile (SAN) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), were also performed. In addition to, ambient temperature contact

angle measurements of these products, thermal behavior of polymers, thermogravimetric analyzer were analyzed. The effects of temperature on wettability behaviors were studied up to 70°C with 10°C increments. Furthermore thermal behaviors of polymers were investigated using thermogravimetric analyzer.

As a result, it was observed that the contact angle values of the polymers were different from each other due to the difference in chemical structure and it was pointed out that average contact angle values were lowering trend with the applied temperature. The main reason of the enhanced wettability properties was evaluated by the increment of surface free energy depending on thermal transition temperatures of the polymeric surfaces and movement of polymer segments. For example; among the film samples prepared, the contact angle values of LDPE and HDPE at room temperature were 95° and 103°, respectively, while the contact angle values of these products were found to be 82° and 87° at 50°C. In the prepared films, the contact angle value of polybutylene terephthalate (PBT) was determined as 82° at room temperature. For comparison, the contact angle values of the products with 5 mm thickness of HDPE and LDPE were 96° and 91° at room temperature, respectively.

In other part of thesis, the contact angle values of the multi layered films prepared by layer-by-layer technique were determined as a function of the charge type of top layer of LbL film and temperature. It was concluded that average contact angle values of LbL films were increased with temperature independent of charge type of top layer which in turn wettability behavior drop. On the other hand, it was emphasized that the contact angle values of the LbL films significantly lowered by shifting the surface charge of positive (+) to negative (-) and the LbL film with negatively charged top layer had more hydrophilic than that of positively charged one. Moreover, it was determined that the average contact angle values of the films dropped with polyacrylic acid (PAA) content in polyelectrolyte composition and they were in the range of 27°-44° depending on temperature. These results showed that LbL thin films generally had hydrophilic character. In addition, shifting the surface charge of LbL films to negative (-) and increment of PAA content in blended polyelectrolyte composition led to a great improvement in wettability behaviors. |

|October 2019|, |108|, pages.

**Keywords:** | Contact Angle, Wettability, Polymeric Surfaces, Hydrophobic, Hydrophilic

|

## 1. GİRİŞ

[Polimerler 20. Yy 'dan beri bilimsel araştırmalarda ve mühendislik uygulamalarında dikkat çekmekte olup günümüzde insanoğlunun artan ihtiyaçları doğrultusunda yaşantısının her alanına girmiş durumdadır. Polimerlerin kolay işlenebilmesi, mekanik dayanımları, maliyetleri ve kendine has kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle günümüzde oldukça yüksek üretim miktarlarına ulaşmıştır. Ev eşyalarından, tekstile, tekstilden tıp alanına tıptan otomotive aklımıza gelebilecek her sektörde kullanım alanı bulmuş ve gün geçtikçe bu polimerlerin kullanım alanları genişlemektedir. Polimerik malzemelerde yaşanan bu hızlı yaygınlaşma ve teknolojik gelişmeler sonucunda polimerlerin spesifik özelliklerinin üzerindeki araştırma ve iyileştirme çalışmaları son derece hızlanmıştır.

Polimerik malzemelerin en önemli spesifik özelliklerin başında gelen polimerlerin ıslanabilme davranışları günümüzde başlıca araştırma konularından biri haline gelmiştir. Polimerlerin ıslanabilme davranışları kullanım alanı bulduğu birçok sektörde belirleyici ana kriterlerden biri haline gelmiş durumdadır. Polimerik malzemenin ıslanabilme davranışlarına bağlı olarak kullanım alanları da çeşitlilik göstermektedir. Son dönemde hidrofobik(su sevmeyen) özelliklere sahip polimerler birçok yönden daha aranan polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü hidrofobik özellikler polimerlere kendi kendini temizleme, daha düşük sürtünme katsayısı, ıslanma önleme, buğu tutmama, buzlanma önleme gibi birçok üstün yetenek kazandırmaktadır. Bu yetenekler yakıt hücrelerinin su kontrolünden tutun ıslanmayan tekstil ürünlerine ve tıpta kullanılan yapay damarlarının iç cidarların sıvı tutma davranışlarına kadar geniş bir yelpazede etkili olabilmektedir.

Tez kapsamında, polar özelliğe sahip termoplastik poliüretan(TPU), etilen vinil asetat kopolimeri (EVA), vb. polimerlerin yanı sıra düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE, HDPE, PP vb.) apolar yapılı ticari polimerler kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, yine ticari öneme sahip stiren akrilonitril (SAN) ve akrilonitril-bütadien-stiren(ABS) türü ko-ter polimerik yapılı ürünlerin ıslanabilme davranışları da incelenmiştir. Bu bağlamda tez çalışmalarında farklı kimyasal özelliklere sahip ticari granül polimerler kullanılarak hem presleme yöntemiyle yaklaşık 100 mikron kalınlığında filmler, hem de bu polimerlerden 5 mm kalınlığında örnekler hazırlanmıştır.

Ayrıca polimerik malzemelerin ıslanabilme davranışlarının literatürde çok da fazla araştırılmamış sıcaklığa bağlı değişimleri tez kapsamında ilgili bu polimerik ürünler için incelenmiştir. Sıcaklığın ıslanabilme davranışlarına etkisi, mevsimsel kullanımlarda, farklı coğrafyalarda veya özel kullanım alanlarında (örneğin vücut sıcaklığında, soğuk denizlerde kullanılan gemilerde veya yakıt hücrelerinde) kullanılması nedeniyle önemli bir araştırma konusu oluşturmaktadır. Ayrıca polimerlerin ısı davranışları, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Sonuç olarak, kimyasal yapılarının farkı dolayısıyla polimerlerin temas açısı değerlerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiş olup ortam sıcaklığının artmasıyla temas açısı değerlerinin genel trend olarak beklenildiği üzere düştüğü ve bazı örnekler için belli bir sıcaklık değerinden sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun ana nedeninin polimerik yüzeylerin ısı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak yüzeyin serbest enerjisinin artışı ve ıslanabilme kabiliyetinin gelişebileceği değerlendirilmiştir. Hazırlanan film örnekleri arasında LDPE'nin ve HDPE'nin oda sıcaklığındaki temas açısı değerleri sırasıyla 95° ve 103° derece iken, 50° ilgili bu ürünlere ait temas açısı değerleri 82° ve 87° derece olarak gözlenmiştir. Hazırlanan filmler içerisinde polibütülen teraftalat (PBT)'nin oda sıcaklığındaki temas açısı değeri 82° olarak tespit edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla HDPE ve LDPE hazırlanan 5 mm kalınlığındaki ürünlerin de oda sıcaklığındaki temas açısı değerleri incelenmiş ve sırasıyla 96° ve 91° olarak belirlenmiştir. LDPE esaslı örneğin hem film formunda hem de kütle formunda temas açısı değerlerinin hemen hemen aynı olduğu HDPE esaslı ürün durumunda ise birbirinden farklı olduğu saptanmıştır. Bu durumun gerekçesinin de kütle formundaki ürünün yüzey morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. |

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. POLİMERLER

Bugün günlük yaşantımızın neredeyse her alanında bulunan polimerler 1920'li yıllarda Hermann Staudinger'in çalışmalarıyla hayatımıza girmeye başlamıştır. Ayrıca polimerlerle ilgili bu çalışmalar Hermann Staudinger'in 1953 yılında Nobel kimya ödülünü kazanmasını sağlamıştır [1].

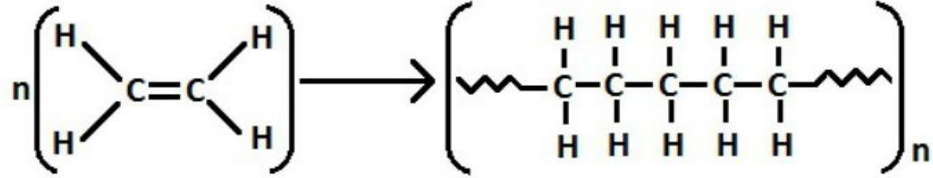
1920'lerden itibaren özellikle ikinci dünya savaşının ardından dünya üzerinde insanlar tarafından kullanılan malzemeler artan uygulama alanlarına bağlı olarak çeşitlenmeye başlamıştır. İkinci dünya savaşının etkisiyle dünya üzerinde gerçekleşen hızlı teknolojik ve bilimsel ilerleme polimer kimyası alanında diğer bilim dallarına göre daha fazla etkili olmuş ve polimer malzemeler demir ve çelik kadar yaygın kullanım alanı bulmuştur. Önceleri ise keten, pamuk ve ipek gibi organik polimerler insanların ihtiyaçlarını karşılamak üzere kullanılıyorken polimer kimyasında yaşanan gelişmeler sonucunda ise insanların yaşamını kolaylaştıran bu malzemeler bugün neredeyse hayatımızın her alanına girmiştir [2]. Kimya biliminin 20. Yüzyılın başından beri gösterdiği gelişmelerin ve ilerlemelerin büyük çoğunluğu da polimer kimyası dalında yaşanan gelişmelere bağlı olarak gerçekleşmiştir [3].

Polimerler son birkaç on yılda neredeyse hayatımızın her alanına girmiş kimyasal moleküllerdir. Plastikler, yapıştırıcılar, boyalar gibi birçok türde malzemenin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bunlara paralel olarak kimya mühendisliğinin önemli bir parçası olmuş, kimyacılar da geniş bir araştırma ve çalışma alanı yaratmıştır. Son yıllarda sektörel olarak dünya ticaretinde çok önemli bir ekonomik büyüklüğe ulaşmış ayrıca dünyadaki hızlı teknolojik gelişmelere polimer bilimindeki önemli oranda etkilemiş üzerindeki çalışmalar daha da yoğunlaşmıştır [2].

Polimerler, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çok geniş uygulama alanına sahiptir. Polimerler hafiflik, ucuzluk, anti korozyonluk, elektriksel direnç, iyi mekaniksel dayanım ve kolay işlenebilme gibi kendine has özellikleri sayesinde diğer malzemelere göre üstünlük sağlamaktadır. Bu da polimer biliminin makine, tekstil, fizik, vb. diğer bilim dallarının gelişimine de katkı sağlamıştır.

Polimerler birçok monomerin kimyasal bağlarla bir araya gelerek tekrarlanan reaksiyonlarla meydana gelerek oluşturdukları makromoleküler yapılardır. Bu monomerler kovalent bağlarla bir araya gelerek bu molekülleri oluştururlar.

Makromoleküller adı verilen polimerler birçok alt birimin yinelenmesiyle meydana gelir. Polimerleri oluşturan yapılara yukarıda da belirttiğimiz gibi monomer, bu yapıların bir araya gelmesini sağlayan tepkimelere de polimerleşme tepkimeleri adı verilir. Bu polimerleşme tepkimelerinin birçoğunun başlamasını sağlayan ise radikallerdir. Bir polimerleşme reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için monomer, en az iki fonksiyonel grup ya da doymamış bağ bulundurmasına bağlıdır [1]. Örnek verecek olursak günümüzde oldukça yaygın kullanım alanı bulmuş polietilenin monomeri olan etilenin (eten) polimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilmiş reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir. Bu polimerleşme reaksiyonu 1000 atm basınç, monomer, bir miktar radikal örneğin diaçil peroksit eşliğinde yüksek ısılarla gerçekleştirilir. Mol kütlesi yaklaşık 500.000 gr/mol altında bir değerde kaldığında polimerleşme reaksiyonu tamamlanmış sayılmaz. Bu yöntemle katılma ya da zincir büyüme polimerizasyonu adı da verilmektedir [4]. Etilenin polimerleşme mekanizması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Etilenin polimerizasyon mekanizması.



**Tablo 1:** Bazı önemli polimerler ve yaygın kullanım alanları.

Polietilen	Temiz Su boruları, Kanalizasyon boruları, Poşet, Mutfak eşyaları, Film
Pamuk	Tekstil, İplik, Giyim, Çorap
Poliakrilamitler	Göz Lensleri
Epoksi	İnşaat, Yapıştırıcılar, Yer kaplamaları
Polyester	Yapıştırıcılar
Poliüretan	İzolasyon Malzemeleri, Köpükler, Yapıştırıcılar
Polivinilklorür	İnşaat Malzemeleri, Su tesisat boruları, Pencere Doğramaları
Poliamid	İplik, Şişe, Lastik
ABS	Bilgisayar Parçaları, Otomobil Parçaları, Boru ve Boru Ekleri, Duş tekneleri vb.
TPU	Ayakkabı, Yalıtım, Yapıştırıcı, Kaplama
PET	Şişe, Fiber
PVC	Yapı, Elektrik, Cephe kaplama

### 2.1.1. Kimyasal Özelliklerine Göre Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler de sınıflandırma, inceleme ve araştırma aşamalarında araştırmacıların işlerini kolaylaştırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Polimerler kimyasal özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır;

- Kimyasal Bileşimine Göre: Organik, İnorganik
- Polimer Zincir Yapısına Göre: Lineer, Dallanmış, Çapraz bağlı
- Kaynaklarına Göre: Doğal, Sentetik, Yarı Doğal

Organik polimerler ana zincirde karbon ve hidrojen atomu taşırlar. Ana zincirinde silisyum, fosfor, kükürt gibi atomlar bulunduran polimerler ise inorganik polimerler olarak adlandırılmaktadır. İnorganik polimerlerin en önemli örneği poli dimetil siloksan olarak bilinmektedir.

Doğada kendiliğinden oluşmuş makro molekül yapılar doğal polimerler olarak bilinmektedir. Doğal polimerlerin en çok bilinen ve yaygın örnekleri selüloz ve kauçuktur. Selüloz bitkilerin yapısını oluştururken, kauçuk ise kauçuk ağacından elde edilmektedir. Selüloz günümüzde ahşap ve kağıt sektöründe yaygın olarak kullanılmakta, kauçuk ise kükürt ile vulkanizasyon işleminin ardından çok kullanışlı bir polimer halini almaktadır. Doğal polimerlerin modifiye edilmesiyle yarı doğal polimerler elde edilebilmektedir. Örneğin yarı doğal polimerlerden biri olarak bilinen liyosel selülozun yapısının değiştirilmesiyle üretilmektedir [2, 3].

Polimerler zincir yapılarına göre düz zincirli, çapraz zincirli ve dallanmış olmak üzere 3 sınıfa ayrılabilirler. Doğrusal polimerler, lineer bir şekilde tekrar eden yapıların oluşturduğu polimerlerdir. Bu doğrusal yapıda, herhangi bir dallanma ya da ağ yapısı oluşturacak çapraz bağlar bulunmamaktadır. Polivinil klorür ve Polietilen, doğrusal polimerlerin birer örneği olarak gösterilebilmektedir [1].

Polimerlerde, ana zincir üzerinde kovalent bağlar ile yapıya bağlanmış yan zincirler olduğunda bu polimerlere dallanmış polimerler denilmektedir. Bu zincirler polimerin birçok özelliğini belirlemekte, viskozitesini etkilemektedir [1]. Bu polimer yapılarından dolayı çözücülerde çözünme göstermemekle birlikte düşük bir oranda şişme gösterebilmektedirler [1,6]. Kauçuklar çapraz bağlı polimerlere örnek olarak gösterilebilmektedir. [1,3]. Ayrıca kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 2.3'te sunulmuştur.

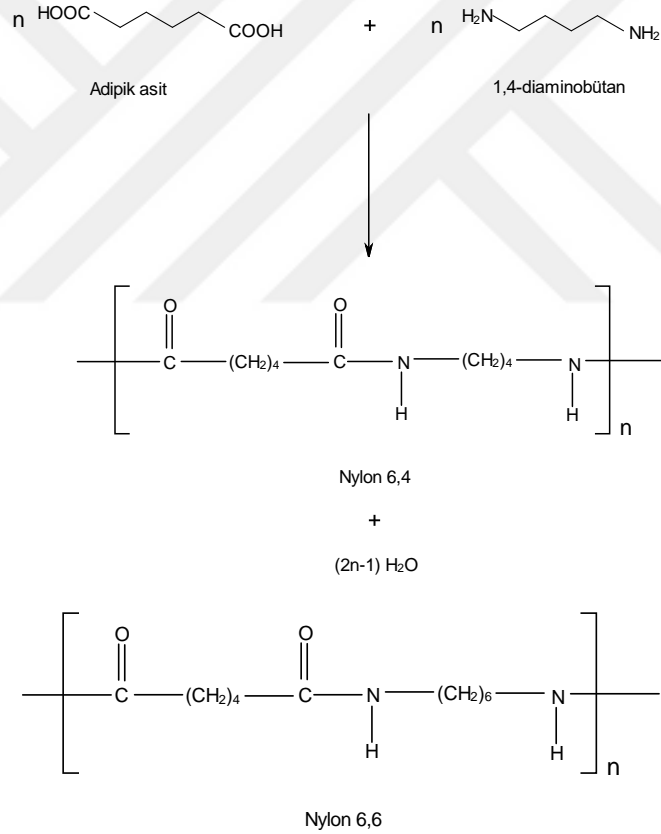
## 2.2. POLİMERİZASYON MEKANİZMALARI

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler son yıllarda teknolojik gelişmeler ve yeni buluşlar etkisinde çokça çeşitlense de kullanılan yöntemler göz önünde bulundurulduğunda bugün hala yaygın kullanım alanı bulmuş polimerlerin üretim aşamasında kullanılan önemli iki polimerizasyon yöntemi olan kondenzasyon ve zincir polimerizasyonu yöntemleridir. Bu yöntemler aşağıda özetlenmiştir;

1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon
2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu' dur.

### 2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi genel olarak zincir reaksiyonlarından daha düşük molekül ağırlıklı polimerinin üretimi için kullanılır ve yüksek sıcaklıklarda çalışmayı gerektiren bir yöntemdir. Katılma polimerizasyonun aksine, aşamalı reaksiyonlar, bir zincir oluşturan iki farklı tipte fonksiyonel monomer veya birbirleriyle reaksiyona giren uç grupları içerir. Basamaklı polimerizasyonun en önemli şartı moleküllerin iki veya daha fazla fonksiyonel grup içermesidir. Basamaklı polimerizasyon; esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlarının yan ürünleri olarak küçük moleküller (Su, HCL, CO<sub>2</sub> vb.) üretir. Şekil 2.2’de bir Nylon 6,6 oluşturmak üzere reaksiyona giren iki monomerin, heksametilen diamin ve adipik asitin polimerizasyonu ile meydana gelen Nylon 6,6’nın reaksiyon mekanizması verilmektedir [2, 3].

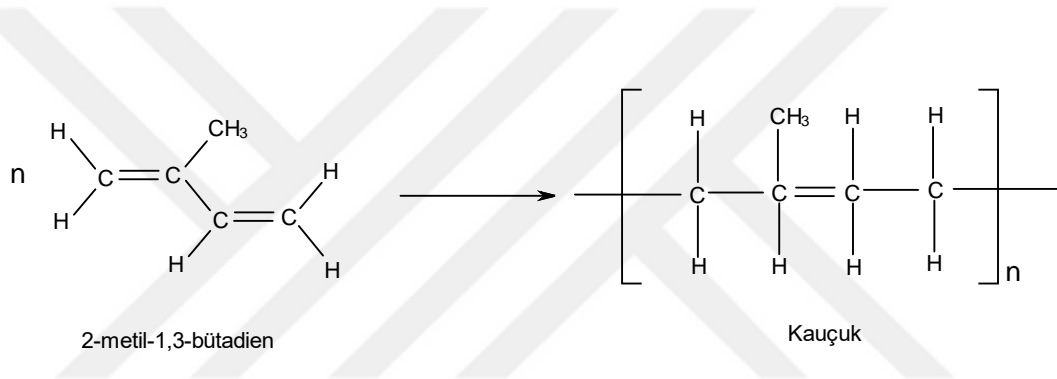


Şekil 2.2: Nylon 6,6 polimerizasyonu mekanizması gösterimi.

### 2.2.2. Zincir Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniğinde monomerler direkt birbirlerine katılarak polimer zinciri oluşturmaktadırlar. Zincir taşıyıcı bir anyon veya katyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir

elektronu bulunan serbest radikal de olabilir. Polimerizasyon mekanizması radikaller üzerinden başlamakta ve zincir büyümesi de radikaller üzerinden devam etmektedir. Zincir polimerizasyonda doymamış bağlar içeren propilen, etilen, stiren, vinil klorür gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Oluşan serbest radikaller, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılmakta ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal vermektedir. Çok kısa bir süre içinde birçok monomer molekülü büyümekte olan zincire katılmakta ve reaksiyon sonucunda yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmektedir. Şekil 2.3'te kauçuğun zincir polimerizasyonu mekanizması örnek olarak verilmektedir [2,3].



**Şekil 2.3:** Kauçuğun zincir polimerizasyonu mekanizması.

## 2.3. KATILAR VE SIVILAR

### 2.3.1. Sıvılar

Sıvılar en genel tabirle dolduruldukları kabın şeklini alan maddeler olarak bilinirler. Gazlar her oranda karışabilirken sıvılar kısmen karışır veya hiç karışmaz. Sıvıları gazlardan ayıran en önemli özellikleri çok az oranda sıkışabilmeleri ve yüksek yoğunluklarıdır. Bir sıvının kohezyon kuvvetleri gazlardakine göre çok daha yüksektir ve molekülleri belli bir kabı sığdıracak kadar kuvvetlidir.

Bir sıvının içindeki moleküller bir miktar hareket serbestliğine sahiptir ve bu hareket oldukça yoğun bir harekettir. Sıvılar gazlarla karşılaştırıldığında, sıvılardaki ortalama serbest yol, gaz fazından çok daha azdır. Genel olarak, bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, moleküler çapa kabaca eşit olacak kadar küçüktür ve moleküller arası kuvvetlerin etkisi, sıvıların özelliklerinin moleküller arasında etki eden kuvvetlere bağlı olduğu şekilde o kadar

büyüktür. Normal basınç altındaki bir sıvının, bir katı maddeninkine yakın bir yoğunluğu vardır; bu, erime noktasından kaynama noktasına kadar tüm sıvı aralığında geçerlidir.

Bir sıvı genellikle erime noktasındaki bir katıdan daha az yoğundur (ancak katılarının gevşek yapısından dolayı su, silikon, germanyum, kalay vb. gibi birkaç istisna hariç). Sıvılar düşük bir sıkıştırılabilirliğe sahiptir, çünkü normal bir sıvıdaki moleküller arasında katılara benzer şekilde çok fazla boş alan yoktur. Diğer taraftan, uygulanan bir kuvvete cevabına bakılarak bir katıdan kolayca ayrılabilirler.

Sıvı hal için geliştirilmiş tam bir teori yoktur. Yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki gazlar mükemmel kaosu özelliklerini gösterirken, ideal katı kristalleri mükemmel düzen özelliklerini gösterir. Mükemmel kaos ve düzenin matematiksel olarak ele alınması hem basittir, hem de teorileri kolayca geliştirilmiştir. Sıvılar ise, gazlar ve katılar arasında özellikler sergilerler ve şimdiye kadar kapsamlı teorik işlemlere karşı koymuşlardır [6].

### 2.3.2. Katılar

Katı maddelerin yüzeylerindeki moleküller sıvıların aksine hareketsiz yapılardır. Atomlar veya moleküller yalnızca kendi alanlarında çok ufak bir titreşim hareketi yaparlar ve bu hareketler genellikle bir içe doğru çekme hareketi olarak gözlenir. Bu hareket sıvı moleküllerin bir an önce dengeye gelmeye hareketinden oldukça farklıdır. Bu farklılığa rağmen katı maddelerde bir yüzey gerilimi değeri oluşmadığı anlamına gelmez.

Bir katının üst tabakasının kimyasal özellikleri aynı zamanda bu maddenin yüzey özelliklerini de belirler. Bu yüzeylerin tabakaları aynı kimyasal gruplardan oluşuyorsa homojen yüzey, farklı kimyasal yapılardan oluşuyor ise heterojen yüzey olarak adlandırılmaktadır.

Katı yüzey katmanlarında birden fazla atom veya kimyasal grup bulunduran maddeler kopolimer veya katalizörler vb. yüzey özelliklerinin çok çeşitli özellikler kazanmasını sağlamaktadır. Bir maddenin homojenliği veya heterojenliği ıslanma, yapışma, adsorbsiyon, biouyumluluk gibi birçok özelliğinde belirleyici rol oynamaktadır. Endüstriyel anlamda da bu özellikler büyük önem taşımaktadır [6].

## 2.4. YÜZEY GERİLİMİ VE YÜZEY SERBEST ENERJİSİ

Termodinamik olarak bütün moleküller mümkün olduğunca düşük enerjiye sahip olmak isterler. Bunu da elektrokimyasal etkiler yoluyla yüzeyi küçültme eğilimi göstererek gerçekleştirirler. Bir su damlasının da dairesel bir şekil almasının sebebi yüzey enerjisini ve alanını küçültme isteğidir. Moleküller içe doğru bir çekme kuvveti oluşturarak küre şekli alırken bu mekanizmaya yüzey gerilimi adı verilmektedir. Sıvılar için düşünecek olursak, bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Sıvının iç kısmında moleküller birbirini her yönden çekerler. Yüzeydeki moleküller ise sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından çekildiği için yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjileri yüzeyin altındaki moleküllere göre daha düşüktür. Bu yüzden yüzeydeki moleküller sıvının iç kısmına doğru çekilirken yüzeyde tek molekülük bir katman halinde sıkışırlar. Sonuç olarak sıvının yüzeyindeki moleküller daha sıkışık ve daha yoğun bir katman oluşturur. Bunu sıvının yüzeyindeki tek molekülük oldukça ince bir tabaka olarak düşünebiliriz [7].

Bazı böceklerin suda yürüebilmesi, bozuk paranın su üzerinde kalabilmesi, bir cımbızın suya batmadan yüzebilmesi, yağın suya karışmaması, ördeklerin tüylerinin yüzerken ıslanmaması, deterjanın sabunun temizlik etkisi yüzey geriliminin etkisinden dolayıdır [7].

Yüzeydeki moleküllerin iç kısma doğru çekilmesi ve yüzeyde daha düzenli bir şekilde dizilmesi sonucunda su damlası serbest haldeyken küre şeklini alır. Yüzeydeki bu gerilmeye diğer bir deyişle yüzey gerilimi denir. Yani sıvı yüzeyindeki birim uzunluğu geren kuvvettir ve birimi dyne/cm dir. Yüzey enerjisi ile yüzey gerilimi aynı şeyin farklı fiziksel nedenlerle açıklanması olayıdır. Sıvılar için yüzey gerilimi ifadesini, katılar için yüzey enerjisi ifadesini kullanmak daha doğrudur. Sonuç olarak bir sıvının yüzey alanını 1 cm<sup>2</sup> arttırmak için gerekli olan enerjiye de yüzey enerjisi denir ve birimi erg/cm<sup>2</sup> dir.

$$\text{Yüzey Gerilimi} = \gamma \text{ (dyne/cm) , (N/m)}$$

Bir sıvının içindeki atomlar birbirlerinden etkilenir ve atomlar arasındaki mesafe birbirine eşittir. Bununla birlikte moleküller arasındaki hareketler denge halindedir. Yalnız sıvının yüzeyindeki hareket bundan farklıdır. Sıvının yüzeyindeki moleküller gaz molekülleri ile temas eder ve yüzeyde dengesizlik artar. Böylece atomlar arasındaki mesafeler yüzeylerde

azalır ve fazla enerji ortaya çıkar. Enerjiden dolayı yüzey bir membran kaplama olarak hareket eder ve bu olay yüzey gerilimi olarak tanımlanır [8].

#### 2.4.1. Adhezyon ve Kohezyon Kuvvetleri

Bir maddenin kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetine kohezyon denir. Farklı iki madde arasında var olan ve bu iki maddenin birbirine yapışmasını sağlayan çekim kuvvetine adhezyon denir.

En basit anlatımıyla bir bardağı ağzına kadar su doldurup daha sonra yavaş yavaş birkaç damla ilave su eklediğimizde taşmadan önce, su camın en üst kısmında kubbe benzeri bir şekil alır. Bu kubbe benzeri şekil, su moleküllerinin yapışma özelliklerinden veya birbirlerine yapışma eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Uyum, aynı türden diğer moleküller için moleküllerin çekimini ifade eder ve su molekülleri, birbirleriyle hidrojen bağları oluşturma kabiliyetleri sayesinde güçlü birleştirme kuvvetlerine sahiptir. Yüzeydeki su molekülleri (su-hava ara yüzünde), tıpkı sıvının derinliklerindeki su molekülleri gibi, komşularıyla hidrojen bağları oluşturacaktır. Ancak, bir tarafta havaya maruz kaldıklarından, bağlandıkları daha az sayıda komşu su molekülüne sahip olacaklar ve sahip oldukları komşularla daha güçlü bağlar oluşturacaklardır.

Su kendine yapışmayı sever, ancak bazı koşullar altında diğer molekül türlerine yapışmayı tercih eder. Yapışma, farklı türde moleküller için bir tür moleküllerin çekiciliğidir ve özellikle pozitif veya negatif yükler taşıyan diğer moleküller ile su için oldukça güçlü olabilir.

Örneğin, yapışma, suyun bir beher içine yerleştirilmiş ince cam borulardan (kılcal borular olarak adlandırılır) yukarı doğru "tırmanmasına" izin verir. Kılcal etki olarak bilinen yerçekimine karşı bu yukarı doğru hareket, su molekülleri ve borunun cam duvarları (yapışma) arasındaki çekime ve su molekülleri (birleşme) arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Su molekülleri, diğer su moleküllerine göre cama daha güçlü tutulur (çünkü cam molekülleri su moleküllerinden daha polardır).

Yapışkan ve yapışkan kuvvetler yaşam için de biyolojideki pek çok su bazlı süreçte de, suyun ağaçların tepelerine hareketi ve gözyaşı köşelerinde gözyaşı kanallarından gözyaşı drenajı dahil olmak üzere birçok rol oynarlar [9].

### 2.4.2. Moleküller Arası Kuvvetler

Kovalent bağlarla bağlanmış atom gruplarına molekül denir. Kovalent bağları oluşturmak veya koparmak için kimyasal reaksiyonlara ihtiyacımız vardır. Zayıf bağlar sıklıkla moleküller arasında oluşur ve bu da moleküllerin gruplar halinde birbirlerine yapışmalarını sağlar. Zayıf bağlara ikincil bağlar veya moleküller arası kuvvetler denir. Moleküller arası kuvvetleri hidrojen bağları, dipol-dipol kuvvetleri, london dispersiyon kuvvetleri ve iyon-dipol kuvvetleri olarak sıralayabiliriz. Bu kuvvetlerin bir sıvı içinde çözülerek veya ısı ekleyerek üstesinden gelinebilir. Bir polimer üzerindeki fonksiyonel grupların varlığı, ikincil bağlarının tipini ve gücünü belirlemektedir [10].

### 2.4.3. Polarite

Kovalent bağlar, molekülleri oluşturan atomlar arasındaki elektronların ortaklaşa paylaşımıyla oluşur. Moleküllerin polariteleri, yapıdaki asimetriye, yük dağılımlarına ve molekülleri oluşturan atomların elektronegatifliklerine bağlı olarak değişmektedir.  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  gibi, iki aynı kurucu iki atomlu moleküllerde elektronegativite farkı olmadığı için bağ elektronları iki atom tarafından eşit miktarda çekileceği ve paylaşılacağı için apolar olarak tanımlanır. Ancak moleküller iki farklı atomdan oluştuğunda periyodik tablonun sağ üst köşesine yakın metalik olmayan elementler azot, oksijen, flor ve klor gibi, paylaşılan elektronları karbon ve hidrojenden uzağa kaydırma eğilimindedir ve bunun sonucunda elektron bulutunun dağılımı daha elektronegatif olan atomların üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu elemanlardan birine sahip fonksiyonel bir grup olduğunda, hafif bir negatif yüke sahiptir ve molekülün geri kalanı (karbon ve hidrojen) biraz pozitifdir. Pozitif kısımları, komşu polimerlerin negatif kısımlarına çekilir ve molekül polarize hale gelir [10].

Bir molekülün polaritesinin ne olduğunu anlamak için ayırt edici edici ana kriterlerden biri dipol ve dipol momenti kavramlarıdır. Çok atomlu bir molekülde polarite, molekül içindeki atomların dipol momentlerinin vektörel toplamına bağlı olarak değişmektedir. Molekül içindeki atomların simetrisine bağlı olarak  $H_2O$  ve  $CO_2$  molekülleri üzerinden örneklenecek olursa  $H_2O$  polar iken  $CO_2$  apolardır. Çünkü  $CO_2$  nin yapısı doğrusal iken  $H_2O$ 'nun üçgen yapısı ve oksijene bağlı hidrojenin farklı açılarla bağlanması nedenleriyle dipol momentine sahip olmasını sağlamıştır [10].



Polimerler özelinde örnekler verecek olursak; polietilen tereftalat kendini polar yapan oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahiptir ve polar polimerlerdir. Polar polimerler için, polivinil klorür, poliakrilamid, poliüretan, poliamid, poliakrilonitril, poliakrilik asitler, polimetil metakrilat ve akrilonitril bütadien stiren örnek olarak gösterilebilmektedir. Organik polimerlerin birer örneği olan protein ve selüloz zincirleri de polardır. Politetrafloroetilen tamamen flor atomlarıyla kaplı olduğu ve yapıdaki simetri nedeniyle apolardır. Polietilen, polipropilen, polistiren, politetrafloroetilen de apolar polimerlere örnek olarak gösterilebilmektedir [10].

## 2.5. ISLANABİLME

Islanabilme katı bir yüzeyde meydana gelen insan hayatı ve doğada önemli etkileri olan önemli bir fiziksel olaydır. Katı bir yüzeyde sıvının uzanması veya yayılması şeklinde basitçe tanımlanabilir. Yüzey ıslanabilirliğini etkileyen en önemli parametreler kimyasal heterojenlik ve pürüzlülük olarak sıralanabilir [11].

Yüzey ıslanabilirliği birçok endüstriyel uygulamada önemli bir parametredir ve temel ilgi alanı olan bir araştırma konusudur. Bir katı yüzeyin ıslanabilirliğini gösteren ana ölçüm yöntemi temas açısı yöntemidir. Katı yüzey üzerinde gerçekleşen moleküller arasındaki farklı etkileşimler ıslanma özelliklerinin farklanmasına neden olmaktadır. Islanmanın ilk olarak 1805 yılında Thomas Young tarafından incelenmesi sonucu takip eden yıllarda çalışmalar hızlanmış temas açısı, ıslanabilme, hidrofobluk, hidrofilitik, superhidrofobluk, süperhidrofilitik ve temas açısı karmaşası gibi birçok yeni kavram ortaya çıkmış ve büyük gelişme göstermiştir [11].

Sıvı ve katıların yüzeyindeki atom veya moleküller, iç kısımlardakine kıyasla daha yoğun bağa ve buna bağlı olarak da daha yüksek enerjiye sahiptirler. Bu fazla enerji, yüzey gerilimi veya yüzey serbest enerjisi;  $\gamma$  olarak ifade edilir. Islanma mekanizması; Young eşitliğine göre; katı yüzey, sıvı ve hava arasındaki ara yüzeylerin serbest enerjisi ile açıklanmaktadır. Bir sıvı damlasının katı yüzeye yayılması esnasında, sıvı-hava ara yüzeyi artmakta, katı-hava ara yüzeyi azalmaktadır. Buna bağlı olarak katı-sıvı ara yüzeyi de artmaktadır [12].

Young eşitliği; katı yüzeyin homojen, pürüzsüz ve reaktif olmayan bir yüzey olduğu varsayımıyla geliştirilmiştir. Birçok yüzey ise homojen olmayan, pürüzlü ve reaktif gruplar

içerebilen yüzeylerdir. Yüzey pürüzlülüğünün ıslanmaya olan etkisinin açıklamak için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Wenzel modeli ve Cassie Bexter modeli en çok benimsenen modellerdir. Wenzel modelinin temel varsayımı; su damlasının yüzey üzerindeki pürüzler arasına nüfuz ettiğidir. Bu modele göre katı yüzey ile sıvı, homojen bir etkileşim halindedir. Cassie modeline göre ise su damlacığı, yüzey pürüzleri üzerinde askıda durmaktadır ve katı, sıvı ve havadan oluşan kompozit bir ara yüzey söz konusudur [12].

### 2.5.1. Lotus Etkisi

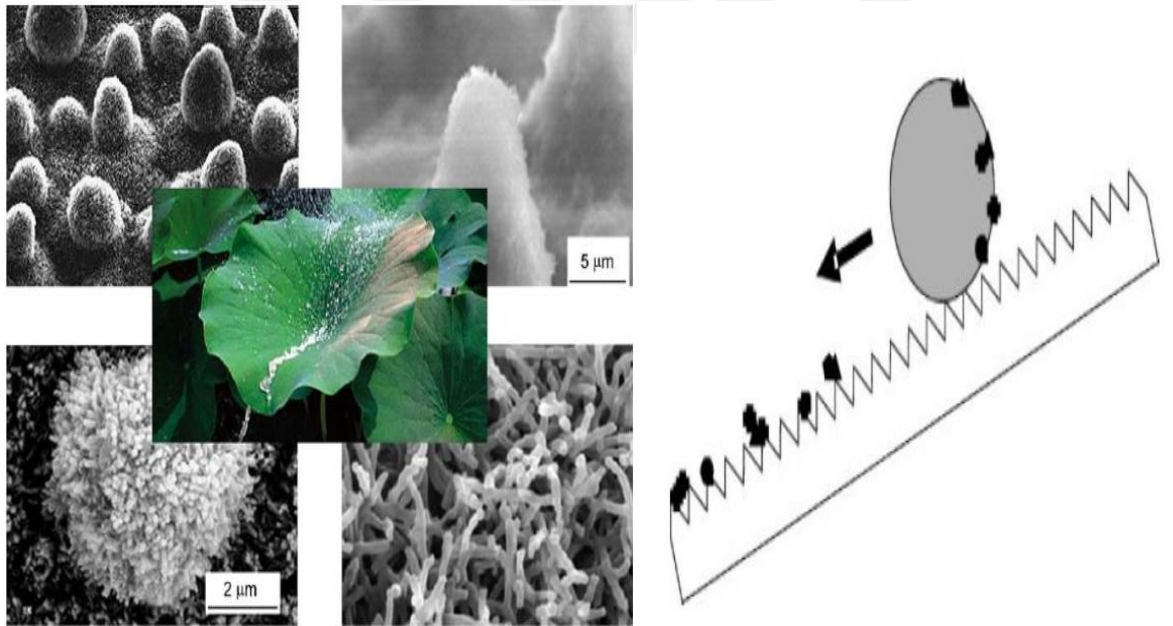
Lotus çiçeği dünya üzerinde birçok ülke ve medeniyette temizliğin sembolü olarak anılmaktadır. Bu bitkinin yapraklarının yüzey yapısının SEM ile nano boyutta incelenmesi sonrasında çok yüksek ve mikro yapıda pürüzlülükler gözlemlenmiştir. Lotus çiçeği (*Nelumbo nucifera*), yaprakların kendi kendisini temizleyebilme özelliği nedeni ile çamur ile kirlendiğinde bile üzerinde hiçbir kirlilik bırakmamaktadır [13].

Yüzeyler ve arabirimler, malzemelerin çevreleriyle nasıl etkileşime girdiklerini belirlemede kritik bir rol oynarlar. Lotus yaprağı gibi birçok doğal yüzey, günlük nesnelere verilebilecek olağanüstü ara yüz özelliklerine sahiptir. Örneğin, süperhidrofobik yüzeyler kendi kendini temizleme, buğu önleyici ve kirlenme önleyici yüzeyler gibi çeşitli uygulamalara sahiptir. Lotus yapraklarının yapısı bilim insanlarına yol gösterici olmuş ve yapay hidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde ve birçok benzeri çalışmada ilham verici bir örnek teşkil etmiştir [14].

Lotus çiçeğinin ve diğer benzer bitkilerin bu özellikleri yüksek yüzey hibrofluğunun yüzeylere kendi kendini temizleme yeteneği kazandırdığını göstermiştir. Bu sıvının yüzey ile yüksek temas açısı göstermesi sonucu damlacığın bir kartopu benzeri hareketle yüzeyde akarak yüzeydeki kirlilikleri kendi yapısında dışarı atmasıyla gerçekleşmektedir.

Bir yüzeyin kendi kendini temizleme davranışı göstermesi için su ile temas açısının minimum  $140^\circ$  olması gerekmektedir. Bu özellik literatürde lotus etkisi olarak anılmaktadır. Bu özelliğin keşfinden sonra birçok alanda çalışmalar hızlanmış kendi kendini temizleyen yapay hidrofob yüzeyler elde edilmeye başlanmıştır. Bu yüzeyler tekstil, boya, uçak, kaplama, denizcilik ve daha birçok alanda hayatımıza girmiş ve üzerindeki çalışmalar gün geçtikçe ilerlemektedir [13].

Çeşitli yüzey işlemleri ile polimerik ve inorganik ultrahidrofobik yüzeyler başarıyla elde edilebilmektedir. Birçok alanda olduğu gibi ultrahidrofobik süper itici ve kendi kendini temizleyebilen “lotus” lifleri tekstil endüstrisine birçok yarar getirmektedir. Su itici özellik sağlayan florokimyasal esaslı terbiye maddelerinin yerini alması bunlardan birisidir. Süper itici tekstil materyalleri kimyasal ve biyolojik silahlara karşı koruyucu giysi tasarımında son derece önem taşımaktadır. Ayrıca, bu tür lif yüzeyleri sıvı iletiminde süper iletken olarak da rol oynamaktadır. Bu durum, materyaller, membranlar ve kapılardan su/sıvı hareketinde enerji kullanımının azaltılması bakımından oldukça avantaj sağlamaktadır. Böyle bir yüzey üzerinden su geçtiğinde, kendi kendini temizleyebilmesi rahatlıkla gözlenebilmektedir. Lotus lifleri ve lotus benzeri materyaller birçok tekstil uygulamalarında devrim yaratırken pazarı da genişleteceği tahmin edilmektedir. Örneğin lotus lifleri ile hidrofob liflerin kombinasyonu sonucu vücuttaki ter hızla atılabilecek ve böylece cilt hemen kuruyacaktır [13]. Lotus bitkisinin SEM analiz görseli ve su damlasının temizleme etkisi mekanizması Şekil 2.4’te sunulmuştur.



**Şekil 2.4:** Nilüfer bitkisinin SEM görseli ve suyun damlasının yüzeyde yuvarlanması sırasında gösterdiği temizleme etkisi [32].

### 2.5.2. Temas Açısı

Temas açısı ölçümleri polimer malzemeler de dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin ıslanabilirliğini belirlemek için kullanılan başlıca yöntemdir. 19. Yüzyıl başlarından bu yana temas ölçümleri yapılmaya başlanmış ve yüzey özelliklerinin değerlendirilmesi sırasında

rasyonel bakış açıları kazanılmasını sağlamıştır. İlk çalışmalar 1805 yılında Thomas Young tarafından gerçekleştirilmiştir. Temas açısı polimerik yüzeylerin temas açısı ölçümleri ile malzemenin ıslanabilirliğinin, yüzey özelliklerinin, fenomenlerinin, kimyasal yapılarının ve işlenebilme yeteneklerinin belirlenmesinde kullanılan çok önemli bir ölçüm yöntemidir [5].

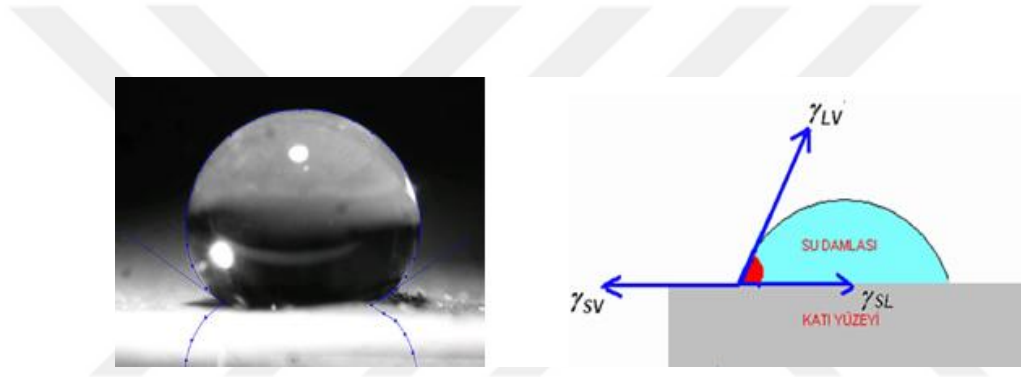
Katı yüzey ile temas eden bir sıvı belli miktarda bir açı oluşturur. Bu açı temas edilen katının ne olduğuna, temas eden sıvının ne olduğuna bağlı olarak değişir. Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Bu açının büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak değişebilmektedir [7].

Gerçek yüzeylerin temasına neredeyse tüm bilim dalları büyük önem vermiştir ve temas alanını malzeme ve yüzey özelliklerini, yüzey topografyasını ve uygulamalı yüklerin bir fonksiyonu olarak tahmin etmeyi amaçlayan çok sayıda model matematikçiler, mühendisler, kimyagerler ve fizikçiler tarafından geliştirilmeye devam etmektedir. Temas açısı belirleme ve ara yüzeydeki geometrinin belirlenmesi sorunu uzun yıllar boyunca teorisyenlere ve bilim adamlarına sorun teşkil etmiştir. Çünkü gerçek temas açısı görünen temas açısından çok daha küçüktür. Sözde bozulmamış yüzeylerde bile, atomik kuvvet mikroskobu gibi teknikler kullanılarak deneysel olarak gösterildiği gibi, atom ölçeğinde dahi pürüzlülük ve kusur bulunmaktadır [15].

Bir sıvı bir katı yüzeye damlatıldığında yüzeyde yayılma eğilimi gösterir. Bu yayılma yüzeyin fiziksel ve kimyasal yapısına, temas edilen yüzeyin ve temas eden sıvının cinsine göre farklılık gösterir. Temas açısı bir katı yüzeyin ıslanabilirliğinin ölçülmesinde en önemli parametredir. Islanabilme performansını ölçebilmek için bunun gibi birçok farklı yöntemde geliştirilmiştir. Damlacık ve katı yüzey arasında oluşan açıya ise temas açısı denir. Temas açısı genel olarak bir sıvı damlasının katı yüzey üzerinde katı ile temas açısı ( $\theta$ ) katı yüzeylerin ıslanabilme özelliklerinin ölçülmesinde kullanılan başlıca yöntemdir. Temas açısı katı sıvı veya gaz içeriğine bağlı olmak üzere havada, sıvı altında veya hava kabarcığı yöntemleriyle üç şekilde ölçülebilmektedir. Bu ölçümlerin doğru yapılması yüzeylerin özelliklerinin incelenmesi açısından çok önemlidir. Ayrıca doğru ölçümler incelenen yüzeylerin araştırmalarının hızlanmasını sağlamaktadır [7].

Islanabilirlik, bir sıvının bir yüzeye yayılma veya yayılma kapasitesidir. İdeal bir katı yüzeyin yani, atomik olarak düz, kimyasal olarak homojen, izotropik, çözünmez, tepkimeye girmeyen

ve deforme olmamış katı yüzey olduğunda dengesizlikteki ıslanabilirliği, statik denklem açısının Young denklemi ( $\theta$ ) katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz arasındaki ara yüzey gerilimleri ile ilgilidir [16]. Bir sıvının içindeki atomlar birbirlerinden etkilenir ve atomlar arasındaki mesafe birbirine eşittir. Bununla birlikte moleküler arasındaki hareketler denge halindedir. Yalnız sıvının yüzeyindeki hareket bundan farklıdır. Sıvının yüzeyindeki moleküller gaz molekülleri ile temas eder ve yüzeyde dengesizlik artar. Böylece atomlar arasındaki mesafeler yüzeylerde azalır ve fazla enerji ortaya çıkar. Enerjiden dolayı yüzey bir membran kaplama olarak hareket eder ve bu olay yüzey gerilimi olarak tanımlanır Temas açısı hesaplama yöntemi ve Young denklemi Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

**Şekil 2.5:** Suyun oluşturduğu damla, temas açısı hesaplama yöntemi ve Young denklemi formülü gösterimi.

Bununla birlikte Young denklemi ideal bir katı yüzey için uyarlanmıştır, gerçek yüzeyler ise pürüzlü ve kimyasal olarak heterojendir. Bu nedenle, Young denklemi her durumda uygulanabilir değildir. 1930'larda ve 1940'larda iki denklem geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, Wenzel'in 1936'da geliştirdiği denklemdir ve Young denkleminin gelişmiş halidir. Bu denklemde, sıvı damlası, yüzeyin tüm özelliklerini takip eder. Bu yüzeydeki sıvının  $\theta$  değeri, Young denklemi tarafından tanımlanan temas açısı ile ilişkilidir ve sıvı ile temas halindeki katı yüzeyin gerçek alanı ile yansıtılan yüzey alanı arasındaki oran olan pürüzlülük faktörü ( $r$ ) ile ilgilidir. Young, Wenzel ve Cassie Baxter yaklaşımlarına göre su damlalarının katı yüzey ile yaptığı temas özellikleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Young Durumu

Wenzel Durumu

Cassie-Baxter Durumu

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \text{ (Wenzel Formülü)}$$

Denklem 2.1

Bu nedenle, pürüzlü yüzeylerde,  $r > 1$  ise pürüzlülük, malzemenin iç hidrofobikliğini veya hidrofilitesini artırır. Ancak, bazen hava kabarcıkları pürüzlülükler içinde sıkışabilir ve yüzey homojenlikten uzaklaşabilir. Bu nedenle, Wenzel denklemi uygulanamaz ve bunun yerine 1944–1945 'de geliştirilen Cassie-Baxter denklemi kullanılır. Bu durumda, su damlası mikro yapıların üzerinde asılıdır ve görünen  $\theta$ ,  $\theta_y$  ve fraksiyona bağlıdır.  $\Phi_s$  'nin denklemde tanımlandığı gibi damlacıkla temas halinde olması durumunda azalır, daha fazla havanın sıkışması anlamına gelir, böylece  $\theta$  artar [17]. Cassie-Baxter formülü Denklem 2.2'de verilmiştir.

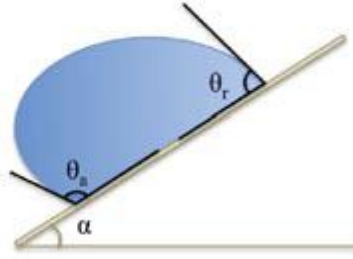
$$\cos \theta_{cb} = \Phi_s (\cos \theta_y + 1) - 1 \text{ (Cassie-Baxter Formülü)}$$

Denklem 2.2

### 2.5.3. Temas Açısı Karmaşası

Temas açısı histerizisi (CAH) önemli bir fiziksel olaydır. Doğada var olmakla birlikte birçok endüstriyel süreçte de rol oynamaktadır. Yağmurlu bir günde evinizin penceresinde, bir kısım su damlasının bazı su damlacıklarının camda yapışma eğilimi gösterdiğini görürsünüz. Bu olay temas açısı histerizisiyle açıklanmaktadır. Ayrıca temas açısı histerizisi ölçümleri, yüzey hakkında sadece statik temas açısına ek olarak bilgi sağlayabilmektedir. Temas açısı histerizisi, ilerlemeyle gerileme açıları arasındaki fark olarak bilinmektedir. Temas açısı histerizisi, yüzeyin kimyasal ve topografik heterojenliğinden veya yüzeyin çözücü tarafından şişmesi, yeniden düzenlenmesi veya değiştirilmesinden kaynaklanabilmektedir. Eğik bir yüzeydeki su damlacıklarını düşünelim. Temas açısı histerizisi olmazsa, damla yüzeye çarptığında kaymaya başlar çünkü yerçekimi aşağıya doğru çeker. Bununla birlikte, temas açısı histerizisi, bazı damlaların bir pencere camı gibi dikey bir yüzeyde kalmasına neden olabilmektedir. Yüzeyin eğilmesi arttırıldığında bir noktada yerçekimi kazanır ve damlacık kaymaya başlar. Suyun bazı yüzeylerde yaptığı asılı kalma hareketi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Temas açısı karmaşasını belirlemek için yüzeydeki su damlasını belirli bir eğimle çevirerek damlanın şeklini gözlemlememiz gerekmektedir. Ölçümler damla yuvarlanmadan hemen önce gerçekleştirilir. Temas açısı karmaşası  $H$  sembolü ile gösterilmektedir. İlerleme ( $\theta_a$ ) ve geri çekilme ( $\theta_r$ ) açıları arasındaki fark olarak tanımlanır. Temas açısı histerizisi hesaplama yöntemi Şekil 2.7' de ve Denklem 2.3'te sunulmuştur [17].



**Şekil 2.7 :** Temas açısı karmaşası belirleme yöntemi ve formül gösterimi [22].

$$H = \theta_a - \theta_r$$

Denklem 2.3

#### 2.5.4. Hidrofobiklik-Hidrofillik-Süperhidrofobiklik

Yüzey ıslanabilirliğinin birçok kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçte önemli bir rolü bulunmaktadır. Doğada birçok bitki ve hayvan hayatlarını kolaylaştırmak için ıslanma yeteneklerini evrimsel süreçte geliştirmişlerdir. Teknolojik ilerlemeler sonucunda araştırmacılar doğayı inceleyerek bu benzersiz özellikleri endüstriyel alana taşımışlardır. Islanma, gün geçtikçe birçok endüstriyel işlemde de önemli bir role sahip olmuştur. Günümüzde hidrofobik yüzeyler elde edebilmek için yoğun olarak çalışmalar yapılmakta ve polimerik kaplamalar bu çalışmalarda önemli yer tutmaktadır [18].

Süperhidrofobik özelliklere sahip yüzeyler, temel olarak mikro veya nano ölçekli ve düşük yüzey enerjili malzemelerden uygun morfolojinin kombinasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu özelliklerin elde edilebilmesi için yüzey enerjisinin azalması veya pürüzlülüğün artırılması gerekmektedir. Yüzey enerjisi düştükçe katının sıvı itme özelliği artmakta ve bu sayede hidrofobik özellik kazanmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü bazen katının doğal yapısında var olsa da laboratuvar ortamında da yapılan çalışmalarla da elde edilebilmekte ve bu şekilde hidrofillik özellikten hidrofobikliğe geçiş sağlanabilmektedir [17].

Bir yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik olarak tanımlanabilmesi için su damlacığının yüzeye yaptığı değme açısının büyüklüğü ana kriterdir. Bir diğer deyişle sıvının katı yüzey üzerinde yayılma eğilimi katının su itme özelliğini gösterir [10]. Bu açı  $90^\circ$ 'den küçük ise hidrofil,  $90^\circ$ 'den büyükse hidrofobik ve  $150^\circ$ 'den daha büyük ise süperhidrofobik olarak tanımlanmaktadır [26]. Yüzey hidrofilik ise su damlacığı katı yüzey üzerinde yayılma eğilimi gösterirken, yüzeyin hidrofobik olması durumunda ise su damlacığının küresel bir biçimde yüzeyde sabit kaldığı gözlenmektedir [17].

$\theta < 90^\circ$  ise hidrofilik

$90^\circ < \theta < 150^\circ$  ise hidrofobik

$\theta > 150^\circ$  ise süperhidrofobik [26].



**Şekil 2.8:** Hidrofobik doğal ve polimerik yüzeylerin su damlası ile gösterdiği etkileşim görselleri [5].

### 2.5.5. Hidrofobik Yüzeylerin Yaygın Kullanım Alanları

Hidrofobik yüzeylerin günümüzde önemli kullanım alanları aşağıda örneklendirilmiştir.

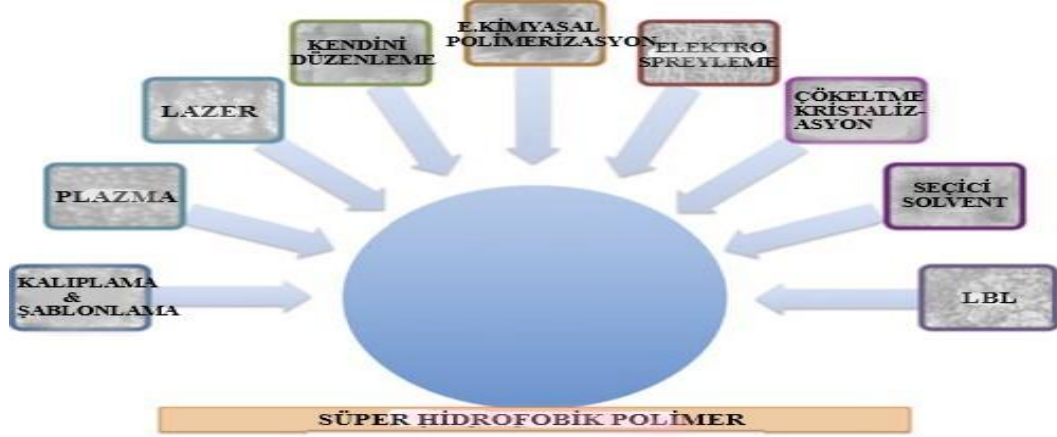
Hidrofobik polimerler;

- Hidrofobik, su tutmayan ve kendini temizleyen camlarda,
- Havacılıkta endüstrisinde,
- Islanmayan tekstil ürünlerinde,
- Tekstil endüstrisinde kendi kendini temizleyen kumaşların üretiminde,
- Polimerik membranlarda,
- Yağ geri kazanımında,



- Tıpta kullanılan titanyum implantların temas açısının azaltılmasında,
- İmplantların kemikle daha iyi entegrasyonunun sağlanmasında,
- Isı transferi ve yağlama gerektiren birçok işlemde,
- Su ve leke tutmayan yapıştırıcı ve boyalarda,
- Tıpta kullanılan stentlerde,
- Korozyon ve paslanmaya dayanıklı ürünlerde,
- Gemi yüzeylerinin sürtünme katsayısının azaltılmasında,
- Donmaya karşı dayanıklı ürünlerde,
- Tarımda pestisitlerin etkisinin artırılmasında,
- Raf ömrünü uzatan gıda ambalaj malzemelerinin üretiminde ve bunlara benzer birçok alanda karşımıza çıkmaktadır [18].

## 2.6. HİDROFOBİK YÜZEY ELDE ETME YÖNTEMLERİ



**Şekil 2.9:** Bazı önemli hidrofobik yüzey elde etme yöntemleri.

Yüzey morfolojisi üzerindeki kontrol, özellikle yüzey pürüzlülüğü, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey üretimi için en kritik parametredir. Birçok teknikle, pürüzlü yüzeyler üretebilir. Bir yüzeyi tekstüre etme gibi ıslanma önleyici özellikleri göstermesi için spin kaplama veya elektrospin, üzerinden yüzey deseni litografi, spreycaplama, nanoparçacık karışımı ilave etme gibi birçok yöntem kullanılabilir [21].

Daha önce belirttiğimiz üzere yüzeyin ıslanabilirliğinin değişmesi kimyasal yapı ve yüzeyin pürüzlülüğü ile alakalıdır. Polimerik yüzeylerde bu iki faktörü değiştirmek suretiyle yüzeyin

su sevme özelliği tamamen değiştirilebilmektedir. Şekil 2.9'da bu yöntemlerden bazıları sıralanmıştır.

### **2.6.1. Kalıplama ve Şablonlama**

Kalıplama ve şablonlama yöntemiyle hidrofobik yüzeyler elde edilebilmektedir. Nano boyutta yüksek gözenek yapısına ve gözenek derinliğine sahip alüminyum-oksit membranları kullanılarak farklı yüzey morfolojilerine sahip polimerler üretmek mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde polimerizasyonu; alüminyum-oksit membranın üzerinde gerçekleştirerek diğer bir deyişle membranı substrat olarak kullanarak yüksek pürüzlülüğe sahip polimerik yüzeyler üretilmektedir [17].

### **2.6.2. Plazma Yöntemi**

Plazma biriktirme, florlu gaz veya hidrofobik monomerin getirdiği düşük yüzey enerjili malzemelerle bir yüzeyi değiştirmenin farklı bir yoludur. Plazma aşındırma, malzemenin yüzeyindeki çok ince bir tabakayı kaldırarak yüzeylerin pürüzlülüğünü artıran bir yöntemdir [17].

Plazma ile yüzey hidrofobikliğini artırılması işlemlerinde kullanılacak gaz türü seçimi önemli bir etkidir. Örneğin oksitleyici türdeki gazlardan oksijen, karbonmonoksit, karbondioksit veya su buharı gibi gazlar kullanıldığında aşındırma ve buna bağlı olarak yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi diğer gazlara göre daha belirgin olmaktadır. Plazma ile aşındırma işlemlerinde polimerlerin yüzey enerjileri artırılıp azaltılabildiğinden Ar ve O<sub>2</sub> ile yüzeye hidrofilitik, CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> veya BF<sub>3</sub> ile de hidrofobisite yeteneği kazandırılması sağlanabilmektedir [20].

### **2.6.3. Lazer Yöntemi**

Polimerik yüzeyler lazer tekniği ile yapılandırılabilir. Polimerlerin morfolojileri ve pürüzlülükleri lazer parametrelerine, yani enerji düzeyine ve vuruş gücüne bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Uygun lazer işlemi ile hidrofilitik bir polimer süperhidrofobik özelliklere sahip olabilmektedir. Lazer yöntemi, süperhidrofobik polimerler oluşturmak için diğer tekniklerle birleştirilebilmekte ve daha yüksek su temas açısı değerlerine ulaşılabilmektedir [17].

#### 2.6.4. Kendi Kendini Düzenleme

Bu polimerizasyon türünde, başlatıcı, ara parçaların kimyasal yapısı, monomer yapısı ve porojenlerin eklenmesi, sıklıkla kendiliğinden indüklenen nihai polimerin yüzey yapısını ayarlamak için değiştirebileceğimiz parametrelerden birkaç tanesidir. Bu polimerizasyonun bazı türlerinde özel bir morfolojiye sahip yüzeyler elde edilebilmektedir [17].

#### 2.6.5. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Bu yöntemin ilkesi, bir elektrotun polimerizasyonunu ve birikmesini uyarmak için bir elektrokimyasal hücrede bir monomeri oksitlemektir. Bu tekniğin temel avantajı, polimerin oluşumunun ve yapısının bir adımda elde edilmesidir. Ayrıca, çok yönlü bir tekniktir çünkü birçok parametre polimer morfolojisini etkiler. Günümüzde elektrokimyasal polimerizasyon monomer, uygun çözücü ve dopant elektrolitin bir arada bulunduğu bir çözelti içerisinde 3 elektrotlu (çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu) düzenek ile uygulanır [17].

Çözelti içerisinde akım geçirilir ve pozitif yüklü çalışma elektrodu üzerinde polimer birikmeye başlar. Diğer monomerlerle tepkimeye girecek olan radikal katyonları oluşturmaya yönelik yükseltgenme işlemi sırasında, çalışma elektrodunun yüzeyinde bulunan monomerler, elektrot yüzeyinde çözünmez polimer zincirlerini meydana getirirler [16].

#### 2.6.6. Elektrosinleme

Elektrosinleme, pürüzlü aynı zamanda hidrofobik yüzeyler üretmek için en sık kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte polimer çözeltilisine yüksek voltajlı elektrik verilerek çözeltinin çeşitli fizikokimyasal süreçlerden geçerek nano boyutta polimer lifler oluşturması sağlanmaktadır. Lifler polimer film üzerinde toplanarak pürüzlü ve farklı morfolojilerde yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır. Elektrosinleme işleminde en çok çalışılan parametre, çözeltideki polimer konsantrasyonudur. Genellikle, polimer konsantrasyonu arttığında lif oranı artmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntem ayrıca sadece polimerin yapısına değil, ayrıca çözücü gibi proses parametrelerine ve daha genel olarak elektrosinleme çözeltisi özelliklerine, ekipman tasarımına ve çevre koşullarına bağlı olarak değişmektedir [17].

#### 2.6.7. Çökeltme ve Kristalizasyon

Polimerlerin yapısı, kristalizasyon yöntemiyle değiştirilebilmektedir. Nano lifler; katalizör parçacıklar vasıtasıyla yüzeylerde büyütülerek ve yüzeylerde küçük boyut çok yüksek pürüzlülük

oluşturulabilmektedir [32]. Bu yöntem bir polimerin bir çözücüyle çözelti içinde olduğunda ve çözücü buharlaştırıldığında veya iyi bir çözücü polimer ve çözücü olmayan bir sıvının birlikte bir solüsyon oluşturduğu durumlarda elde edilebilmektedir. Doğru bir buharlaşma sıcaklığı dengesi veya çözücü olmayan bir sıvı ile yüksek pürüzlü polimerler elde edilebilir. İşsel hidrofobik yapı veya fonksiyonel grupların yeniden düzenlenmesi ile birleştirildiğinde, süper hidrofobikliğe kolayca ulaşılabilmektedir. Bu teknikteki ana kriter, süperhidrofobikliğe ulaşmak için uygun bir hiyerarşik morfolojiye neden olan doğru çözücüyü bulmaktır [17].

#### **2.6.8. Seçici Solvent (Faz Ayrımı)**

İki polimer karışmadığı zaman, faz ayrılması meydana gelebilir. Seçici bir çözücü seçilerek, süperhidrofobikliğinin yanı sıra morfoloji ve yüzey bileşimi de kontrol edilebilmektedir. Bu sayede morfoloji üzerinde kontrol ile hidrofobik yüzeyler elde edilebilmektedir. Bir karışım bileşenlerine ayrılmaya başladığı sırada genelde iki fazın birbirine temas ettiği bölgede bir ara yüzey meydana gelebilmektedir. Ayrılan fazlardan biri ayrışma tamamlanmadan katılaştırılır ve fazlardan biri ortamdaki alınırsa ise yapı gözenekli bir hal alabilmektedir [17].

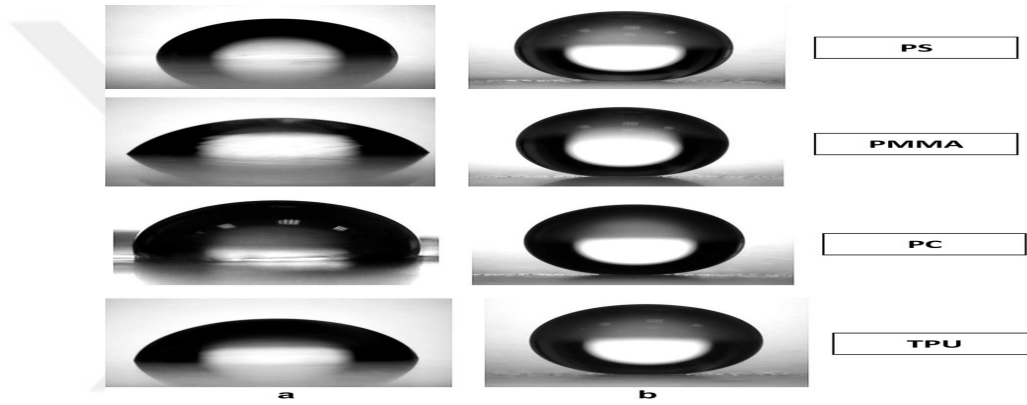
#### **2.6.9. LbL (Layer by Layer)**

Katman katman uygulaması (LbL), zıt yüklü iyonları kendi aralarında yıkama aşamalarıyla kendiliğinden biriktiren, pozitif ve negatif türe alternatif olarak maruz bırakarak katı destek üzerinde ultra ince bir film geliştirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle polimer filmlerin üzerine ultra ince kalınlıklarda kaplamalar yapılarak hidrofobik özellikler kazandırılabilir. Daldırma, sıkma, püskürtme, elektromanyetizma veya akışkanlıklar gibi çeşitli teknikler kullanılarak uygulanmaktadır. Bu yöntem, çok katmanlı filmlerin oluşumu için kullanılır. Çeşitli nano malzemeler, filmlerin dayanıklılıklarını ve güçlerini artırmak için modifikasyonunda kullanılır. Son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalar, çok katmanlı malzemelerin imalatı için birçok farklı türde malzemenin kullanılabilirliğini göstermiştir [17].

### **2.7. LİTERATÜR TARAMASI**

2016 yılında Yılgör ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada oda sıcaklığında polistiren, polikarbonat, polimetil metakrilat, termoplastik poliüretan örnekleri kullanılarak temas açılı ölçülmüş ve ardından örneklere hidrofobik dumanlı silika kaplamaları elektroegilme

yöntemiyle kaplanarak süperhidrofobik özellikler kazandırılmak amaçlanmıştır. Kullanılan bu polimerlerin bir kısmı laboratuvar ortamında sentezlenmiş bir kısmı çeşitli firmalardan temin edilerek kullanılmıştır. Polimerler kaplama işleminden önce metilen klorür ve toluen ile temizlenmiştir. Polimerler elektroegilme yöntemiyle 1000 rpm/dk olacak şekilde film haline getirilmiş ve tütsülenmiş hidrofobik dumanlı silika ile kaplanmıştır. Yapılan SEM ve AFM analizleri sonucunda ilgili kaplama işleminin ardından yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve aşağıdaki resimde de görüldüğü gibi WCA ölçümleri sonucunda polimerin yaklaşık 160° temas açısı değerlerine ulaştığı görülmüştür. Şekil 2.10'da polimerik yüzeylerdeki temas açısı değişimleri sunulmuştur [21].



**Şekil 2.10:** PS, PMMA, PC, TPU polimerlerinin temas açısı değeri değişim görüntüleri [21].

2018 yılında REZAİ ve arkadaşları tekstil endüstrisinde kullanılan kumaşların kendi kendini temizleme özelliklerinin artırılması için tiyol-epoksi-akrilat üçlü sisteminin kullanılarak süperhidrofobik ve oleofobik kaplamalar elde etmeyi ve sonuçlarını incelemeyi amaçlamışlardır.

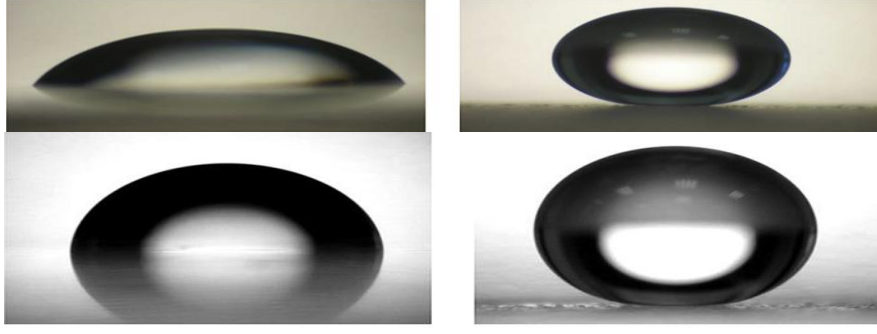
Bu makalede gerçekleştirilen çalışmalar ile oleofobik ve süperhidrofobik kaplamalar üretmek için basit bir yaklaşım sunmaktadır. Kaplamalar, yüzeyi pürüzlendirmek için üçlü tiyol-epoksi-akrilat ağı ve modifiye silika nanoparçacıklarından (MSiNP) oluşmakta ve bir baz katalizör (DBU) reaksiyon hızını kontrol eder.

Çalışmada bir silis ve tetrahidrofuran (THF) çözeltisi, Branson 2800 Ultrasonicator'a on dakika süreyle yerleştirilerek nano partiküllerin parçalanmasını ve dağılmasını sağlayarak homojen çözeltiler elde edilmiştir. Tartılan çözeltilere, tartılmış miktarlarda PFHEA, PETMP ve CDMGE ilave edilmiştir. Her çözeltinin püskürtülmesinden hemen önce, % 0.08 mol baz katalizör (DBU) ilave edilmiş ve çözelti şişesi çalkalanarak iyice karıştırılmıştır. Bir

püskürtücü, çözeltiyi 15 cm'lik bir yükseklikten ve 4 barlık bir basınçtan (400 kPa azot) kaplamayı biriktirmiştir. PET filmi, püskürtücünün altında, püskürtülen çözeltinin altındaki bir koordinat ekseninde 4m /dk hızla hareket edecek olan düz bir taşıma kayışı üzerine yerleştirilmiş ve filmler sadece bir kez spreyn altından geçirilmiştir. Ortaya çıkan ağlar birkaç dakika tedavi ışığa ihtiyaç duymadan oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinde florlu bileşiğin varlığı, PFHEA içermeyen kaplamalara kıyasla önemli miktarda bir yüzey enerjisi düşüşüyle sonuçlanmıştır ancak süperhidrofobik ve oleofobik özellikler kaplamaya sadece MSiNP ilave edilerek de elde edilmiştir. Kaplamaların n-dodekan, su, diiodometan ile temas açıları incelenmiştir. PETMP'ye göre PFHEA içeren kaplamalar yüzeyin pürüzlendirilmesi, yüzey enerjisinin azaltılması için uygun olmasına rağmen, kaplamaların mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmüştür [14].

2012 yılında Yılgör I. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada termoset ve termoplastik polimer olarak seçilen polistiren ve epoksi reçine örneklerinin yüzey temas açısı ölçümleri yapılarak su itme özellikleri belirlenmiştir. Bu polimerlerin süperhidrofobik yüzey özelliklerine sahip olması için yaygın olarak kullanılan spin-coating yöntemi uygulanarak polistiren ve epoksi reçineler yüksek pürüzlülüğe sahip silika ile kaplanmış ve polimerlerin temas açısı değerleri süperhidrofobik düzeye ulaştırılması hedeflenmiştir. Bu çalışmada cam lamel üzerine damlatılan 3 damla PS 100 rpm'de 70 sn süreyle çevrilerek film elde edilmiş, daha sonra silika kaplaması PS filmin üzerine damlatılarak çevrilmiş ve silika kaplaması son katman daha sağlam olması için ağırlıkça %2,5 silika, %0,25 THF ve PS çözeltisi damlatılarak işlem tekrarlanmıştır. Numuneler 50°'de vakum altında bırakıldıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Bu uygulamanın bir benzeri epoksi reçine için uygulanarak silika kaplı filmler elde edilerek WCA da temas açısı ölçümleri yapılmış CA ölçüm sonuçları kaydedilmiş ve polimerlerin yüksek temas açısı değerlerine ulaştığı saptanmıştır. Şekil 2.11'de yüzey temas açısı değişimleri gösterilmiştir [1].



**Şekil 2.11:** PS ve ER polimerlerin yüzey temas açısı değişim görselleri[1].

2015 yılında Nahum ve arkadaşları UV-fotoreaktif silika kaplamalı ve yüksek dayanımlı süperhidrofobik yüzeyler elde etmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaya göre genel olarak süperhidrofobik yüzeylerin sert koşullarda topografyalarının bozulduğu gözlemlenmiş ve bu negatif özelliğin iyileştirilmesi için bazı polimerik yüzeylere dumanlı silika kaplaması uygulanmıştır. Ayrıca ticari uygulamalarda yüzey kararlılığı ve malzeme dayanıklılığı son derece önemli olduğundan çevresel koşullar, UV dayanımı, radyasyon koşulları, çeşitli kimyasallara dayanım ve mekanik dayanım gibi özelliklerin artırılması için çeşitli kaplamalar uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak ince film üreten akrilat üzerine silika nano parçacıkların kovalent olarak bir polimer baz kaplamasına bağlanması sağlanmıştır. İkinci tabaka olarak fotoreaktif silika nano partikülleri ve sırasıyla metilenmiş dumanlı silika ve en üst tabakada floroalkil silan tabakası uygulanmıştır. Yapılan CA ve SA ölçümleri neticesinde malzemenin süperhidrofobiklikleri doğrulanmıştır. Süper hidrofobik özelliklerine göre katmanlı kaplamanın dayanıklılığını incelemek için hızlandırılmış hava koşullarına maruz kalmanın yanı sıra çeşitli mekanik testler uygulanmıştır. Bu mekanik testler çekme kuvveti, kayma gerilmesi ve UV kararlılığı testleri olarak uygulanmıştır. Süperhidrofobik kaplamaların sentezi için bileşimler ve işlemler incelenmiş ve sonuç olarak dayanıklı süperhidrofobik kaplamalar elde edildiği görülmüştür. UV reaktif hibrit silika NP'lerin kullanılması üreten akrilat kaplamanın varlığı ve son olarak floroalkil silan en üst tabaka sayesinde kovalent bağlanmanın sağlandığı görülmüştür. 294 nm boyutunda fotoreaktif hibrit silika kaplamaların kullanıldığı örnekler en iyi UV maruziyeti dayanımı ve hava sürüklemesi dayanımı göstermiştir [22].

2018 yılında Chen ve arkadaşları tarafından lotus etkili, esnek ve nefes alabilen ZnO ve nano-mikro lifler içeren polimerik yüzeyler üretmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kompozit malzemeler, elektrospinleme, hidrotermal sentez ve daldırma kaplama yöntemleri

ile hazırlanmıştır. Bu çalışma kapsamında poliviniliden florür çözeltisi ve ZnO nanopartikülleri bir araya getirilerek elektrospreyleme yöntemiyle üretilmiştir. Daha sonra ZnO nanolifleri hidrotermal sentez yoluyla bu yüzeyin üzerinde büyütülmüş ve son tabaka olarak oleik asit kaplanmıştır. Hiyerarşik yapının ve oleik asit kaplı yapının yapılan yüzey temas açısı ölçümleri sonucunda hiyerarşik yapının ve oleik asit kaplamanın, su ile temas açısı (WCA)  $150^\circ$  olan süper hidrofobikliğe katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Çalışma kapsamında süperhidrofobik polimerik yüzeylerin üzerinde su damlacıklarının zıplayan ve yuvarlanan davranışlar sergiledikleri görülmüş ve bu da polimerik yüzeylere umut verici kendi kendini temizleme özellikleri kazandırdığı gözlemlenmiştir. Bu özelliklerin kendi kendini temizleyen tekstil ürünlerinin, su geçirmez nefes alabilen membranların, tıbbi cihazların ve yapay kan damarları gibi cerrahi uygulamalarının genişletilmesinde büyük katkıları olacağı varsayılmıştır [23].

2018 yılında Yonglian Yu ve arkadaşları polykloro-p-ksilen (PPXC) polimerinin üzerine polydimetil siloksan/hidrofobik silika kaplaması uygulayarak çeşitli oranlarda kaplamalar yapılmıştır. Bu kaplamaların farklı bağıl nem ve sıcaklıklarda temas açısı ölçümleri yapılmıştır. PpXC'in temas açısı ölçümü  $84^\circ$  iken yapılan kaplama uygulamaları sonucu yüzey temas açısı değerinin  $164^\circ$ 'ye kadar yükseltmenin mümkün olduğu görülmüştür.

2016 yılında Çanak ve arkadaşları tarafından hazırlanan çalışmada elektrospreyleme yöntemiyle süperhidrofobik karakterde florlanlanmış akrilonitril kaplamalar adlı makale hazırlanmıştır. Bu çalışmada akrilonitril ve florlanmış akrilonitril farklı kompozisyonlarda laboratuvar ortamında radikalik polimerizyon yöntemiyle çeşitli kopolimerik yapılar sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elektrospreyleme yöntemi polimerlerin yüzeylerine heterojenlik kazandırmış buda sıvı yüzey etkileşimini değiştirmiş bunun sonucu olarak su itme özelliğini arttırmıştır. Ayrıca flor içeriği yüksek olan kopolimerlerin yüzey enerjisinin düşük olduğu ve buna bağlı olarak, bu da hidrofobikliğin arttığı raporlanmıştır [24].

2019 yılında Topçu ve ark. tarafından sol-gel yöntemiyle buğulanmayan polimerik yüzeylerin üretimi ve uygulanması adlı çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada şeffaf ve Polimer-silika nano-kompozit kullanılarak köpük önleyici süperhidrofil yüzeyler elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada pHT olarak adlandırılan HEMA ve TEOS polimerleri kullanılarak elde edilen kompozit polimerlere çeşitli oranlarda süperhidrofilik silika kaplama yapılmış ve bu

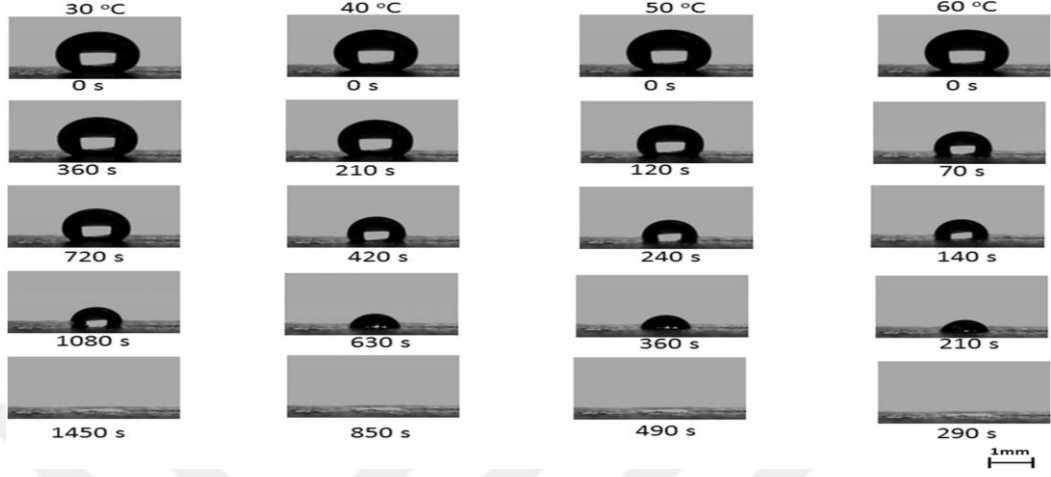


örneklerin temas açısı ölçümleri kaydedilmiştir. Çalışmada HEMA ve TEOS polimerlerinin tek başlarına temas ölçümlerinin yanı sıra pHT polimer kompozit malzemenin çeşitli oranlarda süperhidrofilik silika ilave edilmiş ve tüm bu örneklerin de temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Temas açısı ölçümlerinde HEMA'nın yalnız başına temas açısı  $65^\circ$  iken hidrofilik silika katkılı HEMA'nın  $45^\circ$ 'dir. Kompozit polimerin WCA değeri  $51^\circ$  olarak ölçülmüştür. Hidrofilik silika katkısının uygulanmasının ardından silika katkısı arttıkça temas açısı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Kompozit polimerlere süperhidrofilik silika katkısının ağırlıkça %20-30 düzeyinde uygulandığı örneklerde temas açısı ölçümlerinin  $4^\circ$ 'nin altında değerlere ulaştığı görülmüştür. Sonuç olarak kompozit polimer örneklerinin süperhidrofilik silika ilavesiyle çok düşük temas açısı değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bu malzemelerin endüstriyel uygulamalarda, dış mekan güneş pillerinde, gözlük camlarında, otomobil camlarında, banyo aynalarında ve kendi kendini temizleyen buğu yapmayan çeşitli uygulamalarda uygun olduğu görülmüştür [25].

2016 yılında Obesion ve arkadaşları yakıt hücrelerinde ve özellikle suyun tamamen buharlaştırma yoluyla alındığı açık katod yakıt hücrelerinde kullanılan gaz difüzyon elemanlarının yüzeyindeki ıslanma dinamiklerini incelemiştir. Bu çalışmada polimer elektrolit membranlarda su ve ısı yönetimi stratejilerinin geliştirilmesinde etkili olabilecek gaz difüzyon elemanlarının üzerindeki su buharlaşma dinamikleri hakkında bir fikir edinmeyi sağlamak amaçlanmıştır. Bu çalışmada, bir yakıt hücresi GDL yüzeyindeki su damlası dinamikleri ıslanabilirlik ve ısıl karakterizasyonları incelenmiştir. Bu incelemeler UV termal kamera ve temas açısı ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Bir GDL'nin politetra floro etilen ile tedavisinin kalınlığını arttırdığı, gözeneklerin boyutunu küçülttüğü ve daha yüksek temas direncine yol açtığı görülmüştür. Bu nedenle % 20 PTFE içeren GDL, buharlaşma sırasında su damlacık dinamiklerini incelemek için kullanılmıştır. Yakıt hücrelerindeki GDL'nin su yönetimine yardımcı olmak için yüksek derecede hidrofobikliğe sahip olması gereklidir. GDL'in PTFE içeriğindeki bir artışın temas açısında bir artışa yol açtığını, bu da malzemenin daha yüksek bir hidrofobikliğe sahip olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, damlacık sıcaklığındaki bir artışın temasta azalmaya neden olduğu görülmüştür. Başlangıçta  $140^\circ$  olan temas açısı değerlerinin sıcaklık ve zamana bağlı olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü sıvı gaz yüzey gerilimi sıcaklıktan etkilenir. Sıcaklık arttıkça,

yüzey gerginliği azalır. Şekil 2.11’de sıcaklık ve zamana bağlı temas açısı değişimleri gösterilmiştir [26].



Şekil 2.12: Farklı sıcaklıklarda ve zaman aralıklarında GDL üzerindeki su damlacıklarının WCA görüntüleri[26].

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen analizler için kullanılan ticari polimerler Tablo 2’de ısıt özellikleri ile birlikte listelenmiştir.

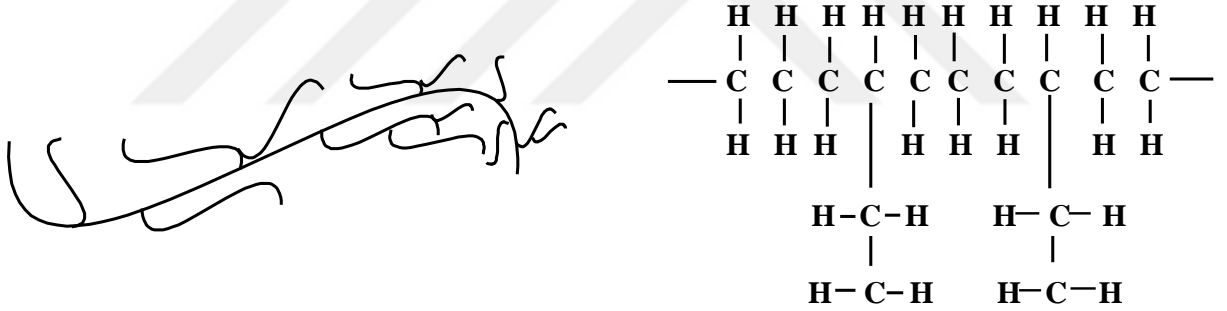
**Tablo 2:** Tez Kapsamında kullanılan polimerlerin ticari adları ve ısıt geçiş özellikleri.

POLİMER	ÜRETİCİ FİRMA	TİCARİ ADI	Tg	Tm
Düşük Yoğunluklu Polietilen	EXXON MOBİLE	LD-650	-90	115
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	EXXON MOBİLE	HYA600	-120	130
Poli Bütilen Teraftalat	BASF	ULTRADUR	50	240-260
Stiren Akrilonitril	DOW	TYRIL 867E	120	220-230
Termoplastik Poliüretan	WANHUA	1185F	-180	210-230
Polipropilen Rastgele Kopolimer	CARMEL OLEFINS	CAPILENE QT 80A	-10	175
Etil Vinil Asetat-%18	REPSOL	PRIMEVA P1820C		89
Etil Vinil Asetat-%40	REPSOL	PRIMEVA P40055		49
Akrilonitril Bütadien Stiren	BASF	TERLURAN	100	230-260

## 3.2. KULLANILAN POLİMERLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

### 3.2.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

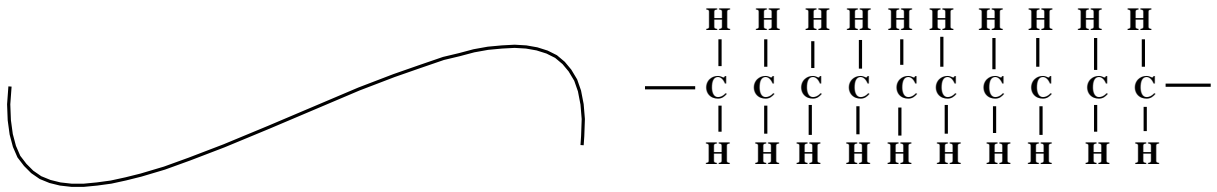
%65 oranında kristalin yapıya sahip radikalik polimerizasyon tekniğiyle etilen monomerinden yüksek basınç altında üretilen bir polimerdir. PE zincirlerinde görülen dallanmaların sonucu olarak ortaya çıkan polimer türüdür. Kısa ve uzun dallanmış olmak iki çeşidi bulunmaktadır. En önemli ve yaygın kullanım alanı film üretimidir. Esnek bir yapıya sahiptir. Poşet, torba ve çeşitli plastik örtülerin üretiminde yoğun olarak kullanılır. Günümüzde dünya üzerinde en yaygın kullanılan polimerlerin başında gelir. Bir polietilen molekülü, her bir karbon atomuna bağlı iki hidrojen atomu olan uzun bir karbon atomu zincirinden oluşmaktadır. PE zinciri üzerinde dallanma olmadığında, doğrusal polietilen veya HDPE olarak adlandırılır. Doğrusal polietilen, dallanmış polietilenden çok daha güçlü olmakla birlikte, dallanmış PE daha ucuz aynı zamanda daha esnektir [27]. LDPE'nin kimyasal yapısı ve zincirsel gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1:** Düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) kimyasal yapısı ve zincirsel yapısı şematik gösterimi.

### 3.2.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

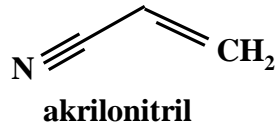
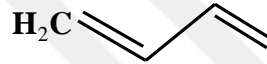
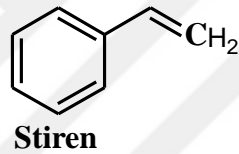
Doğrusal polietilen de denilen yüksek yoğunluklu polietilen %90 kristalin yapıda bir polimerdir. Ana zincirde en az 200 karbon atomu bulundurur. Polietilen moleküllerinin lineer dizilim göstermesiyle oluşur zincirde dallanma gözlenmemekle birlikte mekanik dayanımı LDPE'ye göre çok daha yüksektir. Sıcaklık dayanımı 100°C'nin üstündedir. HDPE endüstride geniş kullanım alanı olup genel olarak şişe, bidon, varil, gaz dağıtım boruları, tekne ve depo yapım alanlarında kullanılmaktadır. LDPE'nin zincirsel yapısı ve kimyasal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Yüksek yoğunluklu polietilenin zincirsel yapısı ve kimyasal yapısı şematik gösterimi.

### 3.2.3. Akrilonitril Bütadien Stiren

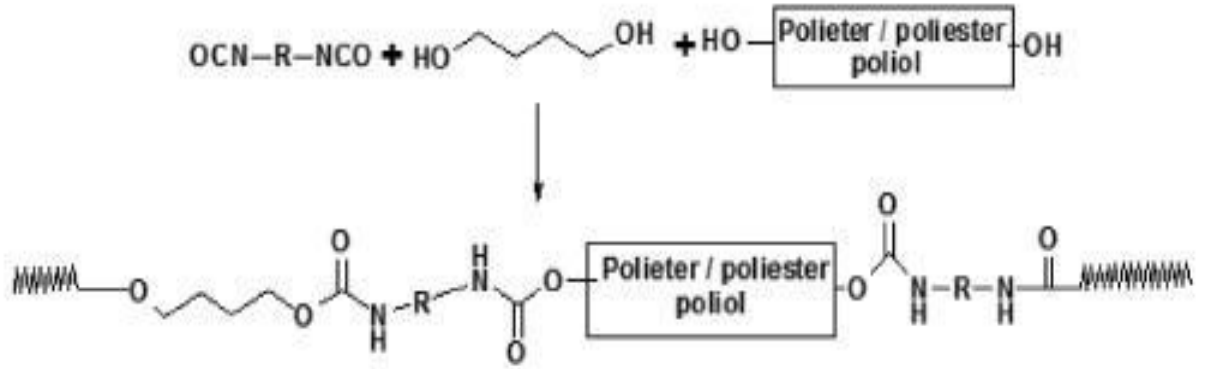
Emülsiyon veya kütle polimerizasyonu ile polibütadien eşliğinde akrilonitril ve stirenden elde edilen bir polimerdir. Amorf bir yapıya sahiptir. En önemli özellikleri sertliği ve dayanıklılığıdır. İyi elektriksel özelliklere sahiptir ve hafif bir polimerdir. En büyük dezavantajı çözücü direncinin düşük olmasıdır. -20 ile 80 °C aralığında kullanılabilir. Üretimi kolaydır. İçerik olarak değişik oranlarda akrilonitril, bütadien veya stiren içerebilir. ABS' nin kimyasal yapısı Şekil 3.3'te sunulmuştur.



Şekil 3.3: ABS'yi Oluşturan Stiren bütadien ve akrilonitril monomerlerinin kimyasal gösterimi.

### 3.2.4. Termoplastik Poliüretan

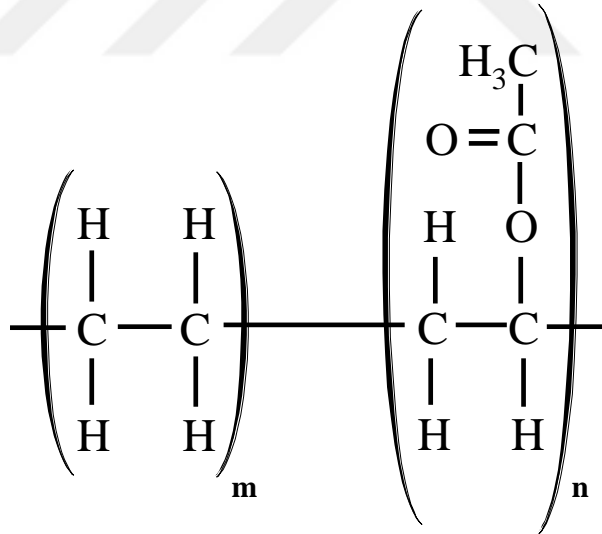
Poliüretanlar diizosiyanatların bir dizi poliöl ile reaksiyona girmesi ile elde edilen polimerlerdir. TPU dirençli, esnek ve dayanıklı bir polimerdir ve yüksek polariteye sahiptir. En yaygın kullanım alanları izolasyon malzemeleri, kaplamalar, yapışkanlar ve köpüklerdir. TPU' nun kimyasal yapısı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: TPU'nun kimyasal gösterimi.

### 3.2.5. Etil Vinil Asetat %18'lik

Bu polimer polietilenin vinil asetat ile kopolimerleşmesi sonucu elde edilir. Vinil asetat oranı yumuşaklığını ve elastikiyetini belirler. Vinil asetat miktarı arttıkça sertlik azalır. Aynı zamanda vinil asetat miktarının artmasıyla kristalleşme kabiliyeti azalır. Erime sıcaklığı 85-90 °C aralığındadır. EVA'nın kimyasal yapısı Şekil 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.5: Etil vinil asetat'ın kimyasal gösterimi.

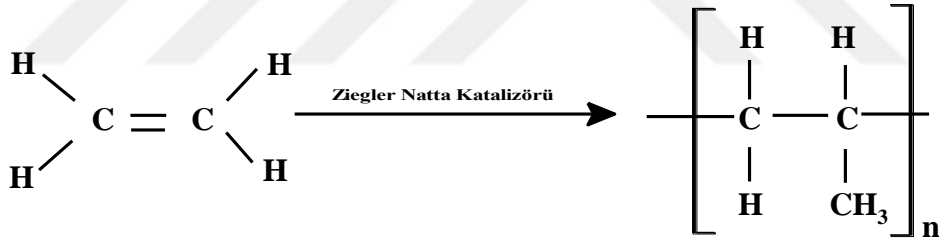
### 3.2.6. Etil Vinil Asetat %40'luk

Bu polimer; polietilenin vinil-asetat ile kopolimerleşmesi sonucu elde edilir. Vinil-asetat oranı yumuşaklığını ve polimerin elastikiyetini belirler. Vinil-asetat miktarı arttıkça sertlik azalır. Aynı zamanda vinil-asetat miktarının artmasıyla kristalleşme kabiliyeti azalır. Erime sıcaklığı 45-50°C aralığındadır. Son zamanlarda en yaygın kullanım alanı elastikiyeti sayesinde

ayakkabı tabanları ve yapıştırıcı üretimidir. EVA'nın kimyasal yapısı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

### 3.2.7. Polipropilen Rastgele Kopolimer

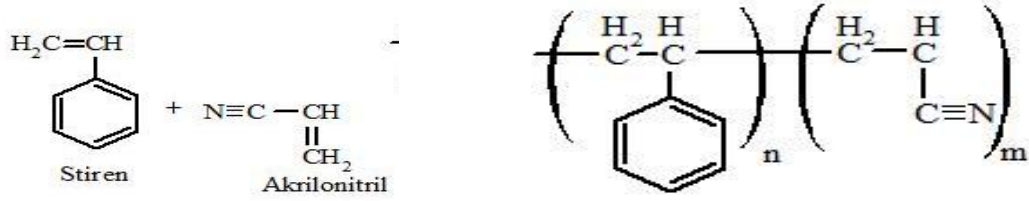
PP, propilenin Ziegler-Natta Katalizörü yardımıyla üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilebilen, ekonomik bir polimerdir. Zincir konfigürasyonuna bağlı olarak farklı özelliklerde ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik PP hazırlanabilmektedir. Üretim sırasında PP zincir içerisinde etilen yer alması dolayısıyla zincir yapısında düzenlilik azalmakta ve esneklik artmaktadır. Bu tip polipropilenler gelişigüzel kopolimer olarak adlandırılmaktadır. Tipik kopolimerlere göre nispeten daha şeffaf olup erime sıcaklıkları 150-160 C° derece arasındadır. Polipropilen dünyanın çok yönlü plastik malzemelerinden birisi olup, özelliklerinin geniş yelpazesine bağlı olarak malzeme ambalaj ve ev eşyaları gelen otomotiv ve elektrik uygulamaları için birçok üründe kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda bile iyi darbe dayanımı iyi sertlik performansı, iyi estetik özellikler ve iyi sürünme direncine sahiptir. PP'nin kimyasal yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir [28].



Şekil 3.6: Propilenden PP sentezinin kimyasal gösterimi.

### 3.2.8. Stiren Akrilonitril (SAN)

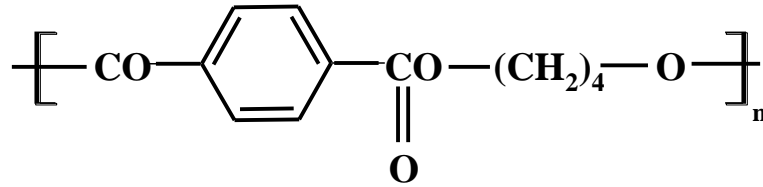
San, stirenin akrilonitril ile kopolimerleşme reaksiyonu sonucu hazırlanan kopolimer yapısıdır. %20-30 aralığında akrilonitril ihtiva etmektedir. Kimyasal dayanımı yüksek ve rijit bir yapıdadır. Şeffaflık, yağlara ve temizleme maddelerine karşı direnç kombinasyonu SAN'ı mutfakta karıştırma kaseleri ve buzdolapları için çok uygun kılar. Ayrıca ısı yalıtımlı sürahilerin dış muhafazaları, sofrta takımı, çatal-bıçak takımı, kahve filtreleri, kavanozlar ve beher kapların yanı sıra her türlü yiyecek için saklama kapları için de kullanılmaktadır [29]. SAN'ın kimyasal yapısı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Stiren akrilonitril kimyasal yapısı şematik gösterimi.

### 3.2.9. Polibütilen Teraftalat (PBT)

Polibütilen tereftlat endüstride yaygın olarak kullanılan yarı aromatik ticari bir polyesterdir. Soğutma, ısıtma ve kalıplama yöntemine göre amorf veya yarı kristalin bir hal alabilir. PBT, özellikle cam elyaf ile takviye edildiğinde yüksek mukavemet ve tokluk, iyi aşınma ve ısı direnci, yüksek sıcaklıklarda düşük sürünme, iyi kimyasal direnç ve mükemmel boyutsal stabilite gibi birçok çekici özelliğe sahiptir. PBT, özellikle elektrik dağıtım kutuları, elektrik dağıtım kabloları izolasyonu ve fiber optik kablo ceketleri dahil olmak üzere elektrik ve otomotiv uygulamalarında mühendislik termoplastiği olarak birçok kullanım alanı bulmuştur [30]. PBT' nin kimyasal yapısı Şekil 3.8'de sunulmuştur.

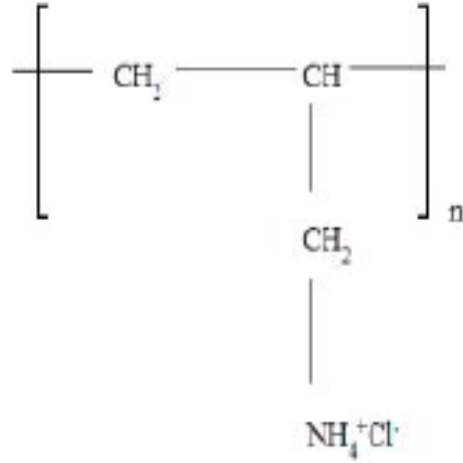


Şekil 3.8: Polibütilen Teraftalat'ın kimyasal gösterimi.

### 3.2.10. Poli alilamin hidroklorür(PAH)

Zayıf katyonik yüklü bir polielektrolit olup alilaminin polimerizasyonu ile hazırlanan hidrofilik olarak tanımlanabilecek bir polielektrolit polimerdir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 15.000 g/mol dür. Şekil 3.9'da tez kapsamında kullanılan PAH ve kimyasal yapısı gösterilmiştir [33].

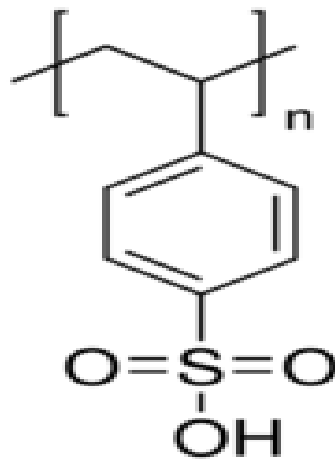




Şekil 3.9: PAH'ın kimyasal gösterimi [33].

### 3.2.11. Polistiren Sülfonik Asit (PSS)

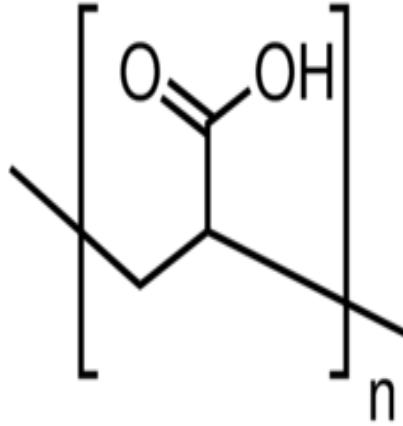
Polistirenin sülfonik asit veya sülfonat tuzu halindeki ve ortalama molekül ağırlığı 70.000 g/mol olan anyonik bir polielektrolittir. Beyaz renge sahip düz zincir yapısına sahip olanlar suda çözünürken, çapraz bağlı olanlar suda çözünmemektedir. Şekil 3.10'da tez kapsamında kullanılan PSS'in kimyasal yapısı sunulmuştur [33].



Şekil 3.10: PSS'in kimyasal gösterimi [33].

### 3.2.12. Poli akrilik asit (PAA)

Poli akrilik asit; akrilik asitin yüksek molekül ağırlıklı sentetik bir polimeridir. Su içindeki çözeltisi negatif yüklü polielektrolittir. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir ve molekül ağırlığı yaklaşık olarak 450.000 g/mol'dür. Şekil 3.11'de PAA'nın molekül yapısı gösterilmiştir [33].



Şekil 3.11: PAA'nın kimyasal gösterimi [33].

### 3.3. POLİMER FİMLERİN HAZIRLANMASI

Tez kapsamında çeşitli firmalardan temin edilen ticari granül polimerler sıcak pres cihazında erime sıcaklıkları göz önünde bulundurularak preslenmiş ve filmler elde edilmiştir. Presleme işlemi için granüller iki teflon plaka arasına yerleştirilmiş amaçlanan film kalınlıklarına ulaşmak için uygun basınç ve sıcaklık değerlerinde presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Presleme işleminin ardından teflon plakalar soğumaya bırakılmış ve polimerler sertleştikten sonra teflon yüzeyden ayrılmışlardır. 5 mm kalınlığındaki polimer filmleri üretimi için granüller çelik kalıplara yerleştirilerek preslenmiştir. Her iki yüzeyin teflon plakalarla kapatılmasıyla polimerin hem pres yüzeyine yapışması engellenmiş hem de polimer yüzeyin daha düzgün olması sağlanmıştır. Tez kapsamında kullanılan sıcak pres cihazı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.12:** Sıcak pres cihazı.

Tez kapsamında kullanılan ticari polimerler teflon plakalar arasında yerleştirilmesinin ardından pres cihazının dijital sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak sıcaklık değeri istenilen değerlere getirilmiş ve granüllerin yumuşaması beklenilmiştir. Granüller yumuşadıktan sonra presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada amaçlanan granüllerin teflon plakaya zarar vermemesi ve bunun bir sonucu olarak polimer filmlerin yüzeylerinin daha düzgün olarak elde edilmesidir. Şekil 3.13’de granüllerin prese uygulanma ve presten çıkarılma görüntüsü sunulmuştur.

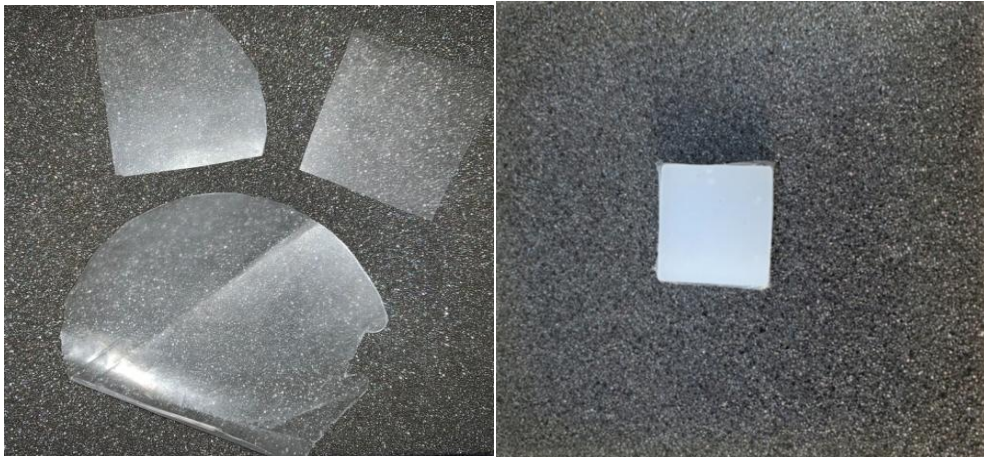


**Şekil 3.13:** Polimer granüllerin teflon plakaya yerleştirme görselleri.

### 3.3.1. Polimer Filmler

#### 3.3.1.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE) Film

Tez kapsamında Ldpe granülleri 0,5 gram olarak tartılmış, 20 bar basınç ve 165 C’de teflon plakaların arasında preslenmiş ve 80 mikron kalınlığında film elde edilmiştir. Bu film Şekil 3.14’te gösterilmiştir.



**Şekil 3.14:** Soldan sağa 80 mikron ve 5 mm kalınlığında LDPE film görüntüleri.

#### 3.3.1.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) Film

Tez kapsamında yüksek yoğunluklu polietilen granülleri sıcak preste 190°C ve 30 bar basınç altında teflon plakalar arasında 100 mikronluk film haline getirilmiştir. 5 mm’lik örnek çelik

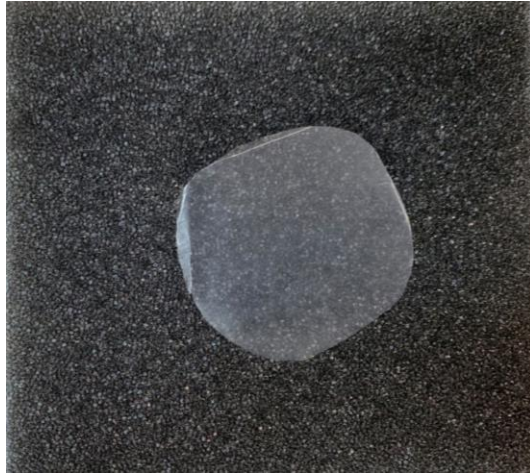
kalıp içine yerleştirilerek aynı sıcaklık ve basınç değerlerinde kalıplanmıştır. Elde edilen polimer filmler Şekil 3.15’ te gösterilmiştir.



Şekil 3.15: Soldan sağa 80 mikron ve 5 mm kalınlığında HDPE film görüntüleri.

#### 3.3.1.3. Termoplastik Poliüretan (TPU)

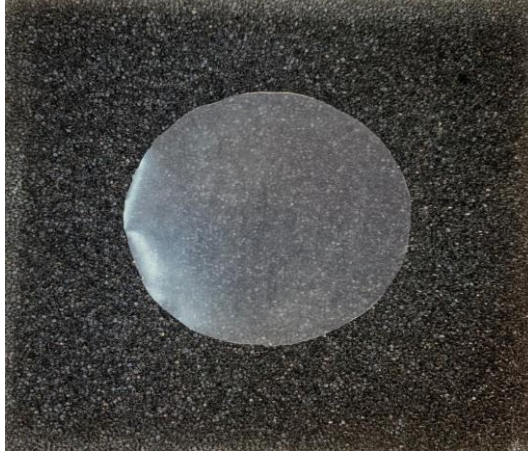
Tez kapsamında TPU granülleri 190°C de 30 bar basınç altında sıcak preste kalıplanmıştır. 80 mikron kalınlığında polimer filmler elde edilmiş ve elde edilen TPU polimer film Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.16: TPU film görüntüsü.

#### 3.3.1.4. Polipropilen Rastgele Kopolimer

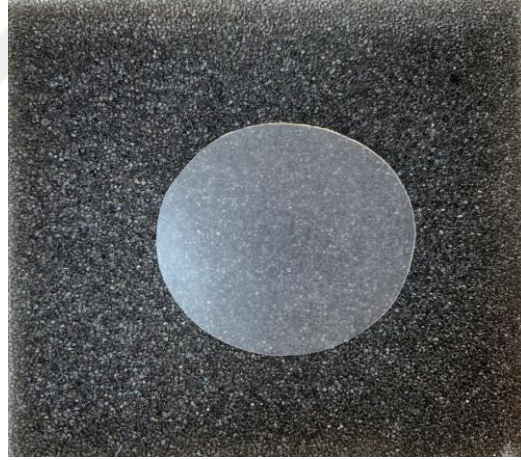
Tez kapsamında ticari polipropilen granülleri analitik terazide 0,41 gr tartılarak 165°C’ de ve 30 bar basınç altında teflon plakalar arasında sıcak preste film haline getirilmiştir. Elde edilen 80 mikron kalınlığındaki PP polimer film Şekil 3.17’te gösterilmiştir.



**Şekil 3.17:** PP polimer film gösterimi.

#### **3.3.1.6. Etil Vinil Asetat %18'lik**

Etil vinil asetat granülleri analitik terazide 0,4 gr tartılarak 95°C'de ve 30 bar basınç altında sıcak pres cihazında teflon plakalar arasında preslenmiştir. Elde edilen 80 mikron kalınlığındaki polimer film şekil 3.18'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.18:** EVA %18'lik 100 mikron kalınlığında polimer film görüntüsü.

#### **3.3.1.7. Etil Vinil Asetat %40'lik**

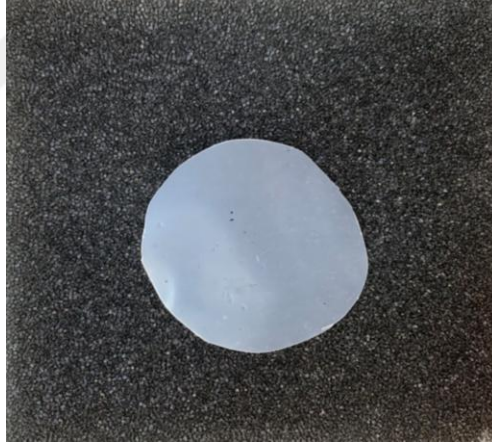
Ticari etil vinil asetat granülleri analitik terazide 0,4 gr tartılarak 70°C'de ve 30 bar basınç altında sıcak pres cihazında teflon plakalar arasında preslenmiştir. Elde edilen 80 mikron kalınlığındaki polimer film Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.19:** EVA %40'lık 80 mikron kalınlığında polimer film görüntüsü.

#### **3.3.1.8. Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS)**

Tez kapsamında kullandığımız ticari ABS granülleri teflon plakalar arasına yerleştirilerek sıcak pres cihazında 240°C'de ve 20 bar basınç altında preslenmiş ve elde edilen 100 mikron kalınlığındaki polimer film Şekil 3.20'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.20:** ABS film görüntüsü.

#### **3.3.1.9. Stiren Akrilonitril (SAN)**

Tez kapsamında analizi yapılacak olan ticari SAN granülleri teflon plakalar arasına yerleştirilerek 230°C'de ve 25 bar basınç altında preslenmiştir. Elde edilen 80 mikron kalınlığındaki polimer film Şekil 3.21'de sunulmuştur.



**Şekil 3.21:** 80 mikron kalınlığında SAN polimer film görüntüsü.

#### **3.3.1.10. Polibütilen Teraftalat**

PBT granülleri sıcak preste kalıplama yöntemiyle 250°C' de ve 30 bar basınç altında teflon plakalar arasında preslenmiştir. Elde edilen 100 mikron kalınlığındaki PBT film görüntüsü Şekil 3.22'de sunulmuştur.



**Şekil 3.22:** 100 mikron kalınlığındaki PBT film görüntüsü.

### **3.4. YÜZEY TEMAS AÇISI ( $\Theta$ ) ANALİZİ**

Bu tez kapsamında yüzey temas açısı ölçümleri KSV Attention THETA markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. Cihaz resmi Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Üretilen polimer filmler safsızlıkların giderilmesi amacıyla saf su ve etanol ile yıkanmış ardından üzerlerine 5 mikrolitre hacminde saf su damlası birkaç farklı noktaya damlatılmış 10'ar fotoğraf alınarak ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır.





**Şekil 3.23:** Temas açısı ölçüm cihazı.

### **3.5. TEMAS AÇISI SICAKLIK KONTROL ÜNİTESİ**

Sıcaklıkla değişen WCA analizlerini gerçekleştirmek amacıyla temas açısının ölçüm cihazının kamerasına ve dispanser ünitesinin fiziksel yapısına uygun olarak üretilmiş olan sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Sıcaklık ünitesi dikdörtgen biçimli, ortam sıcaklığını muhafaza etmesi amacıyla izolasyonlu ve kamera ışığının geçişini sağlayan iki cam cidarla çevrili bir dijital sıcaklık kontrol cihazıdır. Cihaz elektrik panelinin üzerinde bulunan dijital sıcaklık kontrol mekanizmasıyla istenilen sıcaklığa ulaştırılmakta, dijital prob ucu ile istenilen sıcaklık değerlerinde sabit tutulmaktadır. Ayrıca istenilen ortam sıcaklığının teyit edilmesi amacıyla dispanser iğnesinin sarkıtıldığı boşluktan dijital termometre ile sıcaklık kontrol edilebilmektedir. Cihaz görüntüsü Şekil 3.24'te sunulmuştur



Şekil 3.24: Sıcaklık kontrol ünitesi sistemi ve kullanım biçimi görselleri.

### 3.6. TERMO GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Tez kapsamında hazırlanan polimer filmlerin artan sıcaklıkla kütlelerinde meydana gelen kütle değişimleri incelenmiştir. Termogravimetrik analizler Şekil 3.25'te gösterilen SII Exstar6000 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde 5-10 mg arasındaki örnekler, özel alüminyum krozeler ile cihazın fırın bölümüne yerleştirilmiş ve 10C/dk ısıtma hızı ile 30°C'den 550°C'ye kadar ısıtılarak azot ortamında analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.25: Termogravimetrik analiz cihazı.

### 3.7. POLİELEKTROLİT POLİMER ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmasında, LbL ince filmler hazırlanması için yukarıda belirtilen pozitif ve negatif yüklü polielektrolitler ultra saf su (18,2 MΩ) ile içinde çözülmüştür. Polielektrolitler literatürdeki **çalışmalar doğrultusunda**  $10^{-2}$  monomol konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmıştır. MilliQ Water ultra saf su cihazı kullanılmıştır. Ayrıca polielektrolit çözeltilerinin ultra saf su içerisinde çözünmesini kolaylaştırmak amacıyla ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan ultra saf su cihazı Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



Şekil 3.26: Ultra saf cihazı ve ultrasonik su banyosu.

### 3.8. DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE LBL ÇOK TABAKALI POLİMER FİMLERİN HAZIRLANMASI

Tabakalı kaplama uygulaması (LbL), zıt yüklü iyonları kendi aralarında yıkama aşamalarıyla kendiliğinden biriktiren, pozitif ve negatif yüke maruz bırakarak katı destek üzerinde ultra ince bir film geliştirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle bir destek tabakası üzerine ultra ince kalınlıklarda polimer kaplamalar yapılarak, polimerlere hidrofobik veya hidrofilik özellikler kazandırılmaktadır. Tez kapsamında özel camlar üzerinde sırasıyla katyonik (+) ve anyonik (-) polielektrolit çözeltileri kaplanmadan önce UV suprasil camlar UV-ozon sistemi kullanılarak 10 dk boyunca negatif (-) yüklendirilmiştir. Takiben LbL filmin son tabakasının yüzey yükünün kontrolü amacıyla 9,5 ve 10 çift tabakalı ürünler elle daldırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmalarda katyonik polielektrolit olarak PAH, anyonik polielektrolit harmanlar olaraksa PAA ve PSS besleme akımında hacimce sırasıyla %75-%25 ve %50-%50 oranlarında kullanılmıştır.

### 3.9. UV-VİS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE NUMUNE ANALİZİ

Tez kapsamında hazırlanan LbL ultra ince filmlerin destek tabakası olarak UV suprasil cam üzerinde kaplanmasını teyit etmek amacıyla Şekil 3.27’de gösterilen Perkin-Elmer marka lambda 35 cihazında 190-600 nm aralığında doğrudan kaplama yapılan cam üzerinden UV-VİS spektroskopi analizi gerçekleştirilmiştir.



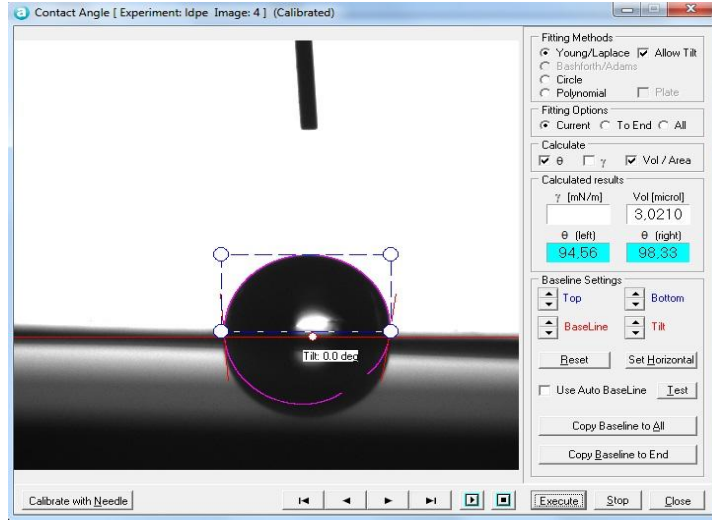
**Şekil 3.27:** Perkin Elmer UV-VİS spektrometre cihazı.

## 4. BULGULAR

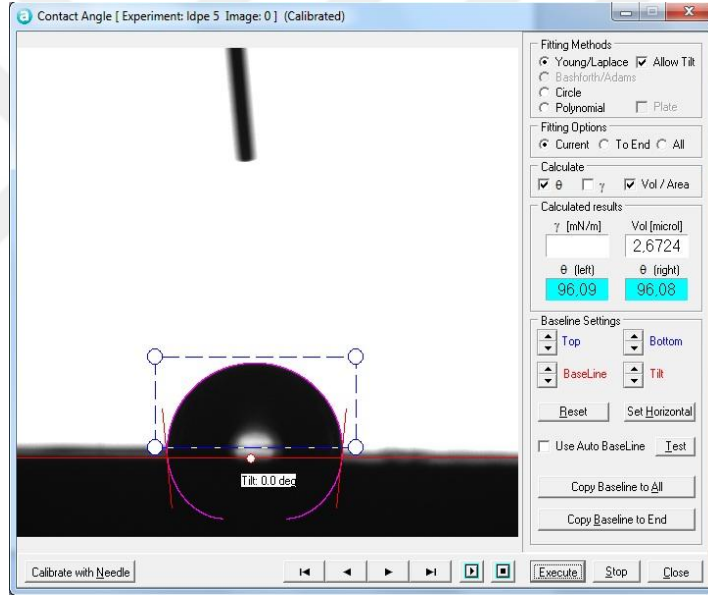
### 4.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

#### 4.1.1. LDPE Temas Açısı Ölçümleri

Tez kapsamında LDPE esaslı film ve kütle formundaki numunelerin ıslanabilirlik davranışlarının tespiti amacıyla su ile temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş Şekil 4.1 - Şekil 4.2'de sunulmuştur. İlgili şekillerden görüleceği üzere 100 mikron ve 5 mm kalınlığındaki LDPE esaslı ürünlerin temas açısı değerleri sırasıyla 95° ve 96° olarak belirlenmiş olup örneklerin kalınlığından bağımsız olarak temas açısı değerlerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir.

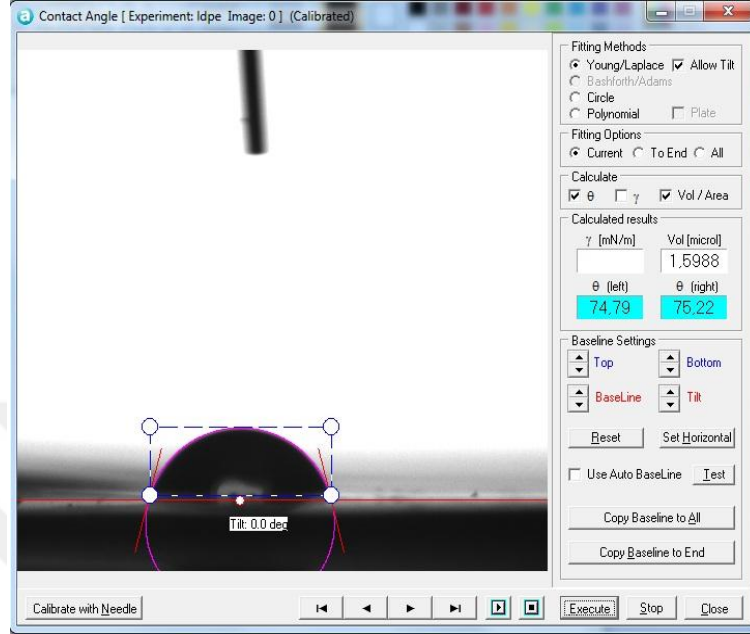


Şekil 4.1: 100 mikron kalınlığındaki filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.

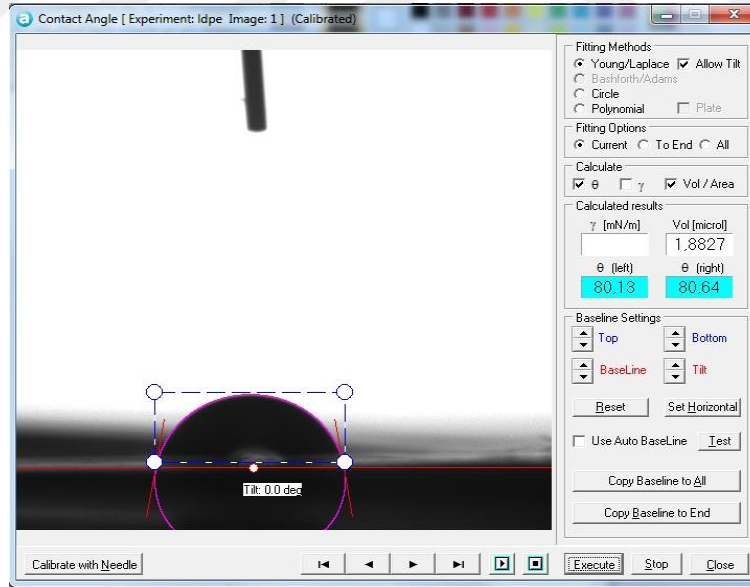


Şekil 4.2: 5 mm kalınlığındaki LDPE film ve oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü. LDPE esaslı ürünlerin temas açısı analizlerinin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesini ardından sıcaklığa bağlı değişimlerinin incelenmesi amacıyla özel ısıl kontrolü sağlanan bir hücrede 40 ve 50°C'lerde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'te sunulmuştur. Şekillerden görüleceği üzere film formulu LDPE esaslı ürünün temas açısı değeri 40°C sıcaklıkta 75° olarak belirlenmesine karşın temas açısı değerinin 50°C de 82° ye yükseldiği belirlenmiştir. Genel olarak sıcaklığının artışına bağlı olarak LDPE esaslı filmin temas açısı değerinde gözlenen düşüşün filmin sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey enerjisinin artmasına bağlı olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca LDPE'nin camsı geçiş sıcaklığının

üzerinde sıcaklık artışına bağlı olarak zincir hareketliliğinin artması ve su ile görece daha kolay ıslanabilir hale geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.3: 100 mikron LDPE film 40° C’deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

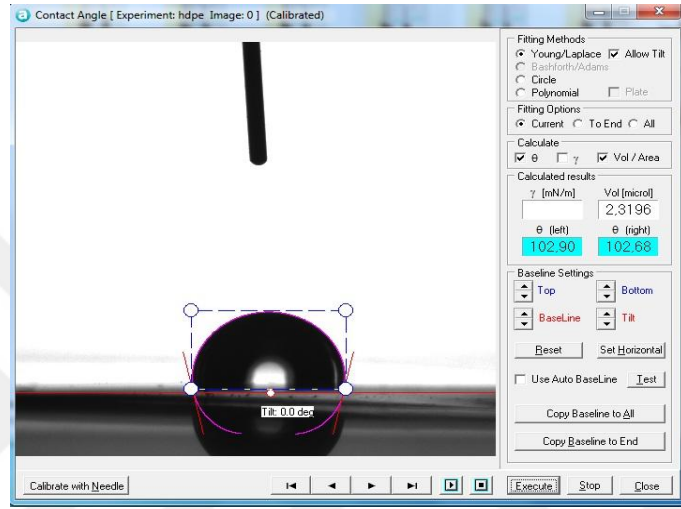


Şekil 4.4: 100 mikron LDPE filmin 50°C’deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

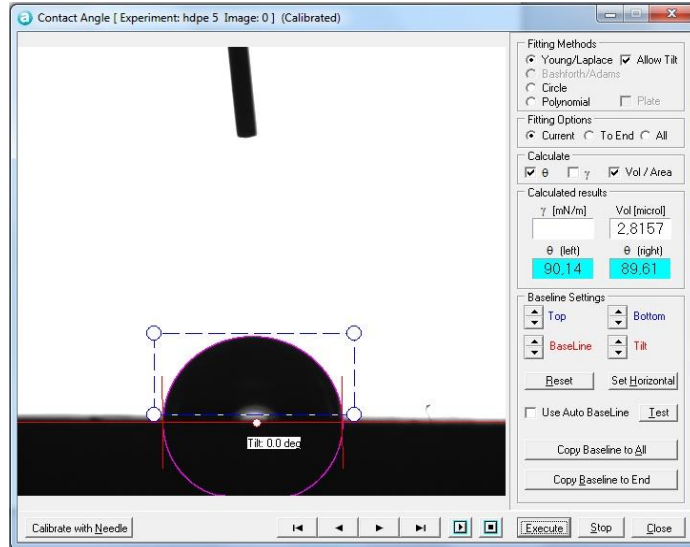
#### 4.1.2. HDPE Temas Açısı Ölçümler

HDPE esaslı hem film hem de kütle formunda polimer filmlerin temas açısı değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.5 – Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Buna göre yaklaşık 100 mikron kalınlığındaki HDPE’nin oda sıcaklığındaki çözücü olarak su kullanılarak gerçekleştirilen

temas açısı analizi sonucunda theta değerinin ortalama  $103^\circ$  civarında olduğu saptanmıştır. Buna karşın 5 mm kalınlığında kütle formundaki HDPE esaslı ürünün ortalama temas açısı değerinin ise  $91^\circ$  olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal yapıları aynı olmasına karşın kalınlıkları oldukça farklı bu iki örneğin temas açısı değerlerindeki farklılık dikkat çekici olup bu farklılığın başlıca nedenlerinden birinin yüzey morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.5:** 100 mikron kalınlığındaki HDPE film oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü.

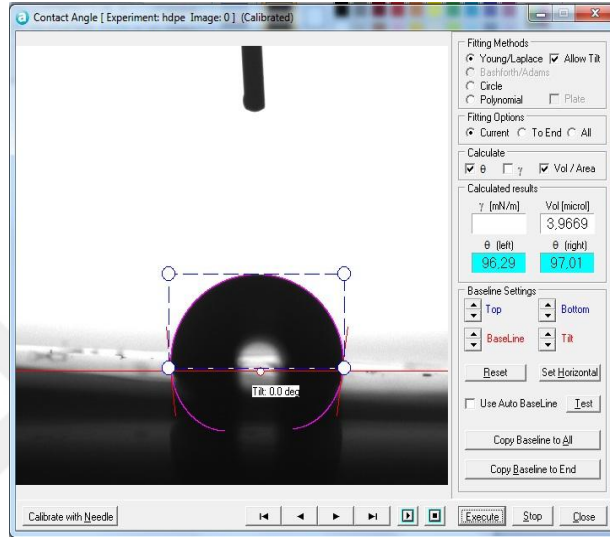


**Şekil 4.6:** 5 mm kalınlığında HDPE polimer film oda sıcaklığındaki temas açısı analiz sonucu görüntüsü.

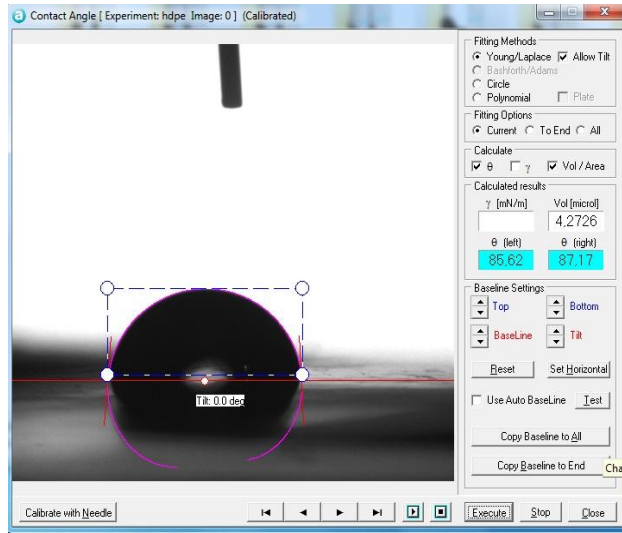
Ayrıca HDPE esaslı ürünleri karşılaştırma amaçlı  $40^\circ\text{C}$  ve  $50^\circ\text{C}$ 'lerde temas açısı analizleri gerçekleştirilerek elde edilen temas açısı ölçümleri Şekil 4.7 ve 4. 8' de gösterilmiştir. Buna



göre; film formundaki HDPE'nin oda sıcaklığında  $103^\circ$  olan ortalama temas açısı değerinin  $50^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $87^\circ$  ye düştüğü ve görece olarak ıslanabilme davranışının kısmen de olsa geliştiği belirlenmiştir. Ayrıca  $40^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen ölçümde de ortalama temas açısı değerinin  $95^\circ$  olduğu diğer bir tabirle oda sıcaklığının hemen biraz üstündeki bir sıcaklıkta dahi temas açısı değerinin gözlenebilir oranda gerilediği bulunmuştur.



Şekil 4.7: 100 mikron kalınlığındaki HDPE filmin  $40^\circ\text{C}$ 'deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

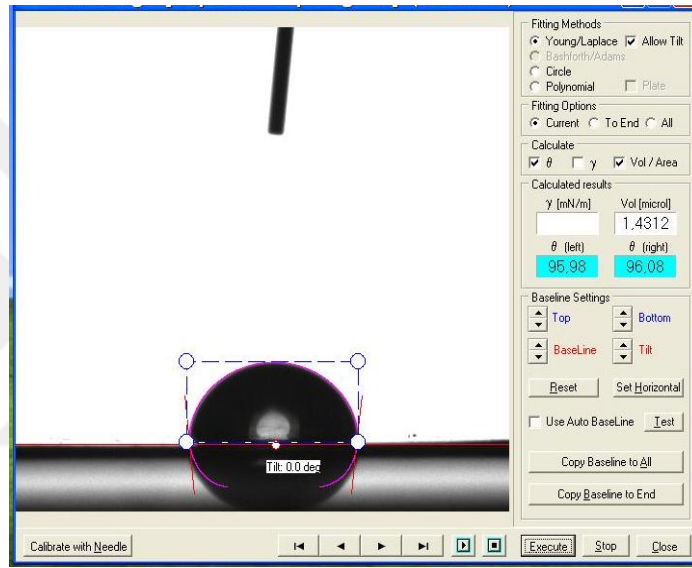


Şekil 4.8: 100 mikron kalınlığındaki HDPE filmin  $50^\circ\text{C}$ 'deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

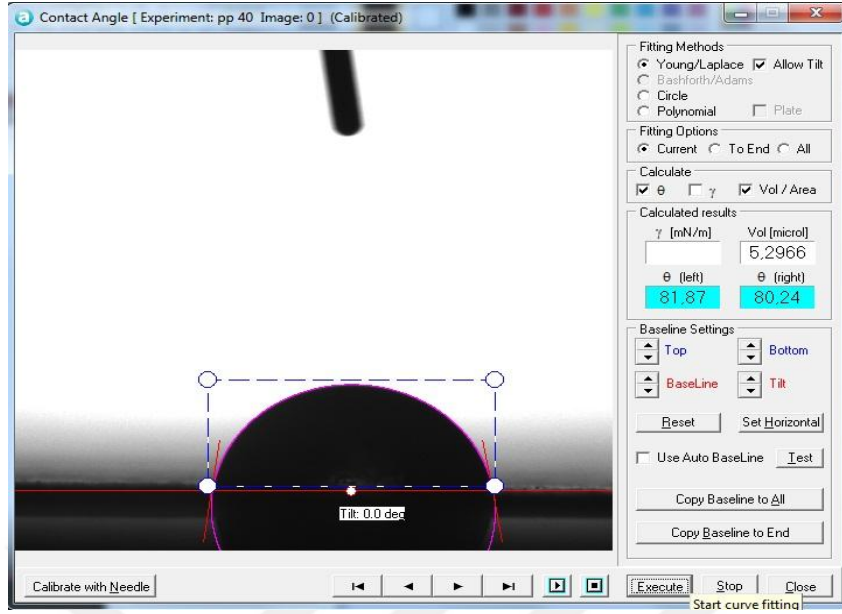
#### 4.1.3. Polipropilen Rastgele Kopolimer Temas Açısı Ölçümleri

Bir başka ticari ürün olarak yine polimer sektöründe sıklıkla kullanılan polipropilen esaslı gelişigüzel kopolimer yapısındaki ticari bir ürünün oda sıcaklığındaki temas açısı analizi

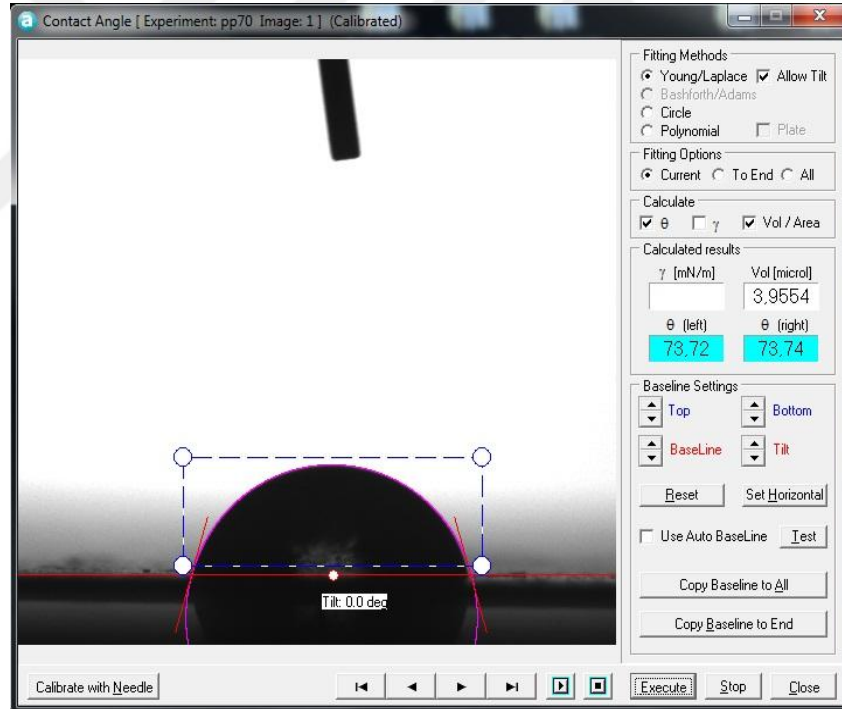
gerçekleştirilerek Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere PP esaslı gelişigüzel kopolimere ait ortalama temas açısı değeri  $95^\circ$  civarında olup LDPE’ye benzer bir temas açısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aslında homopolimer yapısındaki bir PP esaslı örnek için temas açısı değerinin daha yüksek diğer bir ifade ile hidrofobitesinin (su sevmezlik) özelliğinin daha yüksek olması dolayısıyla su ile ıslanabilme kabiliyetinin daha düşük olması beklenmesine rağmen gözlenen değerin beklenenin altında olduğu değerlendirilmiştir. Bu durumun açıklamasının PP kopolimer yapısındaki görece daha yüksek su seven özelliğe sahip polietilen ile kopolimer haline getirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.9:** 100 mikron kalınlığındaki PP filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü. Ticari PP’den hazırlanan 100 mikron kalınlığındaki filmin  $40^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda ortalama temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek Şekil 4.10 ve 4.11’de gösterilmiştir. Buna göre oda sıcaklığında  $96^\circ$  ortalama temas açısına sahip PP filmin temas açısı değerinin sıcaklıkla birlikte artan yüzey enerjisine bağlı olarak  $40^\circ\text{C}$  ve  $70^\circ\text{C}$ ’da ortalama temas açısı değerlerinin sırasıyla  $81^\circ$  ve  $73^\circ$  olduğu belirlenmiştir. Diğer polimerik filmlere benzer şekilde oda sıcaklığındaki ortalama temas açısı değerlerinin düşüş gösterdiği ve PP esaslı filmlerin ıslanabilme kabiliyetinin geliştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçta önemli parametrelerden birinin de kopolimer yapısındaki PP’nin içeriğindeki polietilen yüzdesine bağlı olarak sıcaklıkla birlikte segmental hareketliliğin daha da artması ve suyun yüzeyde daha kolay yayılması şeklinde de açıklanabilir. Diğer taraftan bir başka açıklama da ıslatma amacıyla kullanılan suyun yüzey geriliminin artan sıcaklığa olarak düşmesi ve uygulandığı yüzeyde daha kolay yayılabilmesi de önemli bir saptamadır.



Şekil 4.10: PP'nin 40°C'deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

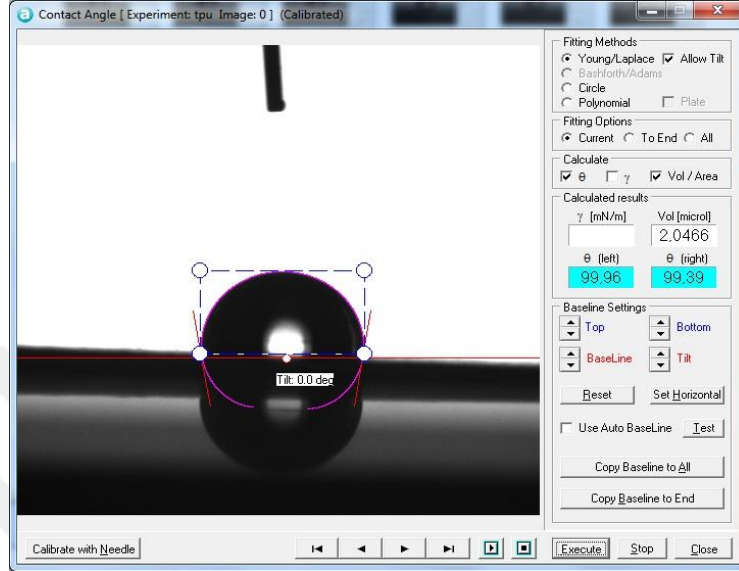


Şekil 4.11: PP'nin 40°C'deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

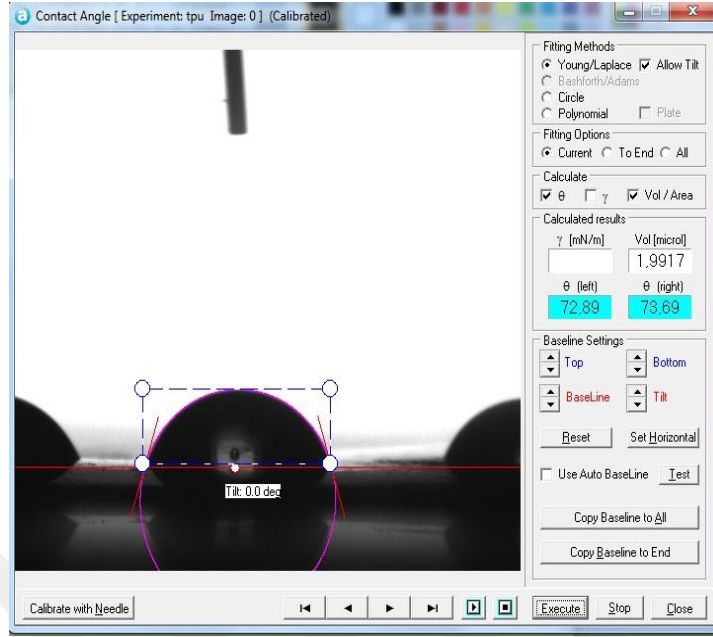
#### 4.1.4. TPU Temas Açısı Ölçümleri

Tez kapsamında LDPE, HDPE ve PP gibi apolar yapılı ticari polimerlerin yanı sıra göre daha yüksek polariteye sahip ticari polimerlerin de temas açısı değerlerine bağlı olarak su ile ıslanabilirlik özellikleri çalışılmıştır. Bu kapsamda oldukça yaygın kullanım alanına sahip

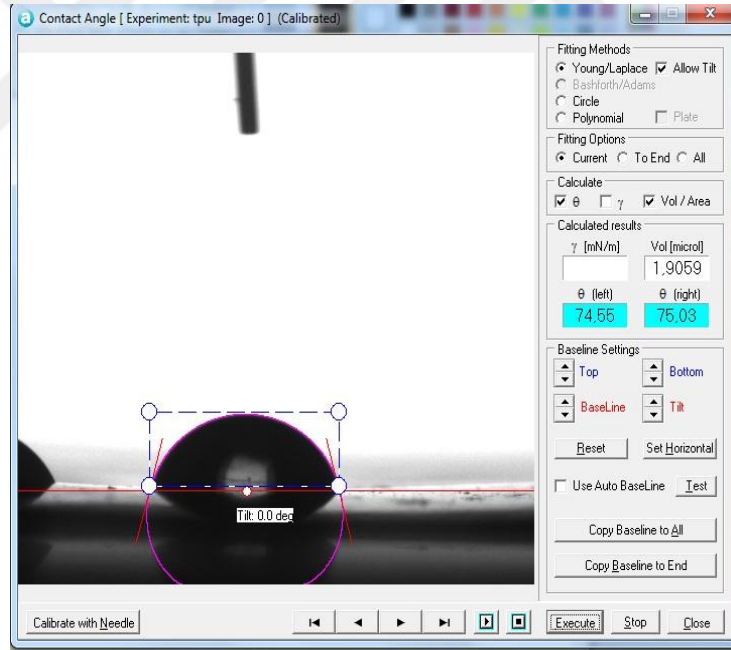
TPU esaslı film formundaki ürüne ait temas açısı analizi gerçekleştirilerek elde edilen temas açısı ölçüm sonucu Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Buna göre ticari TPU’dan hazırlanan film formundaki ürünün ortalama temas açısı değeri  $100^\circ$  olarak belirlenmiştir.



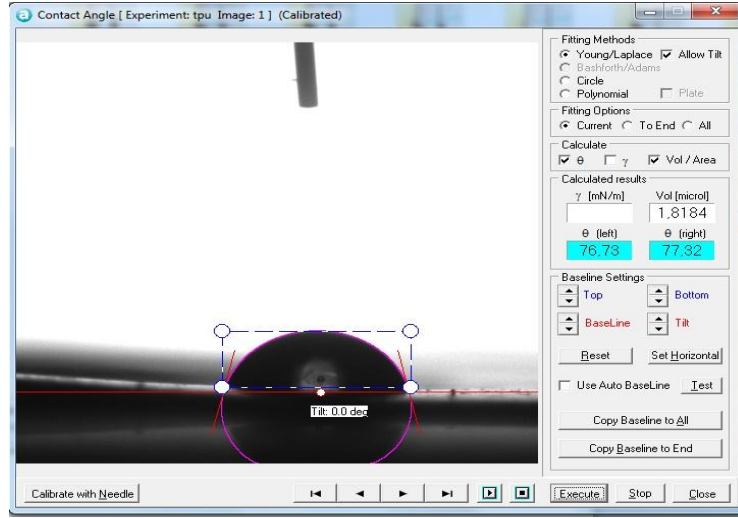
**Şekil 4.12:** 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü. TPU esaslı filmin temas açısı değerinin dolayısıyla su ile ıslanabilirlik özelliğinin incelenmesi amacıyla  $40-70^\circ\text{C}$  aralığında temas açısı analizleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.13 - Şekil 16’larda gösterilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere film formundaki TPU ortalama temas açısı değeri  $40^\circ\text{C}$  ve  $70^\circ\text{C}$  aralığında neredeyse sabit kalmış olup oda sıcaklığındaki ölçüme göre ortalama temas açısı değerinin yaklaşık  $25^\circ$  civarında gerilediği tespit edilmiştir. Şekiller dikkatlice incelenecek olursa hücre sıcaklığının oda sıcaklığında  $40^\circ\text{C}$ ’ye çıkarılmasıyla birlikte temas açısı değerinde belirgin bir düşüş olduğu ancak hücre sıcaklığının daha da arttırılması durumunda ortalama temas açısı değerlerinin değişmediği tespit edilmiştir.



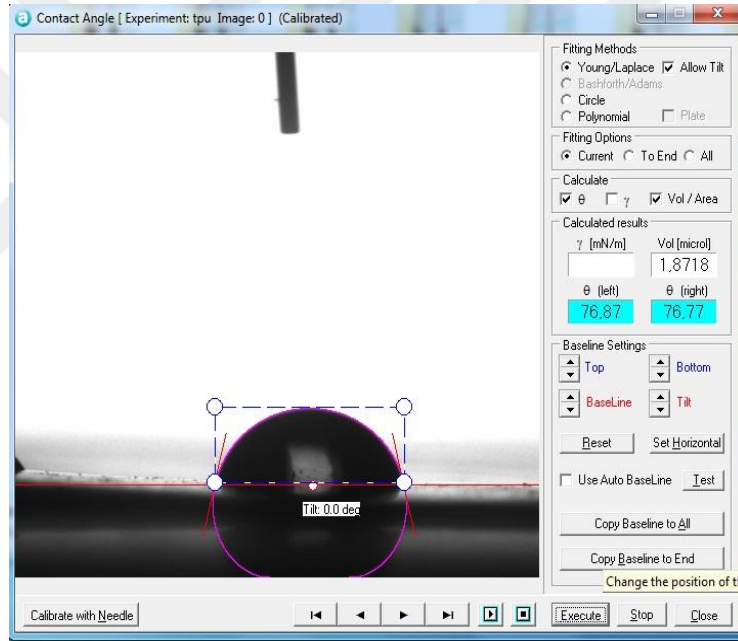
Şekil 4.13: 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 40° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.14: 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 50° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.



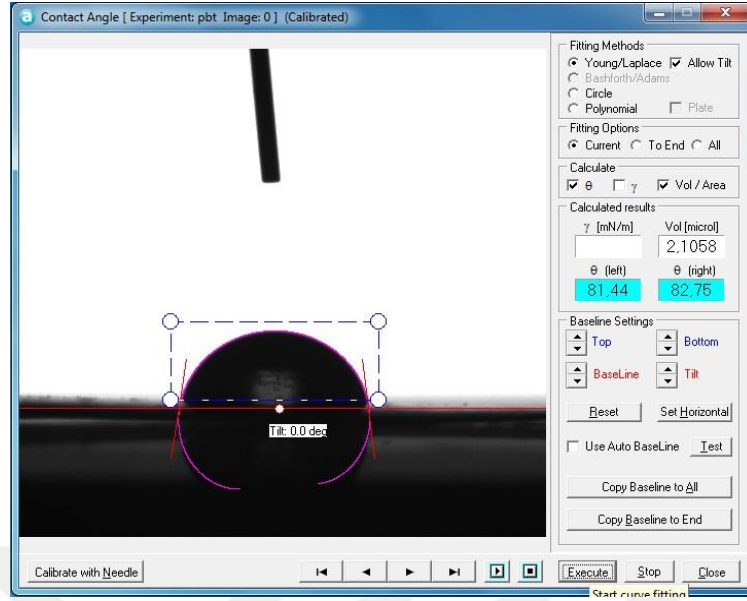
Şekil 4.15: 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 60° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.16: 100 mikron kalınlığındaki TPU filmin 70° C’ deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

#### 4.1.5. PBT Temas Açısı Ölçümleri

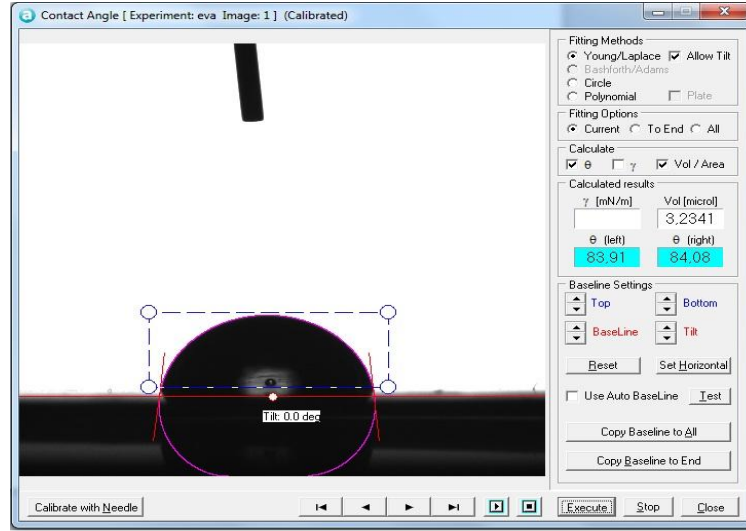
Tez kapsamındaki görece polar yapılı polimerlere örnek olarak polibütilen teraftalat(PBT)’ninde su ile temas açısı ölçüm analizi gerçekleştirilerek Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Buna göre PBT’nin ortalama temas açısı değerinin oda sıcaklığında yaklaşık 82° olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç polar yapılı PBT için kabul edilebilir bir sonuç olup polimerin kimyasal yapısındaki görece polariteye sahip olmasına neden olan karbonil gruplar nedeniyle su ile etkileşimi düşük de olsa bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17: 100 mikron kalınlığındaki PBT filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.

#### 4.1.6. EVA%18 Temas Açısı Ölçümleri

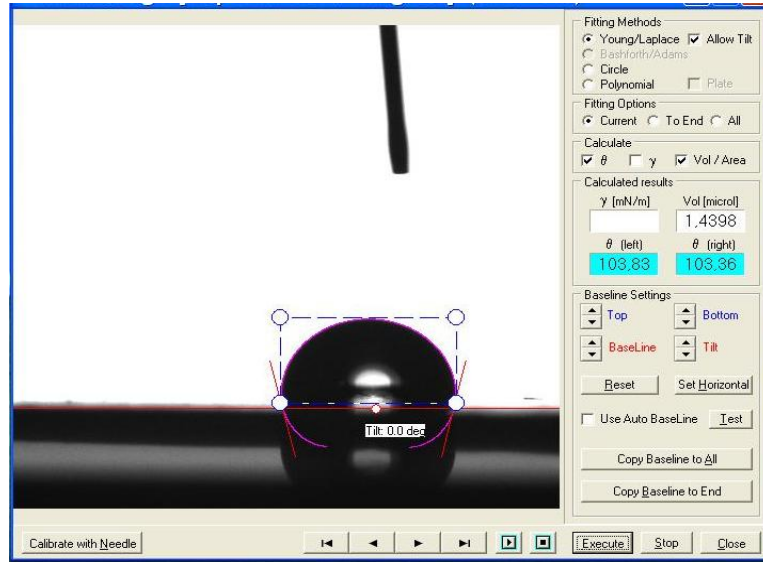
Özellikle yapıştırma uygulamaların ticari öneme sahip etilen vinil-asetat kopolimerlerinin temas açısı analizi gerçekleştirilerek Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Literatürden bilindiği üzere EVA kopolimer yapısından vinil asetat içeriği değiştirilerek farklı uygulamalar için ticari ürünler üretilmektedir. EVA%18 kodlu üründe kopolimer yapısı %18 oranda vinil-asetat içerdiği bilinmektedir. Yapıştırıcı sektöründe kullanılan bu ürünün başta yapışma özelliği olmak üzere ısı dayanımı ve viskozite gibi değerleri de ilgili kopolimerin vinil-asetat içeriğine bağlı olarak kontrol edilmektedir. Şekilden görüleceği üzere EVA18 ticari polimerden hazırlanan filmin ortalama temas açısı değeri  $83^\circ$  civarında olup daha önceki bölümlerde bahsedilen etilen esaslı polimerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun başlıca nedenin kopolimer yapısı içerisinde vinil-asetat gruplarının bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.18:** 100 mikron kalınlığındaki EVA%18 filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.

#### 4.1.7. EVA%40 Temas Açısı Ölçümleri

Tez kapsamında bir önceki bölümde sunulan %18 vinil asetat içeren EVA'nın ortalama temas açısı değerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla %40 oranında vinil asetat içeren EVA40 kodlu bir başka ticari polimerin de yüzey temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek elde edilen temas değeri Şekil 4.19'da sunulmuştur.



**Şekil 4.19:** 100 mikron kalınlığındaki EVA%40 filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.

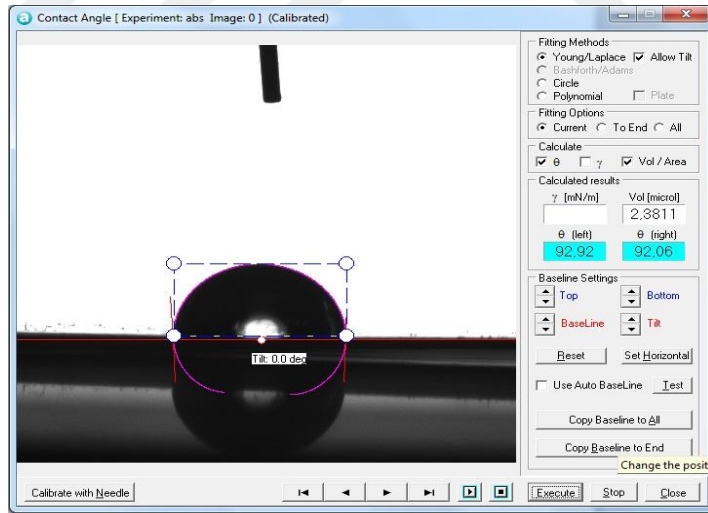
Şekilden görüleceği üzere Eva40 ticari kodlu polimerik filmin ortalama temas açısı değeri  $103^\circ$  olarak saptanmıştır. Beklenilenin aksine temas açısı değerinin hidrofobik alan olarak



değerlendirilen  $90^\circ$  üzerinde yer alması yukarıda ifade edilen açıklamalarla çelişki oluşturmaktadır çünkü kopolimer yapısındaki vinil asetat miktarının artışına bağlı olarak düşmesi beklenirdi. Bu noktada özellikle hazırlanan filmin morfolojinin önemli olacağı düşünülmektedir.

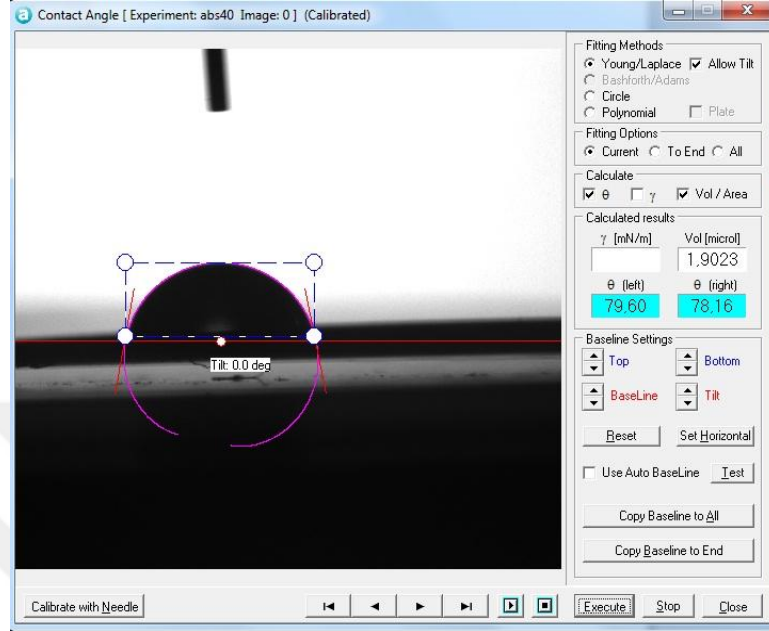
#### 4.1.8. ABS Temas Açısı Ölçümleri

Tez kapsamında ayrıca terpolimer yapısında olan üstün mekanik ve ısı performansını nedeniyle mühendislik polimeri sınıfında da değerlendirilen akrilonitril-bütadien-stiren(ABS)'den hazırlanan filmin temas açısı analizi gerçekleştirilerek ortalama temas açısı değeri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Buna göre akrilonitril yapılı görece polar monomerin yanı sıra apolar özellikte ve hidrofobik karakteri bilinen bütadien ve stiren gibi monomerlerden hazırlanan terpolimerin temas açısı değeri  $93^\circ$  olarak saptanmıştır. Bilimsel literatürde yüzeylerin hidrofobikliğin  $90^\circ$  ve üzerinde kabul edildiği yaklaşımı göz önünde bulundurulursa tez kapsamında kullanılan ABS terpolimer yapılı filmin hidrofobik karakter gösterdiği ve bununla terpolimer kompozisyonundaki bütadien ve stiren segmentlerinden ileri geldiği düşünülmektedir.

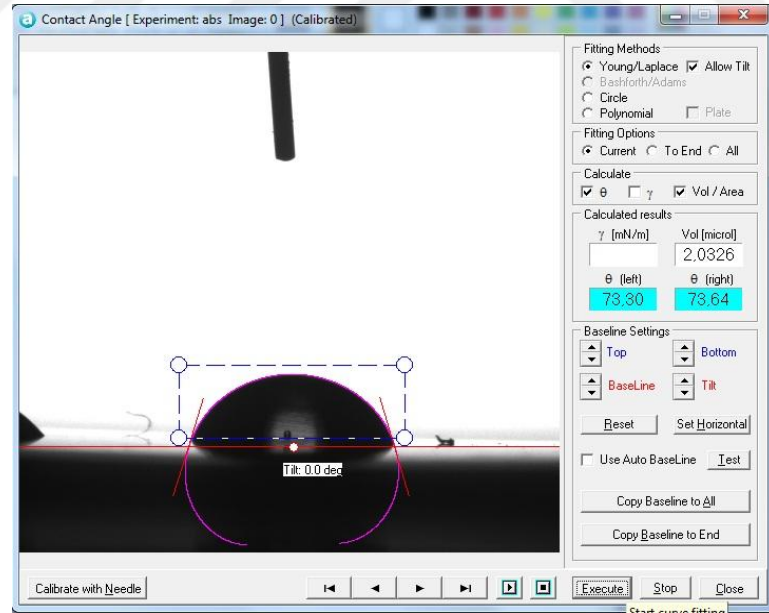


**Şekil 4.20:** 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü. ABS için Oda sıcaklığında ortalama temas açısı analizine ek olarak farklı sıcaklıklarda  $40-70^\circ$  ortalama temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek sıcaklığa bağlı değişiklikler Şekil 4.21 – Şekil 22'lerde gösterilmiştir. Buna göre oda sıcaklığında ortalama  $93^\circ$  civarında olan temas açısı değerinin  $40^\circ\text{C}$ 'de  $78^\circ$ 'ye ve  $70^\circ\text{C}$ 'de ise  $73^\circ$ 'ye düştüğü belirlenmiştir. Yukarıdaki bölümlerde de belirtildiği gibi bu durumun artan sıcaklığa bağlı olarak yüzey enerjisinin

yükselmesi ve polimer zincirlerinin hareketliliğinin artmasına bağlı olarak meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.21: 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin 40° C ‘deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

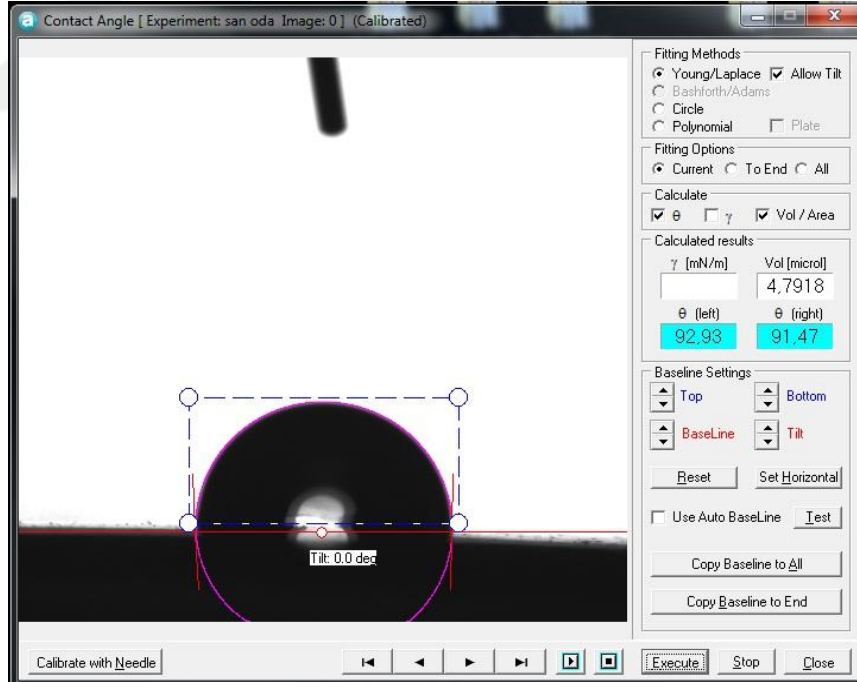


Şekil 4.22: 100 mikron kalınlığındaki ABS filmin 70° C ‘deki temas açısı ölçüm görüntüsü.

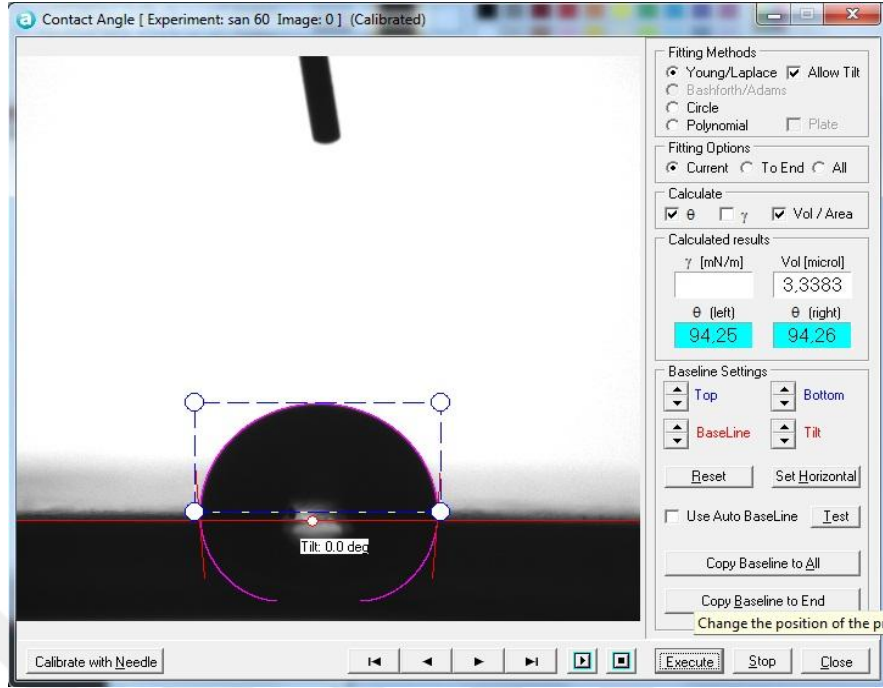
#### 4.1.9. SAN Temas Açısı Ölçümleri

Diğer ticari öneme sahip polimer olan SAN’ın kopolimerinden hazırlanan filmin oda sıcaklığında temas açısı ölçümü gerçekleştirilerek elde edilen temas açısı görüntüsü Şekil

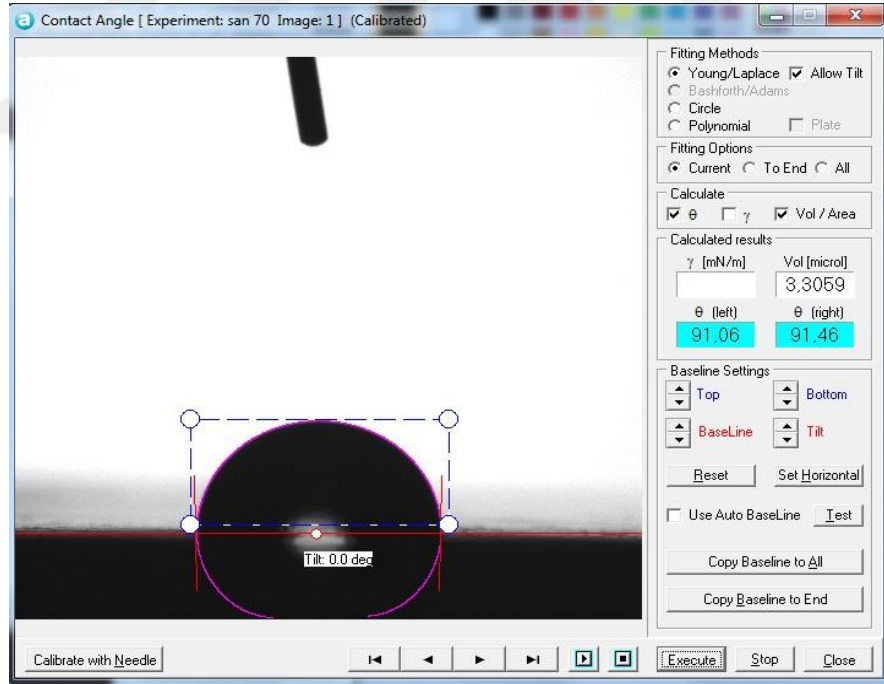
4.23’de sunulmuştur. Buna göre SAN’den hazırlanan filmin ortalama temas açısı değeri  $92^\circ$  olarak belirlenmiştir. SAN yapısını oluşturan stirenin hidrofobik karakterinin yanı sıra düşük de olsa bir polariteye sahip olan akrilonitrilin kopolimer yapısındaki varlığının temas açısı değerini hidrofobik olarak değerlendirilen  $90^\circ$  civarına düşürdüğü tespit edilmiştir. SAN’dan hazırlanan filmin oda sıcaklığının yanı sıra  $70^\circ\text{C}$ ’ye kadar her on derecede bir temas açısı ölçümü yapılmış ve ortalama temas açısı değerinin sıcaklıktan bağımsız olarak neredeyse hiç değişmediği tespit edilmiştir. Öyle ki kopolimerinin 100 mikron kalınlığındaki filminin  $60^\circ\text{C}$  ve  $70^\circ\text{C}$ ’lerdeki ortalama temas açısı değerleri sırasıyla  $94^\circ$  ve  $91^\circ$  olarak tayin edilmiştir. Temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 4.24 – Şekil 4.25’te sunulmuştur. Diğer polimerlere göre ortalama temas açısı bakımından oldukça farklı bir davranış sergileyen SAN’ın sıcaklığa bağlı olarak temas açısı değerinin değişmediği tespit edilmiştir. Bu sıra dışı davranışının nedeninin SAN kopolimerini oluşturan stiren ve akrilonitril polimerlerinin Tg değerlerinin  $100^\circ\text{C}$  civarında olması nedeniyle uygulanan sıcaklık aralığında polimer segmentlerinin hareketlilik kazanmaması ve sertliğini koruması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.23: 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.24: 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin 60°C temas açısı ölçüm görüntüsü.



Şekil 4.25: 100 mikron kalınlığındaki SAN filmin 70°C temas açısı ölçüm görüntüsü.

#### 4.1.10. LbL Yöntemiyle Elde Edilen PAH-PSS/PAA Polimerlerin Temas Açısı Ölçümleri

Tez çalışmasında ticari polimerlerin temas açısı değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin yanı sıra bir destek üzerinde çok tabakalı polielektrolit filmlerin sıcaklığa bağlı ıslanabilme

davranışları da incelenmiştir. Bu kapsamda katyonik polielektrolit olarak polialilamin hidroklorik asit(PAH), anyonik polielektrolitler olaraksa PSS ve poliakrilik asit (PAA)'dan oluşan harman yapı bir polielektrolit çifti kullanılmıştır. Negatif yüklü harman polielektrolit yapısının oluşturulmasında hacimce %75 PSS ve %25 oranında PAA kullanılmıştır. Bir başka çalışmada ise harman kompozisyonunda PSS içeriği %50 ve PAA içeriği %50 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır.

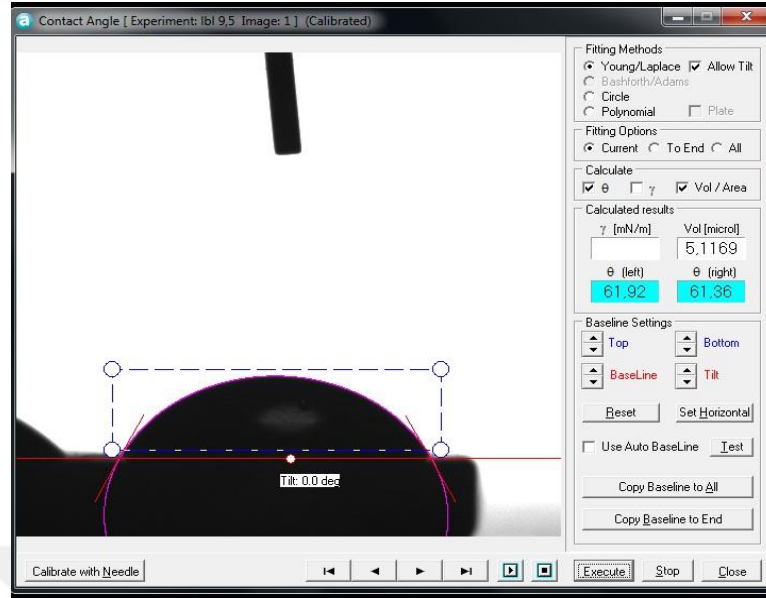
Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan LbL çok tabakalı ince filmlerin temas açısı değişimlerini nihai filmin son tabakasının elektriksel yük tipine ve sıcaklığa bağlı olarak temas açısı değişimleri incelenmiştir.

Bu kapsamda öncelikle ince LbL filmin dış tabakasının pozitif yüklü olması amacıyla PAH tabakasının yüzeyde bırakıldığı 9,5 tabakalı ürün hazırlanarak oda sıcaklığı ile 80°C arasında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda 9,5 tabakaya sahip LbL filmin ortama temas açısı değerlerinin 60° ile 88° arasında değiştiği tespit edilmiş olup sıcaklığın artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin artan bir trend gösterdiği diğer bir ifadeyle yüzeyin artan sıcaklıkla birlikte daha hidrofobik bir hale geldiği ve su ile ıslanabilme kabiliyetinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu bağlamda yüzey pozitif yüklü 9,5 tabakalı LbL filmin oda sıcaklığındaki ortalama temas açısı değeri 61° iken aynı filmin ortalama temas açısı değeri 60°C ve 80°C de sırasıyla 81° ve 88° olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.26 – Şekil 4.27 ve 4.28'de gösterilmiştir.

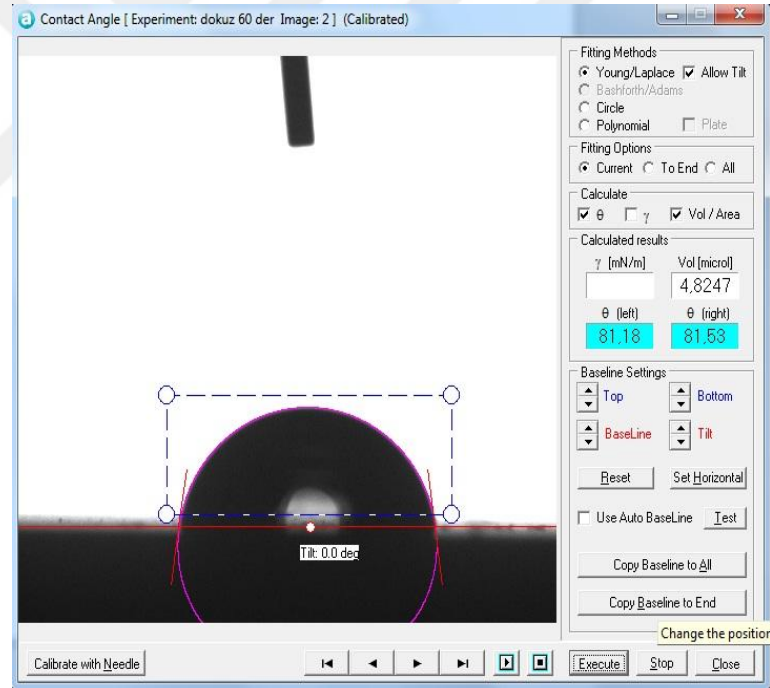
Genel olarak polimerik filmler temas açısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak azalma yönünde diğer bir ifadeyle kolay ıslanabilme kabiliyeti yönünde bir trend gösterirken, LbL ince filmlerin sıcaklığa bağlı olarak ortalama temas açısı değerlerinde artış göstermesi dikkat çekmektedir. Bu konuda LbL ince filmlerin ortalama temas açısı değerlerinin belirlenmesine yönelik literatürde çalışmalar bulunsa da sıcaklığa bağlı olarak ortalama temas açısı değerlerinin değişiminin incelenmesine yönelik yeterli çalışma bulunmamaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama temas açısı değerindeki artışın sıcaklıkla birlikte çok tabakalı yapıda hapsolmuş suyun/nemin uzaklaşması ve görece daha rijit yapıda polielektrolit kompleks katmanın meydana gelmesi ve bunun da hazırlanan filmin ıslanabilirlik özelliğini negatif yönde etkilemesi şeklinde açıklanabileceği değerlendirilmiştir.

Yüzey yükünün pozitiften negatife çevrilmesi için 10 çift tabakalı LbL filmlerde hazırlanarak karşılaştırma amacıyla temas açısı değerleri sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır. Şekil 4.29 – Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’den görüleceği üzere 10 çift tabakalı LbL filmin ortalama temas açısı değeri  $52^{\circ}$ - $70^{\circ}$  arasında değişmektedir. Buna göre söz konusu bu ince filmin oda sıcaklığındaki ortalama temas açısı  $52^{\circ}$  iken  $60^{\circ}\text{C}$  ve  $80^{\circ}\text{C}$ ’lerdeki ortalama temas açısı değerleri sırasıyla  $60^{\circ}$  ve  $70^{\circ}$  olarak belirlenmiştir.

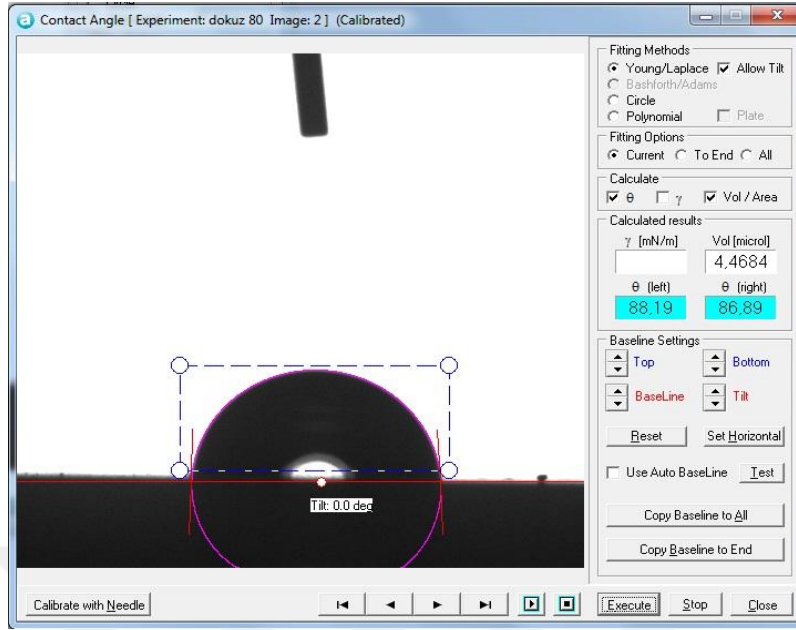
Bu sonuçlardan görüleceği üzere LbL filmin yüzey yükü türünden bağımsız olarak ortalama temas açısı değerlerinin sıcaklıkla artış gösterdiği diğer bir ifadeyle su ile ıslanabilme kabiliyetinin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan yüzey yükünün pozitiften negatife çevrilmesi durumunda temas açısı değerlerinin belirgin oranda düştüğü ve negatif yüklü son tabakaya sahip LbL filmin daha hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç PSS/PAA harmanından hazırlanan son tabakanın sülfonik asit ve karboksilik gibi görece higroskopik (nem çeken) özellik göstermesi nedeniyle su ile ıslanabilme kabiliyetini de geliştirdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra negatif yüklü polielektrolit olarak PAA’nın kullanılması durumunda oluşan yumağımsı ve boşluklara sahip tabaka yapısının da temas açısı değerinin 9,5 tabakalı filme göre daha düşük kalmasına neden olabileceği değerlendirilmiştir.



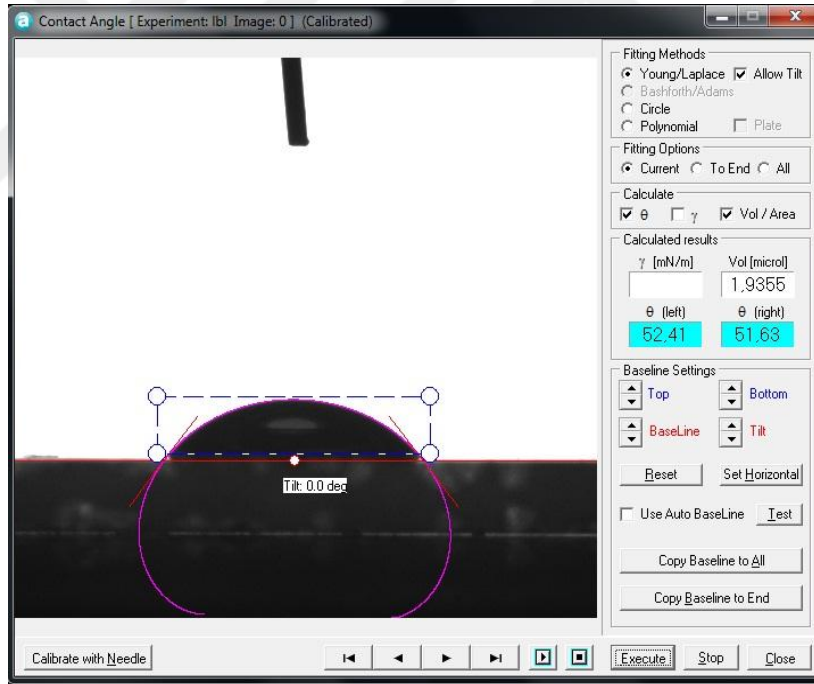
Şekil 4.26: PAH üst tabakalı 3/1 oranlı PSS/PAA polimerin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü.



Şekil 4.27: PAH üst tabakalı 3/1 oranlı PSS/PAA polimerin 60°C'deki temas açısı ölçümü.

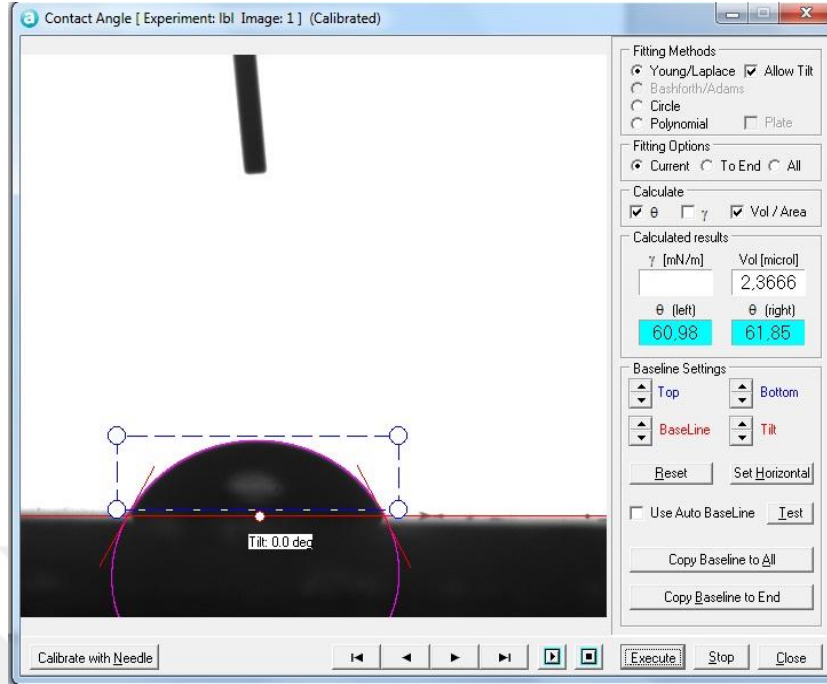


Şekil 4.28: PAH üst tabakalı 3/1 PSS/PAA polimerin 60°C’deki temas açısı ölçümü.

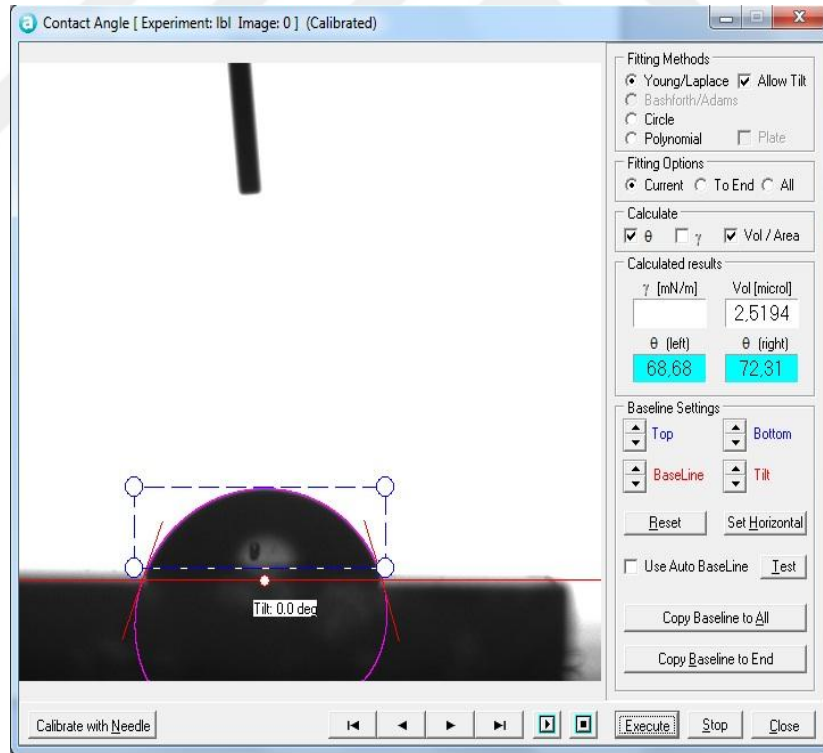


Şekil 4.29: 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimerin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü.





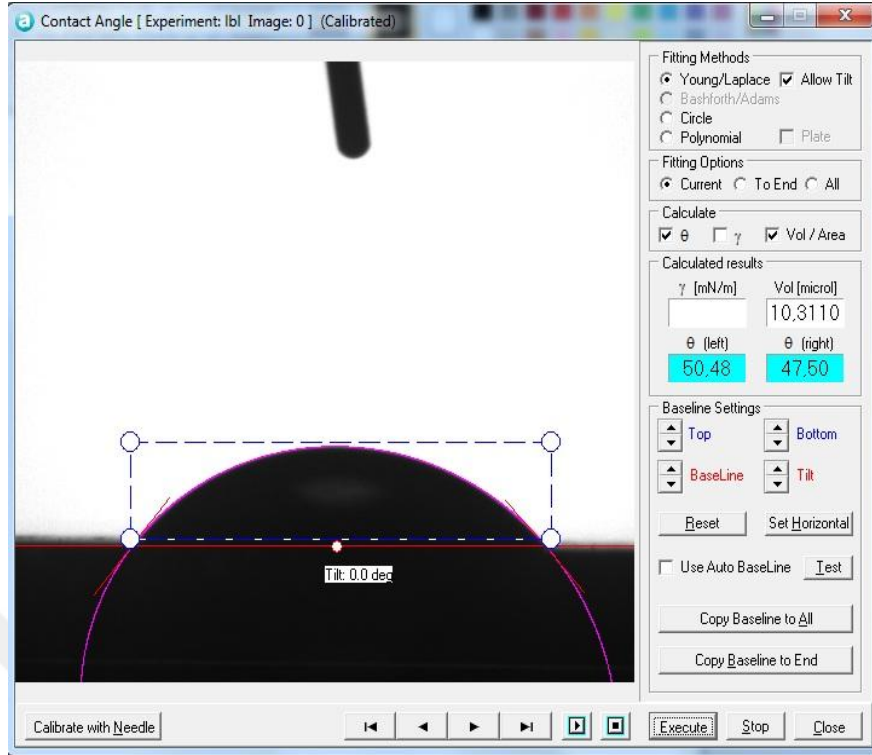
Şekil 4.30: 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimer filmin 60°C’deki temas açısı ölçümü.



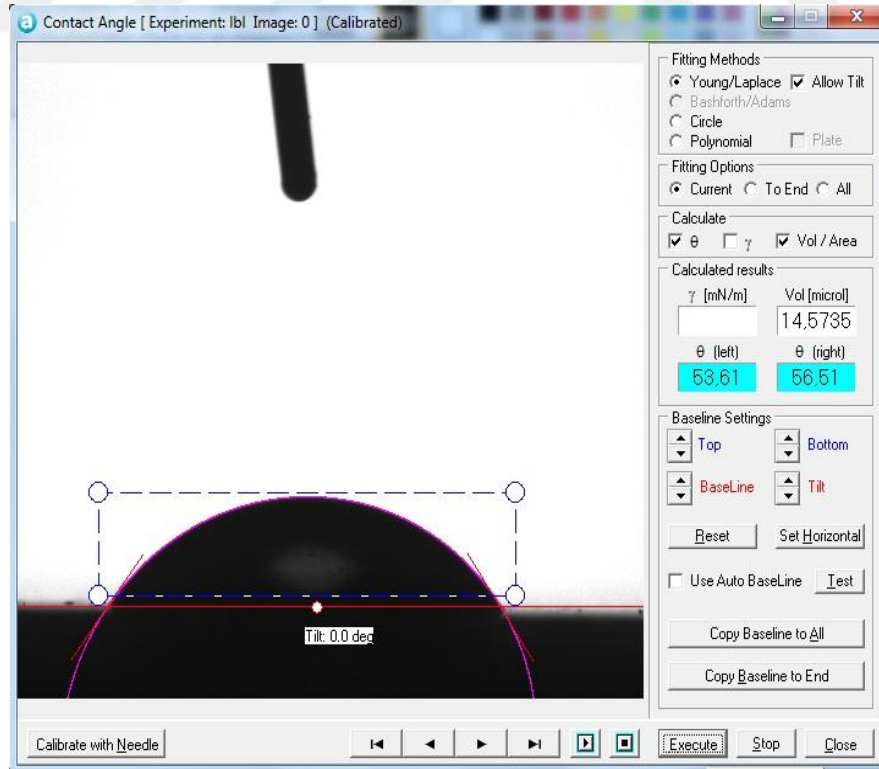
Şekil 4.31: 3/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı LbL polimer filmin 80°C’deki temas açısı ölçümü.

Diğer bir çalışmada anyonik polielektrolit olarak hacimce %50-%50 oranında PSS/PAA kullanılarak 9,5 ve 10 tabakalı filmler hazırlanmıştır. Diğer bir ifadeyle harman yapıllı LbL film hazırlanması için beslemedeki PSS oranı %75’den %50’ye düşürülmüştür. İlgili bu LbL

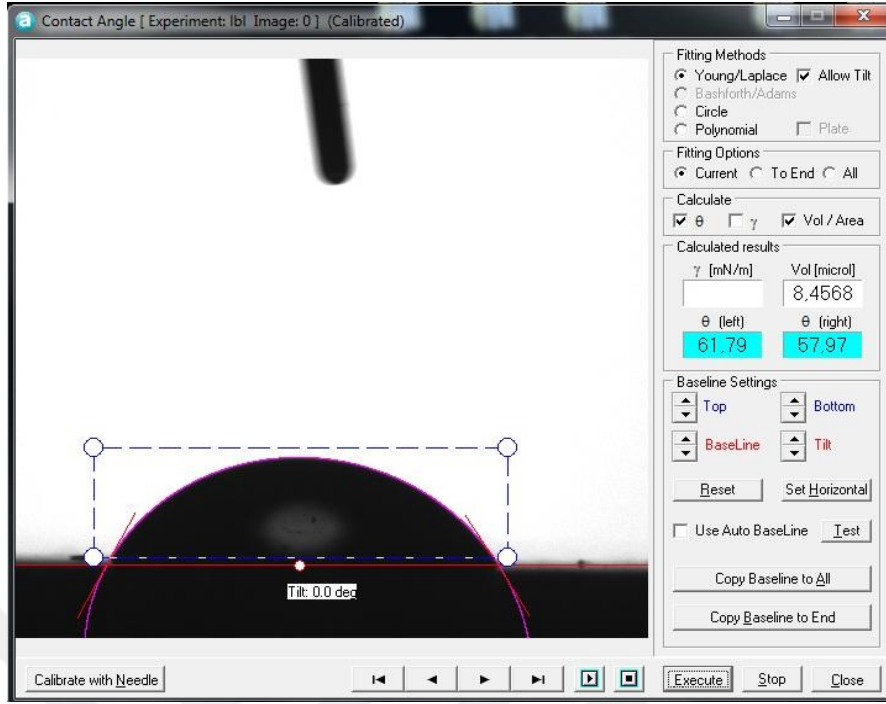
filmin yüzey yükü pozitif olacak şekilde 9,5 tabaka ile kaplanması durumunda oda sıcaklığında ortalama temas açısı değeri  $50^\circ$  olarak tespit edilmiştir. Diğer LbL filmlere benzer şekilde ortalama temas açısı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak yükseldiği ve  $80^\circ\text{C}$ 'de  $61^\circ$ 'ye ulaştığı saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 4.32 – Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Bu noktada ilginç bir gözlem olarak söz LbL filmlerin hazırlanır hazırlanmaz temas açısı ölçümlerini alınması durumunda su ile ıslanabilirlik kabiliyetlerinin daha yüksek olduğu ancak kaplanan yüzeyin herhangi bir ısıl işlem olmasa bile oda sıcaklığında bekletilmesi durumunda temas açısı değerlerini yükselttiği tespit edilmiştir. Bu gözlem yukarıda ifade edildiği üzere çok tabakalı LbL filmlerde tabakalar arasında bulunabilecek suyun/nemin uzaklaşması nedeniyle yüzeyin ıslanabilme kabiliyetini azalttığı düşünülmektedir. Bu değerlendirme bize LbL çift tabakalı filmlerin hazırlanması sonrasında belli bir süre bekletilmesinin ardından ölçüm yapılmasını daha sağlıklı sonuçlar vereceği sonucuna ulaşılmıştır. Benzer yaklaşımla hacimce %50 PAA ve %50 PSS den hazırlanan çok tabakalı LbL filmin yüzey yükü negatife çevrilmiş (10 çift tabaka film hazırlanmış) ve ortalama temas açısı görüntüsü Şekil 4.35 – Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Buna göre yüzey yükünün negatife çevrilmesi ile oluşturulan 10 çift tabakalı filmin ortalama temas açısı değeri oda sıcaklığında  $27^\circ$  iken sıcaklığa bağlı olarak artan temas açısı değerlerinin göreceli olarak geliştiği ve  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $44^\circ$ 'ye ulaştığı saptanmıştır.  $27^\circ$ -  $44^\circ$  aralığında değişen ortalama temas açısının oldukça düşük olduğu ve hazırlanan LbL filmin kompozisyonuna bağlı olarak ortalama temas açısı değerlerini kontrol edilebileceği değerlendirilmiştir. Tez çalışması akabinde LbL yapılı fonksiyonel ince filmlerin kompozisyonunu yük yoğunluğunun bağlı olarak temas açısı değerlerinin detaylandırılması gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. Ayrıca oluşan LbL filmleri morfolojik analizlerinin tamamlanması için SEM ve AFM analizlerinin gerçekleştirilmesi öngörülmektedir.



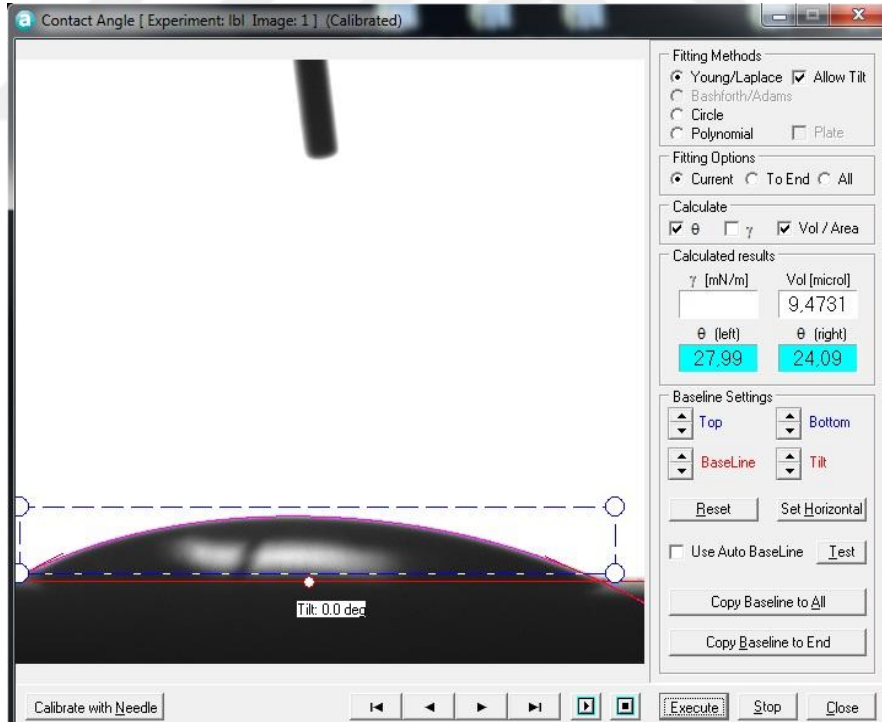
Şekil 4.32: PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü.



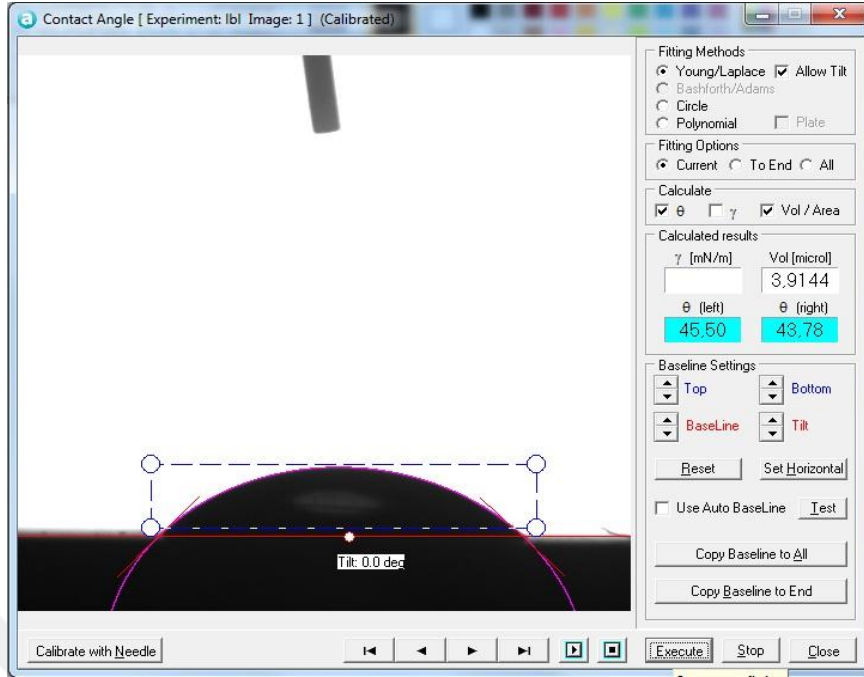
Şekil 4.33: PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin 60°C'deki temas açısı ölçümü.



Şekil 4.34: PAH üst tabakalı 1/1 oranlı PSS/PAA polimer filmin 80°C'deki temas açısı ölçümü.



Şekil 4.35: 1/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı polimer filmin oda sıcaklığındaki temas açısı ölçümü.



Şekil 4.36: 1/1 oranlı PSS/PAA üst tabakalı polimer filmin 80°C’deki temas açısı ölçümü.

Tablo 3: Ticari polimerlerin ortalama temas açısı ölçüm sonuçları.

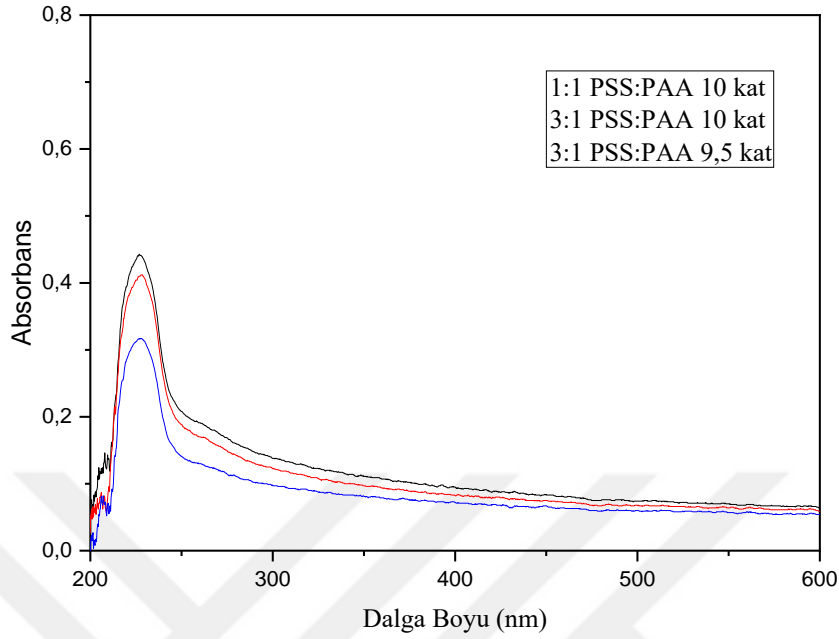
	HDP E	LDPE	PP	TPU	PBT	EVA 18	EVA 40	ABS	SAN
100 mikr on	102°	95°	96°	100°	82°	84°	103°	92°	92°
5 mm	90°	96°							
40 °C	96°	75°	81°	73°				78°	93°
50 °C	86°	80°	80°	75°				77°	90°
60 °C			70°	76°				75°	94°
70 °C			72°	76°				73,5°	91°

**Tablo 4:** Polielektrolit polimerlerin temas açısı ölçüm sonuçları.

	<b>Lbl 3/1 9,5 katman</b>	<b>Lbl 3/1 10 katman</b>	<b>Lbl 1/1 9,5 katman</b>	<b>Lbl 1/1 10 katman</b>
Oda sic.	60°	52°	50°	27°
40 °C	75°	55°	55°	28°
50 °C	80°	55°	53°	33°
60 °C	80°	60°	56°	38°
70 °C	85°	62°	58°	45°
80 °C	88°	70°	61°	44°

#### 4.2. UV-VİS SPEKTROSKOPİSİ ANALİZİ

Tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı filmlerin UV suprasil cam üzerinde kaplanması UV-VİS analizi ile takip edilmiş olup elde edilen spektrumlar Şekil 4.37’de gösterilmiştir. LbL çok tabakalı ince filmlerin oluşturulmasında kullanılan PSS’in 228 nm’de adsorbsiyon piki vermesi nedeniyle kaplamadaki PSS içeriğine bağlı olarak 228 nm’deki değişimler gözlenmiştir. Bu kapsamda, 9,5 veya 10 çift tabakalı LbL filmlerin yapısında bulunan PSS varlığına atfedilen piklerin net olarak gözlemlendiği ve bunun cam yüzey üzerinde kaplamanın gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, LbL çok tabakalı filmler arasında tabaka sayısının artışına bağlı olarak PSS içeriğine atfedilen pikin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

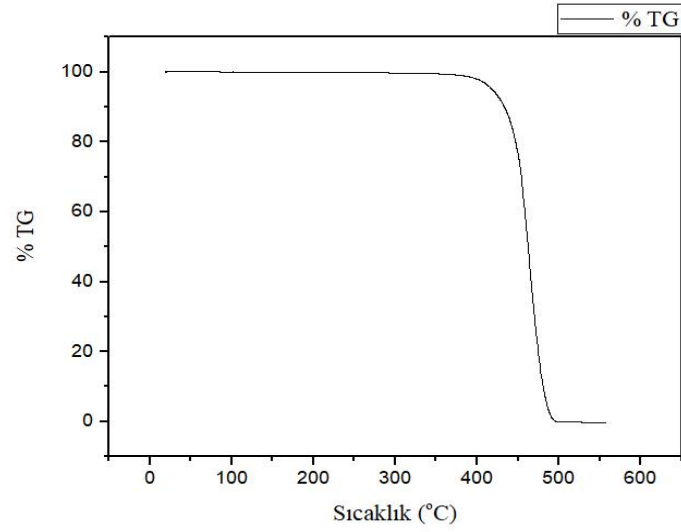


Şekil 4.37: UV-VİS spektroskopisi analiz sonuç grafiği.

### 4.3. TGA ANALİZLERİ

#### 4.3.1. LDPE TGA Sonucu

Tez kapsamında kullanılan ticari polimerlerin ısıl geçişlerine ait tablo bölüm 3' te detaylı olarak verilmiştir. Bu kapsamda tüm polimerlere ait camsı geçiş sıcaklığı Tg ve erime noktası değerleri açık bir şekilde sunulmuştur. Ayrıca kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklıklarının ve ısıl dayanımlarının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Ticari LDPE'nin TG eğrisi Şekil. 4.38'de verilmiştir. Buna göre LDPE'nin bozunması polimerler özellikle homopolimerler için beklenildiği gibi tek basamakta meydana gelmekte ve bozunma yaklaşık 406° C'de başlamaktadır. Tek kademedeki gerçekleşen bu bozunmanın analizlerinin gerçekleştiği 550° C'de tamamlandığı saptanmıştır.

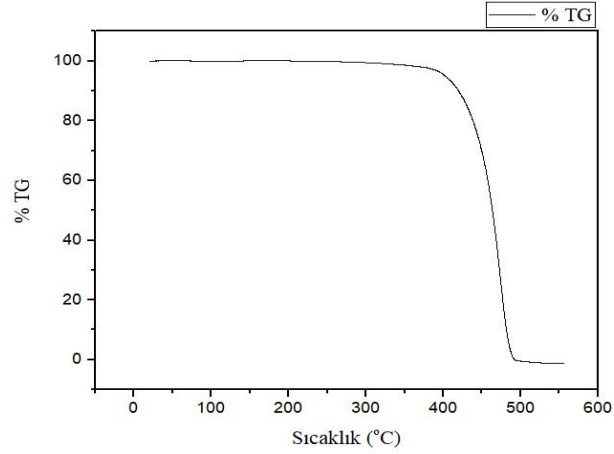


**Şekil 4.38:** LDPE termal bozunma grafiği.

#### 4.3.2. HDPE TGA sonucu

Benzer şekilde tezde kullanılan ticari HDPE'nin TG analizi gerçekleştirilerek elde edilen ısıl bozunma eğrisi Şekil. 4.39'da gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere HDPE'nin bozunma eğrisi de LDPE'ye benzer şekilde tek kademede gerçekleşmekte ve yine LDPE'ye benzer şekilde 405 °C civarında bozunma başlayarak analizin tamamlandığı 550°C'de bozunmanın sona erdiği gözlenmektedir.

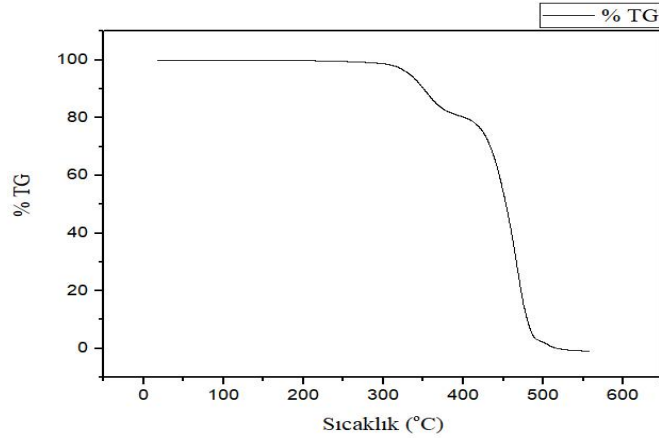




**Şekil 4.39:** HDPE termal bozunma grafiği.

#### 4.3.3. PP TGA Sonucu

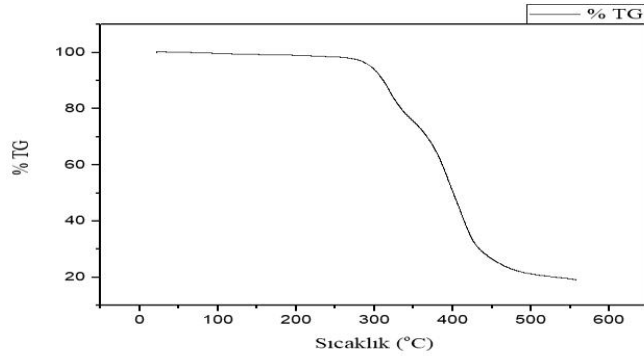
Tez kapsamındaki kullanılan PP esaslı gelişigüzel kopolimerin TG analizi gerçekleştirilerek Şekil 4.40' da gösterilmiştir. Buna göre PP'nin bozunması HDPE ve LDPE' den farklı olarak iki basamakta meydana gelmektedir. Bu durumun başlıca nedeninin kopolimer yapısındaki diğer monomere ait gruplardan kaynaklanabileceği düşünülmekle birlikte ilk bozunma sıcaklığı 325° C civarında ikinci kademe bozunma sıcaklığı ise 410° C civarında meydana gelmektedir.



Şekil 4.40: PP termal bozunma grafiği.

#### 4.3.4. TPU TGA Sonucu

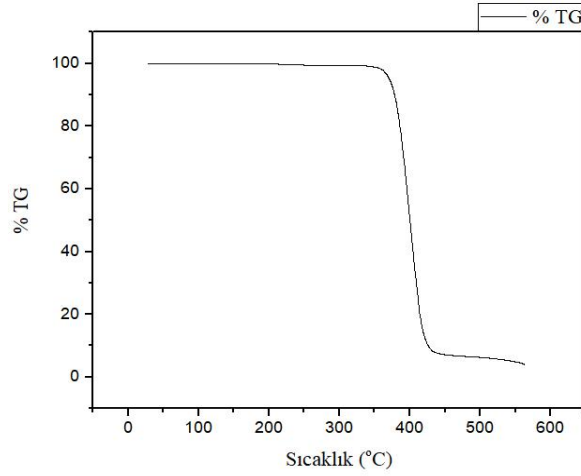
Farklı uygulama alanlarına sahip olması ve görece farklı kullanım alanları nedenleriyle tez kapsamında kullanılan TPU' nun TG eğrisi Şekil 4.41'de gösterilmiştir. TPU için ısıl bozunmanın LDPE ve HDPE ürünlere benzer şekilde tek basmakta gerçekleştiği ve bu bozunmanın 310° C civarında başladığı görülmüştür. Literatürdeki sonuçlarla uygun olan bu bozunma davranışı yaklaşık 550° C civarında sonlanmaktadır.



Şekil 4.41: TPU termal bozunma grafiği.

#### 4.3.5. PBT TGA Sonucu

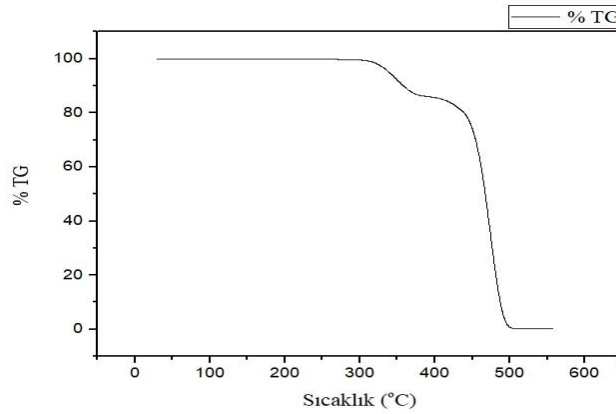
PBT'nin ısıl geçiş sıcaklıkları olan Tg yaklaşık 50°C ve erime sıcaklığı noktası da Tm 240°C - 260°C aralığında olduğu daha önceki tabloda da sunulmuştur. Bu bilgilere ek olarak PBT'nin ısıl dayanımı TGA ile incelenmiş ve elde edilen TG eğrisi Şekil 42'da gösterilmiştir. Buna göre PBT tek kademede ısıl bozunmaya uğramakta olup bu sıcaklık 360°C civarındadır.



Şekil 4.42: PBT termal bozunma grafiği.

#### 4.3.6. EVA %18 TGA Sonucu

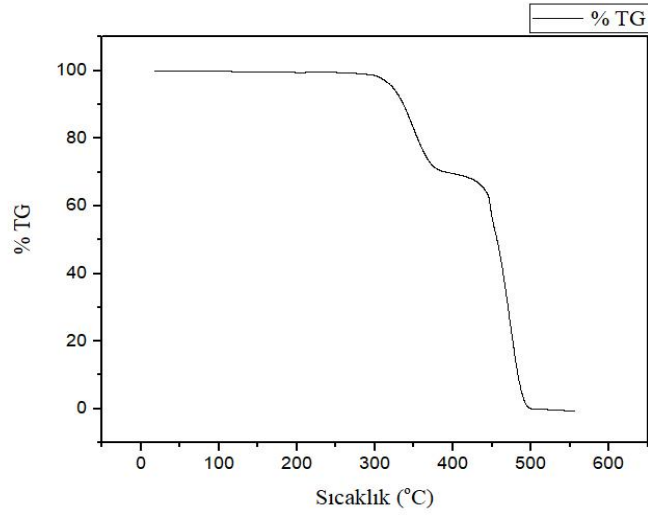
%18 vinil-asetat içeren EVA kopolimerinin TG eğrisi Şekil 4.43'de gösterilmiş olup kopolimer yapısı nedeniyle bozunmanın başlıca iki kademede meydana geldiği ve bu bozunma sıcaklıklarının sırasıyla 325°C ve 430°C'lerde başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.43: EVA %18 termal bozunma grafiği.

#### 4.3.7. EVA %40 TGA Sonucu

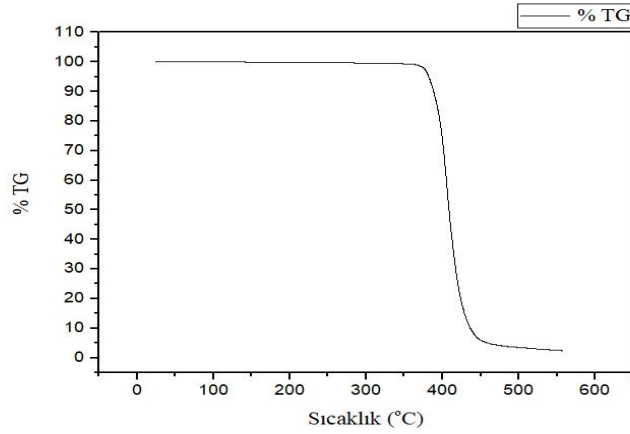
%40 oranın vinil-asetat içeren EVA40 kodlu ürünün TG eğrisi Şekil 4.44'de gösterilmiş ve bozunma eğrisinin %18 vinil-asetat içeren polimere benzer şekilde 2 kademede meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu kademelerden birincisi 316°C' de diğeri ise yaklaşık 440°C 'ta meydana gelmektedir.



Şekil 4.44: EVA %40 termal bozunma grafiği.

#### 4.3.8. SAN TGA Sonucu

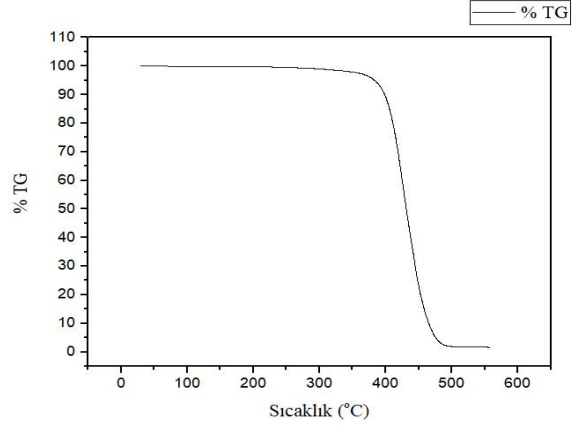
Tez kapsamında kullanılan ticari SAN kopolimerinin ısıl bozunma analizi gerçekleştirilerek elde edilen bozunma eğrisi Şekil 4.45’de gösterilmektedir. Buna göre SAN’ın bozunma eğrisi tek kademede meydana gelmekte olup yaklaşık 380°C civarında bozunma başlamaktadır.



Şekil 4.45: SAN termal bozunma grafiği.

#### 4.3.9. ABS TGA Sonucu

ABS terpolimerinin TG analizi gerçekleştirilerek bozunma eğrisi Şekil 4.46’da sunulmuştur. Buna göre ticari ABS’nin tek kademede bozunmaya uğradığı ve bu bozunmanın yaklaşık 390°C’ de başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.46: ABS termal bozunma grafiği.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Gelişen endüstriyel uygulamalara bağlı olarak yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi önem taşımaktadır. Bu kapsamda, var olan malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi söz konusu yenilikçi ürünlerin araştırılması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için başta malzemenin kimyasal yapısı olmak üzere farklı parametrelerin araştırılması gerekmektedir. Bu sebeple tez çalışmalarında farklı kimyasal özelliklere sahip ticari granül polimerler kullanılarak hem presleme yöntemiyle yaklaşık 100 mikron kalınlığında filmler hem de bu polimerlerden 5 mm kalınlığında bulk ürünler hazırlanarak, söz konusu bu polimerik malzemelerin ıslanabilme davranışlarının kimyasal yapılarına bağlılığının yanı sıra literatürde oldukça sınırlı sayıda araştırılan sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Bu amaçla tez kapsamında, polar özelliğe sahip termoplastik poliüretan(TPU), etilen vinil asetat kopolimeri (EVA), vb. polimerlerin yanı sıra düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE, HDPE, PP vb.) apolar yapılı ticari polimerler kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, yine ticari öneme sahip stiren akrilonitril (SAN) ve akrilonitril-bütadien-stiren(ABS) türü ko-ter polimerik yapılı ürünlerin ıslanabilme davranışları araştırılmıştır. Ayrıca polimerlerin ısıl davranışları, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Birinci denemede 100 mikron ve 5 mm kalınlığındaki LDPE esaslı polimerik ürünlerin su temas açısı değerleri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polimer ürünleri sırasıyla 95° ve 96° olarak belirlenmiş olup örneklerin kalınlığından bağımsız olarak temas açısı değerlerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir.

TG analizine göre LDPE'nin bozunması polimerler özellikle homopolimerler için beklenildiği üzere tek basamakta gerçekleşmekte ve bozunma yaklaşık 406°C'de başlamaktadır. Bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği analizlerinin gerçekleştirildiği 550°C'de tamamlandığı saptanmıştır.

100 mikron kalınlığındaki yüksek yoğunluklu polietilen(HDPE)'nin oda sıcaklığındaki çözücü olarak su kullanılarak gerçekleştirilen temas açısı analizi sonucunda  $\theta$  değerinin ortalama 103° civarında olduğu saptanmıştır. Buna karşın 5 mm kalınlığında kütle formundaki HDPE esaslı ürünün ortalama temas açısı değerinin ise 91° olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal yapıları aynı olmasına karşın kalınlıkları oldukça farklı bu iki örneğin

temas açısı değerlerindeki farklılık dikkat çekici olup bu farklılığın başlıca nedenlerinden birinin yüzey morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan HDPE'nin bozunma eğrisi de LDPE'ye benzer şekilde tek kademedeki gerçeşmekte ve yine LDPE'ye benzer şekilde 405°C civarında bozunma başlayarak analiz tamamladığı 550°C'de bozunmanın sona erdiği gözlenmektedir.

PP esaslı gelişigüzel kopolimere ait ortalama temas açısı değeri 95° civarında olup LDPE'ye benzer bir temas açısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aslında homopolimer yapısındaki bir PP esaslı örnek için temas açısı değerinin daha yüksek diğer bir ifade ile hidrofobitesinin (su sevmezlik) özelliğinin daha yüksek olması dolayısıyla su ile ıslanabilme kabiliyetinin daha düşük olması beklenmesine rağmen gözlenen değerin beklenenin üzerinde olduğu değerlendirilmiştir. Bu durumun açıklamasının PP kopolimer yapısındaki görece daha yüksek su seven özelliğe sahip polietilen ile kopolimer haline getirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PP esaslı polimer filmlerin bozunması HDPE ve LDPE'den farklı olarak iki basamakta meydana gelmektedir. Bu durumun başlıca nedeninin kopolimer yapısındaki diğer monomere ait gruplardan kaynaklanabileceği düşünülmekle birlikte ilk bozunma sıcaklığı 325°C civarında ikinci kademe bozunma sıcaklığı ise 410°C civarında meydana geldiği tespit edilmiştir.

TPU esaslı filmin temas açısı değerinin dolayısıyla su ile ıslanabilirlik özelliğinin incelenmesi amacıyla 40-70°C aralığında temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11- Şekil 14'te gösterilmiştir. TPU filmin ortalama temas açısı değeri oda sıcaklığında yaklaşık 40°C ve 70°C aralığında neredeyse sabit kalmış olup oda sıcaklığındaki ölçüm 100° olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte 40°C'de TPU filmin ortalama temas açısı değerinin yaklaşık 25° civarına düştüğü tespit edilmiştir. Ancak hücre sıcaklığının daha da artırılması durumunda ortalama temas açısı değerlerinin değişmediği, hemen hemen sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Diğer taraftan TPU için ısı bozunmanın LDPE ve HDPE ürünlere benzer şekilde tek basamakta gerçekleştiği ve bu bozunmanın 310°C civarında başladığı görülmüştür. Literatürdeki sonuçlarla uygun olan bu bozunma davranışı yaklaşık 550°C civarında sonlanmaktadır.

PBT'nin ortalama temas açısı değerinin oda sıcaklığında  $82^{\circ}$  olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç PBT için kabul edilebilir bir sonuç olup polimerin kimyasal yapısındaki görece polariteye sahip olmasına neden olan karbonil gruplar nedeniyle su ile etkileşimi düşük de olsa bulunduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan PBT'nin  $360^{\circ}\text{C}$  civarında başlayan tek kademede ısıl bozunmaya uğradığı sabit olup bu sıcaklık  $360^{\circ}\text{C}$  civarındadır.

EVA18 ticari polimerden hazırlanan filmin ortalama temas açısı değeri  $83^{\circ}$  civarında olup daha önceki bölümlerde bahsedilen polietilen esaslı polimerlere göre ortalama temas açısı değerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun başlıca nedeninin kopolimer yapısı içerisinde vinil-asetat gruplarının bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

%18 vinil-asetat içeren EVA kopolimerinin TG eğrisi Şekil 4.27'de gösterilmiş olup kopolimer yapısı nedeniyle bozunmanın başlıca iki kademede meydana geldiği ve bu bozunma sıcaklıklarının sırasıyla  $325^{\circ}\text{C}$  ve  $430^{\circ}\text{C}$ 'lerde başladığı tespit edilmiştir.

SAN'ın kimyasal kompozisyonunda bulunan stirenin hidrofobik karakterde olduğu ve su ile ıslanabilirliğinin güç olduğu bilinmesine karşın yapıdaki diğer bir komponent olan akrilonitril yapısına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin hidrofobiklik için kabul edilen  $90^{\circ}$  sınırından daha düşük olduğu ve dolayısıyla görece ıslanabilme kabiliyetinin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ticari SAN kopolimerinin ısıl bozunma analizi gerçekleştirilerek elde edilen bozunma eğrisi Şekil 4.29'da gösterilmektedir. Buna göre SAN'ın bozunma eğrisi tek kademede meydana gelmekte olup yaklaşık  $380^{\circ}\text{C}$  civarında bozunma başlamaktadır.

Akrilonitril yapılu görece polar monomerin yanı sıra apolar özellikte ve hidrofobik karakteri bilinen bütadien ve stiren gibi monomerlerden hazırlanan ABS terpolimerin temas açısı değeri  $93^{\circ}$  olarak saptanmıştır. Bilimsel literatürde yüzeylerin hidrofobikliğin  $90^{\circ}$  ve üzerinde kabul edildiği yaklaşımı göz önünde bulundurulursa tez kapsamında kullanılan ABS terpolimer yapılu filmin hidrofobik karakter gösterdiği ve bununda terpolimer kompozisyonundaki bütadien ve stiren segmentlerinden ileri geldiği düşünülmektedir. ABS terpolimerinin tek kademede ısıl bozunmaya uğradığı ve bu bozunmanın yaklaşık  $390^{\circ}\text{C}$ ' de başladığı tespit edilmiştir.



Tez çalışmasında ticari polimerlerin temas açısı değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin yanı sıra bir destek üzerinde çok tabakalı polielektrolit filmlerin sıcaklığa bağlı ıslanabilme davranışları da incelenmiştir. Bu kapsamda, katyonik polielektrolit olarak polialilamin hidroklorik asit (PAH), anyonik polielektrolitler olarak polistiren sülfonik asit (PSS) ve poliakrilik asit (PAA)'dan oluşan harman yapı bir polielektrolit çifti kullanılmıştır. Negatif yüklü harman polielektrolit yapısının oluşturulmasında hacimce %75 PSS ve %25 oranında PAA kullanılmıştır. Bir başka çalışmada ise harman kompozisyonunda PSS içeriği %50 ve PAA içeriği %50 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Deneysel olarak LbL çok tabakalı ince filmlerin temas açısı değişimleri, nihai filmin son tabakasının elektriksel yük tipine ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Buna göre; 9,5 tabakalı LbL filmin en üst katmanının (+) olması durumunda ortalama temas açısı değerlerinin  $60^\circ$  ile  $88^\circ$  arasında değiştiği tespit edilmiş olup sıcaklığın artışına bağlı olarak ortalama temas açısı değerinin artan bir trend gösterdiği diğer bir ifadeyle yüzeyin artan sıcaklıkla birlikte daha hidrofobik bir hale geldiği ve su ile ıslanabilme kabiliyetinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu bağlamda, yüzey pozitif yüklü 9,5 tabakalı LbL filmin oda sıcaklığındaki ortalama temas açısı değeri  $60^\circ$  iken aynı filmin ortalama temas açısı değeri  $60^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  de sırasıyla  $80^\circ$  ve  $88^\circ$  olduğu saptanmıştır. LbL ince filmlerin sıcaklığa bağlı olarak ortalama temas açısı değerlerinde artış göstermesi, sıcaklıkla birlikte çok tabakalı yapıda hapsolmuş suyun/nemin uzaklaşması ve görece daha sert yapıda polielektrolit kompleks tabakasının meydana gelmesi ve bunun da hazırlanan filmin ıslanabilirlik özelliğini negatif yönde etkilemesi şeklinde açıklanabileceği değerlendirilmiştir.

LbL filmin yüzey yükünün pozitiften negatife çevrildiği 10 çift tabakalı ürünlerde ortalama temas açısı değeri  $52^\circ$ - $70^\circ$  arasında değişmektedir. Buna göre; söz konusu bu ince filmin oda sıcaklığındaki ortalama temas açısı  $52^\circ$  iken  $60^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$ 'lerdeki ortalama temas açısı değerleri sırasıyla  $60^\circ$  ve  $70^\circ$  olarak belirlenmiştir.

Bu sonuçlardan görüleceği üzere LbL filmin yüzey yükü türünden bağımsız olarak ortalama temas açısı değerlerinin sıcaklıkla artış gösterdiği diğer bir ifadeyle su ile ıslanabilme kabiliyetinin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan yüzey yükünün pozitiften negatife çevrilmesi durumunda temas açısı değerlerinin belirgin oranda düştüğü ve negatif yüklü son tabakaya sahip LbL filmin daha hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, PSS/PAA harmanından hazırlanan son tabakanın sülfonik asit ve karboksilik asit gibi görece

higroskopik (nem çeken) özellik göstermesi nedeniyle su ile ıslanabilme kabiliyetini de geliştirdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, negatif yüklü polielektrolit olarak PAA'nın kullanılması durumunda oluşan yumağımsı ve boşluklara sahip tabaka yapısının da temas açısı değerinin 9,5 tabakalı filme göre daha düşük kalmasına neden olabileceği değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında kullanılan ticari polimerlere ve LbL yapılı ince filmlerde ise ortalama yüzey temas açısı değerlerinin malzemenin kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak değiştiği diğer bir ifadeyle su ile ıslanma davranışlarının kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilirliği belirlenmesi amacıyla sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen analizlerde de ortalama temas açısı değerlerinin kontrol edilebildiği saptanmıştır. Bu durumun özellikle günümüzde pek çok uygulamada yer alan polimerik malzemelerin uygun seçimi ve yüzey özelliklerinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesiyle oldukça spesifik uygulama alanlarından (yakıt hücresi elektrot ve elektroliti) en genel uygulama alanlarına (boya ve yapıştırıcı) kadar kullanılabilme potansiyelini artırılması beklenmektedir.

Sıcaklığın ıslanabilme davranışlarına etkisi, mevsimsel kullanımlarda, farklı coğrafyalarda veya özel kullanım alanlarında (örneğin vücut sıcaklığında, soğuk denizlerde kullanılan gemilerde veya yakıt hücrelerinde) kullanılması nedeniyle önemli bir araştırma konusu alanı oluşturmaktadır. |

## KAYNAKLAR

- [1]. Yilgor, I, Bilgin, S, Isik, M, Yilgor, E, 2012, Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces, *Polymer* 53, 1180-1188.
- [2]. Saçak, M., 2004, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 978-975-8640-27-0.
- [3]. Baysal, B., 1994, *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basım İşliği, Ankara.
- [4]. Solomon, G., Frhyle, C., 2002, *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, ISBN: 975-8431-87-0.
- [5] Zhaoa, T., Jianga, L., 2018, Contact angle measurement of natural materials, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 324–330,
- [6]. Erbil, H., Y., 2006, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, ISBN-13: 978-1-4051-1968-9.
- [7]. Aydar A. Y., Bağdatlıoğlu N., 2014, Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler, *Akademik Gıda* 12(1) 108-114
- [8]. Akın, E., 2017, *HidroFOB Kaplama Amaçlı Yeni Poliimidlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [9]. *Adhesion and Cohesion*, <https://tr.khanacademy.org/science/biology/water-acids-and-bases/cohesion-and-adhesion/a/cohesion-and-adhesion-in-water>, [Erişim Tarihi 14.5.2019].
- [10]. Stephan, K., 2010, Structure of Polymers, [https://www.academia.edu/5937606/5\\_1\\_CHAPTER\\_5\\_STRUCTURE\\_OF\\_POLYMERS](https://www.academia.edu/5937606/5_1_CHAPTER_5_STRUCTURE_OF_POLYMERS), [Erişim Tarihi 1.04.2019].
- [11]. Acik, G., Cansoy, C., E., Tasdelen, M., A., 2018, Synthesis of fluorinated polypropylene using CuAAC click chemistry, *Journal of Polymer Science*, 47072 (1-7).

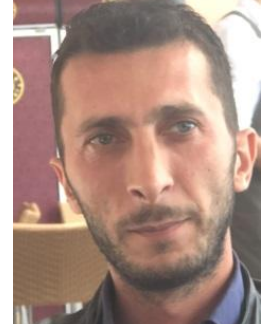
- [12]. Ersoy, M., S., 2015, Nanoteknoloji Uygulamaları İle Tekstil Yüzeylerinde Değiştirilebilen İslanabilirlik, *Journal of Engineering Sciences*, 18(1).
- [13]. Nun E., Markus. O., Schleich. B., 2002, Lotus Effect-Surfaces, *Macromol. Symp.* 187, 677-682.
- [14]. Rezaei, F., Talley, J., N., Dickey, M., D., Hauser1, P., J., 2018, Superhydrophobic/oleophobic coatings based on a catalyst driven thiol-epoxy-acrylate ternary system, *Journal of Applied Polymer Science*, 1-12.
- [15]. Style, R., W., Krick, B., A., Jensec E., K., and Sawyer, W., G., 2018, The contact mechanics challenge: tribology meets soft matter, *Soft Matter*, 14, 5706.
- [16]. Acik, G., Cansoy, C., E., Tasdelen, M., A., 2018, Synthesis of fluorinated polypropylene using CuAAC click chemistry, *Journal of Polymer Science*, 47072 (1-7).
- [17]. Mark, H., F., 2013, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons., ISBN: 0-471-28824-1.
- [18]. Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen J., T., Ras, R., H., A., 2018, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nature Protocols*, 1521-1538.
- [19]. Wang, B., Xue, X., Liu, X., Neużzil, P., Ma, B., Yuan, W., Luo, J., Jiang, C., (2018), Switchable wettability applicable to nonplanar surfaces, *Applied Materials Today*, 271–275.
- [20]. Yavuz, H., 2007, *Plazma Polimerizasyon Yöntemiyle Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21]. Soz, C., K., Yilgor, E., Yilgor, I., 2016, Simple processes for the preparation of superhydrophobic polymer, *Surfaces Polymer* 99, 580-593.
- [22]. Nahum, T, Dodiuk, H, Dotan, A Kenig, S, Lellouche, J, P, 2015, Superhydrophobic durable coating based on UV-photoreactive silica nanoparticles, American Institute of Physics, AIP Conf. Proc., 1664, 070001-1–070001-5.

- [23]. Chen, R., Wan, Y., Wuf, W., Yang, C., He, J., J Cheng, J., Jetter d, R., K. Ko, F., Chena, Y., 2019, A lotus effect-inspired flexible and breathable membrane with hierarchical electrospinning micro/nanofibers and ZnO nanowires, *Materials and Design* 162, 246–248.
- [24]. Çanak, Ç,T, Unsal, C, Serhatlı, I, E, Saraç, S, A, 2017, Superhydrophobic fluorinated acylonitrile coatings viaelectrospraying, *Progress in Organic Coatings*, 342-352.
- [25]. Kaya, A., S., T., Cengiz, U., 2019, Fabrication and application of superhydrophilic antifog surface by sol-gel method, *Progress in Organic Coatings* 126, 75–82.
- [26]. Obeisun, O., A., Finegan, D., P., Engebretsen, E., James B. Robinson, J., B., Taiwo, O., O., Hinds, G., Shearing, P., R., Bret., D., J., L., 2017, Ex-situ characterisation of water droplet Dynamics on the surface of a fuel cell gas diffusion layer through wettability analysis and thermal characterisation, *international journal o f hydrogen energy* 42 , 4404 – 4414.
- [27]. *Polietilen*, <https://pslc.ws/macrog/pe.html>, [Erişim Tarihi 13.4.2019].
- [28]. Polat, R., *Polipropilen ve Kopolimerler*, 2016, <http://rustempolat.com/makale-detay/polipropilen-ve-kopolimerler>, [Erişim Tarihi 11.06.2019].
- [29]. *SAN*, <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/SAN.aspx>, [Erişim Tarihi 1.06.2019].
- [30]. *PBT*, <http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PBT.html>, [Erişim Tarihi 11.06.2019].
- [31]. Azo, M.,2003, Polybutylene Terephthalate ( PBT ) - Properties and Applications, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1998>, [Erişim Tarihi 11.06.2019].
- [32]. Arıca, B., 2011, *Hidrofobik/Oleofobik Esaslı Fonksiyonel Yüzey Kaplama Materyallerinin Hazırlanması ve Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] Baran, E., H., 2016, *İnce Film Kompozit Membranların Su Arıtımında Kirlenme Özelliklerinin QCM-D Tekniği İle Araştırılması*,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. |

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Zafer DEMİR
Doğum Yeri	BEYOĞLU
Doğum Tarihi	30.08.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05322144140
E-Posta Adresi	zaferdemir@yandex.com
Web Adresi	



### Eğitim Bilgileri

#### Lisans

Üniversite	Beykent Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	30.06.2012