

**NANOKOMPOZİT SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Feride Esin KARTAL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2009  
ANKARA**

Feride Esin KARTAL tarafından hazırlanan NANOKOMPOZİT SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

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

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

Prof. Dr. Ali BİLGESU .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet BİÇER .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. H. Vecihi PAMUK .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Metin GÜRÜ .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ .....  
Malzeme Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 19/02/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL .....  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Feride Esin KARTAL

**NANOKOMPOZİT SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**F.Esin KARTAL**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Şubat 2009**

**ÖZET**

Nanoteknoloji; nanometre ölçeğindeki partiküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileşimlerinin anlaşılması, kontrolü ve fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin üretilmesi ve geliştirilmesi ile ilgilendir.

Süperhidrofobik yüzeyler nanoteknolojinin bir uygulamasıdır ve bu konuda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Su damlasının üzerinde  $150^0$ 'den büyük açı yaptığı yüzeyler süperhidrofobik olarak adlandırılır. Bir yüzeyin süperhidrofobik özellik gösterebilmesi için hem üzerinde mikrometre mertebesinde pürüzlülüğe sahip olması hem de doğal olarak hidrofobik olan bir malzemedan hazırlanmış olması gerekir.

Yapılan çalışmada süperhidrofobik özellikte olan polimer-nano parçacık nanokompozit yüzeyler üzerinde çalışıldı. Az hidrofobik amorf bir polimer olan polistiren ve değişen kütle yüzdelerinde silika nano-tanecikleri kullanılarak nanokompozit kaplamalar hazırlandı. Kurutma sıcaklığı ve silika kütle oranının yüzeyin pürüzlülüğüne ve kimyasal içeriğine etkisi incelendi. Nanokompozit yüzeylerin karakterizasyonu için temas açı ölçer, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopu (XPS) kullanıldı.

**DSA100 cihazı kullanılarak yüzey üzerindeki temas açısı ölçüldü, SEM analizleri ile yüzeyin morfolojik özellikleri incelendi ve XPS analizleri ile nanokompozit yüzeyin kimyasal içeriği araştırıldı.**

**Yapılan çalışma sonucunda 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanan 0,3g silika içeren polistiren kaplamaların en iyi sonuçları verdiği belirlendi. Buna göre en yüksek temas açısı değeri 160 °C'ta hazırlanmış 0,3g silikalı polistiren kaplamalarda 155,6° olarak bulundu.**

**Bilim Kodu : 912.1.092**  
**Anahtar Kelimeler : Nanokompozit, Süperhidrofobik, Temas Açısı**  
**Sayfa Adedi : 70**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ahmet BİÇER**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE  
SUPERHYDROPHOBIC SURFACES**

**(M.Sc. Thesis)**

**F.Esin KARTAL**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**February 2009**

**ABSTRACT**

**Nanotechnology deals with understanding and controlling physical, chemical and biological interactions and production and development of functional materials, devices and systems.**

**Superhydrophobic surface is one of the applications of nanotechnology and intensive researches have been done in this subject. A surface has water contact angle higher than  $150^{\circ}$  is named as a superhydrophobic surface. To exhibit superhydrophobic feature, a surface should have both micron scale roughness and inherently should have been prepared by a hydrophobic material.**

**In this study, polymer-nanoparticle superhydrophobic nanocomposite coatings were studied. Nanocomposite coatings were prepared by using slightly hydrophobic amorphous polystyrene and silica nanoparticles at varying mass percentages. Effects of drying temperature and mass percentage of silica on the roughness and chemical composition of the surface were investigated. Contact angle meter, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used for characterization of nanocomposites surfaces.**

Contact angle on the surface was measured by using DSA100 goniometer, and morphological properties of surface were analyzed with SEM and surface chemical composition was investigated with XPS.

At the end of the study PS coatings which have 0,3 g silica and prepared drying temperature at 160 °C gave the best results. Accordingly, the highest contact angle was found 155,6° which is belonged to PS coating with 0,3g silica at 160 °C dring temperature.

**Science Code** : 912.1.092  
**Key Words** : Nanocomposite, Superhydrophobic, Contact Angle  
**Page Number** : 70  
**Adviser** : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam, Prof. Dr. Ahmet BİÇER'e, katkıları ve yardımlarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye, karakterizasyon testlerinde yardımlarından dolayı Arş. Görevlisi Çetin ÇAKANYILDIRIM'a ve tez çalışmam boyunca bilgisini, yardımını ve desteğini eksik etmeyen arkadaşım Arş. Görevlisi Hüseyin ARBAĞ'a, laboratuvar çalışmalarında benimle birlikte çalışan ve bana her zaman yardımcı olan, moral veren arkadaşım Banu İNAM'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana manevi destek, güven ve yardımlarını eksik etmeyen sevgili dostlarım Ece OLGUN, Münevver GÜZEL ve Ufuk ASAN'a, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme, ablam Aslı KARTAL ve kuzenim Melda ODABAŞ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin 06/2007-18 kodlu projemize vermiş olduğu maddi destekten dolayı ve çalışmalarım boyunca Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı'nın 2001K120590 sayılı projesi kapsamında kurulan laboratuvarı kullanmama izin veren Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesine ve Devlet Planlama Teşkilatı'na çok teşekkür ederim.



**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMA	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Nanoteknoloji Nedir?	3
2.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	4
2.3. Süperhidrofobik ve Süperhidrofilik Yüzeyler	5
2.3.1. Doğal süperhidrofobik yüzeyler	7
2.3.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler	9
2.4. Temas Açısı	11
2.5. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri	12
2.5.1. Optik teleskop yöntemi (Gonyometre)	12
2.5.2. Tensiyometre yöntemi	12
2.5.3. Washburn yöntemi	13
2.6. Temas Açısı Karmaşası (Hysteresis)	14
2.7. İdeal Yüzeylerde Temas Açısı	15

	<b>Sayfa</b>
2.8. Gerçek (Pürüzlü ve Heterojen) Yüzeylerde Temas Açısı	17
2.8.1. Wenzel teorisi	17
2.8.2. Cassie-baxter teorisi	19
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
4. MATERYAL VE METOT	35
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	35
4.1.1. Kullanılan kimyasallar	35
4.1.2. Kullanılan cihazlar	37
4.2. Deneysel Yöntem	40
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
5.1. Temas Açısı Ölçümleri	42
5.2. XPS Analizleri	49
5.3. SEM Analizleri	52
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	65
EK-1 Farklı silika oranlarında hazırlanmış kaplamaların temas açıları	66
ÖZGEÇMİŞ	70

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 5.1. 0,2g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri	44
Çizelge 5.2. 0,3g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri	45
Çizelge 5.3. 0,4g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri	46
Çizelge 5.4. Farklı silika içerikli nanokompozit kaplamaların kurutma sıcaklığına bağlı olarak değişen temas açısı değerleri	48

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Temas açısı, $\theta$	11
Şekil 2.2. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi	14
Şekil 2.3. a) Eğilmiş bir yüzey üzerindeki ilerleyen ( $\theta_{adv.}$ ) gerileyen ( $\theta_{rec.}$ ) temas açılarının şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Sıvı damlasının düzgün katı bir yüzeyde yüzey gerilimi bileşenleri (temas açısının değeri $\theta_0$ )	16
Şekil 2.5. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası	17
Şekil 2.6. Görünen temas açısı-yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki	18
Şekil 2.7. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı kompozit ara yüzeyi (B)	19
Şekil 4.1. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilen polistiren $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$	36
Şekil 4.2. Deneysel çalışmanın şematik gösterimi	41
Şekil 5.1. Farklı silika içerikli kaplamaların kurutma sıcaklığına bağlı olarak temas açısı değerinin değişimi	48
Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,3g silika-PS nanokompozit yüzeyin XPS spektrumu a) oda sıcaklığı, b) 160 °C	49
Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,4g silika-PS nanokompozit yüzeyin XPS spektrumu a) oda sıcaklığı, b) 160 °C	51

## RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Kendi kendini temizleyen bina dış cephesi. A-kendi kendini temizleyen nano-boya, B-damlacığın yakından görünümü	4
Resim 2.2. Süperhidrofilik (A) ve süperhidrofobik yüzey (B)	6
Resim 2.3. Nilüfer bitkisi A) Süperhidrofobik yüzeydeki su damlası: B) Damla yaprağa sadece birkaç noktadan dokunmaktadır ve küre şeklindedir. C) Çok az eğimle tamamen yuvarlanmaktadır	7
Resim 2.4. Süperhidrofobik özellikte olan ve olmayan bitkiler. a) Süperhidrofobik yapraklara sahip nilüfer çiçeği (Lotus, Nelumbo nucifera, b) Fil kulağı (Colocasia esculenta) bitkilerinin oldukça pürüzlü, su-itici yaprak yüzeylerinin, hidrofilik yapraklara sahip kayın c) (Fagus sylvatica) ve d) manolya (Magnolia grandiflora) bitkilerinin oldukça düz ıslanabilir yaprak yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilmiş görüntüleri	9
Resim 4.1. Drop Shape Analysis System DSA 100 cihazı	38
Resim 4.2. JEOL JSM-6360LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	39
Resim 4.3. X-ışın fotoelektron spektroskopisi	40
Resim 5.1. Hidrofilik cam yüzeyi	42
Resim 5.2. PS kaplanmış yüzeyin temas açısı	43
Resim 5.3. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,2g silika içeren PS kaplama yüzeyinin temas açısı	45
Resim 5.4. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,2g silika içeren PS kaplama yüzeyinin temas açısı	46
Resim 5.5. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,4g silika-PS kaplama yüzeyinin temas açısı	47
Resim 5.6. Düzgün PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi	52

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 5.7. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,2g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	53
Resim 5.8. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,3g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	54
Resim 5.9. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,4g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü	55
Resim 5.10. Farklı sıcaklıklarda kurutulan 0,3g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) oda sıcaklığı (x3000 büyütülmüş) SEM görüntüsü, B) 160 °C (x3000 büyütülmüş) SEM görüntüsü	57

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
D	Gözenek çapı
$f_1$	Katı-sıvı ara yüzey düz geometrik alanın kesri
$f_2$	Sıvı-hava ara yüzey düz geometrik alanın kesri
r	Pürüzlülük faktörüdür
t	Temastan sonraki zaman
$W_A$	Adezyon işidir.
$\theta$	Temas açısı
$\eta$	Sıvının viskozitesi
$\gamma$	Yüzey Gerilimi
$\theta_{karm.}$	Temas açısı karmaşası
$\theta_{ilerl.}$	İlerleyen temas açısı
$\theta_{geril.}$	Gerileyen temas açısı
$\gamma_{SH}$	Sıvı-hava Ara Yüzey Gerilimi
$\gamma_{KH}$	Katı-hava Ara Yüzey Gerilimi
$\gamma_{KS}$	Katı-sıvı Ara Yüzey Gerilimi
$\theta'$	Pürüzlü yüzeydeki temas açısı

**Kısaltmalar****Açıklama****ESCA**

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi

**PS**

Polistiren

**SEM**

Taramalı elektron mikroskobu

**TA**

Temas açısı

**TAK**

Temas açısı karmaşası

**THF**

Tetrahidofuran

**XPS**

X-ışını fotoelektron spektroskopisi



## 1. GİRİŞ

Katı yüzeyinin ıslanma davranışı hem pratik uygulamalar hem de temel araştırmalar için oldukça önemlidir. Yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik özelliği (ıslanabilirliği), yüzey ile su damlası arasındaki temas açısının ölçülmesiyle karakterize edilebilmektedir. Eğer temas açısı  $90^\circ$ 'den düşük ise yüzey hidrofilik,  $90^\circ$ 'den büyük ise hidrofobik,  $150^\circ$  ile  $180^\circ$  arasında ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı (TA); yüzey enerjisi, pürüzlülük, yüzey hazırlanışındaki yöntem ve yüzey temizliği gibi birçok faktöre bağlıdır.

Süperhidrofobik yüzeyler yüksek temas açısının yanında aynı zamanda çok düşük temas açısı karmaşasına (TAK) sahiptir. Temas açısı karmaşası, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farktır. Katı yüzeyi boyunca hareket eden damlacık için; pürüzlülüğe ve yüzey heterojenliğine bağlı olarak damlacığın önündeki temas açısı (ilerleyen temas açısı) damlacığın arkasındaki temas açısından (gerileyen temas açısı) büyüktür [1].

Süperhidrofobik yüzeyler otomobil ön camları, gözlük camları, banyoda kullanılan aynalar, güneş pilleri için cam kaplamalar, uydu ve çatı malzemeleri gibi birçok pratik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Katı yüzeyin ıslanabilirliği yüzeyin kimyasal özelliklerine ve mikro yapısına bağlıdır. Hidrofobik yüzeyler hem düşük yüzey enerjili malzemeler (florür ya da alkil bileşikleri gibi) kullanılarak (kimyasal metot) hem de yüzey pürüzlülüğu kontrol edilerek (geometrik metot) hazırlanabilir. Düz yüzeyin kimyasal modifikasyonu temas açısını ancak  $120^\circ$ 'ye kadar yükseltirken yapıya nano-boyutta tanecik eklenerek yüzey pürüzlülüğünün artırılması yoluyla temas açısı  $150^\circ$ 'nin üzerine çıkarılabilir. Yüzey pürüzlülüğünün ve/veya hava boşluğunun yaratılması ile yüzey alanı artar ve yüzeyin hidrofobikliği artırılmış olur [2].

Süperhidrofobik yüzeyler; sol-jel yöntemi, kimyasal buhar çökeltme (CVD) yöntemi, layer by layer (LBL) yöntemi, kimyasal aşınma (chemical etching) yöntemi,

organik/inorganik hibrid yöntemi, plazma yöntemi gibi birçok yöntem kullanılarak hazırlanmaktadır [3].

Hazırlanan çalışmada ise yukarıdaki yöntemlerden farklı olarak cam malzeme üzerinde süperhidrofobik nanokompozit yüzeyler hazırlanmıştır. Kurutma sıcaklığı ile nano-tanecik yüzdesinin temas açısı üzerine etkisi incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Nanoteknoloji Nedir?

Nano, Yunanca nannos kelimesinden gelir ve küçük yaşlı adam veya cüce demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve bir nanometre metrenin milyarda birini ( $10^{-9}$ m) ifade eder. Bu boyutlardaki sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir. Nanometre boyutlarında malzemeler daha işlevsel ve daha mukavemetli olabilmektedirler. Bu nedenle 20. yüzyılın sonunda bilim adamları nanometre ölçütlerinde bilime yönelmişlerdir.

Nano bilim ve teknoloji, nanometre boyutunda yapılan bilimsel çalışmalar ve geliştirilen teknolojiler olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji; atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde özetlenebilir.

Nanoteknolojinin amacı; nanometre ölçekli yapıların analizi, nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması, alışıldan farklı ve üstün malzeme özelliklerinin elde edilmesi, daha dayanıklı, daha hafif yapılar, daha az malzeme ve enerji kullanımınıdır [3].

### 2.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

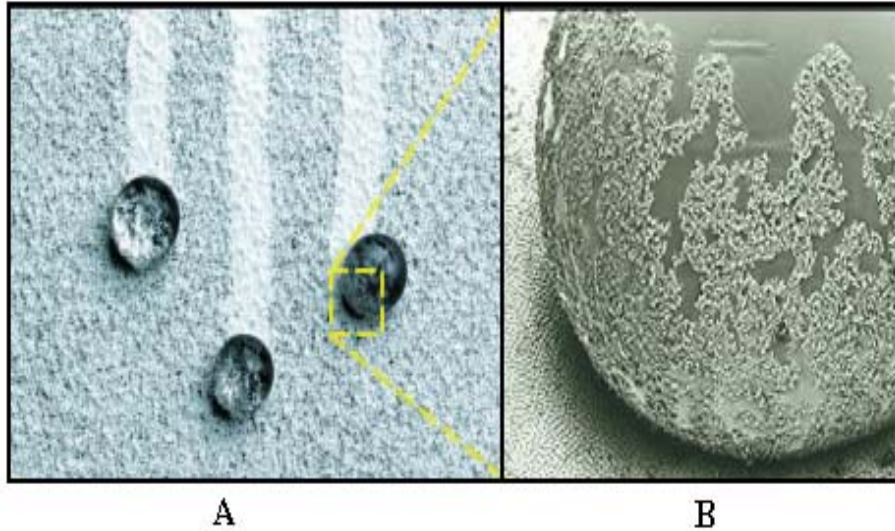
Nanoteknolojinin uygulama alanları;

- Otomotiv parçaları, nano boyutlu kaplamalar, chip ve cd üretimi
- Tıp ve Sağlık Alanı: Mikro-nano cerrahi ( özellikle göz ve beyin cerr.), hücre, doku ve moleküllerdeki hasarların belirlenmesi, ultraviyole korumalı kozmetik ürünler
- Bilimsel Araştırmalar: Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması, DNA-Modifikasyonu.

- Malzeme Bilimi; Çok daha güçlü, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretimi (Örnek olarak karbon nanotüplerden üretilmiş kumaşlar verilebilir. Bunlar kurşun geçirmediği için askeriyede kullanılmaktadır. Yine bu yolla nanotext denilen leke ve bakteri tutmayan sağlam kumaşlar örnek verilebilir).

Nanoteknoloji sayesinde kendi kendini temizleyen boyalar, kirlenmeyen kumaşlar, esnek ama daha dayanıklı, betondan elmas kadar sert kaplamalara, kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesi, günlerce etkisini kaybetmeyen kremler, bakterileri öldürdüğü için kokmayan çoraplar, mikrop barındırmayan buzdolapları gibi birçok uygulamayla hayatımıza girmektedir.

Nanoteknolojinin bir uygulaması olarak suyu iten (süperhidrofobik) ve suyu seven (süperhidrofilik) özellikteki akıllı yüzeyleri hazırlamak mümkündür. Süperhidrofobik özellikte silecekleri gerektirmeyen otomobil camları, buğulanmayan banyo aynaları ve araç iç camları, kendi kendini temizleyen bina dış cepheleri (Bkz. Resim 2.1), tıkanmayan stent çeperleri, yosun ve deniz hayvanlarının yapışamadığı gemi dış yüzey boyaları, ve sürtünmesiz yüzeyler gibi birçok yüzeyler hazırlanabilmektedir.



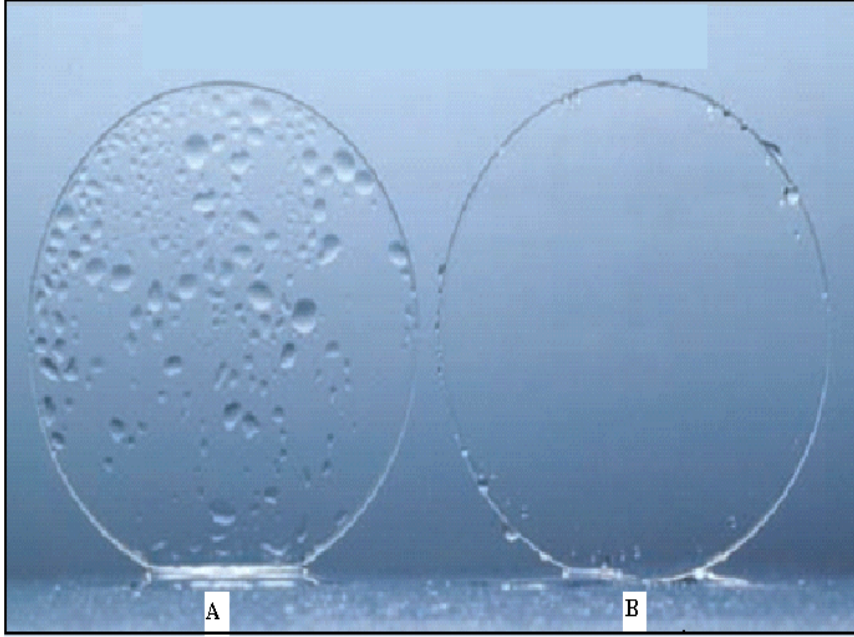
Resim 2.1. Kendi kendini temizleyen bina dış cephesi. A-kendi kendini temizleyen nano-boya, B-damlacığın yakından görünümü [4].

Süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzeyler bir çok kritik uygulamada kullanılmaktadır. İleride giysiler, camlar, betonlar, boyalar, elektronik aletler, iç ve dış cephe kaplamaları, dış etkenlere maruz kalacak ve temiz kalmasını istediğimiz her şey süperhidrofobik ve süperhidrofilik parçacıklar içerecek ya da tamamen bunlarla kaplanmış olacaktır.

Bu çalışmada yukarıda bahsedildiği gibi nanoteknolojinin önemli bir uygulaması olan süperhidrofobik yüzeylere yer verilmiştir.

### **2.3. Süperhidrofobik ve Süperhidrofilik Yüzeyler**

Bir yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilik olarak adlandırılması yüzeye sıvının yaptığı açıya bağlıdır. Temas açısı, bir katının sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel bir ölçümüdür. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa yani temas açısı  $90^{\circ}$ 'den küçükse bu yüzeye hidrofilik yüzey; damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa yani temas açısı  $90^{\circ}$ 'den büyükse bu yüzeye hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeye yaptığı açı  $5^{\circ}$ 'den küçükse bu yüzeye süperhidrofilik; damla nerdeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeye yaptığı açı  $150^{\circ}$ 'den büyükse süperhidrofobik yüzey denir. Süperhidrofilik ve süperhidrofobik bir cam yüzeyin görünümü Resim 2.2'de verilmiştir.



Resim 2.2. Süperhidrofilik (A) ve süperhidrofobik yüzey (B) [5].

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi, yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkar. Bir kristal yapıda, kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Ancak yüzey atomları için aynı durum söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerideki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu yüzden yüzeyden kopma eğilimi gösterir bu da yüzey gerilimi yaratır. Yüzey gerilimi azaldıkça temas açısı da azalır. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için  $120^{\circ}$ 'yi geçmez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasına neden olduğu için aradaki etkileşim azalır, dolayısıyla temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

Süperhidrofobik yüzeyler otomobil ön camları, gözlük camları, güneş pilleri için cam kaplamalar, uydu ve çatı malzemeleri, solar enerji panelleri, dışarıda kullanılan mimari cam, klima ve havalandırma sistemleri gibi birçok pratik uygulamalarda kullanılmaktadır [5,6].

### 2.3.1. Doğal süperhidrofobik yüzeyler

Doğal süperhidrofobik yüzeylerin temas açısı  $150^{\circ}$  -  $165^{\circ}$  arasında değişmektedir. Bu yüzeylere örnek olarak nilüfer bitkisi (Lotus, Bkz. Resim 2.3) verilebilir. Çamurlu ve kirli ortamlarda yetişen bu bitkinin yaprakları sürekli temizdir. Çünkü bitki, üzerine en ufak bir toz zerresi geldiğinde hemen yapraklarını sallar ve toz taneciklerini belli noktalara doğru iter. Yaprığın üzerine düşen yağmur damlaları da bu noktalara doğru yönlendirilir ve buradaki tozları süpürerek geride tamamıyla temiz bir yüzey bırakır. Nilüfer yaprağı bunu üzerinde bulunan metrenin birkaç milyonda biri boyutundaki pürüzlerle sağlamaktadır. Bu etki “Lotus Etkisi” olarak bilinmektedir.

Nilüfer yaprağı gibi doğada kendiliğinden temizleme özelliğine sahip çok sayıda yüzey mevcuttur. Kuşların kanatları, kelebekler ve çok sayıda bitkinin yaprakları buna örnek olarak verilebilir [6-8].



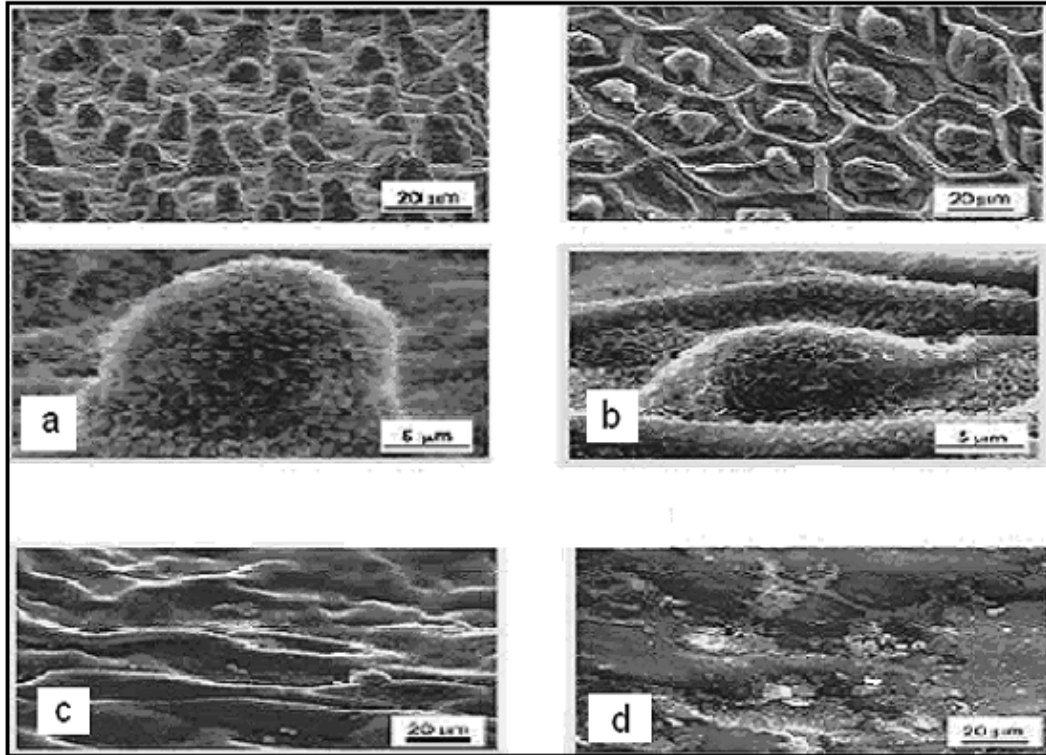
Resim 2.3. Nilüfer bitkisi A) Süperhidrofobik yüzeydeki su damlası: B) Damla yaprağa sadece birkaç noktadan dokunmaktadır ve küre şeklindedir. C) Çok az eğimle tamamen yuvarlanmaktadır [4,6].

Resim 2.4’de süperhidrofobik yapraklara sahip nilüfer çiçeği (lotus) ve colocasia (bir çeşit tropikal bitki) bitkilerinin ayrıca hidrofilik yüzeylere sahip kayın (beech) ve manolya (magnolia) bitkilerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Nilüfer çiçeği bitkisinde resimdeki gibi 5-10 mikrometre yüksekliğinde ve

birbirinden 10-15 mikrometre mesafede papilla epidermal hücreler yüzey üzerinde tümseklerin oluşmasını sağlamışlardır. Ayrıca bunlar çok uzun hidrokarbon zincirli karboksilik asitlerin karışımı olan üç-boyutlu balmumu (epicutular wax, düz-zincirli alifatik hidrokarbonlar) kristalleri ile kaplanmıştır. Balmumu kristalleri zor ıslanabilir bir özelliğe sahiptir. Bunun sonucu olarak yüzeydeki su damlaları yüzey ve damla arasındaki teması minimize etmeye meyilli küresel damlalar oluştururlar. Bu pürüzlü yüzey şekline sahip olması sayesinde su damlacıkları yüzeye tam bir temas sağlayamaz ve kendi ağırlıklarıyla aşağıya doğru akarlar. Nilüfer çiçeğinin bu özelliği ona bakteri ve mikroplara karşı önemli bir koruma da sağlamaktadır. Yaprak yüzeyi üzerindeki kirlilikler yaprağın hücresel yapısından daha büyük olduğu için yüzey çıkıntıları üzerindeki partiküller yüzeyden uzaklaştırılabilir. Temas alanı ve ara yüzeydeki etkileşim minimuma inmiş olur.

Resim 2.4. c-d'de görüldüğü gibi kayın ve manolya bitkilerinde ise ince balmumu filmleri ile yassı hücreler belirlenmiştir. Bu tür yapraklar kendi kendini temizleme özelliğine sahip değildir ve kirlenici tanecikler yüzeyleri üzerinde birikir [10].





Resim 2.4. Süperhidrofobik özellikte olan ve olmayan bitkiler. a) Süperhidrofobik yapraklara sahip nilüfer çiçeği (*Lotus*, *Nelumbo nucifera*, b) *Colocasia* (*Colocasia esculenta*) bitkilerinin oldukça pürüzlü, su-itici yaprak yüzeylerinin, hidrofilik yapraklara c) sahip kayın ve d) manolya bitkilerinin oldukça düz ıslanabilir yaprak yüzeylerinin SEM ile çekilmiş görüntüleri [10].

### 2.3.2. Yapay süperhidrofobik yüzeyler

Lotus etkisinden yola çıkarak kendi kendini temizleme özelliğine sahip süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasıyla ilgili birçok araştırmalar yapılmıştır. KAO' daki bir grup 1990'ların ortasında yapay hidrofobik yüzeyleri hazırladıktan sonra süperhidrofobik pürüzlü yüzeylerin hazırlanışı ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Sentezlerde uygulanan metotların çoğu, hidrofobik yüzeyin pürüzlülüğünü değiştiren işlemlerdir.

Süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması ve hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalara örnekler Bölüm 3'te verilmiştir.

Süperhidrofobikliğin ölçüsü olan temas açısını arttırmak için iki temel yaklaşım kullanılır:

- Kimyasal metot
- Geometrik metot

#### Kimyasal metot:

Yüzey kimyasıyla oynayarak daha düşük yüzey enerjili yüzey elde edilir.  $-CF_3$  grupları içeren yüzeylerin düşük serbest yüzey enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Çünkü flor küçük atomik yarıçapa ve bütün atomlar içinde en büyük elektronegatifliğe sahiptir bu nedenle C atomu ile kararlı kovalent bağ oluşturur ve bunun sonucunda düşük yüzey enerjili yüzey elde edilir. Flor elementi karbon, hidrojen gibi diğer atomlarla yer değiştirdikçe serbest yüzey enerjisi artar. Fonksiyonel grupların yüzey gerilimi;  $-CF_3 < -CF_2H < -CF_2 < -CH_3 < -CH_2$  şeklinde sıralanır. Bütün yüzeyler için en düşük serbest enerji hegzagonal sıkı paket  $-CF_3$  grupları ile elde edilir. Ancak bu şekilde elde edilen flor içeren düzgün hidrofobik yüzeylerin temas açısının  $120^\circ$ 'yi geçmediği belirlenmiştir. Bu nedenle genellikle süperhidrofobik yüzeyler için, düşük yüzey enerjili malzemelerin birleştirici etkisi ile ve mikro/nano ikili yapılar önerilmektedir.

#### Geometrik metot:

Geometrik metot ile yüzeyin pürüzlülüğünü arttırarak yüzey alanı arttırılır ve temas yüzeyinin hidrofobikliği yükseltilmiş olur.

Az miktardaki bir sıvı hidrofobik bir yüzeye yerleştirildiğinde oluşan damlanın şekli, yüzey ile sıvı arasındaki denge temas açısına ve sıvı hacmine bağlıdır. Katı yüzeydeki damlanın hacmi mikrolitre ( $\mu$ l) ya da daha az miktarda ise yerçekimi damlanın üzerine daha az etkilidir ve damlanın şekli küreye benzer.

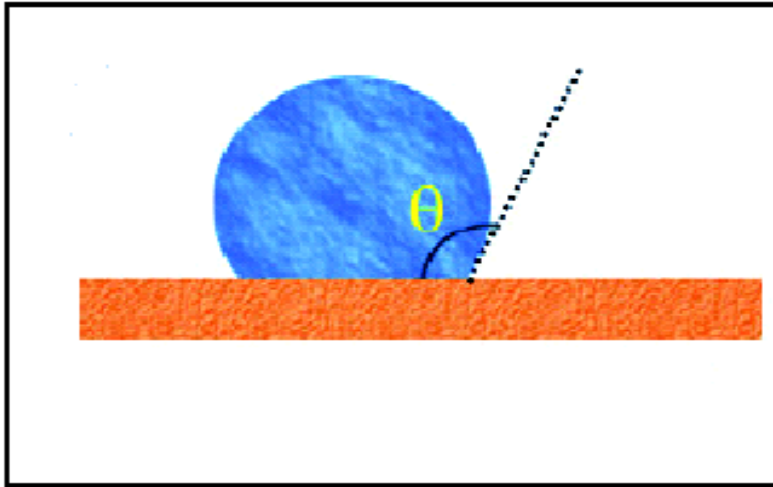
Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında dinamik denge söz konusudur. Dolayısıyla serbest yüzey enerjisi her noktada aynıdır fakat katı yüzeylerde serbest

yüzey enerjisi her noktada eşit değildir. Denge temas açısı yüzey şartlarına bağlıdır. Pürüzsüz (düzgün, ideal) ve pürüzlü katıların ıslanma davranışı sırasıyla Young ve Wenzel, Cassie-Baxter eşitlikleri ile geliştirilmiştir.

Süperhidrofobik yüzeyler hem yüksek temas açısına hem de düşük temas açısı karmaşasına sahip olmalıdır. Yüksek temas açısı sıvının katı tarafından itildiğini, düşük temas açısı histerisi ise sıvının katıya karşı düşük adezyon kuvvetine sahip olduğunu gösterir. Böylece sıvı, düşük enerji kaybı ile kolayca hareket edebilir.

#### 2.4. Temas Açısı

Katı yüzeyi ile temastaki sıvı damlası yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı ( $\theta$ , TA, Bkz. Şekil 2.1) adı verilen bu açı yüzeyin pürüzlülüğüne, hazırlama yöntemine ve temizliğine bağlıdır. Eğer temas açısı;  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$  ise sıvı yüzeyi ıslatır böyle bir yüzey hidrofilik olarak adlandırılır. Eğer  $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$  ise sıvı yüzeyi ıslatmaz ve hidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı arttıkça sıvı-katı ara yüzeyi azalır ve damla ile katı yüzeyi arasındaki etkileşim zayıflar. Bu durumda küçük bir kuvvet uygulandığında damla yüzeyden kayıp düşer ya da yuvarlanır. Temas açısının değeri  $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  olduğunda ise yüzey süperhidrofobik olarak adlandırılır [11-13].



Şekil 2.1. Temas açısı,  $\theta$

## **2.5. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri**

Katıların temas açılarının ölçümü için optik teleskop (gonyometre), tensiyometre yöntemi ve Wasburn yöntemi kullanılır.

### **2.5.1. Optik teleskop yöntemi (gonyometre)**

Bu yöntem yakalanmış kabarcık yöntemi (captive bubble method) ve durgun damla yöntemi (sessile drop method) olmak üzere ikiye ayrılır. Bir sıvı veya gazın katı yüzeyi ile arasındaki damlanın veya hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğraflardan yararlanarak açının tanjantı hesaplanarak doğrudan temas açısı ölçülür.

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

Yakalanmış kabarcık yöntemi üçlü faz dengesine (katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı) dayanır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava-sıvı kabarcıkları bir mikrosiringa yardımıyla gönderilir ve kabarcıkların oluşturdukları temas açılarının doğrudan ya da kabarcıkların yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır.

### **2.5.2. Tensiyometre yöntemi**

Bu metotla katı bir örneğin bir test sıvısı ile temas ettiği andaki kuvveti ölçülür. Temas açısının ölçülebilmesi için etkileşim kuvvetleri, yüzey gerilimi ve katının geometrisinin önceden bilinmesi gerekir. Bu nedenle ilk olarak yüzey gerilimi

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

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

### 2.5.3. Washburn yöntemi

Gözenekli yapılarda sıvının gözeneklere girme ihtimalinden dolayı ölçüm zordur. Bu problemi çözmek için Washburn tarafından bir yöntem geliştirilmiştir. Buna göre; gözenekli bir katı, bir sıvı ile temas halindeyse sıvı, gözeneklere Eş. 2.1'deki eşitliğe göre yükselir.

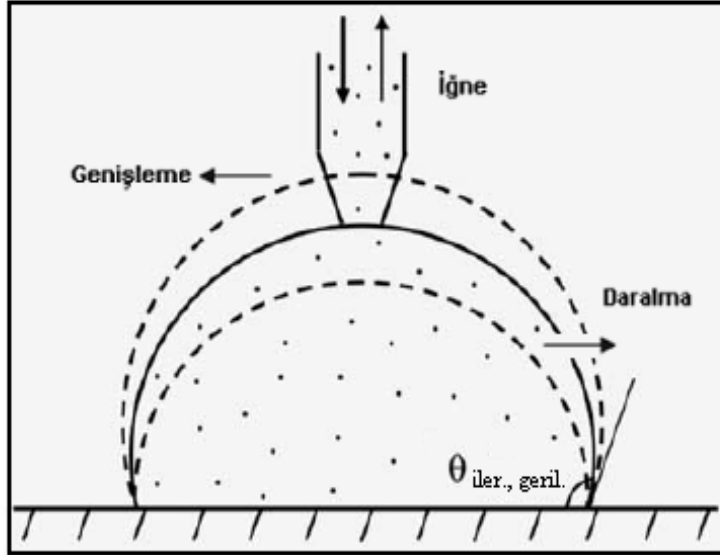
$$L = \left( \frac{\gamma D \cos \theta}{4\eta} \right) t \quad (2.1)$$

Eş. 2.1'de ; t temastan sonraki zaman, D gözenek çapı,  $\theta$  temas açısı,  $\eta$  sıvının viskozitesi ve  $\gamma$  sıvının yüzey gerilimidir [7-9].

## 2.6. Temas Açısı Karmaşası (Hysteresis)

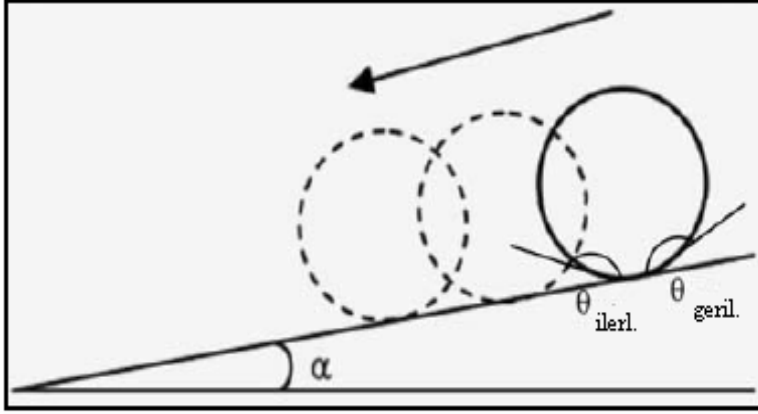
Temas açısı karmaşası, Eş. 2.2’de gösterildiği gibi ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farktır ve iki şekilde hesaplanabilir. İlk olarak Şekil 2.2’deki gibi durağan bir damlaya sürekli sıvı eklenirse sıvının hacmi her hareket sonunda artar ve ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır. Ters bir şekilde damladan sıvı alınarak hacmi azaltılır ve ölçülen temas açısı gerileyen temas açısıdır.

$$\theta_{karm.} = \theta_{ilerleyen.} - \theta_{gerileyen.} \quad (2.2)$$



Şekil 2.2. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi

Katı yüzeyi boyunca damla hareket halinde ise (yüzey eğilirse) başka bir tanım ortaya çıkar. Şekil 2.3’te gösterildiği gibi damlanın önündeki temas açısı ilerleyen temas açısıdır ve damlanın arkasındaki açı ise gerileyen temas açısıdır. Pürüzlülüğe ve yüzey heterojenliğine bağlı olarak ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür ve denge temas açısı; ilerleyen ve gerileyen temas açılarının arasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur [14].



Şekil 2.3. Eğilmiş bir yüzey üzerindeki ilerleyen ( $\theta_{ilerl.}$ ) gerileyen ( $\theta_{geril.}$ ) temas açılarının şematik gösterimi.

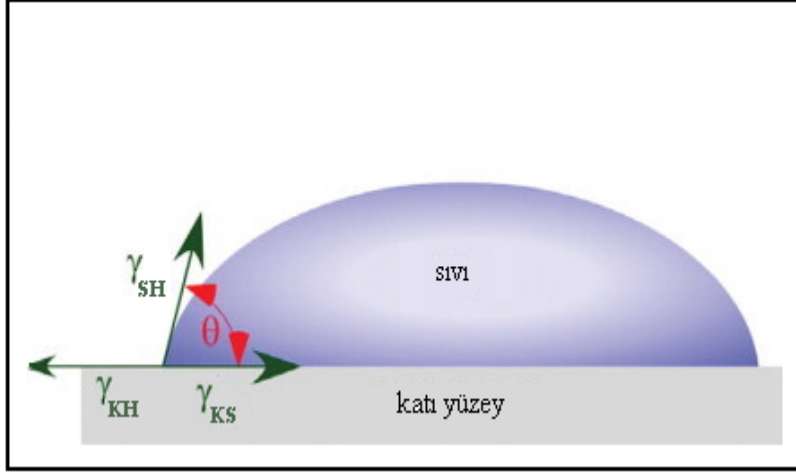
Şekil 2.3'te gösterilen açılar arasındaki fark temas açısı karmaşasını verir.

Düzgün, kimyasal olarak homojen yüzeyler tek bir temas açısı verir. Ancak gerçek yüzeyler ilerleyen ve gerileyen temas açıları olmak üzere iki tane temas açısı verir. Temas açısı karmaşası bu iki açı arasındaki farktır ve ideallikten uzaklaşmanın bir ölçüsüdür.

## 2.7. İdeal Yüzeylerde Temas Açısı

İdeal bir yüzeyde (düzgün, kimyasal olarak homojen bir yüzeyde) denge temas açısı Young açısına eşittir. Young denklemi (Bkz. Eş. 2.3), katı, sıvı ve buhar (hava) durumunda oluşan üçlü temas çizgisindeki ara yüzey gerilimleri arasındaki kuvvet dengesi tarafından belirlenir.

Katı bir yüzey üzerine bir sıvı damlası yerleştirildiğinde statik temas açısı ( $\theta_0$ ) altında katı-hava (solid-air), sıvı-hava (liquid-air) ve katı-sıvı (solid-liquid) ara yüzeyleri bir araya gelir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Sıvı damlasının düzgün katı bir yüzeyde yüzey gerilimi bileşenleri (temas açısının değeri  $\theta_0$ )

$$\gamma_{SH} \cos \theta_0 = \gamma_{KH} - \gamma_{KS} \quad (2.3)$$

Eş. 2.3'e göre  $\theta_0$  Young temas açısı,  $\gamma_{SH}$ ,  $\gamma_{KH}$  ve  $\gamma_{KS}$  sıvı-hava, katı-hava ve katı-sıvı ara yüzeylerindeki yüzey gerilimidir. Yüzey gerilimi, yüzey alanındaki her birim artış için yüzey alanını arttırmak için gerekli olan enerjidir. Young- Dupré eşitliği olarak adlandırılan Eş. 2.4'de ise sıvı ve katı fazın ayrılması için yapılması gereken tersinir adezyon işinin sistemin serbest enerjisine (katı-hava, sıvı-hava ve katı-sıvı) eşit olduğu gösterilmektedir.

$$W_A = \gamma_{KH} + \gamma_{SH} - \gamma_{KS} \quad (2.4)$$

Burada  $\gamma_{LA}$ ,  $\gamma_{SA}$  ve  $\gamma_{SL}$  sıvı-hava, katı-hava ve katı-sıvı ara yüzeylerindeki serbest enerji,  $W$  ise adezyon işidir.

Eş. 2.3'e göre katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük olduğunda  $\cos\theta$  pozitif olur. Bu durum temas açısının  $0-90^\circ$  arasında olduğunu ve yüzeyin hidrofilik yapıda olduğunu gösterir ve sıvı yüzeyi ıslatır. Eğer katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük olursa  $\cos\theta$  negatif olur ve temas açısı  $90^\circ-150^\circ$  arasındadır ve sıvı, yüzeyi ıslatmaz.



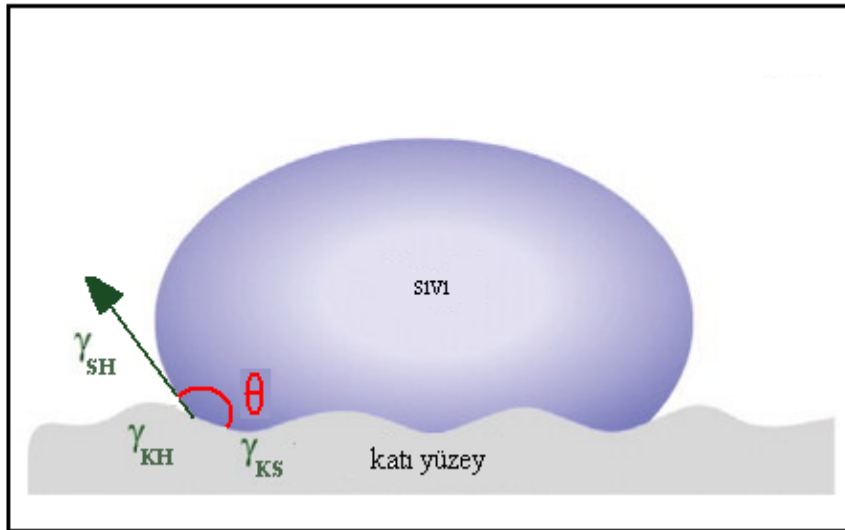
İdeal bir yüzeyde (düzgün, homojen) tek bir temas açısı ölçülür. Gerçek yüzeylerde (heterojen, pürüzlü) ise damla temas eden hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden tam anlamıyla Young değerinde değildir fakat onun civarında belirli bir aralıkta değişir.

## 2.8. Gerçek (Pürüzlü ve Heterojen) Yüzeylerde Temas Açısı

Yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik özelliklerini arttırmanın bir yolu da pürüzlüğü arttırmaktır. Bu nedenle pürüzlü-yapay hidrofobiklik önemli araştırmaların konusu olmuştur. Yüzey pürüzlüğüne yönelik ilk çalışmalar Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından geliştirilmiştir. Wenzel pürüzlü yüzeydeki temas açısının düzgün, homojen yüzeydekinden farklı olduğunu bulmuştur. Cassie-Baxter, homojen katı-sıvı ara yüzeyinden farklı olarak pürüzlü yüzeydeki çukurların içine hapsedilmiş hava (ya da gaz) ceplerinin kompozit katı-sıvı-hava ara yüzeyi oluşturduğunu göstermiştir.

### 2.8.1. Wenzel teorisi

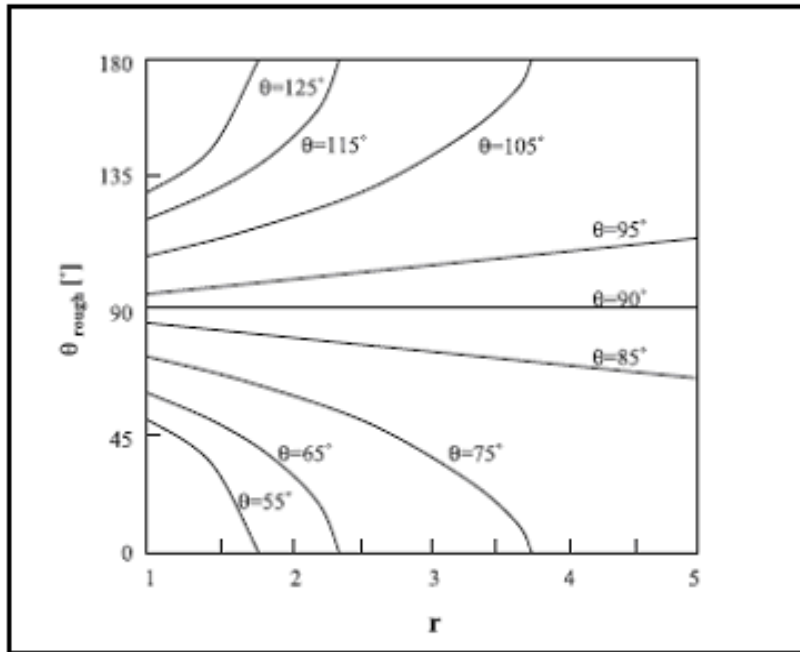
Wenzel, pürüzlü yüzeyler için Young eşitliğini iyileştirerek temas açısını ifade eden teorik bir model geliştirmiştir (Bkz. Eş. 2.5). Şekil 2.5’de gösterildiği gibi sıvının pürüzlü yüzeyin boşluklarını tamamen doldurduğu düşünülür.



Şekil 2.5. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası

$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad (2.5)$$

Burada  $\theta'$ ; pürüzlü yüzeydeki temas açısı,  $\theta$ ; düzgün yüzeydeki temas açısı (Young temas açısı),  $r$ ; pürüzlülük faktörüdür. Pürüzlük faktörü, pürüzlü yüzeyin gerçek alanının (katı-sıvı alanı) düz düzlem üzerindeki tahmini (görünür) geometrik alana oranıdır. Bu eşitlik ile pürüzlülüğün temas açısı ile ilişkili oluşu görülmektedir. Şekil 2.6'da yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasındaki bağıntı verilmiştir.

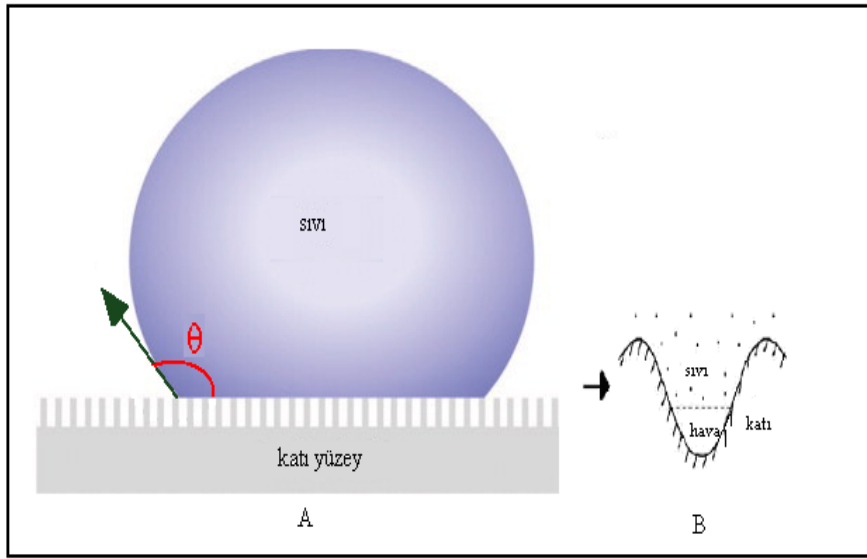


Şekil 2.6. Görünen temas açısı-yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki [13].

Wenzel modeli ve Şekil 2.6'ya göre; hidrofobik bir yüzeyde ( $\theta > 90^\circ$ ) pürüzlüğün artmasıyla ( $r > 1$ ) temas açısı artar yani yüzey daha fazla hidrofobik olur ancak hidrofilik yüzeylerde ise ( $\theta < 90^\circ$ ) pürüzlülük arttıkça temas açısı düşer yani yüzeyin hidrofilikliği artar. Pürüzlülük faktörü 1'e eşit olduğunda ise yüzeyin tamamen düzgün olduğu ve Young denkleminin geçerli olduğu görülür.

### 2.8.2. Cassie-baxter teorisi

Cassie-Baxter Teorisi, Wenzel teorisinin geliştirilmiş halidir. Bu teoriye göre sıvı pürüzlü yüzeyin boşluklarını doldurmaz. Yüzey üzerindeki çukurlar tamamen hava ile dolu olup hava paketleri sıvıyı yukarı doğru iterler ve Şekil 2.7'de gösterildiği gibi kompozit katı-hava-sıvı ara yüzey oluşmuş olur.



Şekil 2.7. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı kompozit ara yüzeyi (B).

Wenzel eşitliği ıslak yüzey bölüm alanını ve hava paketleri ile bölüm alanının ( $\theta=180^0$ ) katılımıyla iyileştirilmiştir. Bu modele göre yüzey  $f_1$  kesirli ve  $\theta_1$  temas açılı ayrıca  $f_2$  kesirli ve  $\theta_2$  temas açılı iki bileşenden oluşmaktadır ( $f_1+f_2$ ). Temas açısı Cassie eşitliği ile ifade edilir (Bkz. Eş. 2.6).

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.6)$$

Şekil 2.6'ya göre kompozit ara yüzey, katı-sıvı ara yüzey düz geometrik alanın kesrini ( $f_1 = f_{KS} = 1 - f_2, \theta_1 = \theta_0$ ) ve damla altındaki sıvı-hava ara yüzey düz geometrik alanın kesrini ( $f_2 = f_{SH}, \cos \theta_2 = -1$ ) içerir. Eş. 2.6 tekrar düzenlendiğinde Cassie-Baxter eşitliği elde edilir (Bkz. Eş. 2.8) [8,10,11,12,14-17].

$$\cos \theta' = (1 - f_2) \cos \theta_0 - f_2 \quad (2.7)$$

$$\cos \theta' = \cos \theta_0 - f_2 (\cos \theta_0 + 1) \quad (2.8)$$

### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada atmosfer koşulları altında tek basamaklı döküm prosesiyle süperhidrofobik polistiren yüzey kolayca hazırlanmıştır. Ayrıca örneklerin topoğrafik analizleri mikro-yapının sonucu olan süperhidrofobikliği kabaca doğrulanmıştır. Çalışmada farklı molekül ağırlıklarındaki polistirenler N,N-dimetilformamid (DMF) veya tetrahidrofur (THF) gibi farklı çözücülerde çözülerek cam üzerine kaplanmıştır. Sıcaklığın kaplamaların pürüzlülüğü üzerindeki etkisini görmek için, çözelti belirli bir sıcaklıkta ısıtılmış daha sonra atmosfer koşulları altında dökülmüştür. Kaplamaların mikro-yapısını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Temas açıları ve kayma açıları atmosfer koşulları altında temas açısı ölçer ile ölçülmüştür. SEM analizlerinde polistiren ve THF ile hazırlanan kaplamaların çok az mikro-ölçekli gözeneklerin görüldüğü neredeyse düz bir yapıda olduğu görülmüş ve temas açısını sadece  $95,0^{\circ} \pm 2,0^{\circ}$  olarak ölçülmüştür. Bununla beraber yüksek molekül ağırlıklı polistirenlerin DMF içinde çözülerek elde edildiği kaplamalarda ise oldukça pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir [18].

Kang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada basit bir döküm metoduyla pürüzlü mikro-nano-ikili morfolojik yapıları kendi kendini temizleyen polipropilen yüzeyler hazırlamışlardır. Çalışmalarında belirli sıcaklıkta farklı başlangıç konsantrasyonlarında ticari granül halindeki düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), p-ksilen/sikloheksan çözeltileri hazırlanmış ve polimer çözeltileri daha sonra jel süspansiyonu verecek şekilde oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur. Soğutma sürecinin ve çözücü miktarının temas açısı, kayma açısı ve kendi kendini temizleyebilme özelliği üzerine etkisini araştırmışlardır. İlk örnekler doğal atmosfer altında oda sıcaklığına soğutulmuş ikinci örnekler ise kontrollü soğutma prosesi kullanılmıştır. Polimer jeller cam malzemeler üzerine dökülmüş ve film verene kadar vakumda kurutulmuştur. Basit döküm prosesi yoluyla hazırlanan gözenekli mikro-nano-ikili morfolojik yapıları LDPE yüzeyler süperhidrofobik özellikler göstermişlerdir. Çözücü kompozisyonu ve soğutma prosesinin kontrolüyle düzenlenmiş kristalizasyon prosesi ile farklı morfolojiler de hazırlanmıştır. SEM analizleri, yüksek temas açısına ve

düşük kayma açısına sebep olan film gözenekliliği ve kristal nano yapıların uyuşmasını meydana çıkarmıştır. Çalışma sonunda mikro/nano yapıların gerekliliğinin anlaşılmasının biyo-mimik kendi kendini temizleyebilen yüzeylerin üretimi ve tasarlanması için önemli olduğu vurgulanmıştır [19].

Hou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada basit bir yöntemle  $\text{SiO}_2$  ve polistiren kullanılarak nanokompozit yüzey hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit yüzeylerin ıslanma davranışları incelenmiştir. Karakterizasyonda taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı ölçer ve X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) cihazları kullanılmıştır. Çalışma sonunda sadece kurutma sıcaklığını ve  $\text{SiO}_2$  oranını kontrol ederek hazırlanan kompozit yüzeylerin süperhidrofilik yapıdan süperhidrofobik yapıya değişebildiği gözlemlenmiştir [20].

Hsiang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada küçük anataz (titanyum oksit,  $\text{TiO}_2$ ) tanecikleri ve büyük alüminyum oksit hidroksit ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) taneciklerinden oluşan bir karışım kullanarak süperhidrofobik bir film hazırlamışlardır. Çalışmada 20nm'lik alüminyum oksit hidroksit tozu ve 6nm'lik titanyum oksit tozunu farklı kütleli yüzdelerde suyla karıştırmışlardır. Elde edilen karışıma perfluoroalkyl methacrylic kopolimer ilavesinde bulunmuşlardır. Hazırlanan çözelti spin-coating yöntemi kullanılarak cam malzeme üzerine kaplanmıştır. Elde edilen filmlerin pürüzlülüğü atomik güç mikroskobu (AFM) ile suyla temas açısı ise temas açısı ölçer ile belirlenmiştir. Karakterizasyon aşamasında ayrıca Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları kullanılmıştır. Sonuç olarak filmlerin, hidrofobik özelliklerinin pürüzlülük ve mikrogözenek yüzdesine bağlı olduğu, alüminyum oksit hidroksit filmleri için, kütlece yüzdesinin artmasıyla ortalama pürüzlülüğün 30 nm'ye, suyla temas açısının ise  $155^\circ$ 'ye yükseldiği görülmüştür. Anataz taneciklerinin, alüminyum oksit hidroksit taneciklerine ilavesiyle mikrogözenek oranı ve buna bağlı olarak temas açısının arttırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca film tabakaların sertliği 6B'den 2H'a kadar yükselmiştir [21].

Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada layer by layer yöntemi kullanılarak süperhidrofobik özellikte kaplama yapılmıştır. Kullanılan yöntemde pozitif yüklü parçacık olarak  $TiO_2$  ve negatif yüklü parçacık olarak  $SiO_2$  kullanılmıştır. Filmlerin oluşturulmasında  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  sırasıyla 7nm ve 7-22nm boyutlarında kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler cam ya da silikon substrat üzerine uygulanmıştır. Oluşturulan filmlerin karakterizasyonunda, atomik güç mikroskobu (AFM) ve elipsometri yöntemine dayanan spektroskopik elipsometri kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada  $TiO_2/SiO_2$  nano-parçacık kaplamasının hidrofobiklik ve kendi kendini temizleme özelliklerinde kullanılabilir olduğu ortaya konulmuştur [22].

Nakajima ve arkadaşları, kendini temizleme özelliğine sahip saydam süperhidrofobik film hazırlamışlardır. Çalışmada alüminyum oksit hidroksit film, kalsinasyondan sonra alüminyum acetylacetonate'nin süblimasyonu ile pürüzlüleştirilmiştir. Daha sonra silanın kaplanması ile saydam süperhidrofobik filmlerin eldesi gerçekleşmiştir. Kaplama spin-coating yöntemiyle cam plaka üzerine yapılmıştır. Plakaların karakterizasyonu temas açısı ölçer ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün artan  $TiO_2$  konsantrasyonuyla değiştiği anlaşılmıştır. Çalışma sonucunda  $TiO_2$  konsantrasyonunun kütlece %2 olduğu durumda en yüksek temas açısı ve kendini temizleme özelliği sağlanmıştır. Filmlerin kalınlığı 200nm ve pürüzlülüğü 20 nm olarak bulunmuştur ve bu değerler hem saydamlığın hem de süperhidrofobikliğin elde edildiğini göstermiştir [23].

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada su temas açısı  $146^\circ$ 'den büyük saydam süperhidrofobik film üretmek için kendi kendine toplanmış silika nano-tanecikler ve heptadekaflorodesiltrimetoksilan [ $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ] (HFTS) bazlı basit bir yöntem kullanılmışlardır. Deneysel aşamada tetraetil orthosilicate (TEOS) ve etanol,  $NH_4OH$  ile karıştırılarak alkol bazlı silika sol hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti TEM ile karakterize edilerek silika partiküllerinin varlığı gözlenmiştir. Filmlerin hazırlanması aşamasında, elde edilen silika çözelti cam yüzeye daldırma yöntemiyle (dip-coating) kaplanmıştır. Filmlerin kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojisinin belirlenmesinde ise atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Hazırlanan film, 200 nm civarında

düzenli bir kalınlığa ve 20 nm civarında yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Serbest yüzey enerjisinin düşürülmesi ve yüzey pürüzlülüğünün artırılması yüzey hidrofobikliğini arttırdığı vurgulanmıştır. Ortalama yüzey pürüzlülüğü 20 nm civarında belirlenmiştir [24].

Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sol-gel yoluyla prekürsör çözeltisi içine polipropilen glikol (PPG) polimerinin eklenmesiyle süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü, 500°C'de organik polimerin ayrılmasıyla elde edilmiştir ve sonra HMDS (hexamethyldisilazane) ile kimyasal reaksiyon yoluyla film üzerine bağlanmış hidrofobik gruplar elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopu (FTIR), UV-VIS taramalı spektrofotometresi ve temas açılçer kullanılmıştır. Deneysel parametreler; silan türlerinin tipi, PPG küttele çöz./ prekürsör çözelti oranı, prekürsör çözeltinin hidroliz reaksiyonu süresi, PPG'nin moleküler ağırlığı, döküm ve buharlaşma sıcaklıklarıdır. Bu parametreler değiştirilerek optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Deney sonuçları PPG çözeltisinin öncü çözeltisine ağırlıkça oranı % 5 olan ve 5°C'ta hazırlanan filmlerin temas açısının 150°'den büyük olduğunu göstermiştir [25].

Daoud ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidrofobik modifiye edilmiş silika nanokompozitler düşük sıcaklık sol-gel prosesi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada alkyltriethoxysilane; çapraz bağlayıcı (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)) ve bağlayıcısız hexdecyltrimethoxysilanenin (HDTMS), tetraethoxyorthosilicate (TEOS) ile ko-kondansasyon reaksiyonu ile türetilmiştir. Temas açılçer, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopi cihazı (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri kullanılarak hidrofobik özellikler belirlenmiştir. FESEM analizleri 50-75 nm çapında yarı küresel nano-yapılı kompozit malzeme elde edildiğini göstermiştir. Fiziko-termal özellikler DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Nanokompozitlerin kimyasal yapıları FTIR analizleri ile yapılmıştır. çapraz bağlayıcının eklenmesinin kompozit malzemenin kararlılığını arttırdığı gözlemlenmiştir [26].



Tadanaga ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada geometrik (mikroyapısı) ve kimyasal yaklaşımların kombinasyonu ile cam levha üzerine sol-gel metodu ile alüminanın saydam, süper-su itici kaplama filmleri hazırlanmıştır. Çalışmada katı yüzeylerin ıslanabilirliği yüzeylerin kimyasal özellikleri ve yüzeylerin geometrileri ile ilgili olduğu ve su itici özelliğin iyi bir pürüzlülük ile arttığı belirtilmektedir. Cam, metal, seramik ve polimer gibi çeşitli substratların üzerine sol-gel metodu kullanılarak oksit ince filmlerin hazırlanmasıyla su-itici kaplamalar elde edildiği ayrıca kaplama filminin mikro gözenek yapısının kontrolü ile su itme özelliğinin artırılabilirdiği düşünülmektedir. 50 nm' den düşük pürüzlülüğe sahip  $Al_2O_3$  ince filmleri; alüminyum tri-sec-botixide ( $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$ ) ve etil asetoasetat (EAcAc) ile hazırlanmıştır. Kaplamaların  $165^\circ$  temas açısına sahip olduğu belirlenmiştir [27].

Yuan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada atmosfer koşulları altında basit bir yöntem kullanılarak kararlı süperhidrofobik polistiren yüzey sentezlenmiştir. süperhidrofobik polistiren yüzeyin temas açısı  $156\pm 1,9^\circ$  ve kayma açısı  $2\pm 1,9^\circ$  olarak bulunmuştur. Çevre koşullarında  $5^\circ C$  ve  $40^\circ C$  sıcaklık arasında üç ay saklanmışlar ve su temas açısında herhangi bir düşüş görülmemiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizde yüzey yapısının 1–4  $\mu m$  aralığında çapa sahip birçok yeknesak mikro-kürelerden oluştuğunu göstermektedir. Süperhidrofobik yüzeyler, sol-jel metodu, galvanik yer değişim reaksiyon metodu, çözelti metodu, plazma florlama metodu, poli-elektrot çoklu tabakası üzerine elektrokimyasal kaplama, nano-basım litografi yöntemi, kimyasal buhar kaplama yöntemi, karbon nano-tüplerin dizilimi, polimerlerin yeniden düzenlenmesi ve daha birçok yöntemle elde edildiği ancak bu yöntemlerin çoğunun ya karmaşık ya da özel aparatların kullanılması sebebiyle kolay ve ucuz bir yaklaşımla kararlı süperhidrofobik yüzey eldesi denenmiştir. Çalışmada polistiren (PS) polimeri ve tetrahidrofuran çözücüsü kullanılarak silikon levha üzerine kaplama yapılarak gözenekli polistiren yüzey elde edilmiştir. PS yüzeylerin karakterizasyonunda temas açısı ölçer ve taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çalışma sonunda doğrudan düşük yüzey enerjili bileşikler eklenmeden kararlı süperhidrofobik PS yüzeyin elde edilmiş ve temas açısı  $156\pm 1,9^\circ$ , kayma açısı ise  $2\pm 1,9^\circ$  olarak bulunmuştur. Ayrıca PS yüzeyin asit, baz ya da tuz çözeltileriyle temas ettirildiğinde süperhidrofobikliğini koruduğu görülmüştür

Yapılan çalışma diğerk sentetik süperhidrofobik yüzeylerin sentezi için kullanılan metotlarla karşılaştırıldığında daha basit ve karmaşık bir prosese ihtiyaç olmadığı görülmüştür [28].

Satyaprasad ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada klasik bir yaklaşımla paslanmaz çelik üzerine nano-yapılandırılmış teflon süperhidrofobik kaplamalar meydana getirilmiştir. Bu çalışmada teflon artıkları florokarbon prekürsör moleküllerini oluşturmak için piroliz edilmiştir ve teflon kaplamaların depoziti için bu prekürsörlerin polimerizasyonunda genişleyen plazma arkı (EPA) kullanılmıştır. Kaplamalar 165° derecelik temas açısı ve düzenli bir yapı göstermişlerdir. Taramalı elektron mikroskopunda (~80–200 nm) nano-yapılanmış özellikler sahip olduğu görülmüştür. Filmin kimyasal bağ durumu Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopu (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopu (XPS) ile incelenmiş ve teflon kaplamaların kimyasal içeriğinde –CF<sub>2</sub> gruplarının baskınlığı görülmüştür. Son olarak kaplamada nano-yapılı özelliklerin varlığının süperhidrofobik davranışta önemli bir rolü olduğu elde edilmiştir [29].

Hsieh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada mikro-ölçeklendirilmiş karbon fiber parçalarının üzerine silika nano-tanecikleri kaplanarak hidrofobik kaplama hazırlanmış ve nano/mikro-yapılı kompozitlerin süperhidrofobik davranışları araştırılmıştır. İki katlı kompozit yüzeyler, ortalama boyutu 300-500 nm civarında olan SiO<sub>2</sub> nano- tanecikleriyle hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin kimyasal-ıslatma emdirme (chemical-wet impregnation) yöntemiyle karbon fiberlerin (8-10 µm çaplı) kaplanmasıyla oluşturulmuştur. İki-sıralı (mikro-nano) pürüzlülükten oluşmuş kompozitlerin sonrasında düşük-yüzey-enerji için hiçbir işlem gerekmeden suyla 162.5±2.2°'lik temas açıcısı vererek süperhidrofobik yapıda oldukları görülmüştür. Silika nano tanecikleri ikincil yüzey pürüzlülüğü için kullanılırken mikro-ölçekli fiberler birincil yüzey pürüzlülüğü için kullanılmıştır. SiO<sub>2</sub>-karbon fiber kompozitler taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiş, Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopu (FTIR) ile yüzey kimyasına bakılmış ve SiO<sub>2</sub>-karbon fiber kompozitlerin kalan fonksiyonel grupları saptanmıştır. Optik temas açılçer ile su damlacığının yüzeydeki temas açısı ölçülmüştür. Çalışmada

karbon fiberler üzerinde silika yoğunluğundaki artışın statik temas açısının yükselişini, temas açısı histerisinin azalışını ve süperhidrofobik kararlılığını önemli derecede etkilediği görülmüştür. Sonuçlar yüksek yoğunluklu silika kaplamanın kendi kendini temizleme etkisini kolaylaştıran daha fazla dolaşık üç fazlı temas alanıyla ilişkilendirilmiştir [30].

Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $TiO_2$  nano-tanecikleri amorf  $SiO_2$  ile kaplanmıştır. Kaplama sol-jel prosesi ile hazırlanmıştır. Analizler için yüksek-çözünürlük iletim elektron mikroskobu (HR-TEM), Fourier dönüşüm kızılötesi spektrumu (FTIR), enerji dağılım spektrumu (EDS), X-ışını fotoelektron spektrumu (XPS) kullanılmıştır. Analizler  $TiO_2$  taneciklerinin yüzeyinin eşit olarak 10-15 nm kalınlığında amorf  $SiO_2$  tabakasıyla kaplandığını göstermiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ile kaplanan taneciklerdeki  $TiO_2$  tanesinin ve  $SiO_2$  tabakasının kristal yapısına ısıl işlemin etkisi ölçülmüştür. HR-TEM görüntülerinde  $TiO_2$ 'in eşit bir şekilde amorf  $SiO_2$  tabakası ile kaplandığı, EDS analizlerinde amorf tabakanın silika olduğu, XRD analizlerinde zaman ve sıcaklıkla ısıl işlemin artışıyla silika tabakasında herhangi bir faz geçişinin olmadığı görülmüştür. HR-TEM, FT-IR, XPS ve EDS sonuçları  $TiO_2$  tanelerinin yüzeyi üzerinde  $SiO_2$ 'in eşit olarak kaplandığını ve Ti O Si arasında kimyasal bağ oluştuğunu göstermiştir. Silika kaplanmış  $TiO_2$  taneciklerinin ortalama çapı 20-50 nm ve silika tabakası kalınlığı 10-15 nm civarında bulunmuştur. TEM görüntüsüyle ve EDS verileriyle optimum Si:Ti mol oranı 4:6 olarak bulunmuş ve  $TiO_2$ 'de  $900^{\circ}C$  üzerinde faz geçişi olduğundan ayrıca amorf silika tabasının  $1300^{\circ}C$  üzerinde kristallendiğinden kaplanmış taneciklerin  $800^{\circ}C$ 'de iyi sinterleştiği belirlemiştir [31].

Shang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sol-jel prosesiyle ve kendi kendine birleşmeyle (self-assembly, SA) optik olarak saydam (geçirgen) süperhidrofobik silika bazlı filmler hazırlanmıştır. Kaplamalar daldırma (dip-coating) yöntemi ile hazırlanmıştır. Temas açısını arttırmak için kimyasal ve geometrik olmak üzere kullanılan iki yöntemin olduğu açıklanmış ve bu çalışmada cam üzerine optik olarak saydam süperhidrofobik silika filmlerin bu iki yaklaşımın kombinasyonu ile hazırlandığı belirtilmiştir. Nanometre ölçekte farklı pürüzlülükteki filmler üç farklı

sol-jel proses metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Daha belirgin bir biçimde, nano-kümler ve nano-tanecikler arzu edilen nano-ölçekte pürüzlülük hazırlamak için kullanılmışlardır. Süperhidrofobik filmlerde ya da kaplamalarda optik saydamlığının 90%'dan yüksek olduğu ve yansımanın 10%'dan düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca en iyi ilerici ve gerici su temas açıları yaklaşık  $165^{\circ}/115^{\circ}$  olarak belirlenmiştir. Son olarak bu kompozit filmlerin oda sıcaklığında herhangi bir pahalı ekipman ya da yorucu zor bir proses gerektirmeden rahatlıkla hazırlanabileceği ve kolaylıkla çeşitli substratların üzerine kaplanabileceği vurgulanmıştır [32].

Hsieh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada su ve yağ iticiliği üzerine yüzey pürüzlülüğünün etkisini incelemek için  $TiO_2$  nano tanecikleri ve perfloralkil metaakrilik ko-polimer ile çeşitli pürüzlü yüzeyler sentezlenmiştir.  $TiO_2$  ve perfloralkil metaakrilik ko-polimer ile hazırlanan çözelti Silikon levhalar üzerine özel bir nozzle ile iyi dağılmış nano-kaplama için eşit bir şekilde püskürtülmüştür. Kimyasal içerikleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile, morfoloji ve nano-yapının pürüzlülüğü alan emisyon taramalı alatron mikroskobu ile, yüzey karakterizasyonu  $-198^{\circ}C$ 'de azot fizisorpsiyon ile yapılmış ve nano-tanecik oranının artmasıyla yüzey alanının ve gözenek hacminin önemli derecede yükseldiği görülmüştür. Metal-oksit nano-tanecikleri kaplanmış florlu yüzeyler üzerindeki su-iticiliği ölçülmesinde de-iyonize suyun temas açısının bulunmasıyla, yağ-iticiliğinin ölçülmesinde ise etilen glikolün yüzeyler üzerindeki temas açısının bulunmasının gerekli olduğu vurgulanmıştır. Nano-kaplamanın yüzeyine bağlı olarak suyun ve etilen glikolün temas açısı sırasıyla 56% (örn.  $105^{\circ}$ 'den- $164^{\circ}$ 'ye) ve 48% (örn.  $96^{\circ}$ 'den- $144^{\circ}$ 'ye) yükselmiştir. Hazırlanan yüzeylerdeki su-yağ iticiliğindeki mükemmellik yüzey pürüzlülüğündeki artışla ve florlu kaplanmış yüzeyle ilişkilendirilmiştir [33].

Hwang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 3-glisidoksipropiltrimetoksilan (GPTS) ve tetrametil ortosilikat (TMOS) matrisinin içine katılımıyla ve bunu takiben isobütiltrimetoksilan (IBTMS) filminin kaplanması yoluyla saydam organik-inorganik hibrit kaplamalar sentezlenmiştir. Organik-inorganik çözeltiler GPTS, TMOS ve silika nano-tanecikleri ile hazırlanmıştır. IBTMS hidrofobikliği arttırmak için kullanılmıştır. Kaplama işlemi cam üzerine spin-coating ile yapılmıştır. Taramalı

iğne mikroskobu, elipsometre ile ve temas açılçer ile nanokompozit filmlerin morfolojik yapısı, kalınlığı yüzey özellikleri incelenmiştir. Pürüzlü organasılan tabakalarına SiO<sub>2</sub> nano-taneciklerinin cam üzerine yüklenmesiyle nilüfer çiçeği-etkisini (lotus-like effect) sergileyen saydam hidrofobik organik-inorganik nanokompozit filmler elde edilmiştir. Silika nano-taneciklerinin epoksilan bazlı çözeltilere eklenmesi kayda değer derecede pürüzlü bir tek katman oluşturulmuş ve hidrofobik IBTMS tabakası ile kaplandığı zaman saydamlığı ve temas açısı 100<sup>0</sup>-130<sup>0</sup> arasında sağlanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ve su temas açısı IBTMS tabakasının kalınlığı ile ters orantılı bulunmuştur [34].

Ma ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada süperhidrofobik yüzeylerin yapım yöntemleri ile yüzey morfolojisi ve ıslanabilirlik arasındaki ilişki teorik olarak açıklanmıştır. Polimer ve sol gel kimyası kullanılarak oluşturulan ıslanmayan katı yüzeyleri yapma teknikleri ile ilgili geniş bilgiler verilmiştir. Mikrometre ve nanometre pürüzlülük ölçeğinin birleşimi ile düşük yüzey enerjili malzemelerde kullanıldığında temas açısının 150<sup>0</sup>'den büyük olduğu ve bu tip yüzeylere de süperhidrofobik yüzeyler denildiği vurgulanmıştır. Çalışmalarında süperhidrofobik yüzeyler ile ilgili mevcut durumu ve son yapılan gelişmeleri anlatmak adına son yıllarda yapılan yayınlar anlatılmıştır. Cassie ve Wenzel modelleri yüksek temas açılarını anlatmak için basit ve kullanışlı bir modelleme olmakla birlikte histerisisi pürüzlülük ile ilişkilendiren daha detaylı bir modele ihtiyaç duyulduğu vurgulanmıştır [35].

Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, silika tanecikleri ve polialildimetilamonyum klorür (poliDADMAC)'ün çoklu-tabaka yüklenmesi ve ardından 1H,1H,2H,2H-perfloroktiltrietoksilan (POTS, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) kullanılarak yüzeyin florlanması yoluyla süperhidrofobik kağıt hazırlamışlardır. Tanecik boyutunun etkisini araştırmak için farklı boyutlarda silika tanecikleri (220 nm,420 nm, 800 nm ve 1 µm) sentezlenmiştir. Katyonik poliDADMAC ve anyonik silika tanecikleri kullanılarak çoklu-tabaka kendiliğinden yerleşen yükleme (multi-layer self-assembly deposition) metodu kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu POT'un kimyasal buhar yüklemesi

yoluyla gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojisi için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, temas açısı için temas açısı ölçer, çekme dayanımı için farklı nem koşulları altında çekme testi cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan süperhidrofobik odun fiber ürünlerin temas açıları  $150^{\circ}$ 'den büyük ve kayma açıları  $5^{\circ}$ 'den düşük bulunmuştur. Yüksek su itici özelliklerinin yanında süperhidrofobik kağıt ürünleri yüksek bağıl nem koşullarında yüksek çekme direncini korumuşlardır. Hidrofobik yüzeyden süperhidrofobik yüzeye geçişte temas açısının önemli derecede arttığı ve silika tanecik boyutunun artmasıyla temas açısının az oranda azaldığı görülmüştür. Son olarak malzemeler bakteriyel enfeksiyona (bacterial contamination) karşı yüksek direnç göstermişlerdir [36].

Taurino ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, metal alkoksitler ve sol-jel prosesini kullanarak farklı organik/inorganik oranlarda ve yükleme metotlarıyla süperhidrofobik yüzeyler hazırlamışlardır. Süperhidrofobikliğin gerekleri olan yüksek temas açıları ve düşük temas açısı histerileri elde etmek için hem yüzey pürüzlülüğünü hem de kompozisyonları ayarlamışlardır. Süperhidrofobik filmler spin-coating ve air-brushing yöntemleriyle cam üzerine  $TiO_2-ZrO_2-SiO_2$  ve silan-sonlandırılmış perfloropolietil bazlı çoklu-tabaka kaplamaların uygulanmasıyla hazırlanmışlardır. Hem yüksek temas açısı hem de düşük temas açısı histerisi değerleri için optimum kimyasal kompozisyonlar ve yüzey pürüzlülüğü belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonunda süperhidrofobik kaplama için sol-jel prosesinin basit ve etkili bir metot olduğu vurgulanmıştır. Süperhidrofobik davranış için spin-coating ile kaplanmış tek-tabakalı örneklerin nanometre pürüzlülüğünün çok düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte en az 2-5 tabakalı örnekler yüksek yüzey pürüzlük değerleri vermiştir. 2-3 tabakalı kaplamalar gelişigüzel düzensiz yapılar göstermiştir. Alkoksitlerin yüksek reaktivitelerinden dolayı hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını ilerletmek için katalizörün gerekli olmadığı belirtilmiştir. florlanmış organik-inorganik üst tabakalı çoklu-tabakalı örnekler  $157^{\circ}$ 'lik temas açısı ve düşük histerisi ( $2^{\circ}$ ) göstermişleridir. Su damlacıklarının örnek yüzeylerine kolayca  $4^{\circ}$ 'ye kadar eğim açısında kolayca azalma eğiliminde olduğu görülmüştür [37].

Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada politetrafloroetilen alt-mikro ve nano yapıları oksalik asit içinde anotlama prosesini baz alarak daldırma yöntemi yoluyla elde etmişlerdir. Öncelikle anodik alüminyum oksidasyonu ile nano ölçekli gözeneklilik oluşturulmuştur. Anotlanmış gözenekli alümina yüzey daha sonra politetrafloroetilen tarafından yinelenmiştir (replica). Yinelenme boyunca polimerin yapışması negatif politetrafloroetilen nano yapı kopyası üzerine alt-mikro yapıları yaratmıştır. Bu prosesin nilüfer yaprağı gibi alt-mikro yapılar üzerinde nano yapılar ile hiyerarşik bir yapı verdiği görülmüştür. Tekrarlanan nano sütunlar 40 nm çapında ve 40 mikrometre boyunda bulunmuştur. En-boy oranı yaklaşık olarak 1000 bulunmuştur. Üretilmiş olan yüzeyin yarı kalıcı süperhidrofobikliğe sahip olduğu, politetrafloroetilen alt-mikro ve nano yapıların görünür temas açısının yaklaşık olarak  $160^{\circ}$  olduğu ve kayma açısının  $1^{\circ}$ 'den düşük olduğu bulunmuştur [38].

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada basit bir yöntem kullanarak gözenekli süperhidrofobik polivinilklorür (PVC) yüzey elde etmişlerdir. Hazırlanan gözenekli süperhidrofobik PVC yüzeylerin ıslanabilirliği ve kararlılığı araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada PVC reçinesi tetrahidrofuran içinde çözülmüş daha sonra çözeltiye etanol eklenmiştir. Elde edilen son çözelti temizlenmiş cam levhalar üzerine damlatılmış ve 24 h atmosfer altında kurutularak gözenekli PVC yüzey hazırlanmıştır. Pürüzsüz PVC yüzey çözeltiye etanol katılmadan hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin temas açıları, kayma açıları ölçülmüş son olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojilerine bakılmıştır. Elde ettikleri süperhidrofobik yüzeylerde etanolün çözeltideki oranı arttığında (optimum değer 50 % v/v) temas açısı  $154 \pm 2,3^{\circ}$ , kayma açısı ise  $7^{\circ}$  bulunmuştur. Etanol oranı 50%'den daha fazla arttırıldığında ise sürekli bir süperhidrofobik yüzey elde edilememiştir. Ayrıca hazırlanan PVC yüzeyler  $5^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralıklarında 1h'den 30 güne kadarki sürelerde su içine daldırılmış ve sonrasında su temas açıları ölçülmüştür. Ölçülen temas açılarının  $150^{\circ}$ 'den büyük olduğu belirlenmiştir. 30 gün açık havada bırakılan örneklerin hala  $150^{\circ}$  temas açısını koruduğu gözlemlenmiştir. SEM analizi ile farklı etanol yüzdelerindeki PVC yüzeyleri incelemiş ve PVC çözeltisinde etanol bileşimi arttıkça PVC yüzeylerinin daha pürüzlü, gözenekli olduğu ve nano taneciklerin oluştuğu gözlemlenmiştir [39].

Erbil ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada süperhidrofobik yüzeylerin genellikle yüzey kimyasının ve yüzey pürüzlülüğünün kontrolü ile elde edildiği belirtilmiştir. Yaptıkları çalışmada yüzey pürüzlülüğünün kontrolü için uygun sıcaklık ve uygun bir çözücü seçimiyle basit bir polimer olan polipropilen kullanılarak basit ve ucuz bir metotla süperhidrofobik kaplama elde etmişlerdir. Polimer konsantrasyonunun (10-40 mg/ml) etkisi, film oluşum sıcaklığının (30 °C-90°C) etkisi, homojenlik üzerinde çöktürücünün etkisi, yüzey pürüzlülüğü ve temas açıları araştırılmıştır. Kaplamalar atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Çalışmalarında granüler izotaktik polipropileni (i-PP) çözmek için çözücü olarak p-ksilen ve isopropil alkol, metil etil keton (MEK) ve sikloheksanon çöktürücü (nonsolvent) olarak araştırılmışlardır. i-PP kaplamalar lamlar üzerine damlatılarak ve çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilmişlerdir. Kaplamalar beyaz renktedir. Elde edilen jel benzeri gözenekli kaplamanın temas açısını  $160^{\circ}$  bulmuşlardır. Kurutma sıcaklığının ve kurutma koşullarının değiştirilmesinin kaplamaların homojenliğini etkilemediği görülmüş ama yapı oluşumunun gözenek mekanizması hakkında bilgi vermiştir. Düşük kurutma sıcaklıklarında homojenlik ve gözenek boyutunda artış görülmüştür. Daha düşük sıcaklıklarda çözücü buharlaşma hızının yavaş olduğu ve bu nedenle kristalleşme zamanının daha yüksek bütün kristallik vererek arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte daha düşük sıcaklıklarda çekirdeklenme hızı ve gözenek oluşumu artmakta ve böylece kaplama morfolojisinde gevşek bir ağ oluşumu vermiştir. Bu metodun çözücü karışımının alttaki malzemede çözünmediği sürece çeşitli yüzeylerde uygulanabileceği vurgulanmıştır [40].

Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada spreyleme ile çelik üzerine polietereterketon (PEEK)/politetrafloroetilen (PTFE) kompozit kaplamanın süperhidrofobik yüzey hazırlamışlardır. Süperhidrofobik özellikte hem yüzey malzemesinin kimyasal özelliği hem de mikrometre ölçekli alanlar içerisinde nano-yapıların iş birliği etkisi (hiyerarşik yapı) önemli olduğu vurgulanmıştır. Kaplama işlemi demir (Fe) bloklar üzerine öncü çözeltinin azot gazı ile spreyleneceği ve ardından farklı sıcaklıklarda kürleşmeye bırakılmasıyla elde edilmiştir. Farklı kürleşme sıcaklıklarında hazırlanmış PEEK/PTFE kompozit kaplamanın topografik



mikro-yapıları için taramalı elektron mikroskobu (SEM), süperhidrofobik yüzeydeki elementlerin kimyasal durumları için çoklu-fonksiyonel foto-elektron spektroskopu kullanılmıştır. Su temas açısı ölçümleri için durağan damla metodu kullanılmıştır. Örnek yüzeyi üzerindeki beş farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalaması alınarak su temas açısı hesaplanmıştır. Kürleşme sıcaklıkları arttıkça temas açısının arttığı görülmüştür. Bunun nedeni çözücünün hızlı buharlaşması ile gözenek oluşumunun artmasıdır. Bu yüzden homojensizlik ve gözenek boyutu kürleşme sıcaklığının artmasıyla artmıştır. XPS analizleri, kürleşme sıcaklığının artışının pürüzlülüğün derecesini arttırdığı daha da ötesi pürüzlü yüzey üzerinde floro-bağın daha fazla oranına neden olduğunu göstermiştir. Kaplama asidik, bazik korozif çözeltilerde bile kararlı süperhidrofobiklik göstermiştir. Kullandıkları bu yöntemin literatürde bahsedilen birçok yöntemle göre daha basit ve ölçeklenebilir olduğu belirtilmiştir [41].

Yüce ve arkadaşları yaptıkları çalışmada polistiren-nano tanecik nanokompozitlerin yüzey hidrofobikliğini nano-taneciğin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Yüzey kompozisyonu ve/veya yüzey pürüzlülüğünün değişimine bağlı olarak polistiren yüzeyi üzerinde temas açısının değişimi incelenmiştir. Çalışmada polistiren, kloroform ve dimetilsilil hidrofobik yüzey gruplu silika nano tanecikleri kullanılmıştır. Kaplama spin coating ile lamalar üzerine yapılmıştır. Temas açısı ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Nano taneciklerin iyi dağılması durumunda su temas açısının kosinüsü nano taneciklerinin kütlece yüzdelerinin artmasıyla lineer olarak düştüğü bulunmuş bu durumun kompozit yüzeyin pürüzsüz polistiren alanını ve pürüzlü nano tanecik alanını içerdiğini göstermiştir. Polistiren-nano tanecik kompozitlerin yüzey hidrofobikliğı polimer matris içinde nano taneciklerin dağılımına bağlı olarak iki farklı davranış göstermişlerdir. Her bileşen için yüzey pürüzlülüğünün sabit sadece yüzey kompozisyonunun değiştiği iki bileşenli (polimer ve nano tanecik) kompozit yüzeyler Cassie-Baxter modeli ile modellenmiştir. Polistiren içinde nano tanecik kümelerinin oluşumu durumunda kritik nano tanecik konsantrasyonunda su temas açısının kosinüsünün dönüşüm başlangıcında keskin bir şekilde düştüğü belirlenmiştir. Bu davranış Wenzel alanından Cassie-Baxter alanına geçiş olarak

modellenmiştir. Daha küçük derinlik ve daha küçük periyot yüzey pürüzlülüğünün başarılı bir şekilde eklenmesiyle su damlası altındaki katı malzemenin yüzey alanı kesrinin azalmasıyla (havanın yüzey alanı kesrinin artması) temas açısını arttığı belirlenmiştir [42].

## 4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada süperhidrofobik nanokompozit yüzeylerdeki temas açısının ve yüzey özelliğinin nano-tanecik miktarıyla ve kurutma sıcaklığıyla nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu amaçla farklı kurutma sıcaklıklarındaki, farklı silika kütleleriyle nanokompozit yüzeyler hazırlanmış ve malzemelerin karakterizasyonu yapılarak optimum değerler belirlenmiştir.

### 4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Planlanan deneysel çalışmaya göre kullanılan kimyasal malzemeler;

- Polistiren (polimer olarak)
- Tetrahidrofur (tetrahydrofuran, (THF) çözücü olarak)
- Nano boyutta silika ( $\text{SiO}_2$ , 10-20 nm boyutunda)

Kaplama alt malzemesi olarak;

- 2×2 cm boyutunda cam lameller

Karakterizasyon için kullanılan cihazlar;

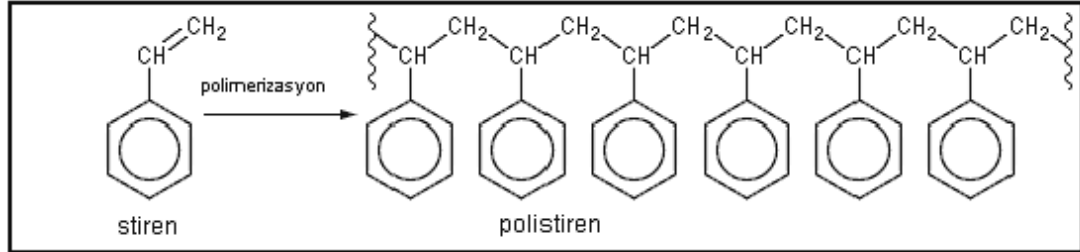
- Drop Shape Analysis System, DSA100 Cihazı
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

#### 4.1.1. Kullanılan kimyasallar

##### Polistiren:

Yapılan çalışmada matris sistemi olarak polistiren kullanılmıştır. Polistiren, monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir (Bkz. Şekil 4.1). Plastik endüstrisinde daha çok “PS” kısaltması ile kullanılır. Oda sıcaklığında, polistiren katı halde bir termoplastiktir. Polistiren 20 °C’de ~40.0 MJ/m<sup>2</sup> yüzey enerjisine sahip hidrofobik bir polimerdir. Polistiren, UV ışınlarına iyi direnç

gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Asit alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir.



Şekil 4.1. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilen polistiren  $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$

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

Yapılan deneysel çalışmada, 81401 ürün kodlu polistiren Sigma Aldrich kuruluşundan temin edilmiştir.

#### Tetrahidrofur (Tetrahydrofuran, THF):

Tetrahidrofur (oksalan, dietilen oksit olarak da adlandırılır); renksiz düşük viskoziteli eter gibi kokan bir organik bileşiktir. Molekül formülü  $C_4H_8O$ 'dur. THF, birçok apolar ve polar bileşikleri çözebilen kısmen polar eter grubu bir çözücüdür.

Yapılan deneysel çalışmada, 401757 ürün kodlu THF Sigma Aldrich kuruluşundan temin edilmiştir. Tetrahidrofuranın bazı özellikleri;

- Molekül ağırlığı 72.11 g/mol
- $\geq 99.9\%$  saflıkta
- susuz
- kaynama noktası 65-67 °C (lit.)

- yoğunluğu 0.889 g/ml (25 °C lit.)

#### Silika (SiO<sub>2</sub>):

Nanometre boyutunda silika maddesi, silikon bileşiklerinin buhar fazın hidrolize olması ile üretilir. Kullanılan silika Sigma Aldrich kuruluşundan temin edilmiştir ve ürün kodu 637238'dir. Silikanın bazı özellikleri aşağıda verilmektedir;

- Nano-toz boyutunda
- Molekül ağırlığı 60.08 g/mol
- Partikül boyutu 10-20 nm (BET)
- 99.5% metal temelli
- BET yüzey alanı 140-180 m<sup>2</sup>/g
- Yoğunluğu 2.2-2.6 g/mL (25 °C)
- Yığın yoğunluğu .011 g/mL'dir.

#### **4.1.2. Kullanılan cihazlar**

##### Temas açısı ölçer :

Nanokompozit yüzeylerin temas açısının ölçülmesi için "Drop Shape Analysis System DSA 100" cihazı kullanılmıştır. DSA 100 cihazı, malzemeye damlatılan sıvıların yüzeyle yaptığı açıyı ölçer.

Yapılan çalışmada Sessile Drop metodu kullanılarak statik temas açısı ölçülmüştür. Hazırlanan cam lameller üzerine 10  $\mu$ l miktarındaki saf su enjektör ile damlatılarak software tarafından damlanın şekline bağlı olarak statik temas açısı ölçülmüştür. Her örnek için kaplama yüzeyinin farklı bölgelerinden olmak üzere beş ölçüm alınmıştır. DSA100 cihazının resmi Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Drop Shape Analysis System DSA 100 cihazı

Taramalı elektron mikroskobu:

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

SEM görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Kaplamaların mikro-yapısının incelenmesi için JEOL JSM-6360LV Taramalı Elektron Mikroskobu (Bkz. Resim 4.2) kullanılarak, çeşitli büyütme oranlarında (x1000-x3000) SEM görüntüleri çekilmiştir.



Resim 4.2. JEOL JSM-6360LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

#### Elektron spektroskopisi (ESCA):

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA), katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılmaktadır. Metot, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar.

Hazırlanan kaplamalara X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) (Bkz. Resim 4.3) yapılarak kimyasal içerikleri araştırılmıştır. Kaplamaların XPS analizleri METU merkez laboratuvar AR-GE eğitim ve ölçme merkezinde yapılmıştır.



Resim 4.3. X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS)

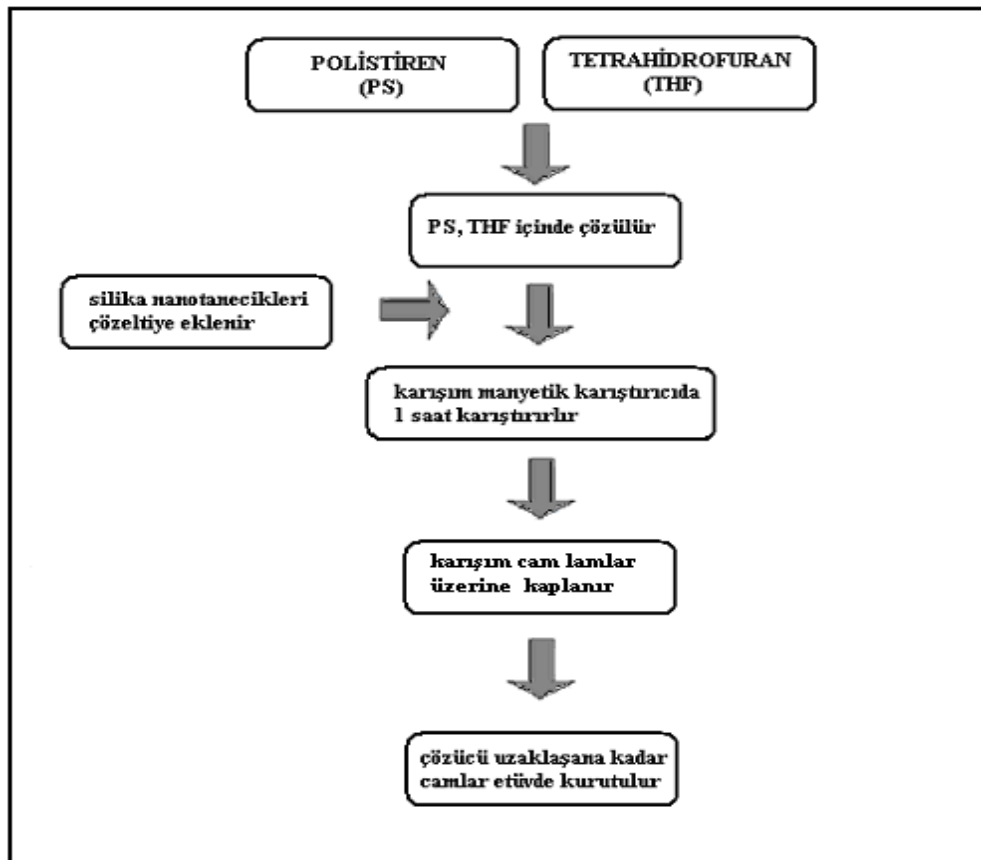
ESCA cihazı örnek yüzeyinin derinlik profilinin elde edilmesini sağlayan argon iyon tabancasıyla da donatılmıştır. Ayrıca, yük nötralizasyonu için elektron tabancası ünitesi de bulunmaktadır. X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS), dar alan XPS (SSXPS), Monokromatize-XPS, İyon saçılım spektroskopisi (ISS) yapılabilmektedir. Örnekler sıvı nitrojen sıcaklığına ( $<120$  °K) kadar soğutulup,  $1300^{\circ}$ K sıcaklığına kadar ısıtılabilir. Örnekler üzerine Mg  $K\alpha$  ışın kaynağı kullanılmıştır.

#### 4.2. Deneysel Yöntem

Yapılan deneysel çalışmada genel kaplama yöntemlerinden farklı bir şekilde cam malzeme üzerine kaplamalar yapılarak farklı silika oranlarında nanokompozit yüzeyler elde edilmiştir.



0,1g polistiren 20 ml tetrahidrofuranda içinde çözülerek çözelti içine farklı kütlelerde silika nano-tanecikleri eklenmiştir. Eklenen silika nano-taneciklerinin kütlesi sırasıyla 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g ve 0,5g olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir 2×2-cm cam lamlar kaplama alt malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama yapılmadan önce cam lamlar ilk olarak 96% saflıkta etanol ile ardından saf su ile yıkanarak temizlenmiştir. Farklı kütle oranlarındaki silika-polimer çözeltisi cam lamlar üzerine 200  $\mu$ l miktarında damlatılmış ve cam lamlar çözücü uzaklaştırılana kadar etüvde kurutularak nanokompozit yüzeyler hazırlanmıştır. Nanokompozit yüzey üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için sırayla oda sıcaklığı, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C 180 °C ve 200 °C kurutma sıcaklıklarında çalışılmıştır. Nanokompozit yüzeylerin hazırlanışında izlenen deneysel yöntem Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Deneysel çalışmanın şematik gösterimi

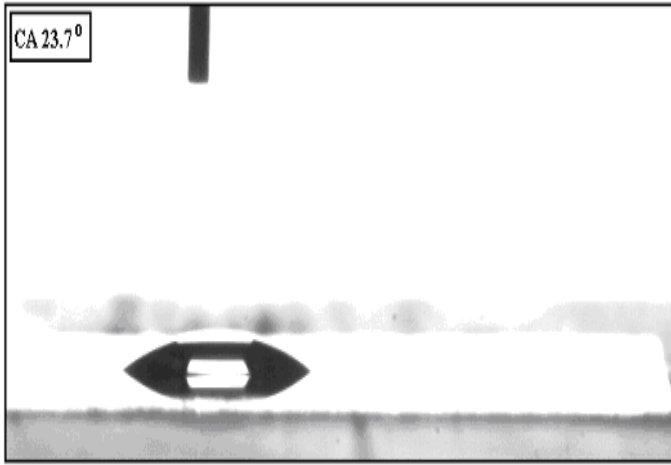
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan nanokompozit cam yüzeylerin temas açısı ölçümleri DSA100 cihazı ile yapılmıştır. Cam lamalar üzerindeki farklı 5 bölgeye 10  $\mu$ l miktarında saf su enjektör ile damlatılmış ve software tarafından temas açıları ölçülmüştür. Kaplamalardaki silika oranları sırasıyla 0,1g, 0,2g, 0,3g, 0,4g ve 0,5g olarak ayarlanmıştır. Kurutma sıcaklığı parametresini incelemek için her numune için 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C 180 °C ve 200 °C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır.

Her nanokompozit yüzey üzerinden toplam beş temas açısı ölçümü alınmıştır. Kaplama yüzeyinin farklı bölgelerinden ölçülen bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda değişen silika miktarlarıyla hazırlanan numunelerin ölçülen temas açısı değerleri ve su damlalarının görüntüleri sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

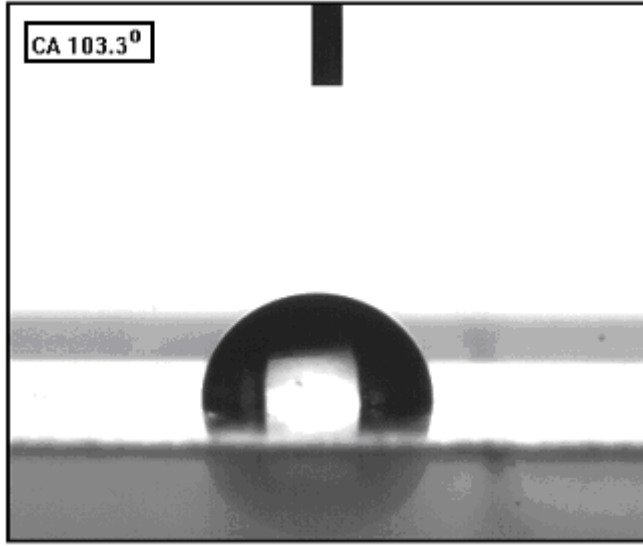
Kaplama yapılmadan önce temiz cam yüzeyi üzerindeki temas açısı ölçülmüş ve 23,7° olarak bulunmuştur (Bkz. Resim 5.1). Bu temas açısı değeri cam yüzeyinin hidrofilik olduğunu göstermektedir.



Resim 5.1. Hidrofilik cam yüzeyi

Silika içermeyen nanokompozit PS kaplamaların temas açısı değerleri:

Sadece THF ve PS içeren kaplama yüzeyi için; oda sıcaklığında kurutulan kaplamalarda temas açısı  $103,3^\circ$  bulunmuştur. (Bkz. Resim 5.2). Temas açısının  $90^\circ$ 'den büyük olması düşük yüzey enerjili hidrofobik olan polistiren ile ilişkilendirilebilir ancak kaplamanın hidrofobik olmakla birlikte süperhidrofobik özellikten uzak olduğunu göstermektedir.



Resim 5.2. PS kaplanmış yüzeyin temas açısı

0,1 g silika içeren nanokompozit PS kaplamaların temas açısı değerleri:

PS-THF çözeltisine 0,1g silika miktarı konulup hazırlanan kaplamalarda temas açısı değeri, PS kaplamalı yüzeyindeki temas açısı değerine yakın bir değer olarak ölçülmüştür. PS çözeltisine silika eklenmesinin amacı pürüzlülüğü arttırmaktır ancak 0,1g miktarındaki silikanın yüzeyin hidrofobik özelliğini belirgin şekilde etkilemediği görülmüş ve silika miktarı artırılmaya devam edilmiştir.

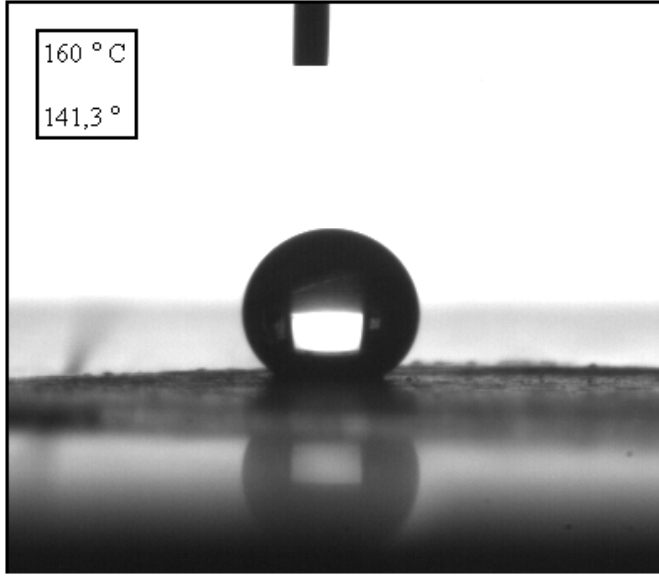
0,2 g silika içeren nanokompozit kaplamaların temas açısı değerleri:

Silika miktarı 0,2g'a arttırıldığında temas açısında artış gözlemlenmiştir. Çizelge 5.1'de 0,2g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. 0,2g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri

	Kurutma sıcaklığı (°C)	Temas açısı (TA,°)
0,2g silika içeren PS çözeltilisi ile kaplanmış cam yüzeyi	Oda sıcaklığı	121,7
	80	125,5
	100	129,9
	120	135,2
	140	139,9
	160	141,3
	180	140,8
	200	139,3

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça temas açısı değerleri artmıştır. En yüksek temas açısı değeri 160 °C'ta 141,3° olarak bulunmuştur (Bkz. Resim 5.3).



Resim 5.3. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,2g silika içeren PS kaplam yüzeyinin temas açısı

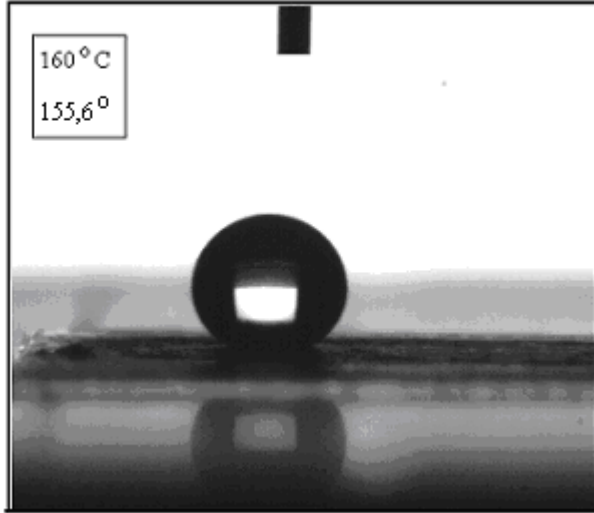
0,3 g silika içeren nanokompozit kaplamaların temas açısı değerleri:

Çizelge 5.2’de 0,3g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri verilmiştir. Resim 5.4’te ise ölçülmüş kaplama yüzeyindeki en yüksek temas açısı gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. 0,3g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri

	Kurutma sıcaklığı (°C)	Temas açısı (TA,°)
		Oda sıcaklığı
0,3g silika içeren PS çözeltisi ile kaplanmış cam yüzeyi	80	139,5
	100	146
	120	148
	140	153,4
	160	155,6
	180	150,4
	200	148,4

Oda sıcaklığında kurutulan kaplamalar üzerine damlatılan su damlası hemen yayılmış ve temas açısı ölçülememiştir.



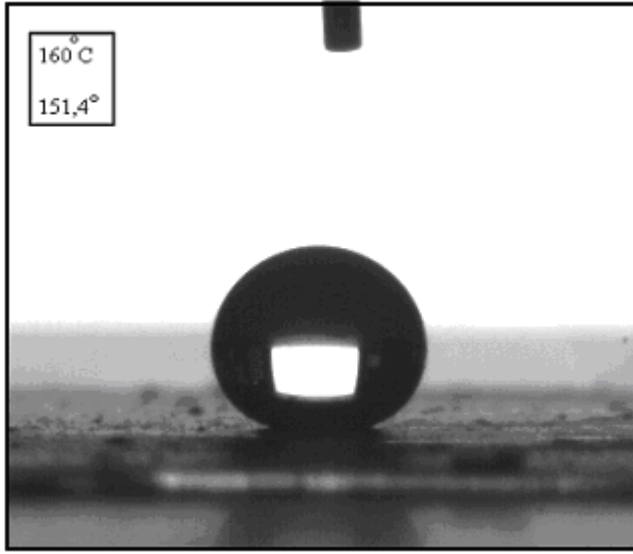
Resim 5.4. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,2g silika içeren PS kaplama yüzeyinin temas açısı

*0,4 g silika içeren nanokompozit kaplamaların temas açısı değerleri:*

0,4g silika-PS kaplamaların temas açısı değerleri 0,3g silika içeren kaplamaların temas açısı değerlerine yakın olmakla birlikte azalış göstermiştir (Bkz. Çizelge 5.3). En yüksek temas açısı değeri 160 °C'ta hazırlanmış nanokompozit kaplamalar vermiştir.

Çizelge 5.3. 0,4g silika-PS kaplamaları üzerinde ölçülen temas açısı değerleri

	Kurutma sıcaklığı (°C)	Temas açısı (TA,°)
	Oda sıcaklığı	-
	80	138,1
0,4g silika içeren PS çözeltisi ile kaplanmış cam yüzeyi	100	144,5
	120	147,3
	140	149
	160	151,4
	180	147,4
	200	144,9

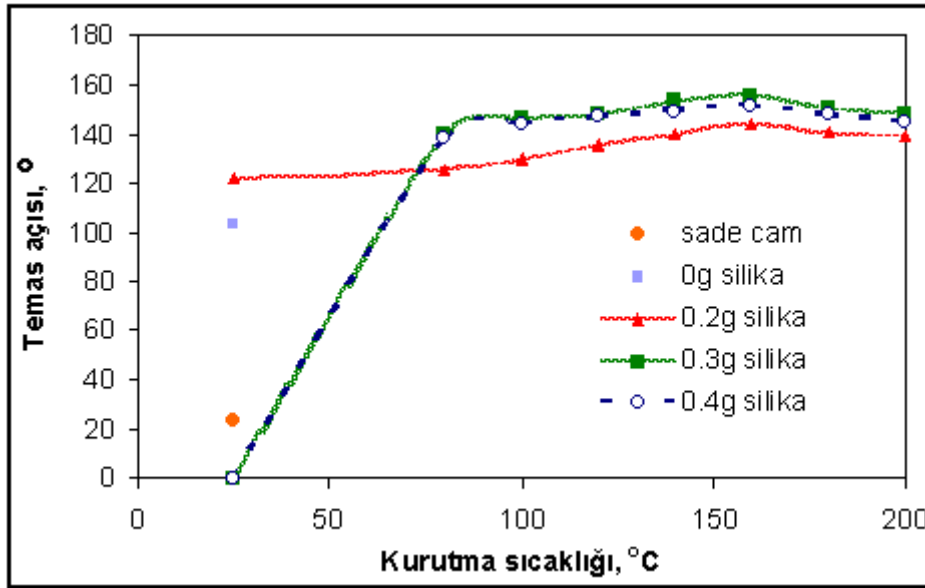


Resim 5.5. 160 °C kurutma sıcaklığında hazırlanmış 0,4g silika-PS kaplama yüzeyinin temas açısı

0,5 g silika içeren nanokompozit kaplamaların temas açısı değerleri:

Silika miktarı 0,5 g'a arttırıldığında ve oda sıcaklığında kurutma yapılarak hazırlanan kaplamalarda temas açısı ölçüldüğünde damla yüzey üzerine bırakıldığı anda ölçüm alınmış ancak hemen damlanın yüzeyde yayıldığı görülmüştür. Karışımdaki silika miktarının PS miktarına göre çok fazla arttırılmış olması ve silikanın karışımdaki asıl bileşen haline gelmesi nedeniyle yüzey üzerinde ikinci bir hidrofilik cam yüzeyi oluşmuş ve bu nedenle de yüzey diğer kaplama yüzeylerine göre hidrofilikleşmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kurutulduğunda ise cam yüzeyinin üzeri soyularak dökülmüştür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda hazırlanan yüzeyin kaplama özelliğinde olmadığı görülmüş ve silika miktarı daha fazla arttırılmamıştır.

Ölçülen bütün temas açısı değerleri temas açısı ( $\theta$ )-sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) grafiğine geçirilirse Şekil 5.1 elde edilir.



Şekil 5.1. Farklı silika içerikli kaplamaların kurutma sıcaklığına bağlı olarak temas açısı değerinin değişimi

Bu değerler çizelgeye geçirildiğinde Çizelge 5.4 elde edilmiştir.

Çizelge 5.4. Farklı silika içerikli nanokompozit kaplamaların kurutma sıcaklığına bağlı olarak değişen temas açısı değerleri

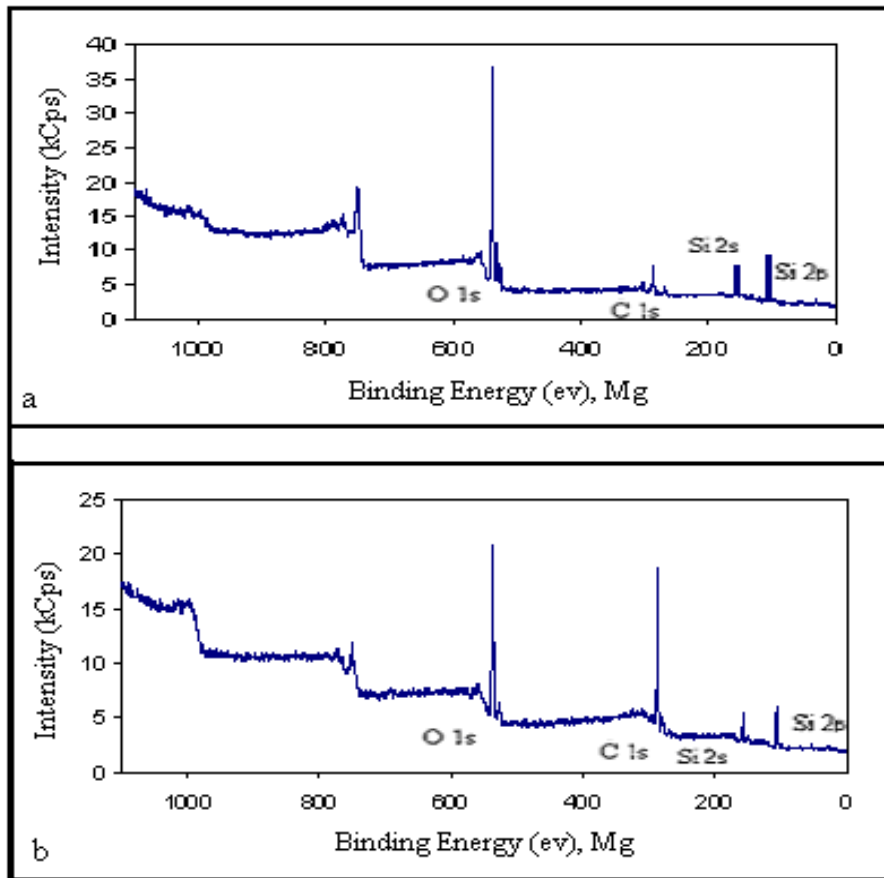
Silika miktarı (g)	Kurutma sıcaklığı (°C)							
	25	80	100	120	140	160	180	200
0	103,3							
0,2	121,7	125,5	129,9	135,2	139,9	144,1	140,8	139,3
0,3	-	139,5	146	148	153,4	155,6	150,4	148,4
0,4	-	138,1	144,5	147,3	149,0	151,4	147,4	144,9

Bu bölümde sadece en yüksek temas açısı değerleri veren kaplama yüzeylerinin şekilleri verilmiştir. Ek-1'de diğer kurutma sıcaklıklarına bağlı olarak değişen temas açısı değerlerinin resimleri sırayla verilmiştir.



## 5.2. XPS Analizleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), hazırlanmış nanokompozit kaplamaların kimyasal içeriğinin analizi için kullanılmıştır. 0,3g, 0,4g silika içerikli kaplamaların oda sıcaklıklarındaki ve en yüksek temas açısını veren 160 °C'teki XPS analizleri incelenmiştir (Bkz. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3)

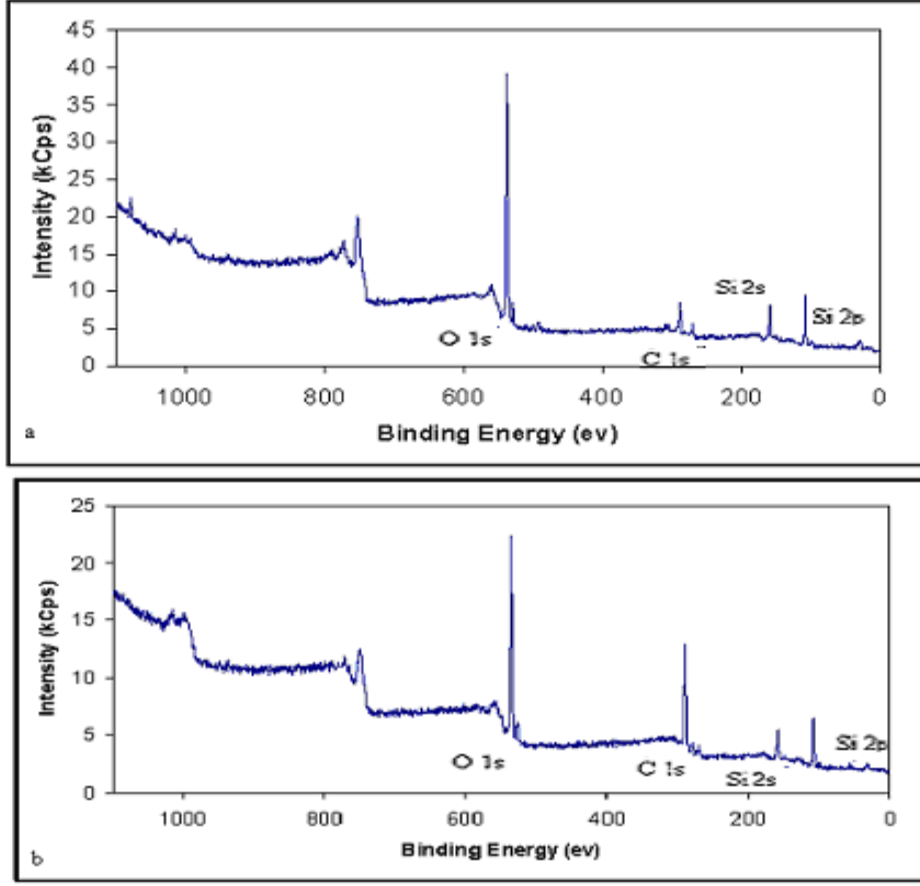


Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,3g silika-PS nanokompozit yüzeyin XPS spektrumu a) oda sıcaklığı, b) 160 °C

XPS analizlerindeki Si, O ve C atomlarının varlığı nanokompozit yüzeydeki SiO<sub>2</sub> ve PS bir arada bulunduğunu göstermektedir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi 0,3g silika içeren yüzey için; kurutma sıcaklığı arttırıldığında numuneler aynı XPS spektrumlarını vermekle beraber Si, O ve C atomlarının verdiği piklerin şiddeti değişmektedir. Şekil 5.2-a'da gösterilen oda sıcaklığında kurutulan silika-PS yüzeyin Si/O/C oranları 22/68/10 % olarak bulunmuştur. Şekil 5.3-b'de ise 160 °C'ta

kurutulmuş PS yüzeyin Si/O/C oranı ise 21,2/34,0/44,8 % olarak bulunmuştur. Buradan sıcaklığın artışıyla Si ve O yüzdesinin azaldığı C atomunun yüzdesinin ise arttığı anlaşılmaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte C atomunun yüzdesinin yaklaşık 34,8 % artışı polistirenin yüzeydeki yoğunluğunun arttığının bir kanıtıdır. Hidrofobik özellikteki polistirenin yüzeydeki yoğunluğunun artması temas açısının artışına neden olmuştur. Oda sıcaklığında kurutulan nanokompozit kaplama üzerinde bir temas açısı ölçülemezken 160 °C'ta kurutulan kaplama 155,6° temas açısı vermiştir. Bu durum sıcaklık artışıyla birlikte yüzeyin süper hidrofilik özellikten süperhidrofobik özelliğe doğru geçtiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla nanokompozit yüzeyden önce fonksiyonel gruplar uzaklaşmış ve yüzeyde karbon zinciri kalmıştır ve bunun sonucunda temas açısı artmıştır.

Benzer şekilde silika miktarı 0,4 g olan kaplamalarda 0,3g silika içeren kompozit numuneler gibi aynı XPS spektrumu elde edilmekte ancak Si,O ve C atomlarının piklerinin şiddeti değişmektedir (Bkz. Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,4g silika-PS nanokompozit yüzeyin XPS spektrumu a) oda sıcaklığı, b) 160 °C

Şekil 5.2’de de Şekil 5.3’e benzer şekilde sıcaklığın artışıyla O ve Si atomlarının gösterdiği piklerin şiddetinde azalış C atomunun verdiği pikte ise artış görülmektedir. oda sıcaklığında hazırlanmış numunenin Si/O/C oranları 21,2/62,8/16 % iken 160 °C’ta hazırlanmış numunelerin Si/O/C oranları 15,8/43,7/40,6% olarak bulunmuştur. C atomunun yüzdesinde 24,6% artışlık belirlenmiştir. Benzer şekilde düşük sıcaklıkta yani düşük kurutma hızında yüzeydeki polistiren yoğunluğu azalmakta silika yoğunluğu artmaktadır.

Oda sıcaklığında kurutulmuş kaplamalar üzerinde su damlasının kaplama yüzeyi üzerine dağılmasının sebebi düşük kurutma hızında yüzey üzerindeki silika yoğunluğunun daha fazla oluşu olarak açıklanabilir.

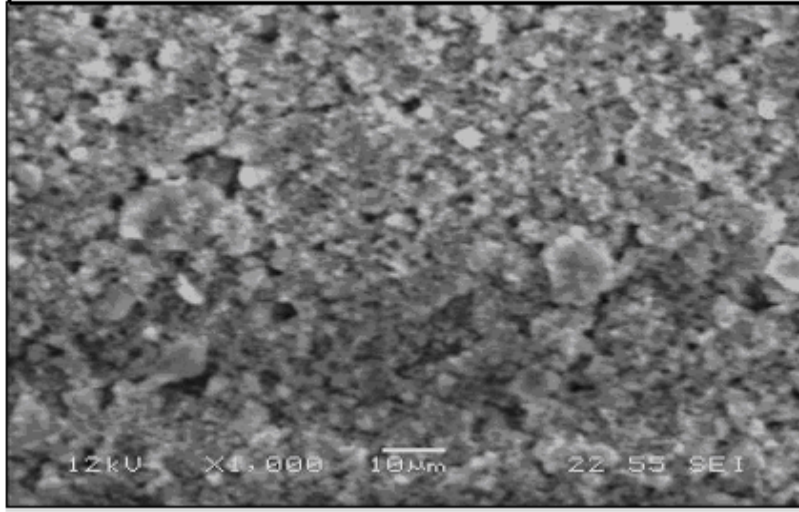
### 5.3. SEM Analizleri

Hazırlanan PS kaplamaların taramalı elektron mikroskobu ile çekilen resimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir. Resim 5.6'da görülen silika içermeyen PS çözeltisi ile hazırlanan kaplamanın düzgün, pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Temas açısı yaklaşık  $103,3^\circ$  olan bu yüzey hidrofobik bir yüzeydir.

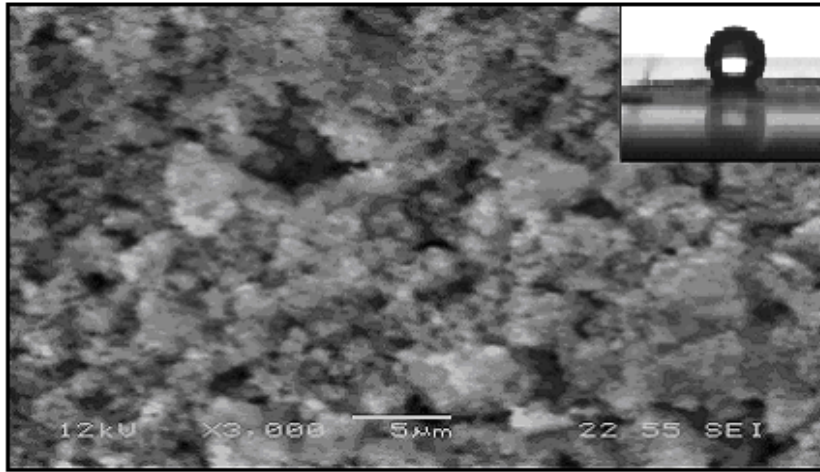


Resim 5.6. Düzgün PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi.

Resim 5.7, 5.8 ve 5.9'da ise  $160^\circ\text{C}$ 'ta kurutulmuş sırayla 0,2g, 0,3g ve 0,4g silika içeren PS kaplamalarının SEM görüntüleri verilmiştir.

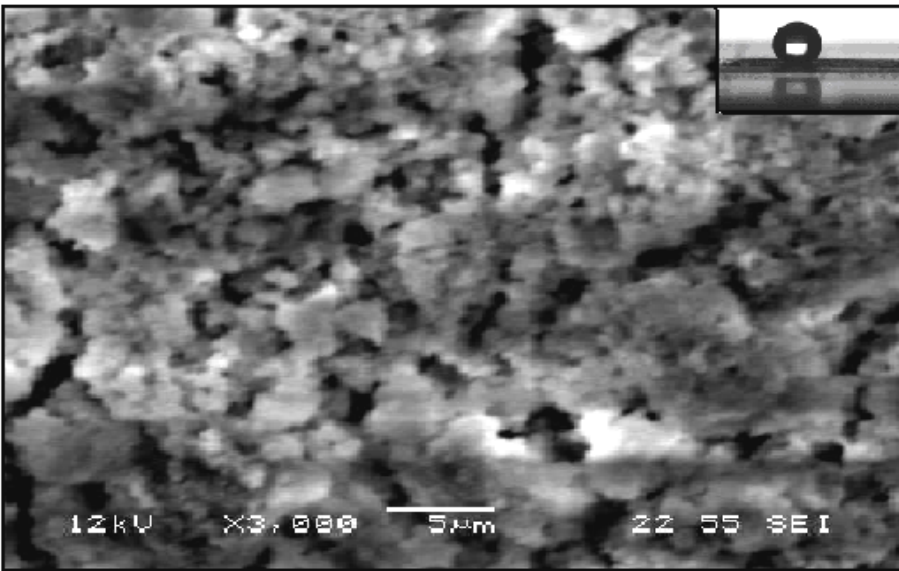
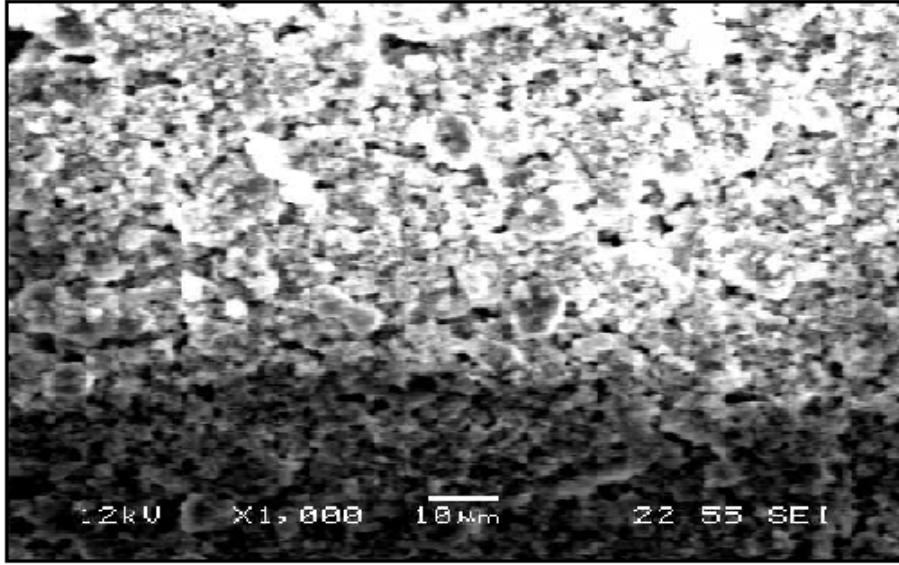


A

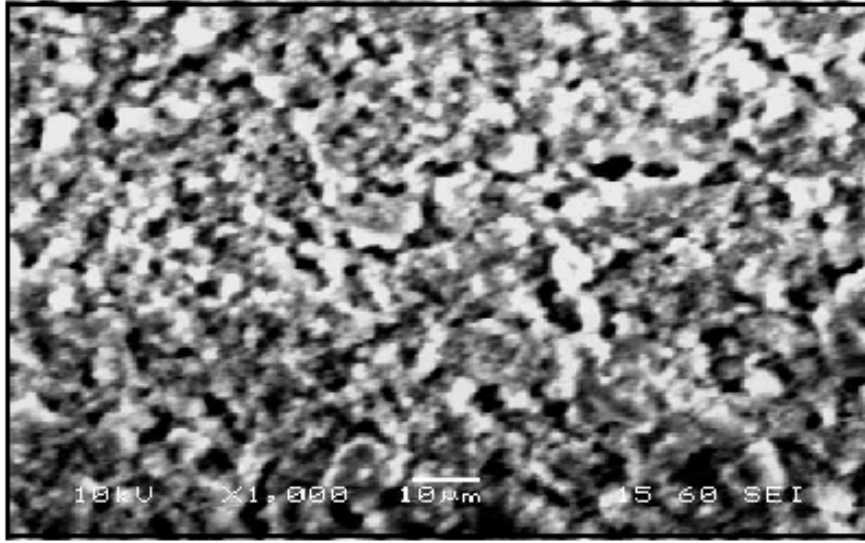


B

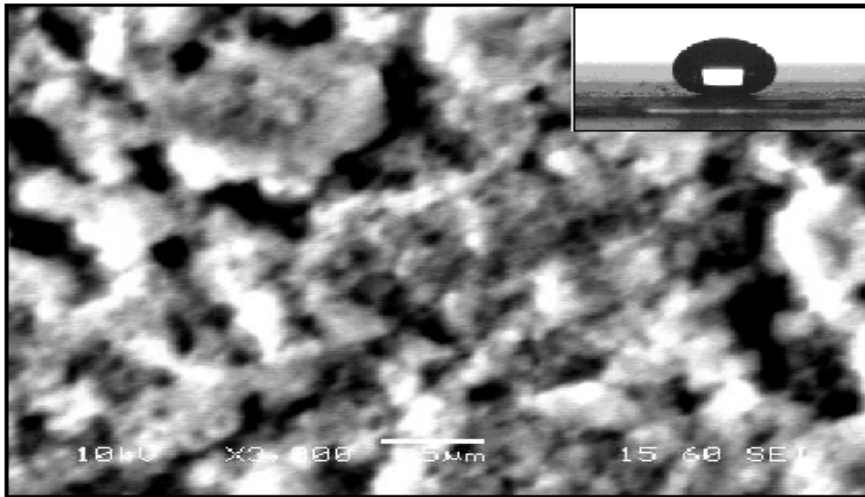
Resim 5.7. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,2g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Resim 5.8. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,3g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü



A



B

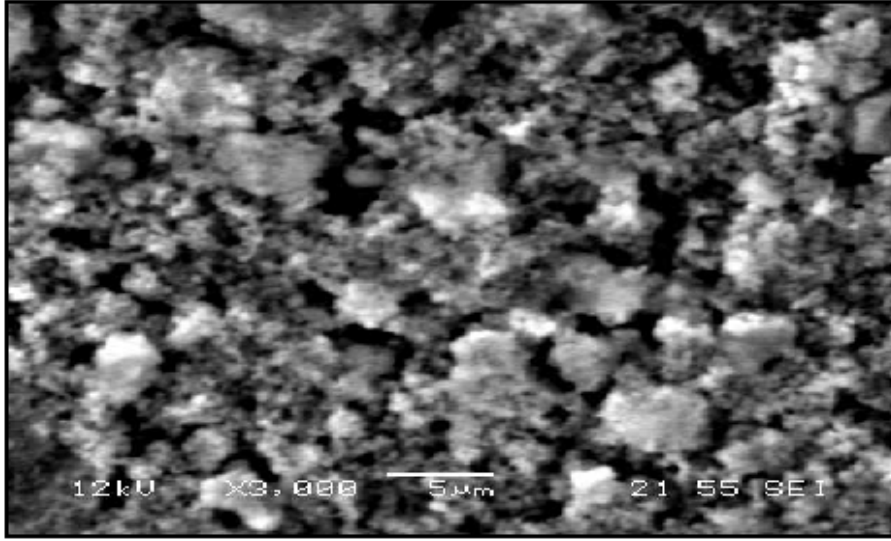
Resim 5.9. Kurutma sıcaklığı 160 °C olan ve 0,4g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) x1000 büyütülmüş SEM görüntüsü, B) x3000 büyütülmüş SEM görüntüsü

Örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde 0,2 g silika içeren PS kaplamasının 0,3 g ve 0,4 g silika oranlı nanokompozit kaplamalara göre pürüzlülüğün az olduğu görülmektedir. Şekiller karşılaştırıldığında aynı kurutma sıcaklığı değerinde en çok pürüzlülüğe 0,3 g silika içeren nanokompozit kaplamanın sahip olduğu görülmektedir.

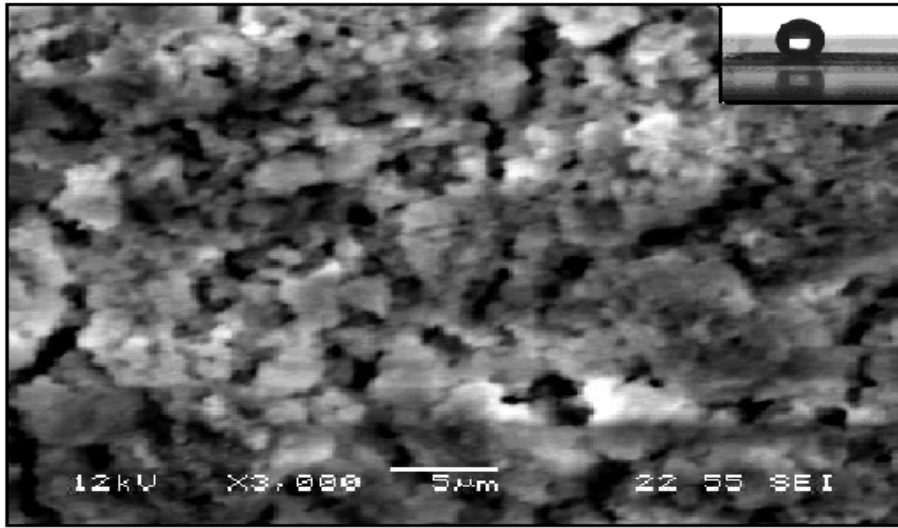
Resim 5.10'da ise farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,3g silika içeren kaplamaların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi iki görüntü arasında pek fark görülmemektedir. Bu nedenle temas açısında değişim nanokompozit yüzeylerin kimyasal içerikleri hakkında bilgi veren XPS analizleri ile açıklanabilmektedir.

Oda sıcaklığında kurutulan kaplamaların hidrofilik yapıda olduğu belirlenmiş XPS analizi sayesinde sıcaklık artışıyla birlikte Si ve O atomlarının yüzdelerinin düştüğü, C atomunun yüzdesinin ise arttığı ve kaplama yüzeyinin hidrofiliklikten hidrofobikliğe geçtiği belirlenmiştir.





A



B

Resim 5.10. Farklı sıcaklıklarda kurutulmuş 0,3g silika içeren PS yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş resmi A) oda sıcaklığı (x3000 büyütülmüş) SEM görüntüsü, B) 160 °C (x3000 büyütülmüş) SEM görüntüsü

Deneysel çalışmada PS çözeltisine silika eklenmesinin pürüzlülüğü arttırdığı görülmüş ve örnek alınan benzer çalışmaları yapmış literatür araştırmalarıyla karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür [20,21,23,28].

Teorik olarak hava kaplama yüzeyi arasındaki gözeneklere hapsolacaktır ve Bölüm 2’de bahsedildiği gibi bir kompozit katı-sıvı-hava ara yüzeyi oluşacaktır. Cassie-Baxter teorisine göre havanın kesri ne kadar fazla olursa su damlası gözenekler içine

girmez ve katı yüzeyin temas açısı artar yani yüzey süperhidrofobik olur . Eşitlik 2.8 ele alındığında; kompozit ara yüzeyde havanın kesri bulunabilir.

$$\cos \theta' = \cos \theta_0 - f_2(\cos \theta_0 + 1) \quad (2.8)$$

Burada  $\cos \theta_0$  değeri düzgün katı yüzeyindeki denge temas açısı  $103,3^\circ$ ,  $\cos \theta'$  değeri hidrofobik yüzeydeki temas açısı  $155,6^\circ$ 'dir. Değerler Eşitlik 2.8'de yerine konduğunda ise havanın kesri 0,88 olarak bulunmaktadır.

Bu değer gözenekli PS yüzey su damlası ile temas ettiğinde havanın bu temas alanının % 88 'ini kapladığını ve yüzeyin süperhidrofobik özellikte olduğunu göstermektedir.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada polistiren-silika nano tanecikli nanokompozit kaplamalar hazırlanmıştır. Kurutma sıcaklığının ve silika miktarının nanokompozit yüzeyin ıslanma davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Buna göre;

- Süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için temel olarak geometrik ve kimyasal yaklaşım olmak üzere iki metot vardır. Bu çalışmada silika miktarını değiştirerek kaplamanın kimyasal kompozisyonu (kimyasal metot) değiştirilmiş ve sıcaklık değişiminin nanokompozit kaplamanın pürüzlülüğüne etkisi (geometrik metot) incelenerek kaplamanın ıslanabilirlik özelliği araştırılmıştır.
- Silika eklenmeden hazırlanan PS kaplama yüzeylerinde maksimum temas açısı değeri 103,3° olarak bulunmuştur.
- Belirli bir orana kadar silika oranı arttıkça temas açısının arttığı ve en yüksek temas açısı değeri 160 °C'ta kurutulmuş olarak hazırlanan 0,3g silika içeren nanokompozit yüzeyler üzerinde 155,6° olarak bulunmuştur.
- SEM analizleri ile sıcaklık artışının kaplama yüzeyinin pürüzlülüğünü etkilediği belirlenmiş ve kurutma sıcaklığının artışıyla belli bir sıcaklığa kadar yüzey pürüzlülüğünün arttığı bulunmuştur.
- XPS analizleri ile benzer yüzey morfolojisine sahip kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerlerindeki farklılığın yüzeyin kimyasal içeriği ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.
- Yapılan deneysel çalışmada kaplama alt malzemesi olarak cam lameller kullanılmıştır ancak bu kaplama prosesi kumaş, boya, metal, seramik gibi farklı malzemelere de uygulanarak da denenebilir. Ayrıca literatüre göre PS çözeltisi silikon levha üzerine kaplanarak da denenebilir ve karşılaştırma yapılabilir.
- Yapılan literatür araştırmasına göre hazırlanan deneysel çalışmada, farklı çözücüler kullanılarak, kullanılan silika nano partiküllerinin boyutu değiştirilerek, karışıma farklı boyutta başka bir nano tanecik eklenerek de kaplamanın temas açısına ve pürüzlülüğüne etkisi de incelenebilir ayrıca diğer kaplama prosesleri de uygulanarak bu yöntemlerin verimliliği tartışılabilir.

- Literatüre göre ayrıca kaplamanın zamana karşı kararlılığı ve korozif çözeltilere karşı dayanıklılığı da incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- 1.Brushan, B., Jung, Y. C., “Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobic”, *Ultramicroscopy*, 107: 1033-1041 (2007).
- 2.Hsiang, H., Liang, M. T., Huang, H. C., Yen, F. S., “Preparation of superhydrophobic boehmite and anatase nanocomposite coating films”, *Materials Research Bulletin*, 42: 420–427 (2007).
- 3.Erkoç, Ş., “Nanobilim ve nanoteknolojide gelişmeler ve uygulamalar”, Nanobilim ve Nanoteknoloji 2. Baskı, *ODTU Yayincılık*, Ankara, 7-13 (2007).
- 4.İnternet: Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü “Nanoteknoloji Hayatımızda” [www.nano.org.tr/haber/Nanoteknoloji\\_Hayatimizda.pdf](http://www.nano.org.tr/haber/Nanoteknoloji_Hayatimizda.pdf) (2009).
- 5.Çıracı, S., Süzer, Ş., Erdemir A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınlı, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun E., Kocabaş, A., Köylü, Ö., Gürsen, İ., Aralık, *Bilim ve Teknik*, 5-7 (2006).
- 6.Özgür, H., Gemici, Z., Bayındır, M., Nisan, *Bilim ve Teknik*, 52-56 (2007).
- 7.Büklü L. B., “Süperhidrofob kaplamaların yüzey enerjisi” Yüksek lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Ankara, 1-30 (2006).
- 8.Doğancı E., “Cyclic olefin kopolimerden süperhidrofobik yüzey sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, 19-43 (2007).
- 9.Dimitrov D. I., Milchev A., Binder K., “Capillary rise in nanopores: molecular dynamics evidence for the Lucas-Washburn Equation”, *Physical Review Letters*, 99 (5): 1-4 (2007).
- 10.Nosonovsky, M., Bhushan, B., “Lotus-effect and water-repellent surfaces in nature”, [Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces](#), Part III, *Springer Berlin Heidelberg*, USA, 181-197 (2008).
- 11.Shang, H. M., Wang, Y., Limmer, S. J., Chou, T. P., Takahashi, K. Cao G.Z., “Optically transparent superhydrophobic silica-based films” *Thin Solid Films*, 472: 37-43 (2005).
- 12.Hsieh C., Chen J. M., Kuo R., Lin T., Wu C., “Influence of surface on water and oil repellent surfaces coated with nanoparticles”, *Applied Surface Science* 240: 318-326 (2005).

13. Nosonovsky M., Bhushan B., “Hierarchical Roughness Optimization For Biomimetic Superhydrophobic Surfaces”, *Ultramicroscopy*, 107: 969-979 (2007)
14. Nosonovsky M., Bhushan B., “Lotus effect: roughness-induced superhydrophobicity”, *Nanotribology and Nanomechanics*, 2 (4), Bharat Bhushan, *Springer Berlin Heidelberg*, USA, 995-1072 (2008)
15. Whyman G., Bormashenko E., Stein T., “The rigorous derivation of young, cassie–baxter and wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon”, *Chemical Physics Letters*, 450: 355–359 (2008).
16. Açıkbaz, G., “Seramik yüzeylerinde mikromorfoloji oluşturulması”, Yüksek lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı*, 6-28 (2007).
17. Genzer J., Efimenko K., “Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review”, *Biofouling*, 25 (5), [Taylor & Francis](#), *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, USA, 339-360 (2006)
18. Tan S., Xie O., Lu X., Zhao N., Zhang X., Xu J., “ One step preparation of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 322: 1–5 (2008).
19. Kang X., Zi W., Xu Z., Zhang H. “Controlling the micro/nanostructure of self-cleaning polymer coating”, *Applied Surface Science*, 253: 8830–8834(2007).
20. Hou W., Wang O., “Wetting behavior of a SiO<sub>2</sub>–polystyrene nanocomposite surface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316: 206–209 (2007).
21. Hsiang H., Liang M. T., Huang H. C., Yen F. S., “Preparation of superhydrophobic boehmite and anatase nanocomposite coating films”, *Materials Research Bulletin*, 42: 420–427 (2007).
22. Lee D., Rubner M. F., Cohen R. E., “All-nanoparticle thin-film coatings”, *Nanoletter* , 6: 2305-2312 (2006).
23. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., “Transparent *superhydrophobic thin films with self-cleaning properties*”, *Langmuir*, 16: 7044-7047 ( 2000).
24. Gu G., Dang H., Zhang Z., Wu Z., “Fabrication and characterization of transparent superhydrophobic thin films based on silica nanoparticles”, *Appl. Phys. A.*, 83: 131–132 (2006).
25. Chang K. C., Chen Y. K., Chen H., “Preparation and characterization of superhydrophobic silica-based surfaces by using polypropylene glycol and

- tetraethoxysilane precursors”, *Surface and Coatings Technol.*, 201: 9579-9586 (2007).
26. Daoud W. A., Xin J. H., Tao X., “Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites”, *Applied Surface Science*, 252: 5368–5371 (2006).
27. Tadanaga K., Katata N., Minami T., “Super-water repellent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating films with high transparency”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (4): 1040-42 (1997).
28. Yuan Z., Chen H., Tang J., Chen X., Dejian Zhao D., Wang Z., “Facile method to fabricate stable superhydrophobic polystyrene surface by adding ethanol”, *Surface & Coatings Technology*, 201: 7138–7142 (2007).
29. Satyaprasad A., Jain V., Nema S.K., “Deposition of superhydrophobic nanostructured teflon-like coating using expanding plasma arc”, *Applied Surface Science*, 253: 5462–5466 (2007).
30. Hsieh C., Wu F., Yang S., “Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: carbon fabrics coated with silica nanoparticles”, *Surface & Coatings Technology*, 202: 6103–6108 (2008)
31. Park O. K., Kang Y. S., “Preparation and characterization of silica-coated  $\text{TiO}_2$  nanoparticle”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257-258: 261–265 (2005)
32. Shang H.M., Wang Y., Limmer S.J., Chou T.P., Takahashi K., Cao G.Z., “Optically transparent superhydrophobic silica-based films” *Thin Solid Films*, 472: 37–43 (2005)
33. Hsieh C., Chen J., Kuo R., Lin T., Wu C., “Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 240: 318–326 (2005)
34. Hwang J., Lee B., Klep V., Luzinov I., “Transparent hydrophobic organic-inorganic nanocomposite films”, *Materials Research Bulletin*, 43 (10): 2652-2657 (2008).
35. Ma M., Hill R. M., “Superhydrophobic surfaces”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11: 193–202 (2006)
36. Yang H., Deng Y., “Preparation and physical properties of superhydrophobic papers”, *Journal of Colloid and Interface Science* 325: 588–593 (2008).
37. Taurino R., Fabbri E., Messori M., Pilati F., Pospiech D., Synytska A., “facile preparation of superhydrophobic coatings by sol-gel processes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 325: 149–156 (2008).

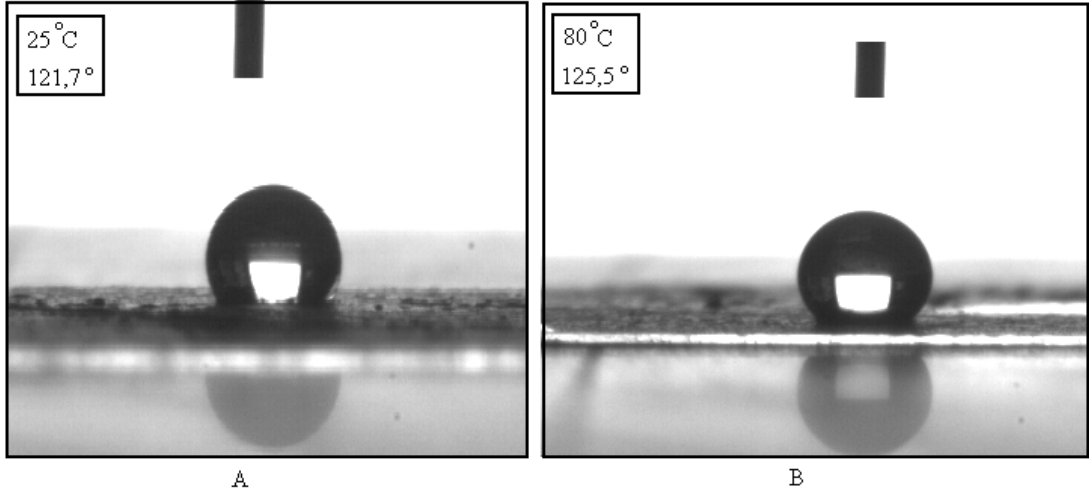
38. D. Kim D., Hwang W., Park H.C., Lee K.H., “Superhydrophobic nanostructures based on porous alumina”, *Current Applied Physics*, 8: 770–773 (2008).
39. Chen H., Yuan Z., Zhang J., Liu Y., Li K., Zhao D., Li S., Shi P., Tang J., “Preparation, characterization and wettability of porous superhydrophobic poly (vinyl chloride) surface”, *J Porous Mater.*, DOI 10.1007/s10934-008-9217-8 (2008)
40. Erbil H.Y., Demirel A. L., Avcı Y., Mert O., “Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface”, *Science*, 299: 1377-1380 (2003).
41. Song H.J., Zhang Z., Men X.H., “Superhydrophobic PEEK/PTFE composite coating”, *Appl. Phys. A.*, 91: 73–76 (2008).
42. Yüce M.Y., Demirel A.L., “The effect of nanoparticles on the surface hydrophobicity of polystyrene”, *Eur. Phys. J. B.*, 64: 493–497 (2008).



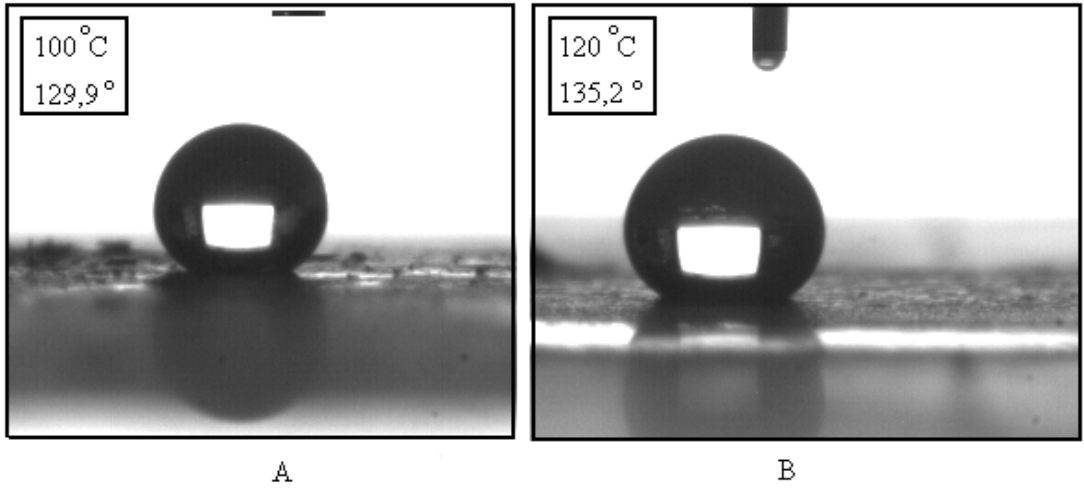
**EKLER**

Ek-1 Diğer Kurutma Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Değişen Temas Açısı Değerlerinin Resimleri

*0,2g silika için:*

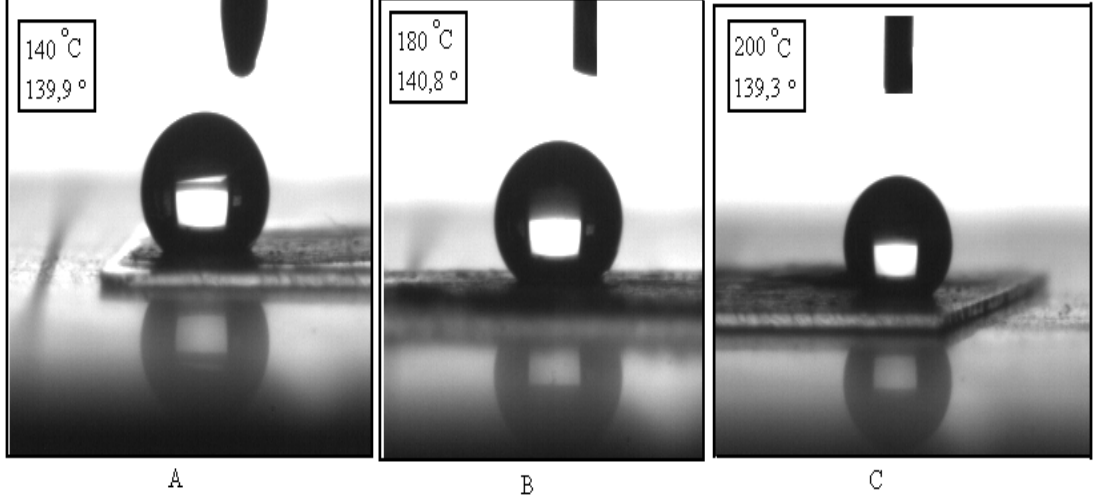


Resim 1.1.0,2g silika içeren A) 25 °C'ta kurutulmuş, B) 80 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri



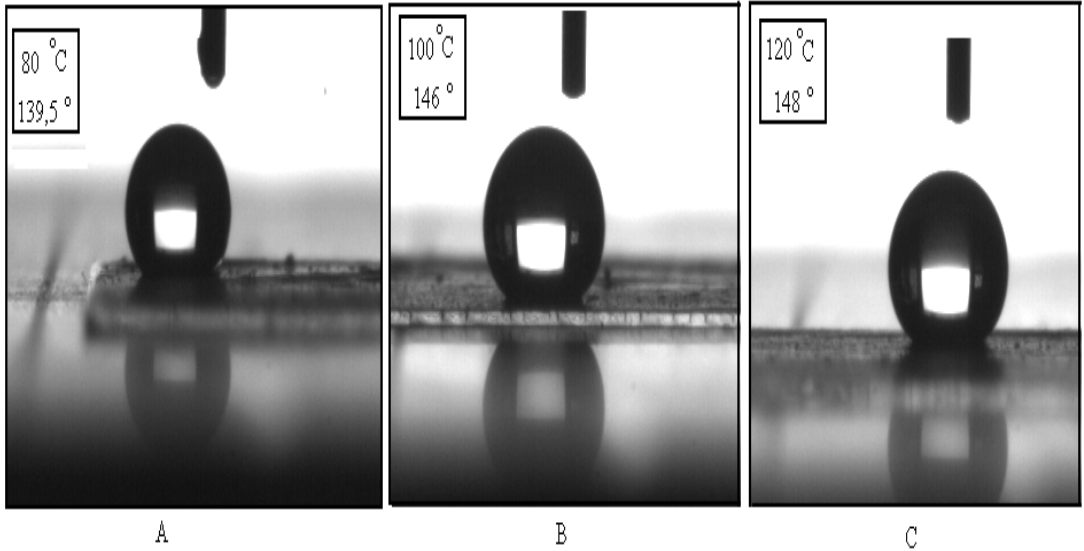
Resim 1.2.0,2g silika içeren A) 100 °C'ta kurutulmuş, B) 120 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

Ek-1 (Devam) Diğer Kurutma Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Değişen Temas Açısı Değerlerinin Resimleri



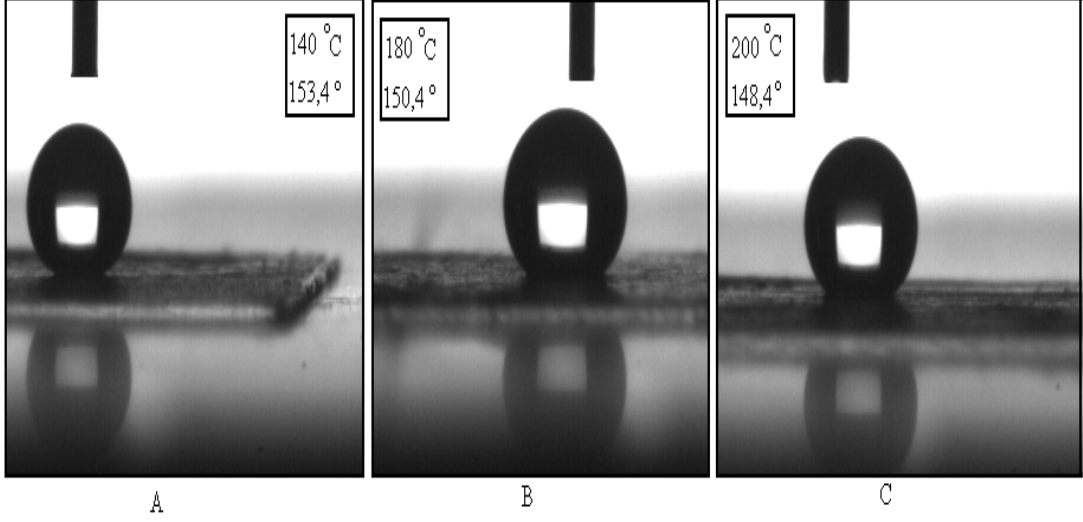
Resim 1.3. 0,2g silika içeren A) 140 °C'ta kurutulmuş, B) 180 °C'ta kurutulmuş ve C) 200 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

0,3g silika için:



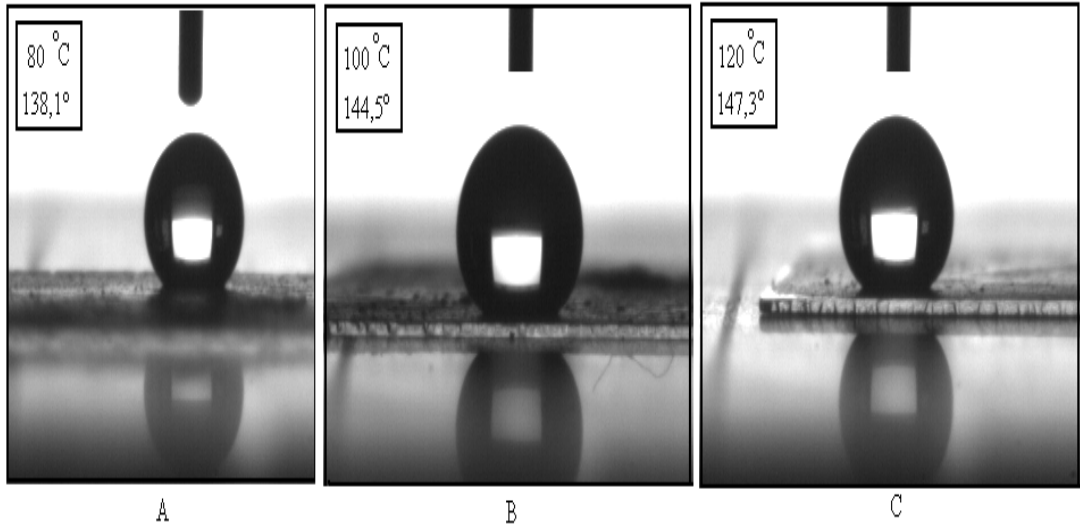
Resim 1.4. 0,3g silika içeren A) 80 °C'ta kurutulmuş, B) 100 °C'ta kurutulmuş ve C) 120 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

Ek-1 (Devam) Diğer Kurutma Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Değişen Temas Açısı Değerlerinin Resimleri



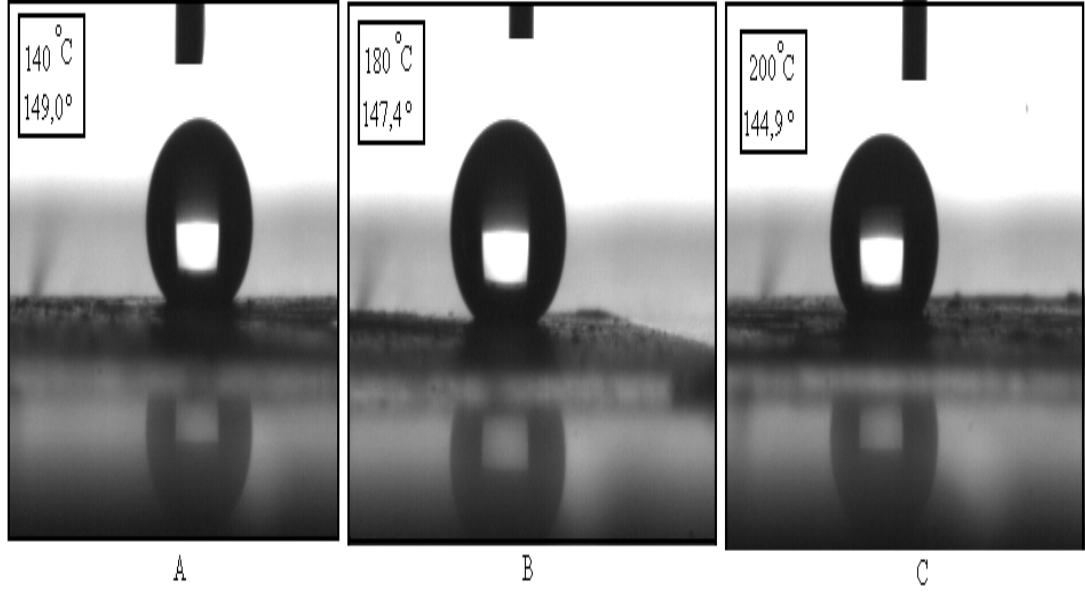
Resim 1.5. 0,3g silika içeren A) 140 °C'ta kurutulmuş, B) 180 °C'ta kurutulmuş ve C) 200 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

0,4g silika için:



Resim 1.6. 0,4g silika içeren A) 80 °C'ta kurutulmuş, B) 100 °C'ta kurutulmuş ve C) 120 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

Ek-1 (Devam) Diğer Kurutma Sıcaklıklarına Bağlı Olarak Değişen Temas Açısı Değerlerinin Resimleri



Resim 1.7. 0,4g silika içeren A) 140 °C'ta kurutulmuş, B) 180 °C'ta kurutulmuş ve C) 200 °C'ta kurutulmuş PS kaplama yüzeylerindeki temas açısı değerleri

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARTAL, Feride Esin  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 23.02.1981 Samsun  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (312) 433 59 73  
e-mail : [ferideesinkartal@yahoo.com](mailto:ferideesinkartal@yahoo.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Tülay Başaran Anadolu Lisesi	1999

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007	Gülhane Askeri Tıp Akademisi	Kimya Mühendisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Kitap okumak, sinemaya ve tiyatroya gitmek