

**SİLİKA NANOPARÇACIKILAR KULLANILARAK
SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ÜRETİMİ**

Somaiyeh JAFARPOUR

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nano Malzeme Bilim Dalı

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Yrd. Doç. Dr. Hadi ZAREIE

2016

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SİLİKA NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK
SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ÜRETİMİ**

Somaiyeh JAFARPOUR

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nano Malzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SİLİKA NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK SÜPERHİDROFOBİK
YÜZEY ÜRETİMİ**

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL danışmanlığında, Yrd. Doç. Dr. Hadi ZAREIE Ortak danışmanlığında Somaiyeh JAFARPOUR tarafından hazırlanan bu çalışma 15.01.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nano Malzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Recep BONCUKÇUOĞLU

İmza

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza

Üye : Prof. Dr. A. Ercan EKİNCİ

İmza

Üye : Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza

Üye : Yrd. Dr. Erdal SÖNMEZ

İmza

Üye : Yrd. Dr. M. Tolga YURTCAN

İmza

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 25.02.2016 tarih ve 9.39 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SİLİKA NANOPARÇACIKLAR KULLANILARAK SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY ÜRETİMİ

Somaiyeh JAFARPOUR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nano Malzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hadi ZAREIE

Bu araştırmada silika nanoparçacıklardan polidimetilsiloksan (PDMS), politetrafloroetilen (PTFE) ve vernik gibi farklı polimerler kullanılarak, mikrodalga plazma kaplama yöntemi ile süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Bu yöntemle cam alt-tabaka üzerinde hızlı ve kolay bir şekilde süperhidrofobik yüzeyler üretmeyi başarılmıştır. PTFE reaksiyonu, mikrodalga argon plazması içinde, PDMS ve verniğe kıyasla daha süperhidrofobik bir yüzey oluşturmuş, 160°'den daha fazla temas açısı elde edilmiştir.

Silika nanoparçacıkların kümelenmesi için çeşitli çözeltiler kullanılmış ve en uygun çözelti ile cam üzerinde farklı dönüş hızlarında spin kaplama işlemi ile silika nanoparçacıkları kaplanmıştır. Daha sonra polimerler ve vernik ile, elde edilen pürüzlü yüzeyin üzerine kaplanmıştır. Kaplanmış malzemelerin kimyasal hidrofobik özellikleri pürüzlü yüzeyin süperhidrofobikleşmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Mikrodalga plazma da, reaksiyon kaplama süresi 5 saniye ve pürüzlülük elde etmek için silika nanoparçacıkların optimum miktarı 0.5 mg olarak tespit edilmiştir. Yüzeylerin mikrodalga plazma işlemi ile elde edilen süperhidrofobisite özellikleri, mikrodalga plazma öncesi ve sonrası ayrı ayrı ölçümleri alınarak değerlendirilmiştir. SiO₂ nanoparçacık agrega içeren pürüzlü yapıların ve kaplanmış malzemelerin karakterizasyon incelemeleri için taramalı elektron mikroskop (SEM) ve temas açıölçümü için temas açısı gonyometre kullanılmıştır.

2016, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik Yüzey, SiO₂ Nanoparçacık, PTFE, PDMS, Vernik, Su itici, Spin Kaplama, Mikrodalga Plazma

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

FABRICATION OF SUPERHYDROPHOBIC SURFACE WITH SILICA NANO PARTICLES

Somaiyeh JAFARPOUR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nano Materials Department

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Co Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hadi ZAREIE

In this research we studied the new method to fabricate a superhydrophobic surface by using Silica nanoparticles and different polymers such as Polydimethylsiloxane (PDMS), Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Varnish as a precursor by microwave plasma coating technique. We fabricated a superhydrophobic surface during a fast and simple process on glass substrate. It is found that the reaction of PTFE in microwave argon plasma, yields a superhydrophobic surface with contact angle of 165° which is more than the contact angle of PDMS and Varnish.

Silica nanoparticles aggregation was investigated in different organic solvents and the best solution with the optimum amount was deposited on the glass substrate by spin coating method in various rotation speed. The polymers and resin were deposited on the created rough surface. The chemical hydrophobic nature of the coated materials is the reason of superhydrophobic of the surface. The reaction time of coating by MV plasma was 5 s and the optimum amount of Silica nanoparticles used in creating roughness was 0.5 mg. The superhydrophobicity of each surface was measured before and after microwave plasma treatment. Characterization study of the rough structures including SiO_2 nanoparticle aggregates and coated materials were carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) and contact angle (CA) by contact angle goniometer with deionized water at ambient temperature.

2016, 76 pages

Keywords: Superhydrophobic Surface, SiO_2 Nanoparticle, PTFE, PDMS, Varnish, Water repel, Spin Coating, Microwave Plasma

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Elektrik-Elektronik Mühendisliđi Nanoteknoloji ve Nanoelektronik Laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan ve engin tecrübe ve yorumlarından istifade ettiğim çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çok değerli ortak danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hadi ZAREIE' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma süresince yaşadığım tüm zorluklarda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle en zor anlarımda hep yanımda olan ve aile gibi dostlarım Reza GHELICHKHANI, Ali KARGİ Buket KILIÇ, Sina ROUHI, Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA, Yaşar Özkan YEŐİLBAĐ ve Morteza VAFADAR YENGEJEH'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine laboratuvar çalışmalarım boyunca yardım eden hocalar Sayın Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL, Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU, Prof. Dr. Ahmet Gürses Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN, Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ, Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN'e çok teşekkür ederim. Ayrıca bu surede tanıştığım sevgili arkadaşlarım Mojtaba FARHANGMEHR, Nuray YÜREKSEVEN, Zineb BENZEYT, Zineb ESSALHI, Doç. Dr. Önder MATİN, Yrd.Doç. Dr. Mustafa Tolga YURTCAN ve Ali KARGİ'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her anında her türlü destek ve teşviklerini gördüğüm ve minettar olduğum değerli ve sevgili annem Akram MOHAMMADAMINNEJAD ve kardeşim Yaser JAFARPOUR'a sonsuz teşekkürlerimi bir görev olarak belirtmek isterim.

Somaiyeh JAFARPOUR

Ocak, 2016

Sevgili anneme, şartsız sevgisini ve desteğini her an içimde hissettiğim, beni her zaman teşvik eden hayatımdaki en önemli insana ...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Süperhidrofobiste Tarihi.....	3
1.3. Süperhidrofobisitenin Uygulanması.....	6
1.4. Islatma Teorisi	7
1.4.1. Islatma	7
1.4.2. Yüzey.....	7
1.4.3. Ara yüzey	10
1.4.4. Faz	11
1.4.5. Yüzey enerjisi.....	11
1.4.5.a. Termodinamik prensipler	11
1.5. Yüzey gerilimi.....	12
1.5.1. Yüzey gerilimin etkileyen faktörler	14
1.5.1.a. Sıcaklık	15
1.5.1.b. Kimyasal katkılar	15
1.5.1.c. Oksidasyon	16
1.5.1.d. Kirler	16
1.6. Kapiler (Kılcallık) Eylem.....	16
1.7. Baloncuk ve sıvı damlasının içindeki ve dışındaki basınç.....	17
1.8. Yüzey Pürüzlülüğü	22
1.8.1. Young denklemi	24
1.8.2. Histerezis temas açısı	25
1.8.3. Wenzel denklemi.....	26

1.8.4. Cassie-Baxter denklemi.....	27
1.9. Süperhidrofobik Malzemelerin Türleri	29
2. KAYNAK ÖZETLERİ	30
2.1. Kaplama.....	30
2.1.1. Plazma çöktürme (deposizyon)	30
2.1.2. Kimyasal buhar kaplama (CVD).....	32
2.1.3. Sol-jel işlemi.....	33
2.1.4. Kovalent (ortaklaşım) tabaka-tabaka kendinden montaj işlemi	35
2.1.5. Monodispers nanokürecikli litografi	38
2.1.6. Elektrospin.....	38
2.1.7. Elektrokimyasal kaplama yöntemi	39
2.2. Dağlama işlemi.....	40
2.2.1. Litografi teknikleri	41
2.2.2. Diferansiyel plazma dağlama	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
3.1. Deneysel Yöntem	44
3.1.1. Yüzey temizleme işlemi	44
3.1.2. Yüzey ıslah işlemi	46
3.1.3. PTFE kaplama işlemi	47
3.1.3.a. Silika nanopartiküller içeren PTFE kaplama işlemi	47
3.1.4. PDMS kaplama işlemi.....	49
3.1.4.a. Silika nanopartiküller içeren PDMS kaplama işlemi	49
3.1.5. Vernik kaplama işlemi.....	50
3.1.5.a. Silika nanopartiküller içeren vernik kaplama işlemi	50
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri.....	51
3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
3.2.2. Temas açısı ölçer (goniometer)	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
5. SONUÇ	73
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
Ar	Argon
C	Santigrat Derece
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mμ	Mikrometre
nm	Nanometre
O	Oksijen
RPM	Dönme Hızı Dakikada
s	Saniye
Si	Silika
t	Zaman
γ	Yüzey gerilimi
θ	Temas açısı
θ*	Wenzel temas açısı
θ ⁰	Cassie-Baxter temas açısı

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
MeOH	Methanol
MW	Mikrodalga
PDMS	Polidimetilsiloksan
PECVD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme

PTFE	Politetrafloroetilen
PS	Polistiren
PTFE	Politetrafloroetilen
RF	Radyo Frekans
SEM	Taramalı Electron Mikroskopu
TEOS	Tetraetoksilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polar ve apolar maddelerin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri.....	1
Şekil 1.2. Süperhidrofobik yapı ve su itici özelliği olan Lotus bitkisi.....	2
Şekil 1.3. Young denklemi süperhidrofobik ve süperhidrofilik özellikleri temas açısına göre tanımlanmaktadır	2
Şekil 1.4. Süperhidrofobisitenin doğadaki en çarpıcı örneği olan “Nelumbo” bitkisi, kendi kendini temizleyen bir bitki olarak tanınmaktadır	3
Şekil 1.5. Barthlott ve Ehler anti-toz, su itici ve kendi kendini temizleyen özelliğin sebebini araştırırken elde ettiği görüntüler.....	4
Şekil 1.6. Pürüzsüz ve pürüzlü yüzeylerde, temas açısı ve pürüzlülük etkisini ifade eden üç önemli modelin karşılaştırılması.....	5
Şekil 1.7. Gerçek hayatta kullanılan hidrofobik ve süperhidrofobik uygulamalar ve avantajları (Tropmann <i>et al.</i> 2012).....	6
Şekil 1.8. Yüzey ve arayüzey.....	8
Şekil 1.9. Sıvı içerisinde hacimsel (3 boyut) ve yüzeysel (2 boyut) açıdan moleküllerin durumu.....	8
Şekil 1.10. Adezyon etkisi ile bir sıvının yayılması ve yüzeyde film oluşumu.....	9
Şekil 1.11. Fazlar arası sınır ve yüzey gerilim etkisi ve bir damlacığın yayılma ya da küreselleşmesi.....	10
Şekil 1.12. Su ve civada arayüzeyin oluşması	10
Şekil 1.13. Bir maddenin halleri ve bu hallerin enerji seviyesi	11
Şekil 1.15. Yüzeyi etkileyen kuvvetler ve yüzey geriliminin anlatımını bir yüzey alanında gösterilmesi.....	13
Şekil 1.16. Sıcaklığın yüzey gerilim etkisi.	15
Şekil 1.17. Kapılar (kılcal) bir tüpte oluşan kuvvetler.....	17
Şekil 1.18. Dış, iç ve yüzey geriliminden oluşan kuvvetlerin etkisinin bir balonda gösterilmesi	18
Şekil 1.19. Sabundan oluşan baloncukların yapı ve tabakaları.....	19
Şekil 1.20. Sabundan oluşan bir baloncuga etkileyen tüm kuvvetlerin gösterilmesi	19
Şekil 1.21. Sabun baloncununun yarıçapında oluşan yüzey gerilimi ve iç kuvvet.....	20

Şekil 1.22. Sabunda oluşan köpükte, Laplace dekleminde olan parametreleri.....	21
Yani iç ve dış basınç arasındaki fark sabun köpüğünün yarısı kadardır	21
Şekil 1.23. Farklı damlacıkların yüzeygelirimi ve sabit yüzeyde oluşan filmi.....	22
Şekil 1.24. Yüzey gerilimini değiştiren yöntemler	23
Şekil 1.25. Yüzey gerilimi ve Young denklemi.....	24
Şekil 1.26. Statik halde olan bir damlacık için ilerleyen temas açısı ve gerileyen temas açısı	25
Şekil 1.27. İlerleyen açı ile gerileyen açı'nın ölçüleri	26
Şekil 1.28. Wenzel ilişkisini Young denklem ile gösterilmesi.	27
Şekil 1.29. Cassie-Baxter denklemin Young denklem ile ilişkisini göstermektedir.....	29
Şekil 2.1. Teflon ile kaplanan alüminyum alaşımının SEM görüntüleri	31
Şekil 2.2. Mikrodalga işlem ile kaplama gerçekleşen mekanizması	32
Şekil 2.3. CVD yöntem ile kaplanan 12 tekstilin SEM görüntüleri ve temas açıları	33
Şekil 2.4. Hidrofob kaplamaların temas açısı.	34
Şekil 2.5. (a) ZrO ₂ , (b) SiO ₂ , (c) TiO ₂ , (d) ZnO ve silan uçlu perfloropolietere bağlı olan çok tabakalı kaplamanmış ve üretilmiş süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri.	35
Şekil 2.6. Kovalent tabaka-tabaka kendinden montaj işlem prosesi.....	36
Şekil 2.7. Epoksi-amin ve PDMS ile süperhidrofobik yüzey yapısı.....	36
Şekil 2.8. Epoksi-fonksiyonlu pamuklu kumaşlar üzerinde süperhidrofobisite oluşma prosesi.	37
Şekil 2.9. Polistiren (PS) monodispers nanokürecikli litografi ile oluşan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı.	38
Şekil 2.10. Hidrofobik ve süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüsü (400 nm ölçekle) ve temas açıları	39
Şekil 2.11. (a) Elektrokimyasal işlem ile indiyum kalay oksit üzerine büyütülen altın kümelerinin ve (b) poli (4-stylene sülfonat) (PSS) ile modifiye edilen altın kümelerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.1. Mikrodalga plazma cihazında plazma oluştururken çekilen bir görüntü.....	42
Şekil 3.2. Spin kaplama cihazı.....	43
Şekil 3.3. Yüksek vakum cihazı.....	46
Şekil 3.4. Soldan sağa, PTFE sprey ve SiO ₂ maddeleri.....	47

Şekil 3.5. PDMS (ortalama Mw 95000) Sigma-Aldrich'dan alınan polimer. .	49
Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan SEM cihazı.....	52
Şekil 3.7. Temas açısının ölçüldüğü temas açı ölçer (goniyometri cihazı)	54
Şekil 4.1. Farklı çözeltiler içinde silika nanopartikül süspansiyonlarının 5 dakika sonikasyondan sonraki durumları.....	55
Şekil 4.2. Üretilen 0.5 mg silika nanoparçacıkların farklı dönme hızlarında temas açısı.....	58
Şekil 4.3. Silika nanoparçacık miktarına göre elde edilen temas açıları	59
Şekil 4.4. PTFE için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi	61
Şekil 4.5. Sabit konsantrasyonda PTFE farklı dönme hızı-temas açı ilişkisi	62
Şekil 4.6. PDMS için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi.....	64
Şekil 4.7. Sabit konsantrasyonda PDMS'nin farklı dönme hızı-temas açısı ilişkisi.....	65
Şekil 4.8. Sabit konsantrasyonda verniğin farklı dönme hızında temas açıları	67
Şekil 4.9. Vernik için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi.....	68
Şekil 4.10. PTFE'nin mikroyapısı	71
Şekil 4.11. PDMS'nin mikroyapısı.....	71
Şekil 4.12. Verniği'nin mikroyapısı	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

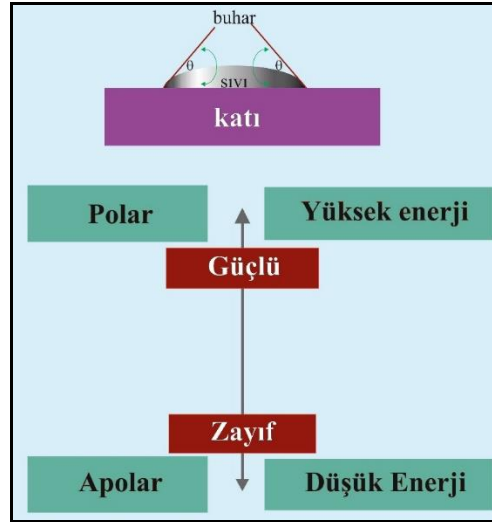
Çizelge 4.1. Farklı çözeltiler içinde 0.3 mg silika nanopartiküllerin temas açısı	56
Çizelge 4.2. Farklı miktarda silika nanoparçacıklar ve temas açıları	57
Çizelge 4.3. Farklı rotasyonda silika nanoparçacıkların farklı temas açıları.....	57
Çizelge 4.4. PTFE'nin farklı süspansyon oranlarında plazma öncesi ve sonrası temas açıları	60
Çizelge 4.5. Sabit PTFE oranında farklı döndürme hızları ve temas açıları.....	61
Çizelge 4.6. PDMS'nin farklı süspansyon oranlarında plazma öncesi ve sonrası temas açıları	63
Çizelge 4.7. Sabit PDMS oranında farklı dönme hızı ve temas açıları.....	64
Çizelge 4.8. Vernik farklı suspansyon oranı ve plazma önce ve plazma sonra temas açıları	65
Çizelge 4.9. Sabit Vernik oranında farklı dönme hızı ve temas açıları	66
Çizelge 4.10. Sabit konsantrasyonda ve dönme hızında polimerlerin temas açıları.....	69

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Bir malzemenin ıslatabilirliği hidrofobik ya da hidrofilik ifadeleriyle tarif edilmektedir. Malzeme su ile karşılaştığında ıslanırsa o malzeme hidrofobik ve ıslanmazsa hidrofobiktir. Latince sırasıyla, “hidro (hydro)” su, “fobi (phobos)” korku ve “fil (philia)” sevgi anlamına gelmektedir.

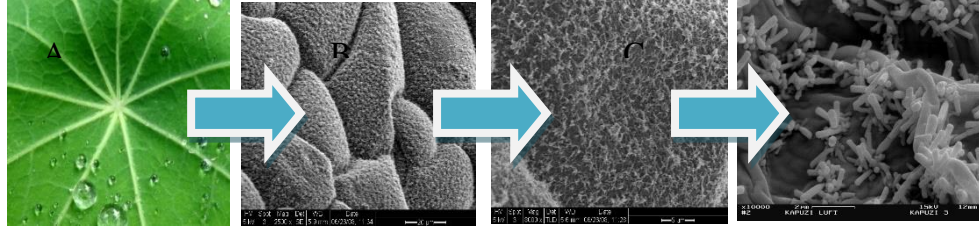
Kimyada nötral molekülleri ve apolar çözeltileri tercih eden apolar malzemeler su içerisinde çözünmezler. Bu yüzden hidrofobik yüzeylerde su, yüzeyde damlacıklar halinde kalıp yayılmaz. Apolar malzemelerin yüzey enerjileri düşüktür (Şekil 1.1). Su gibi polar çözeltileri tercih eden polar malzemeler hidrofiliktir. Bu tür malzemelerde su, malzeme yüzeyine yayılarak damlacık oluşturmaz ve böylece yüzeyi ıslatır. Polar malzemelerin yüzey enerjileri yüksektir (Ensikat *et al.* 2011).



Şekil 1.1. Polar ve apolar maddelerin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri.

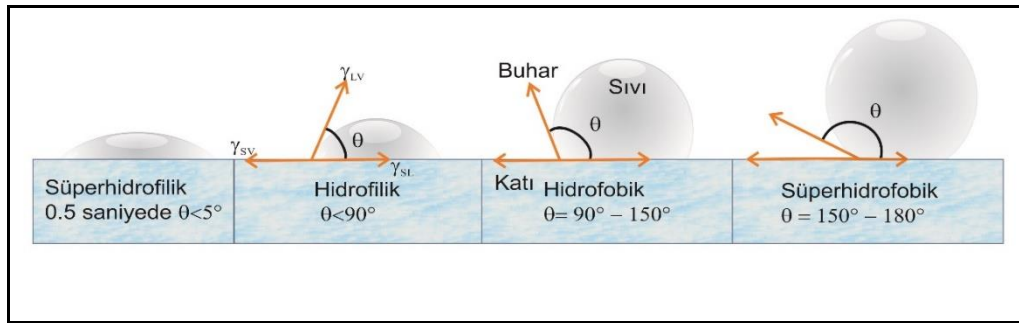
Yüksek hidrofobik özelliklere sahip olan yüzeyler, süperhidrofobik olarak adlandırılır. Bu yüzeyler üzerinde su yayılmayarak küre şeklinde yüzey üzerinde kayar (Şekil 1.2).

Şayet su damlası, yüzey üzerinde tamamen yayılıyorsa, bu malzeme süperhidrofilik olarak adlandırılır (Wang and Jiang 2007).



Şekil 1.2. Süperhidrofobik yapı ve su itici özelliği olan Lotus bitkisi (Ensikat *et al.* 2011).

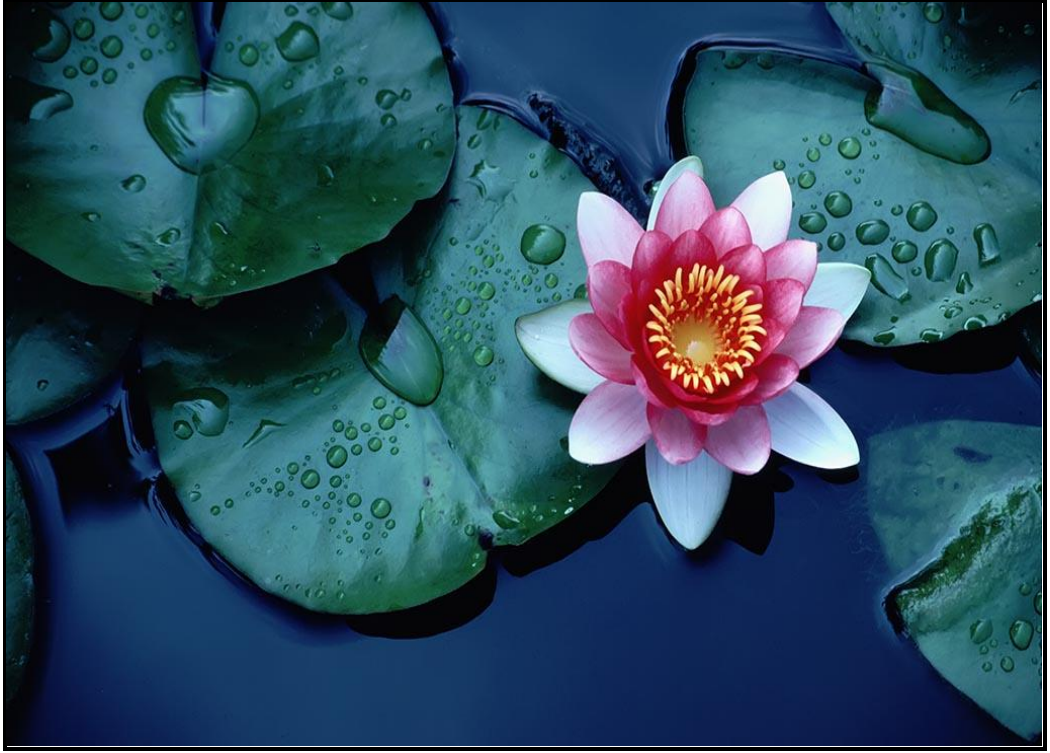
Diğer bir ifadeyle, bir yüzeyin suyla temas açısı 90 dereceden fazla ise hidrofobik, temas açısı 150 dereceden yüksek olur ise süperhidrofobiktir. Eğer yüzey, suyu itiyorsa “Lotus etkisine” sahiptir. Temas açısı 90 dereceden az ise hidrofiliktir ve yüzeyi kısmen ıslatır, 5 dereceden daha az olursa süperhidrofilik olarak tanımlanır ve yüzeyi tamamen ıslatır. Yüzey temas açısı; bir sıvı/buhar, katının arayüzeyi ile karşılaştığı yerde, sıvı içinde ölçülen açıdır (Şekil 1.3). Katı, sıvı ve buhardan oluşan bir sistemde, özel bir sıcaklık ve basınçta, yüzey gerilimi arasında eşsiz bir denge oluşur, bu denge Young denklemi ile tanımlanır (Zhang *et al.* 2008).



Şekil 1.3. Young denklemi süperhidrofobik ve süperhidrofilik özellikleri temas açısına göre tanımlanmaktadır (Nuraje *et al.* 2013)

1.2. Süperhidrofobiste Tarihi

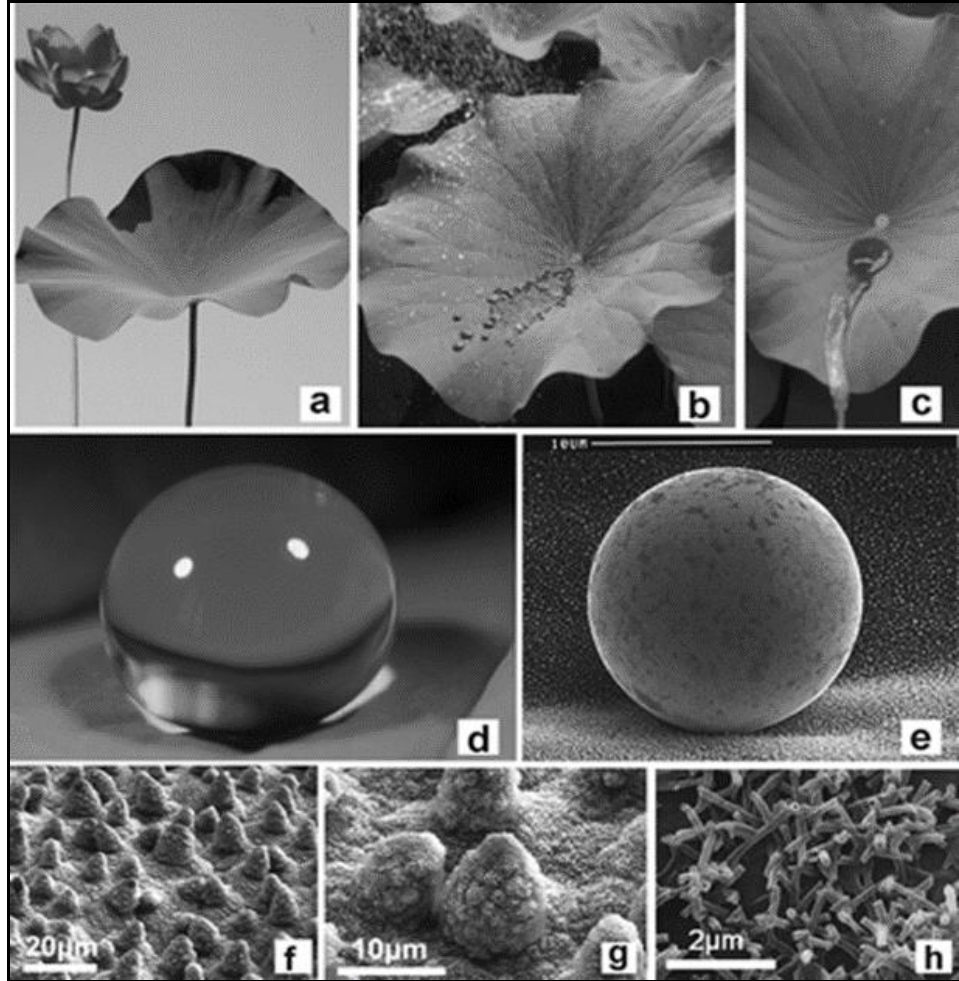
Birçok bilim dalında ve sentetik malzemelerde olduğu gibi süperhidrofobisite de doğadan adapte edilmiştir. Bu özelliğin kökeni, Doğu Asya'da saflık sembolü olan lotus bitkisi “Nelumbo” çiçeğidir. Bu bitkiyi eşsiz kılan, her zaman temiz ve yağmur tarafından ıslatılmıyor olmasıdır. Bu durum, yüksek süperhirofobisite olup su damlacıkları yaprak üzerinde yuvarlanır, bu olaya da “lotus etkisi” denir (Şekil 1.5).



Şekil 1.4. Süperhidrofobisitenin doğadaki en çarpıcı örneği olan “Nelumbo” bitkisi, kendi kendini temizleyen bir bitki olarak tanınmaktadır (Bott 2014a).

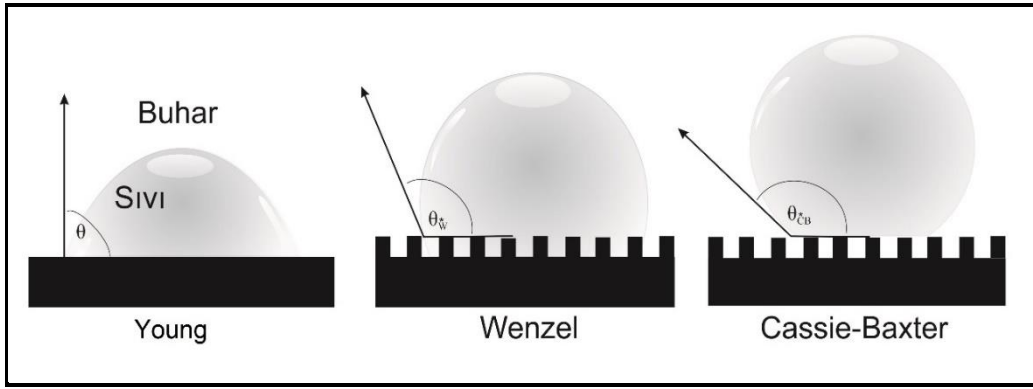
Bu etki, yaprak yüzeyinin mikro ve nano yapısı nedeniyle, toz parçacıklarının su damlacıkları tarafından toplanması şeklinde ortaya çıkan “kendi kendini temizleme (self cleaning)” ve anti toz (anti dust) etkisine yol açar. Çünkü yüzeyde bulunan mikro ve nano yapılar su damlacıkların yüzeye yapışmasını engeller (Lafuma and Quéré, 2003). Süperhidrofobisite, ilk kez 1964 yılında Dettre ve Johnson tarafından incelenmiştir (Johnson and Dettre 1964). Onlar PTFE (politetrafluorütilen) ile kaplanmış cam

boncuklar ile deneyler yapıp, bu deneylere dayalı teorik bir model geliştirmişlerdir. Barthlott ve Ehler birlikte kendi kendini temizleyen ve süperhidrofobik yüzeyleri araştırmış ve 1977 yılında ilk kez “Lotus etkisi”ni ifade etmişlerdir (Koch and Barthlott 2009). 1805 li yılların başlarında Thomos Young ve Pierre Simon de Laplace, yüzey ile iki malzeme arasındaki arayüzeyi içeren süperhidrofobisitenin temel ilkelerini ortaya koydular ve buna göre ıslanabilirliğin temelini oluşturan arayüzey enerjisini tanımladılar (Lees 1963). Young denklemi ve modeli tüm yüzeylerin davranışını açıklayamamış olup sadece pürüzsüz gözeneksiz ideal yüzeyler için yeterli olmuştur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Barthlott ve Ehler anti-toz, su itici ve kendi kendini temizleyen özelliğin sebebini araştırırken elde ettiği görüntüler (Koch and Barthlott 2009).

1936 yılında Robert N.Wenzel, pürüzlü ideal bir yüzeyi tanımlamak için bir model önerdi. Bu model, histerezis temas açısını tarif etmeyen homojen ıslatma rejimindeki bir yüzeyin denklemlerini içerir (Bracco and Holst 2013). 1944 yılında Cassie, A. B. D. Baxter, S. heterojen pürüzlü bir yüzey için etkili temas açısını tarif etti (Choi *et al.* 2009)(Şekil 1.6). Cassie'nin araştırma sonuçları; yüzeyin suyu itmesi, hava ile yüzey arasında oluşan karma bir yapıya bağlı olduğunu ifade etti. Bu model, suyun itilmesine sebep olan yüksek süperhidrofobite özelliğini açıklayabilir (Zhang *et al.* 2007).



Şekil 1.6. Pürüzsüz ve pürüzlü yüzeylerde, temas açısı ve pürüzlülük etkisini ifade eden üç önemli modelin karşılaştırılması (Subhash Latthe 2012).

Son yıllarda hidrofobik ve süperhidrofobik malzemeleri üretmek için birçok çalışma yapılmış ve uygulamaya konulmuştur. Pratik yaklaşımlar ile geliştirilen yeni teknikler, farklı türlerde süperhidrofobik malzemeleri üretmek için, ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Bilimsel makalelerde rapor edilen bu tekniklerin çoğu, parçacıklar şeklinde, çubuk dizi yapılarında, gözenekler şeklinde ve hiyerarşik düzenleri farklı yapılar sunmaktadır (Roach *et al.* 2008).

Bildirilen yöntemlerden bazıları uzun süren, çok adımlı bir süreç ve pahalı ekipman gerektirmektedir ve uzun sürmektedir. Bu yüzden sadece birkaç yöntem sanayi sektöründe uygulanmaktadır. Dolayısıyla en iyi üretim işlemini gerçekleştirecek yeni araştırmaların yapılması teşvik edilmiş ve “nanoteknoloji” olarak yeni bir bilimdalının oluşması sonucu bu alana olan ilgi artmıştır (Bixler and Bhushan 2012).

1.3. Süperhidrofobisitenin Uygulanması

Yaşam ve bilimde süperhidrofobik malzemelere dair birçok örnek vardır; anti sis (anti fog), anti-korozyon, anti-buz (anti ice) yüzeyler, kendi kendini temizleyen (self cleaning) yüzeyler ve sürüklenme indirgeyiciler örnek verilebilir. Sürüklenme indirgeyiciler petrol boru hatlarında kullanılmaktadır (Şekil 1.7). Sürüklenme indirgeyiciler, türbülansı azaltarak boru hattının kapasitesini artırmakta ve sonuç olarak, petrolün daha etkin bir şekilde akmasını sağlamaktadır (Wang *et al.* 2010).



Şekil 1.7. Gerçek hayatta kullanılan hidrofobik ve süperhidrofobik uygulamalar ve avantajları (Tropmann *et al.* 2012).

1.4. Islatma Teorisi

1.4.1. Islatma

Bir sıvının, bir katı ya da sıvı madde üzerinde nasıl yayıldığı “ıslatma” terimiyle tanımlanır. Bu kavramın tanımlanması, suyun temiz bir cam üzerinde neden yayıldığı ve plastik yüzeyinde neden yayılmadığının bilinmesine yardımcı olur. Islatma sürecini açıklayan parametrelere gerilim parametreleri denir. Bu parametreler “yüzey serbest enerjisi” ve “yüzey gerilimidir”. Her iki parametrede de S harfiyle gösterilir. S, alt-tabakanın (birim alan başına) yüzey enerjisinin kuru ve ıslak koşullarda arasındaki farkı ifade eden bir faktördür (Cao 2010).

$$S = [E_{\text{alt-tabaka}}]_{\text{kuru}} - [E_{\text{alt-tabaka}}]_{\text{ıslak}} \quad (1a)$$

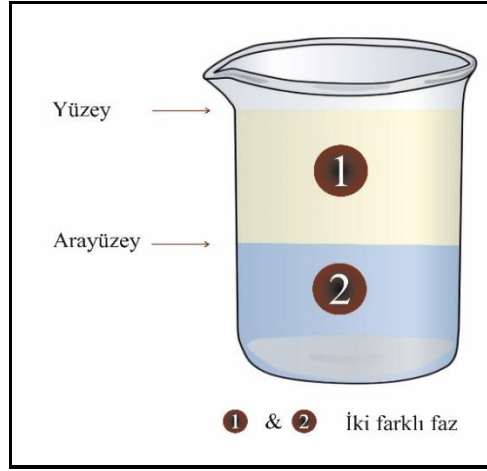
$$S = \gamma_{\text{katı}} - (\gamma_{\text{sıvı}} + \gamma_{\text{katı-sıvı}}) \quad (1b)$$

$S > 0$ ise yüzey tamamen ıslak, yani sıvı yüzey enerjisini düşürmek için tamamen yayılır, dolayısıyla süperhidrofiliktir. $S < 0$ ise yüzey kısmen ıslak, yani sıvı yayılmamış ama alt-tabaka ile θ açısını yapar (Şekil 1.3).

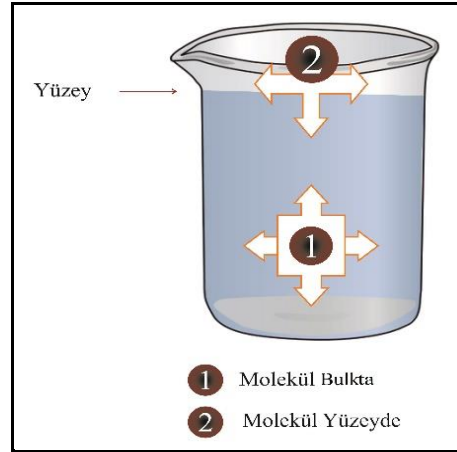
Islatma olayını anlamak için bazı terimlerin anlaşılması gerekir. Terimlerin tamamı “yüzey kimyası” ile açıklanır.

1.4.2. Yüzey

Kelime olarak “yüzey” uzunluğu ve genişliği olan derinliği olmayan bir şeyin dış kısmı anlamına gelir. Diğer bir deyişle, bir yüzey uzunluk ve genişliği içeren iki boyutlu alandır. Yüzey termodinamiği çevre ile temas söz konusu olduğundan, 3 boyutlu (bulk) hacimsel termodinamikten, farklıdır. Bir şeyin yüzeyi, onun optik görünümünü, ıslak davranışını, sürtünme davranışını ve kimyasal tepkimeye girme eğilimini gösterir (Şekil 1.8) (Sense 2012).



Şekil 1.8. Yüzey ve arayüzey

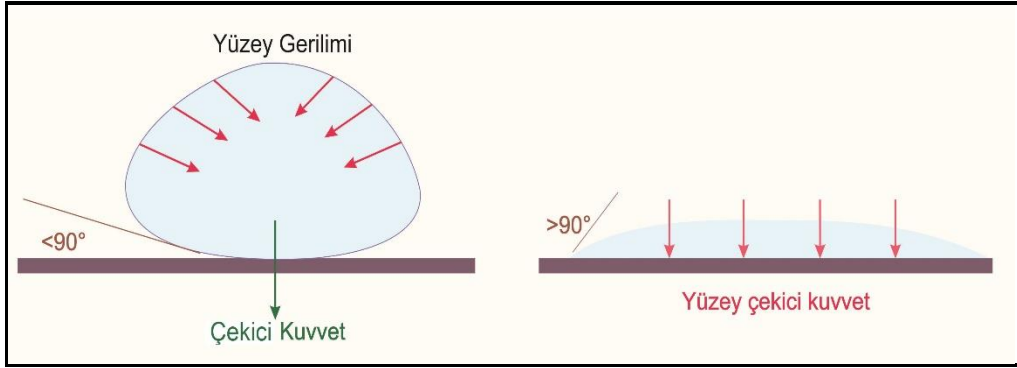


Şekil 1.9. Sıvı içerisinde hacimsel (3 boyut) ve yüzeyel (2 boyut) açıdan moleküllerin durumu

Yüzey çalışmalarında, hacim (V) ile yüzey alanı (A) arasında (A/V) gibi bir oran vardır. Bu oran küçükse, o 3 boyut (bulk) ve büyükse bir “yüzey” 2 boyut anlamına gelir. A/V oranı, dispersiyon olarak tanımlanır ki, bu oranda, yüzey atomlarının sayısı bir parçacığın toplam atom sayısına eşittir. Genellikle, yüzey terimi biriken bir faz (sıvı ya da katı) ile gaz veya vakum arasındaki bölge için tanımlanabilir (Adamson 1990) (Şekil 1.9).

Sıvı ve katı maddelerde, moleküller birbirleri ile etkileşim içerisinde. Hacimsel (3 boyutlu) etkileşimde moleküller arasındaki etkileşim neticesinde ortaya çıkan kuvvetler,

kohezyon kuvvetleridir. Bir yüzey üzerinde kendi fazı içinde kohezyon kuvvetleri vardır. Yüzey gaz veya katı ya da diğer bir yüzey ile temasta olduğu sınırdaki, adezyon kuvvetleri tarafından etkilenir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Adezyon etkisi ile bir sıvının yayılması ve yüzeyde film oluşumu

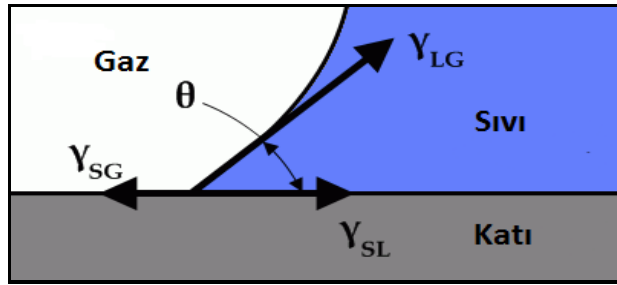
Farklı iki tür molekülün birbirine yapışmasına sebep olan etkileşim kuvvetlerine, adezyon kuvveti denir. Adezyon kuvveti bir sıvının, yüzeyin üzerinde yayılmasına yol açar ve üzerinde ince bir film oluşturur ve yüzeyi ıslak kılar (Hoffman and Schoen 2006)(Şekil 1.10).

İki yüzey türü vardır. Birincisi homojen bir yüzeydir, pürüzsüz ve tamamen düzgün olan bu yüzeylerde moleküllerin hepsi homojen bir şekilde birleşmişlerdir. Bu ideal bir yüzeyi tanımlar. İkincisi ise, farklı, yüzeyin pürüzlü ve moleküllerin birleşmesiyle ortaya çıkan heterojen bir yüzeydir. Bu ise gerçek bir yüzeyi tanımlar. Bir yüzeyin kendine has karakteri; biçim ve şeklini tanımlayan “morfoloji” kavramıyla isimlendirilen makroskobik özelliğidir.

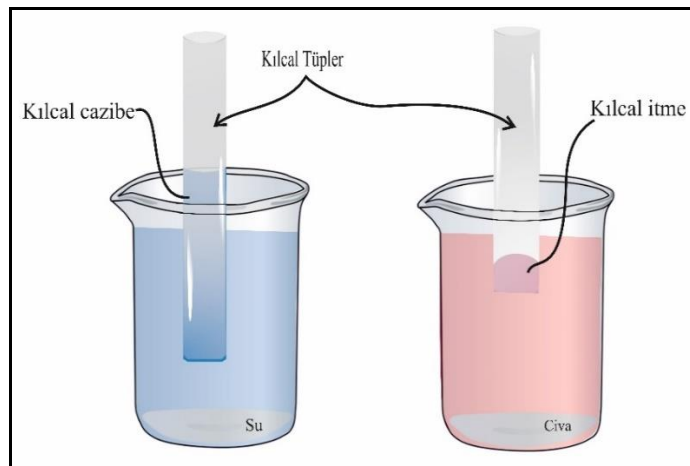
Bir yüzeyinin yapısı, atomik ve moleküler bileşimi ve atomların 3 boyutlu düzeni ile tanımlanır. Yüzeyin diğer bir özelliği de, topografyadır. Bu özellik bir yüzeyin tepe, çukur ve düzlem gibi profiline dair parametrelerini tanımlar.

1.4.3. Ara yüzey

İki faz birbirleri ile temas halinde olduğunda, aralarındaki sınıra arayüzey denir (Şekil 1.11). Sıvıyı yayan kuvvetler yüzey gerilimi ile dengede olduğu zaman, genellikle sıvı ile gaz arasında kavis şeklinde bir arayüzey oluşur. Arayüzey şekli kohezyon ve adezyon kuvvetlerine bağlıdır. Sıvı-gaz dengesinde, sıvı arayüzey alanını minimize edecek bir şekle girer. Burada, arayüzeyin iç tarafındaki basınç, eğrilik yarıçapı ve sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak daha da artar (Şekil 1.12). Bir arayüzeydeki kuvvetler arasındaki farklar, bir sınırın oluşmasına ve ayrıca kapiler özelliğe sebep olur (Cerro 2010).



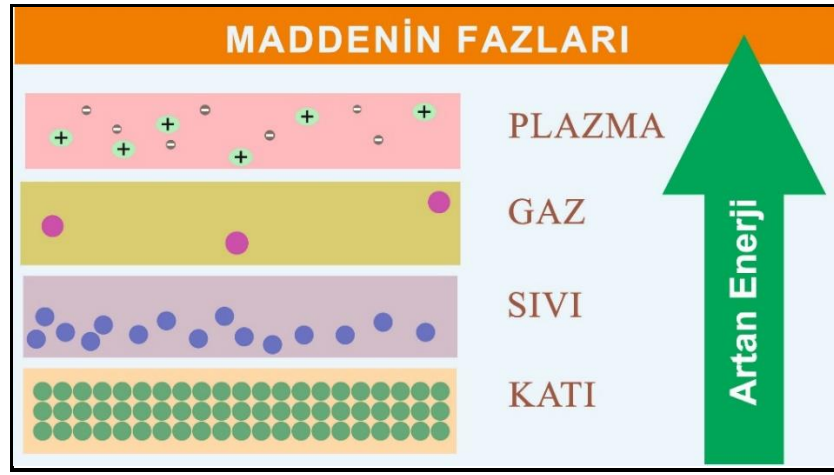
Şekil 1.11. Fazlar arası sınır ve yüzey gerilim etkisi ve bir damlacığın yayılma ya da küreselleşmesi



Şekil 1.12. Su ve civada arayüzeyin oluşması

1.4.4. Faz

Faz; yoğunluk, kimyasal ve diğer özellikler gibi tüm fiziksel özelliklerin üniform olduğu üç boyutlu bir bölgeyi tanımlar. İki faz arasındaki sınır ise arayüzeyi tanımlar. Katı, sıvı, gaz ve plazma bir maddenin fazlarıdır (Gedalin 2010)(Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Bir maddenin halleri ve bu hallerin enerji seviyesi

1.4.5. Yüzey enerjisi

1.4.5.a. Termodinamik prensipler

Termodinamik, fizik kimya ve malzeme biliminin ana konusunu oluşturmaktadır. Enerji ile ilgili tüm malzemeler, fiziksel ve kimyasal süreçler, termodinamiğin dört yasası ile yorumlanır. Sıfıncı yasada sıcaklık sözkonusudur ve termal denge tanımlanır (Şekil 1.14). Sıfıncı yasaya göre, eğer A sistemi C sistem ile termal dengede ise ve B sistemi C sistem ile termal dengede ise A sistemi B sistem ile termal dengede olur. Bu yasa termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarından sonra 1930'lu yıllarda ortaya konulmuştur.

Bu yasa mantıksal çerçevede birinci ve ikinci yasadaki önce olduğu için bu yasaya sıfıncı yasa denir. Birinci yasa ise, enerjinin korunumunu ifade eder. Bu yasaya göre iç

enerji, sistemin tüm elemanlarının bünyesindeki mekanik enerjinin türüdür. Bu ise bir sistemin içerisine ya da dışına aktarılan iç enerjidir;

$$\Delta U=W+Q \quad (2)$$

Üçüncü yasa entropi kavramını içerir; saf mükemmel bir katının entropisi 0 K' de sıfırdır. Bir sistemin ve onun çevresinin entropisindeki serbest enerji olarak ifade edilen yeni bir fonksiyon olarak tanımlanır. Sabit bir basınçta, Gibbs serbest enerjisi şöyle tanımlanır (Bott, 2014b);

$$G=H-TS \quad (3)$$

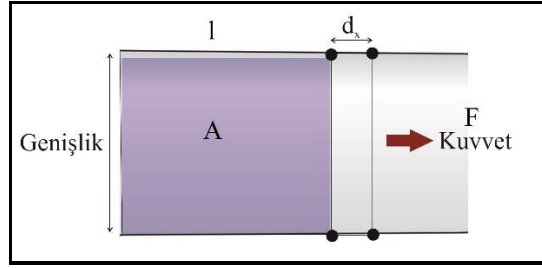
$$H=U+PV \quad (4)$$

$$dG=VdP-SdT \quad (5)$$

İkinci yasaya göre, etkileşen sistemlerin entropilerinin toplamı artar (Srinivas *et al.* 2006).

1.5. Yüzey gerilimi

3 boyutlu bir yapı, içerisinde bulunan moleküller, etrafındaki diğer moleküller tarafından tamamen kuşatıldığı için tüm yönlerde aynı büyüklükte çekme kuvvetlerine maruz kalırlar. Böylelikle madde içerisindeki moleküllere etkiyen net kuvvet sıfır olur. Hâlbuki yüzeydeki moleküller için böyle bir durum söz konusu olmayıp içeriye doğru bir çekme vardır. Bu içeriye doğru çekimi karşılamak için gerekli alan kuvvete yüzey gerilimi denir (Şekil 1.15). Yüzey gerilimi, sıvının bir plastik gibi davranmasına sebep olan yüzey özelliğidir (Magdassi 2004).



Şekil 1.15. Yüzeyi etkileyen kuvvetler ve yüzey geriliminin anlatımını bir yüzey alanında gösterilmesi (Adamson 1990).

Yüzey gerilimi, herhangi bir yüzeyde yüzey alanını düşürecek yönde bir görev yapar. Diğer bir deyişle yüzey gerilimi, tüm alanların mümkün olduğunca ve küçülmeye eğiliminin bir ölçüsüdür.

$$W_{rev} = Fdx \quad (6)$$

$$\gamma = F / 2l \quad (7)$$

$$W = 2l \gamma dx = dA \quad (8)$$

$$dG = -SdT + VdP + dA \quad (9)$$

Termodinamik olarak, yüzey gerilimi (γ); sabit sıcaklık, basınç ve kimyasal birleşmede arayüzey alanının artması halinde, sistemin Gibbs serbest enerjisinde ki artış olarak tanımlanır. Bu şöyle ifade edilebilir:

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T, P, n} \quad (10)$$

$$\gamma = (dW/dA) = dW/dx.dy \quad (11)$$

Başka bir deyişle, yüzey gerilimi alan başına sıvı yüzeyini artırmak için tersinir iş olarak tanımlanabilir. Yukarıda behsedilen denklemler ve kavramlar, yüzey geriliminin termodinamik olarak tanımıdır.

Akışkan içerisinde iki bölge oluşur. Birisi bulk yani iç kısım, diğeri ise yüzeydir. İç kısımda moleküller birbirlerini iterek basınç oluştururlar. Yüzeyde ise yüzey ile dış ortam arasındaki arayüzeyde “yüzey gerilimi” oluşur. (Marchand *et al.* 2011).

$$\gamma = F/L \quad (12)$$

Mekaniği ve termodinamik arasındaki ilişki ancak gerçek çalışma şartlarında kurulabilir.

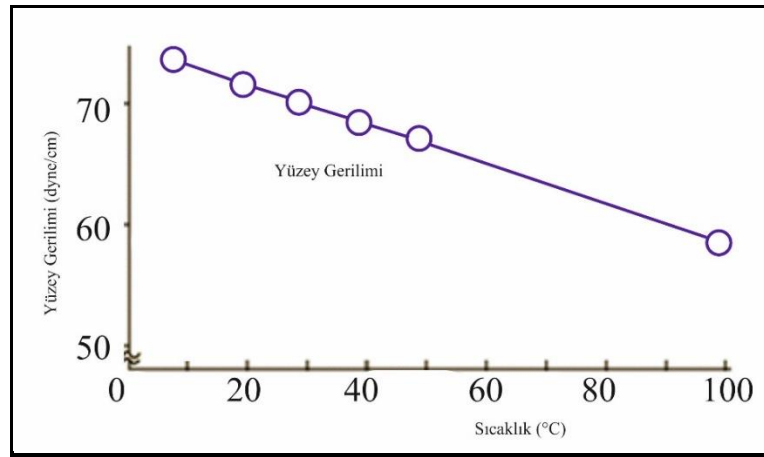
Şekil 1.15 de gösterildiği gibi telden yapılan iki boyutlu kayar bir sistem düşünelim. Bu sistemde a telinin F kuvvetiyle ileri geri hareket edebildiğini farz edelim. Bu sistem sabunlu bir çözeltiliye daldırılıp çıkarıldıktan sonra A bölgesinde ince bir sabunsu tabakanın oluştuğunu görürüz. O telinde ise iki hareketin söz konusu olduğunu gözlemleriz. Birincisi a telini içeriye doğru çeken moleküllerin birbirine yaklaşmasından doğar. İkincisi ise F kuvveti ile cebri olarak a telinin çekilmesi halinde ortaya çıkar. F kuvveti teli iki taraftan dışarıya doğru çekmekte olduğu için toplam uzunluk $L=2l$ olarak gösterilebilir. Bir damlacığın boyutu, sıvının yüzey gerilimine bağlıdır örneğin, aynı araçlar kullanıldığında, su damlacığının etanol damlacığından daha büyük olduğu görülür; çünkü suyun yüzey gerilimi, etanolunkinden daha büyüktür (Adamson 1990).

1.5.1. Yüzey gerilimin etkileyen faktörler

Bu faktörler sıcaklık değişimleri, moleküllerin bağlanma özelliklerini değiştiren kimyasallar, oksidasyon ve kirlilikler, bir sıvının yüzey gerilimini etkileyen faktörlerdir (Brown, 2002).

1.5.1.a. Sıcaklık

Bir sıvının yüzey gerilimi sıvının kaynama noktasındaki sıcaklık artışı ile birlikte azalır böylece sıvının yüzey gerilimi kritik bir sıcaklıkta sıfıra inerek kaybolur. Bir malzemenin molekülleri arasındaki bağ kuvvetleri yüzey geriliminin temel sebebidir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Sıcaklığın yüzey gerilim etkisi (Udeagbara 2010).

Katı bir maddede sıcaklık arttığında katının atomları daha fazla titreşirler ve atomları birbirine bağlayan kohezyon kuvveti zayıflar. Yüzey enerjisi, net iç kohezyon kuvvetlere bağlı olduğu için, yüzey enerjisi, sıcaklık arttığında azalır (Udeagbara, 2010).

1.5.1.b. Kimyasal katkıları

Bir sıvıya kimyasal madde eklendiğinde, onun yüzey gerilim özellikleri değişir. Yüzey aktif maddeler (surfaktanlar) gibi, kimyasal katkı maddeleri, suyun yüzey gerilimini büyük ölçüde azaltır. Bu maddeler kirleri çözebilir, hatta toplayabilir. Böylece bir surfaktan hem suda çözünmeyen hemde suda çözünen bir yapı sergiler. Yüzey aktif maddeler (surfaktanlar) su içinde yayılır ve hava ve su arasındaki arayüzeylerde ya da

yağ ve su arasındaki arayüzeyde adsorbe olur. Yüzey aktif maddeler sıvı-hava arayüzeyde suyun yüzey gerilimini azaltır.

1.5.1.c. Oksidasyon

Oksidasyon doğrudan yüzey gerilimini etkiler. Yüzey gerilimi arttıkça, moleküllerarası kuvvetler artar. İyonik çözünen malzemeler, suya ilave edildiğinde, suyun yüzey gerilimi artar.

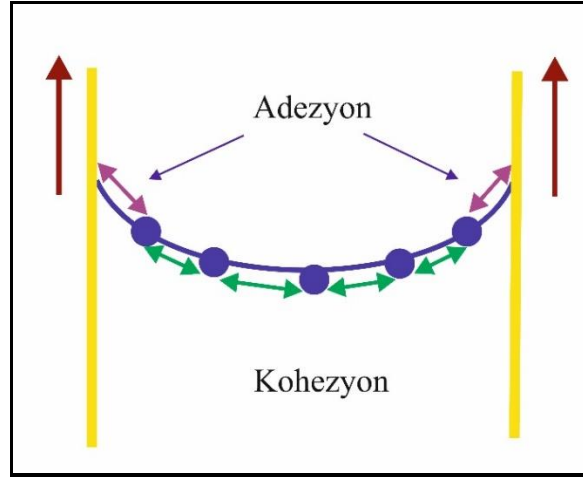
1.5.1.d. Kirler

Kirletici moleküller yüzeye yapışır ve bu nedenle kuvvetler dengesini değiştirip net iç kuvveti ve böylece yüzey gerilimini azaltır.

1.6. Kapiler (Kılcallık) Eylem

Moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı, yüzey gerilimi ortaya çıkar. Aynı moleküller arasındaki olan bu kuvvetlere, kohezyon kuvvetler denir. Katı bir yüzey ile temas halinde olan bir sıvı da, çekme kuvvetlerine tabidir. Bu kuvvetlere de adezyon kuvveti denir. Arayüzeyin özelliklerini bu adezyon kuvvetleri sağlar.

Küçük ve ince tüplere, kılcal ya kapılar denir. Kapiler bir yapı sıvı içerisine daldırıldığında kohezyon kuvvetleri gözlenebilir. Eğer sıvı, su ise adezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerden daha çok güçlüdür (Şekil 1.17). Bu yüzden su moleküllerinin cama çekilmesi birbirleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha kuvvetlidir. Bu yüzden, su yüzeyi cam içerisinde yukarıya doğru bir eğri oluşturur ve cam ıslanır.



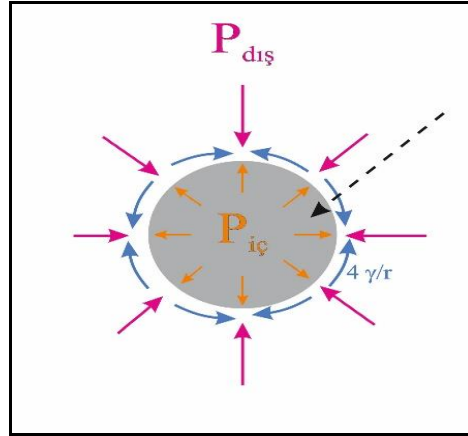
Şekil 1.17. Kapılar (kılcal) bir tüpte oluşan kuvvetler (Bott 2014c).

Yüzey gerilimi, su ile ve cam arasındaki dairesel sınır üzerinde bir F kuvvetinin oluşmasına neden olur. Bu kuvvet, θ açısında yönelir.

Sıvı civa da ise adezyon kuvveti, kohezyon kuvvetlerinden daha zayıf olup, civa atomları camınkinden daha güçlü bir şekilde birbirlerine çekilirler. Böylece yüzey, camda dışa doğru bir eğri oluşturur (Şekil 1.12). Bu nedenle civa camı ıslatmaz (Lees, 1963).

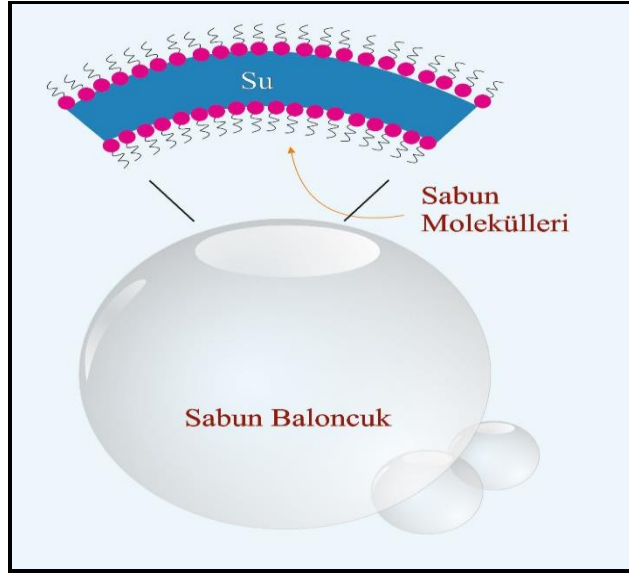
1.7. Baloncuk ve sıvı damlasının içindeki ve dışındaki basınç

Şişirilmiş bir balonu uçurduğumuzda, balon içinde ve dışında farklı hava basınçları gözlenir. İç basınç, dışındaki basınçtan daha büyüktür. Balon içindeki hava aniden bırakıldığında, balon içindeki basınç kuvvetleri, içerideki havanın dışarıya çıkmasına yol açar ve balon bir roket gibi itilir. Gerilme, havalanmış bir balonda, balonu sıkıştırmaya çalışır. Balonun içi ve dışı arasındaki basınç farkı, balonun yarıçapına ve yüzey gerilimine bağlıdır. Bir baloncuk oluşturmak için su kullanılabilir. Gerekli cidar gerilimi, su yüzey gerilimi ile sağlanır (Şekil 1.18). Cidar gerilimi azaltma eğilimini, baloncuklarda küresel şekillerin oluşmasına sebep olur. Çünkü küre, belli bir hacim için yüzey alanını düşürmesine bağlı olarak en düşük yüzey alanına sahip bir şekil temsil eder (Behroozi and Behroozi 2011).



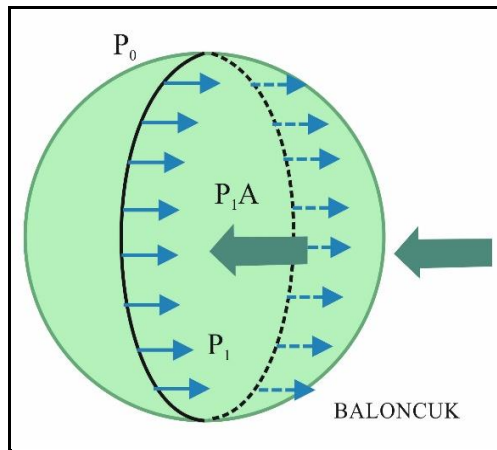
Şekil 1.18. Dış, iç ve yüzey geriliminden oluşan kuvvetlerin etkisinin bir balonda gösterilmesi

Saf suda, yüzey gerilim kuvveti güçlüdür ve su, güçlü moleküller çekiminden dolayı az miktarda olsa kararsız baloncuklar oluşturabilir. Diğer moleküller, bu baloncukları çeker ve onları düzleştirir. Suya sabun eklendiğinde, yüzey gerilimi azalır ve su esnek hale gelir, içine hava üflenirse baloncuk şeklini alabilir (Deng *et al.* 2007). Sabunlu suya hava üflendiğinde üç tabakalı bir baloncuk oluşur. Bu tabakalar, sırasıyla sabun, su ve hava içeren sabundur (Şekil 1.19). Bu baloncunun dış yüzeyinde oluşan katman, üç tabakalı halindeki bir sabun filmidir. İki sabun tabakası arasındaki su, buharlaştığında baloncuk patlar. Bir baloncunun patlamadan kalma süresini artırmak için, sabun tabakalarının daha kalın olması gerekir. Böylece, baloncuklar daha uzun süre patlamadan kalacaktır. Daha büyük baloncuklar oluşturmak için baloncuk yarıçapını artırabiliriz. Baloncukların herhangi bir eğimli yüzeyi için, yüzey gerilimi yüzeye paraleldir. Bu kuvvetler çoğunlukla ihmal edilir. Fakat içeri doğru net bir kuvvet oluşur. Net kuvvet, iç basıncın, dış basıncı eşitlendiği seviyeye kadar, baloncunun içindeki gazı sıkıştırır (Şekil 1.20).

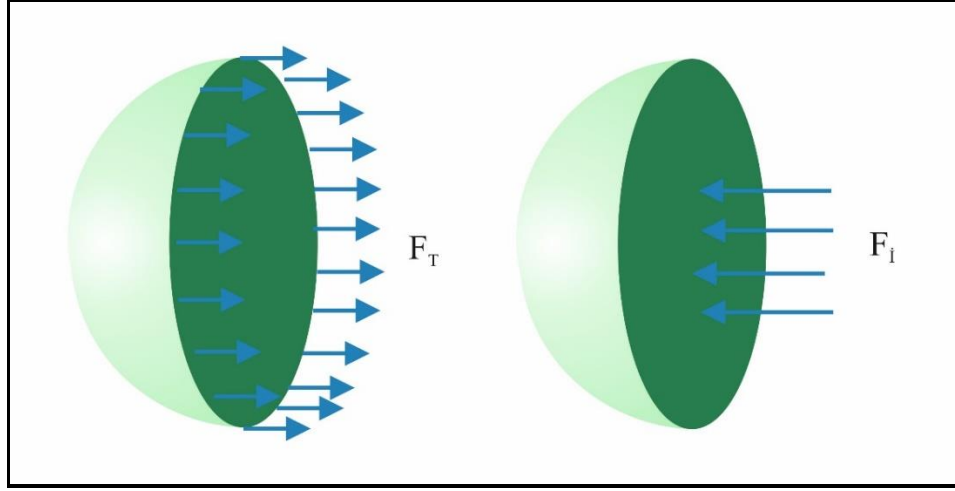


Şekil 1.19. Sabundan oluşan baloncukların yapı ve tabakaları

Bir sıvının yüzey gerilimi γ ve baloncuk yarıçapı r arasındaki ilişkiyi anlamak için, baloncuk dışında basıncın olmadığını ve baloncuğun ikiye kesilmiş olduğunu varsayalım. (Şekil 1.21) de Newton'un birinci hareket kanununa göre, her bir yarım küre, herhangi bir hıza sahip olmadığı için denge hali söz konusudur, bu nedenle her bir yarım küreyi etkileyen net kuvvet sıfırdır (Brown 2002).



Şekil 1.20. Sabundan oluşan bir baloncuğa etkileyen tüm kuvvetlerin gösterilmesi



Şekil 1.21. Sabun baloncuğunun yarıçapında oluşan yüzey gerilimi ve iç kuvvet

Her yarı küre için iki tür kuvvet vardır. Birincisi bir yarısı sağda, diğer yarısı solda olmak kaydıyla filmdeki yüzey geriliminden doğan kuvettir (Şekil 1.20). Bu kuvvetler, küresel filmin tüm çevresi boyunca etkir. Filmin her bir yüzeyinden kaynaklanan kuvvet miktarı, yüzey geriliminin ve yüzeyin dairesel dış çevresinin bir sonucudur (Şekil 1.21). Bu nedenle, iç ve dış yüzeylere bağlı olarak ortaya çıkan toplam kuvvet, bu değer iki katıdır. İkinci tür kuvvet ise, baloncuk yüzeyinin her bir noktasındaki iç hava basıncı nedeniyle ortaya çıkan kuvettir. Bu kuvvet yüzeye diktir ve yönü yukarı doğrudur. Sağa doğru işaretlerle gösterilen elemanlarda gerçekleşen toplam kuvvet, iç basınç ve yarı kürenin dairesel kesit alanının bir sonucu olarak ortaya çıkan kuvvete eşittir. Bu denklemler kullanılarak, Newton'un birincikanunundan:

$$\Sigma F = 0 \quad \text{ise} \quad (13)$$

$$F_i = - 2\gamma (2\pi r) \quad (14)$$

$$F_T = P_i (\pi r^2) \quad (15)$$

Denklemdaki eksi işareti, çizimde kuvvetin sola doğru bir kuvvet olduğunu göstermesindedir.

$$\Sigma F = - 2\gamma (2\pi r) + P_i (\pi r^2) = 0 \quad (16)$$

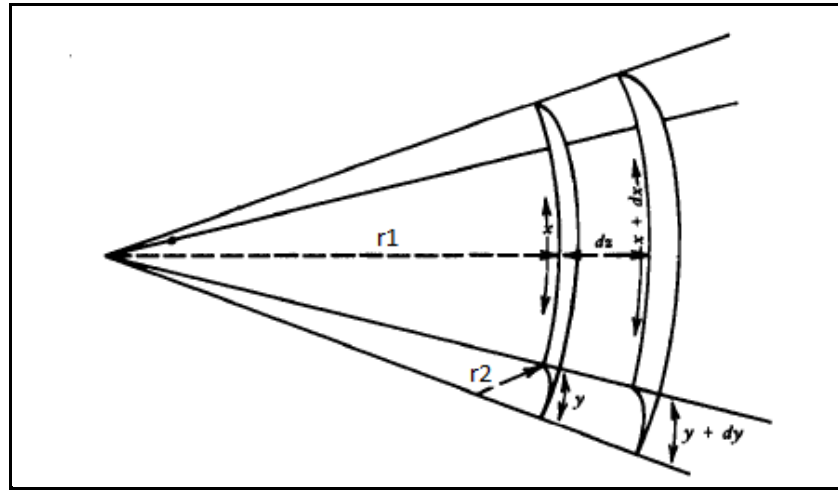
$$P_i (\pi r^2) = 2\gamma (2\pi r) \quad (17)$$

$$P_i = 4\gamma / r \quad (18)$$

Genel olarak, dış basınç sıfır değildir, bu nedenle denklem şöyle yazılır:

$$P_i - P_o = 4\gamma / r \quad (19)$$

Yukarıda belirtilen denkleme göre, kürenin yarıçapı arttığında, iç basınç azalacaktır. Bir su damlacığı gibi bir sıvının küresel damlasında, tek bir yüzey olduğu için, damlacık içinde hava yoktur. Bu nedenle yüzey geriliminden dolayı ortaya çıkan kuvvet, baloncukta olan kuvvetin yarısıdır (Adamson 1990).



Şekil 1.22. Sabunda oluşan köpükte, Laplace dekleminde olan parametreleri (Adamson 1990).

Yani iç ve dış basınç arasındaki fark sabun köpüğünün yarısı kadardır (Yang and Deng 2008).

Ve bir damlacık için;

$$\Delta P = 2\gamma / r \quad (20)$$

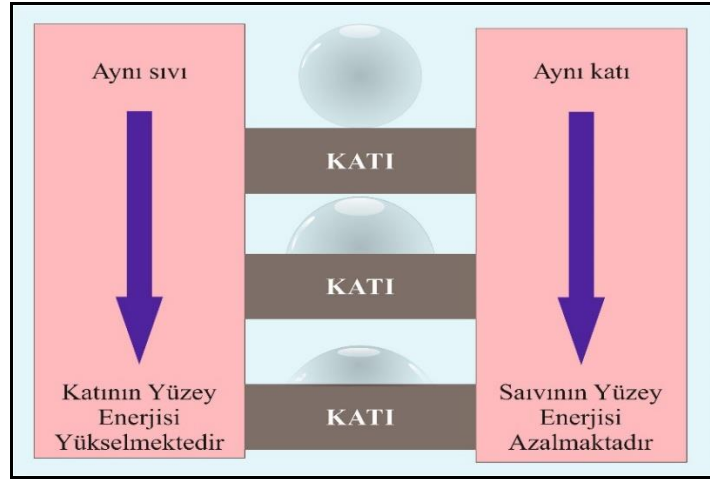
$$\Delta P = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (21)$$

$$P_i - P_0 = 2\gamma / r \quad (22)$$

Bu denklem, küresel bir sıvı damlacığı için “Laplace kanunu” olarak bilinir (Şekil 1.22) (Dole 1951).

1.8. Yüzey Pürüzlülüğü

Bir süperhidrofobik yüzey üretiminde, iki önemli faktör vardır; birincisi yüzey gerilim enerjisi (Şekil 1.23) ve ikincisi yüzey pürüzlülüğüdür.



Şekil 1.23. Farklı damlacıkların yüzeygelirimi ve sabit yüzeyde oluşan filmi

Yüzey pürüzlülüğü, farklı yüzey modelleri ve denklemler ile tanımlanır. Bir yüzey üzerindeki pürüzlülük, yüzeyde düşük adezyona sebep olur. Bu duruma özgü özel durumlar yüzeyde su damlacıklarının yuvarlanmasına ve kirletici parçacıkların da

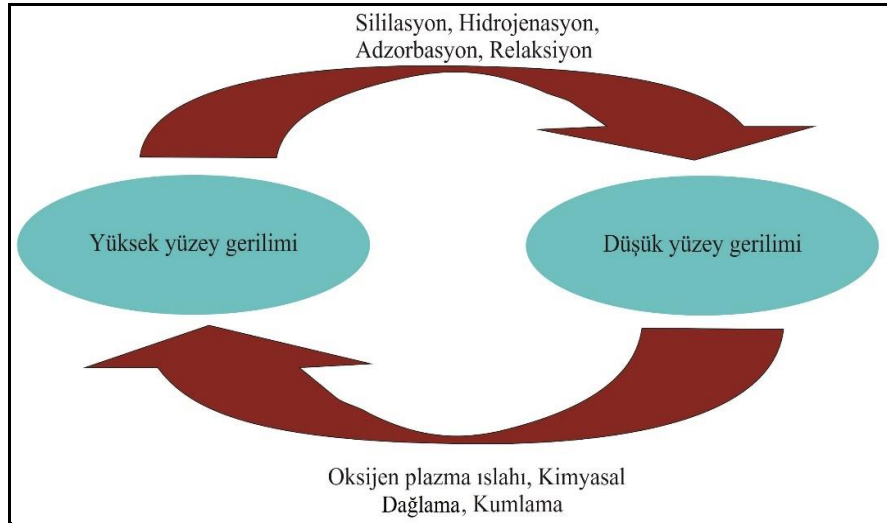
yüzeyden uzaklaşmasına sebep olur (Şekil 1.6). Yüzey pürüzlülüğü, temas alanını ve kirli parçacıklar ile yüzey arasındaki adezyonu (yapışmayı) azaltır (smart süperhidrofobik malzemeler) (Taiwo 2013).

Bir yüzeyinin pürüzlülüğü, morfolojik olarak tepe ve vadileri içeren gerçek yüzey alanı ile düzlem ya da geometrik alan arasındaki farka bakarak tanımlanabilir. Düzlem alan, temas alanın toplamını düzgün bir yüzey olarak kabul eder. Oysa gerçek yüzey alanı çıkıntılar dikkate alınarak tanımlanır. Bu iki terim de yüzey pürüzlülük faktörünü hesaplamak için kullanılır:

Pürüzlülük faktörü = gerçek yüzey/düzlemsel alan

Pürüzlülük faktörü, Wenzel modeli ile ilişkilendirilerek tanımlanabilir (Quéré, 2008).

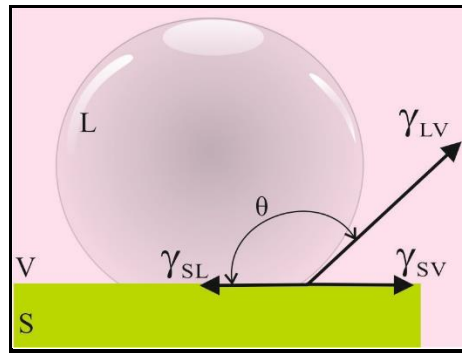
Bir yüzeyin yüzey gerilimini farklı işlemler ile değiştirebiliriz. (Şekil 1.24), yüzey gerilimini değiştiren yöntemleri göstermektedir.



Şekil 1.24. Yüzey gerilimini değiştiren yöntemler

1.8.1. Young denklemi

Bir su damlacığı ile temasta olan pürüzsüz ideal bir düzgün yüzey için, bir damlacık dengede iken, ilgili arayüzey gerilimleri dengeli olacaktır. Katı ile sıvı arasındaki arayüzey gerilimleri $[\gamma_{sl}]$ sırasıyla, sıvı ve buhar $[\gamma_{lv}]$, katı ve buhar $[\gamma_{sv}]$ dir (Cerro 2010).



Şekil 1.25. Yüzey gerilimi ve Young denklemi

Su damlacığı, bir yüzey ile temas halinde olduğu zaman, küresel bir kapak şeklini alır. Tüm sıvıların yüzey enerjisine sahip olduğunu öğrenmeden önce, aslında her yüzeyin bir yüzey enerjisine sahip olduğunu bilmek gerekir. İki faz arasındaki arayüzey, fazlar arasında yüzey gerilimine neden olur (Şekil 1.25).

Şayet θ açısı, denge temas açısı olarak değerlendirilirse, x yönündeki kuvvetleri dengeleyebiliriz ve onları yeni düzenlediğimizde Young denklemi ortaya çıkar:

$$\Sigma F_x = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta_E = 0 \quad (23)$$

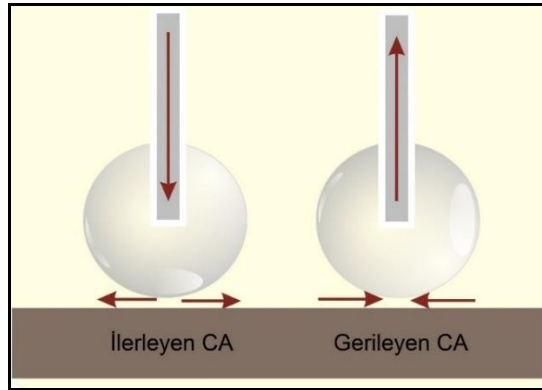
$$\gamma_{lv} \cos \theta_E = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (24)$$

$$\cos \theta_E = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (25)$$

Young denklemi, damlacığın tüm yüzey enerjilerinin toplam olarak dikkate alındığı, temas açısını ifade eder.

1.8.2. Histerezis temas açısı

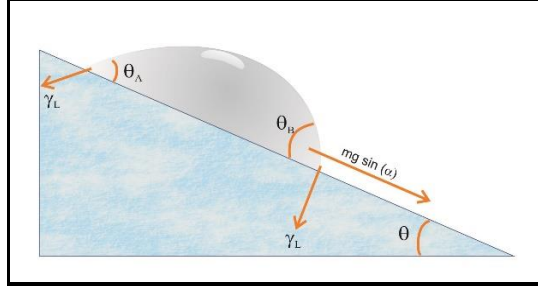
Young denklemi özel bir sıvı-katı sistemine uygulandığında, üç termodinamik parametre $[\gamma_{sl}]$, $[\gamma_{lv}]$ ve $[\gamma_{sv}]$ oluşturulur. Öte yandan, bir katı üzerindeki bir damlacığın birçok yarıkararlı hali vardır ve gözlenen temas açıları, genellikle θ_E ye eşit değildir. Islanma olayı, sadece statik halde daha fazla gerçekleşir (Naik and Mukherjee 2009). Sıvı, kendi yeni yüzeyini oluşturacak şekilde ve gezindiği yerde katıyı ıslatacak şekilde hareket eder (Şekil 1.26).



Şekil 1.26. Statik halde olan bir damlacık için ilerleyen temas açısı ve gerileyen temas açısı (Nuraje *et al.* 2013).

Tek bir statik temas açısının oluşması, ıslanma davranışını tanımlamak için yeterli değildir. Üç fazlı temas hat çizgisi gerçek hareket içindeki, temas açısı “dinamik” temas açısı olarak adlandırılır. Özellikle, sıvıyı genişletip büyütürken oluşan temas açıları, sırasıyla ilerleyen (θ_A) ve gerileyen (θ_R) temas açısı olarak tanımlanır. Bu açılar, belli bir aralık içerisinde bulunurlar. Şöyle ki, ilerleyen açılarda maksimum bir değere, gerileyen açılarda minimum bir değere yaklaşırlar. Dinamik temas açısı, uygun olarak ölçülen statik temas açısına eşit ve düşük bir hızda olmak üzere, birçok hız oranında ölçülebilir. İlerleyen açı ile gerileyen açı arasındaki farka “histerizis” denir (Şekil 1.27).

$$H = \theta_A - \theta_R \quad (26)$$



Şekil 1.27. İlerleyen açı ile gerileyen açı'nın ölçüleri (Nuraje *et al.* 2013).

1.8.3. Wenzel denklemi

Aslında tüm yüzeyler bir miktar pürüzlülük içerir ya da çevredeki kirleticilerden dolayı belli bir ölçüde heterojendirler (Whyman *et al.* 2008). 1930'ların ortasında, yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı arasındaki ilişkiyi ilk kez Wenzel incelemiştir (Şekil 1.6). Wenzel dekleminde bir su damlacığı altındaki hava hapsedilmemiş bir yüzeyle tamamen temas eder. Bu yüzeyin pürüzlülüğü, “pürüzlülük faktörü” olarak tanımlanır. Damlacık, pürüzlülük sayesinde yüzeye çok daha iyi yapışır. Bu denklemde, iki tür temas açısı kullanılır. Birincisi, denge temas açısı (θ_E), ikincisi, ise pürüzlü bir yüzey üzerindeki temas açısı olan gerçek temas açısı (θ^*) dır (Verplanck *et al.* 2007).

$$r = \text{gerçek yüzey} / \text{düzlemsel alan} \quad (27)$$

Pürüzlü bir yüzey üzerine tamamen yapışan damlacığa, “tutunan (pinned)” damlacık denir. Her yüzey belli ölçüde bir pürüzlülük içerdiği için, hiçbir yüzey moleküler düzeyde tamamıyla düzgün değildir.

r , 1'den büyük ise:

$$r = \text{gerçek yüzey} / \text{düzlemsel alan} > 1 \quad (28)$$

Wenzel denkleme göre:

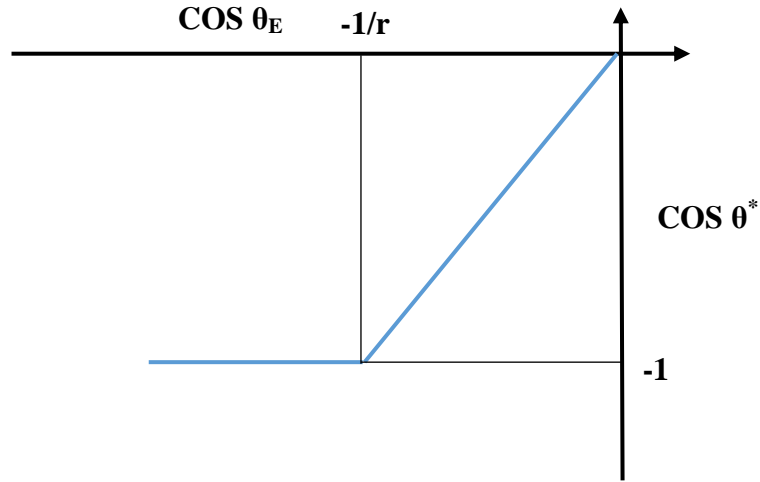
$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad (29)$$

$$r > 1 \text{ yani } \cos \theta^* > \cos \theta_E \quad (30)$$

Başka bir deyişle:

$$r = \cos \theta^* / \cos \theta_E \quad (31)$$

Bu denkleme göre, pürüzlülük arttıkça temas açısı artar. (Şekil 1.28), Wenzel ilişkisini Young denklemi ile göstermektedir.



Şekil 1.28. Wenzel ilişkisini Young denklem ile gösterilmesi (Verplanck *et al.* 2007).

1.8.4. Cassie-Baxter denklemi

Pürüzlü yüzeylerde, damlacık yüzey üzerine düştüğünde bazen pürüzlülük ile birlikte hava da hapsedilir. Bu yüzden yüzeye temas tam olarak sağlanmayabilir. Bu durumda yeni üç faz gözlenir, yani sıvı-hava, katı-hava arayüzeyleri oluşur. Böylece, su

damlacığı hava kabarcıklarının üzerine yerleşir. Damlacık altındaki sıvı-hava, katı-hava arayüzeyleri için kesirsel geometrik alan sırasıyla f_{sl} ve f_{la} ile gösterilir. Bu durumda, su damlacığı, yuvarlanır (akar) ya da sıçrar. Bu durum, su itici ve kendi kendini temizleyen yüzeyler açısından olumlu bir durumdur. Yüzeyle temas eden her su damlacığı, aktığı ve hareket ettiği yol boyunca karşılaştığı kirleri topladığı için bu kendi kendini temizleme özelliğidir (Şekil 1.6). Özellikle Cassie-Baxter hali, çok pürüzlü yüzeylerde meydana gelir (Cho 2011).

Cassie-Baxter denkleminin özel bir formu, θ^* 'nin, kesirsel geometrik alan tanımlanan damlacıkla temasta olan katının bağı olduğunu gösterir.

f = damlacıkla temas olan katının yüzdesi

Bu değer, sıfıra yaklaştıkça ya da başka bir deyişle damlacık hava paketleri üzerine yerleştikçe, $\cos \theta^0 - 1$ e, ve θ^0 de 180° ye yaklaşır (Verplanck *et al.* 2007).

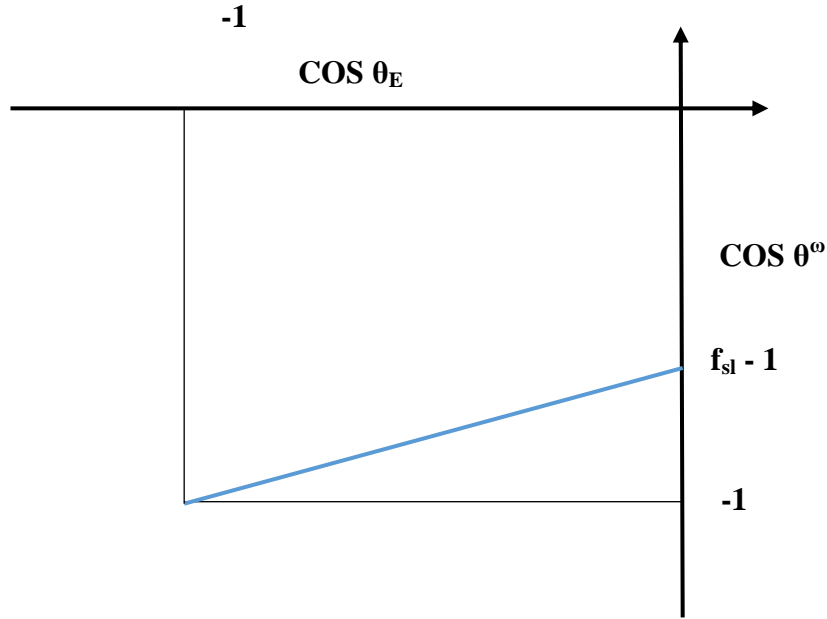
$$f_{la} + f_{sl} = 1, f_{la} = 1 - f_{sl} \quad (32)$$

$$\cos \theta^0 = f_{sl} \cos \theta_E - f_{la} \quad (33)$$

$$\cos \theta^0 = f_{sl} \cos \theta_E + f_{sl} - 1 \quad (34)$$

$$\cos \theta^0 = f_{sl} (\cos \theta_E + 1) - 1 \quad (35)$$

Wenzel denklemi ile Cassie-Baxter karşılaştırıldığında, Wenzel denklemindeki önemli meselenin pürüzlülük faktör ve Cassie-Baxter ise önemli mesele pürüzlülük ve yüzey geriliminin etkisidir (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. Cassie-Baxter denklemin Young denklem ile ilişkisini göstermektedir (Verplanck *et al.* 2007).

1.9. Süperhidrofobik Malzemelerin Türleri

Genellikle süperhidrofobik malzemeler üç gruba ayrılabilir. Birinci grup, ZnO veya TiO₂ gibi ışık karşısında inorganik süperhidrofobik olan maddelerdir. Bu malzemeler, süperhidrofobik olan malzemelerdir. Bunlar karanlıkta ışık depolayarak iyileşirler. İkinci grup ise, polietilen veya diğer polimerler gibi çeşitli hidrokarbonlardır. Bu malzemelerde karbon zincirinden dolayı, pürüzlü tabakalar artar, fakat morötesi ışık altında, kararsızlaşırlar ve oksidasyon ya da bozunmaya uğrarlar. Üçüncü grup, teflon gibi florokarbonlardır. Bu malzemeleri kullanan, sugeçirmeyen elbiseler, boyalar, dikizaynaları gibi günlük yaşamda pek çok uygulanması vardır. Bu malzemeler, suda çok düşük sürtünme gösterirler (Irzh *et al.* 2011).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda, dünya çapında yapay süperhidrofobik yüzey üretimi hususunda, farklı yöntemler kullanılarak birçok çalışma yapılmaktadır. Bilim adamları, doğayı inceleyerek süperhidrofobik ve su itici yapılarda iki önemli faktörün etkisini gözlediler. Bu faktörler, doğada görülen fiziksel yapılar ve yüzeylerin kimyasal yapısıdır. Fiziksel yapıdan kasıt, geometrik mikro ve nanoyapılardır. Bu yapılar, pürüzler oluşturur, artan hidrofobik özelliği geliştirir ve süperhidrofobisitenin kaynağını oluşturur. Kimyasal yapı, süperhidrofobik yüzeyleri kaplayan malzemenin kimyasına bağlıdır. Düşük adezyon kuvvet eğiliminde olan bir yüzey, başka bir deyişle, düşük yüzey gerilimli apolar malzemeler, yeterli süperhidrofobisite özelliğe sahiptirler. Süperhidrofobik yüzeylerin üretimine dair yapılan çalışmalar, yüksek pürüzlülükte yüzeyler elde etmeyi, en düşük yüzey gerilimine sahip malzemeler kullanarak düşük maliyetli ve kısa zamanda yaygın ve kolay uygulamalar sağlayacak kaplamalar üretmeyi amaçlamaktadır (Atkins and De Paula 2010).

Süperhidrofobik yüzey üretmek için son yıllarda kullanılan bazı yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

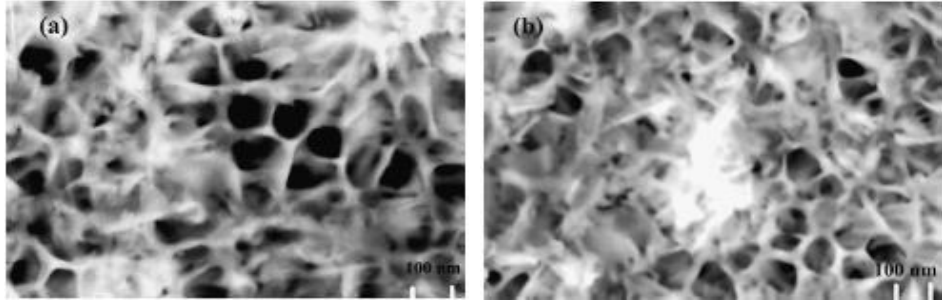
2.1. Kaplama

Kaplama işlemi, katı alt-tabaka üzerine gaz veya sıvı biriktirilerek ince bir film elde edilmesidir. Düşük yüzey enerjili kaplama malzemeleri, hidrofobik ıslah ile süperhidrofobik kaplama yapısı sergilerler (Xiu 2008).

2.1.1. Plazma çöktürme (deposizyon)

Plazma atmosferinde çöktürme; farklı katı yüzeyler üzerine, düşük yüzey enerjili malzemelerin çöktürülmesine imkân sağlar. Plazma tabanlı ıslah işlemi, kaplama parçacıklarının verimli bir şekilde kullanılması bakımından avantajlı bir yöntemdir.

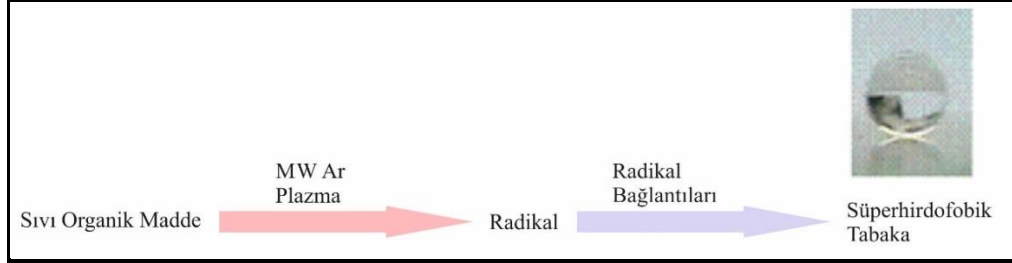
Yüzey radikalleri ve yüklü parçacıklar çok aktiftir. Bu nedenle, kaplama malzemelerinin yüzey reaksiyonu, hızlı ve yüksek verimde gerçekleşir. Bilimsel literatürde çok sayıda plazma tabanlı ıslah yöntemi vardır. Fakat bu işlemde yüksek akış oranları, düşük enerji maliyeti ve plazma kararlılığı gibi bazı avantajlar elde etmek için, daha fazla optimizasyon çalışması yapmak gerekir. Örneğin deneysel bir çalışmada, plazma çöktürme sırasında alt-tabaka üzerinde polimerizasyon yapılmıştır. Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.28, Cr 0.05, Zn 0.1 Fe 0.25 ve Mn 0.15 (%ağırlık cinsinden) içeren Alüminyum alaşımı bir dakika boyunca radyo frekans plazma (RF, 13.56MHz) ile teflon kaplanmıştır (soy gaz olarak He kullanıldı). Kaplanmış bu yüzey iyi bir süperhidrofobisite özellik gösterilmiştir. Yüzeyde oluşan hidrofobik ve büyük temas açısından sorumlu olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1). Saydam süperhidrofobik bir yüzey oluşturmak için, pürüzlülük en aza indirilmelidir (Jafari *et al.* 2010).



Şekil 2.1. Teflon ile kaplanan alüminyum alaşımının SEM görüntüleri (Jafari *et al.* 2010).

Diğer bir uygulama, Alexander Irzh Lee Ghindes ve Haron Gedanken tarafından rapor edilmiştir. Üç kaplama maddesi dekan (hidrokarbon öncül maddesi), TEOS (silan öncül maddesi) ve perflorodekalin (florokarbon öncül maddesi) kullanarak bir süperhidrofobik yüzey oluşturmuşlardır (Şekil 2.2). Argon gazı, 5 saniye ve mikrodalga 10 saniye süre ile etkin bir şekilde kullanılmıştır. Bu çalışmada, kısa bir süre de yüksek bir temas açısı ile birlikte iyi bir süperhidrofobisite özelliği elde edilmiştir. Analizlerde P-dekanın süperhidrofobisite özelliğini iyileştirdiğini göstermiştir. Her iki yöntemde, alt tabakaların geniş bir yüzey alanında ve sanayi uygulamalar için kullanılabilir. Bu iki

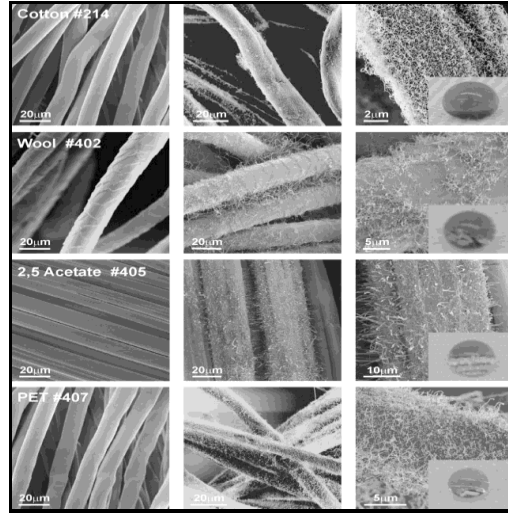
yöntemin en önemli iki parametresi kaplama hızı ve hidrokarbon kullanımındır. Öyle ki kaplamanın hızı, kaplama süresini kontrol etmektedir (Irzh *et al.* 2011).



Şekil 2.2. Mikrodalga işlem ile kaplama gerçekleşen mekanizması (Irzh *et al.* 2011).

2.1.2. Kimyasal buhar kaplama (CVD)

Kimyasal buhar kaplama, bir alt-tabaka üzerine bir reaktan yardımıyla ince bir film meydana getirmek üzere uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde, kimyasal bir madde bir alt-tabaka ile kimyasal reaksiyona girer. Film morfolojisi, süperhidrofobik alt-tabaka morfolojisine bağlıdır. Zimmermann *et al.* (2008) on bir türden farklı kumaşı, farklı kalınlık ve bileşimlerde bu yöntemi kullanarak kaplamış ve süperhidrofobik bir kumaş yapısı elde etmişlerdir (Şekil 2.3). Yapılan kimyasal analizi, kaplama bünyesinde silisyum, karbon ve oksijenin varlığını göstermiştir. Başka bir çalışmada ise kimyasal buhar kaplama ile bir hidrofilik selüloz süperhidrofobikleştirilmiştir. Bu çalışmada, pamuklu kumaş malzemesi, doymuş trichloromethylsilana maruz bırakılmış ve daha sonra geri kalan Si-Cl bağları hidrolize olması için sulu piridin çözeltisine daldırılmıştır. Daha sonra yıkanıp ve 10 dakika boyunca 150°C'de bir fırında işleminden geçirilmiştir. Si-OH gruplarının polimerizasyonu yüzeyde renk veya morfolojisi bakımından herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır (Xiu 2008).



Şekil 2.3. CVD yöntem ile kaplanan 12 tekstilin SEM görüntüleri ve temas açıları (Xiu 2008).

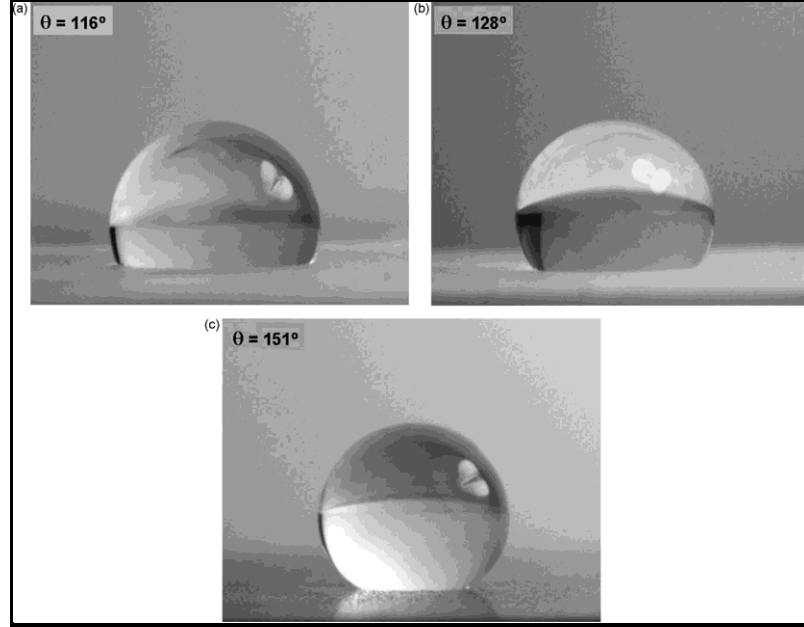
2.1.3. Sol-jel işlemi

Sol-jel, jeller ve nano-parçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin özellikleri çok tabakalı filmler oluşturmak, tek kristal malzemeler, gözenekli kolonsal yapılar, nano tozlar ve pürüzlü kaplamalar oluşturmasıdır. Pürüzsüz yüzeyler reaksiyon karışımının bileşimini değiştirilerek pürüzlü yüzeye dönüştürülebilmektedir. Bu yöntem ile, pürüzlü ve fraktal yüzeyli aerojel ile xerogel kaplamalar da oluşturulabilmektedir.

Bazı çalışmalarda, tetrametoksi silan ve tetraetoksi ile silika esaslı dayanan süperhidrofobik yüzeylerin üretildiği bildirilmiştir. Silikon arojeller, silika, hava ve su içeren malzemelerdir. Öyle ki her malzemenin özel bir oranı vardır.

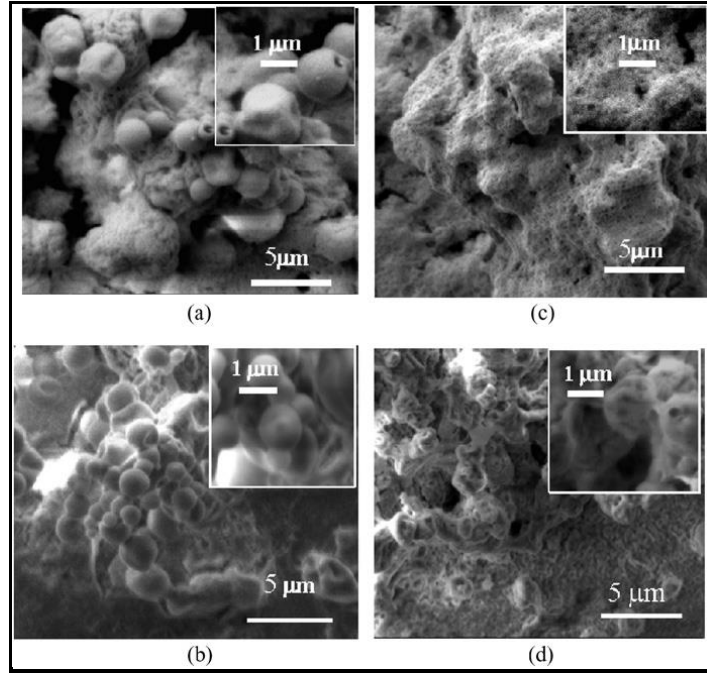
Lathe *et al.* (2009) iki aşamalı bir asit-baz sol-jel işlemi ile bir cam alt-tabaka üzerine trimethylehoxysilane kullanarak esnek süperhidrofobik silika film oluşturmuştur. Sol kaplamada, öncül madde olarak tetraetoksilan (TEOS), metanol (MeOH) çözeltisi, su (H_2O) maddeleri 1:38.6:8.68, sabit molar oranında hazırlanmıştır. Sırasıyla, 2 molar NH_4OH ve deney boyunca TMES / TEOS mol oranı (M), 0 ila 1,1 arasında tutulmuştur.

M değerinde ki artış, filmin süperhidrofobitesinin artmasına sebep olmuştur, ancak optik iletkenlik görünür % 82-88 aralığına düşmüştür (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Hidrofob kaplamaların temas açısı (Latthe *et al.* 2009).

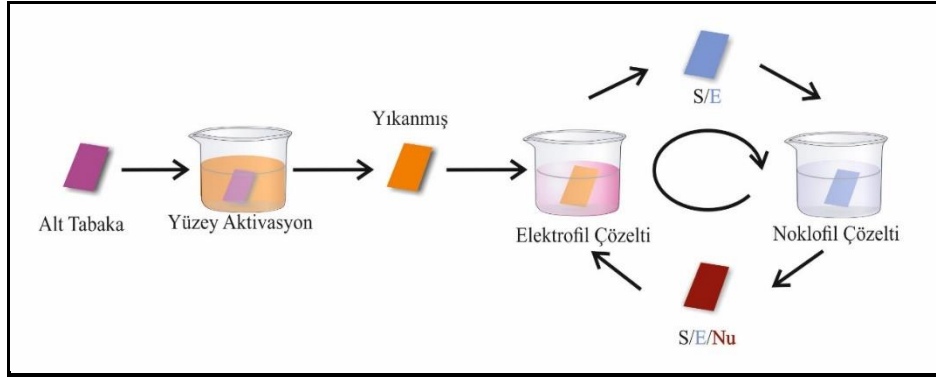
Taurino *et al.* (2008) tarafından metal alkoksitler, tetraetoksisilan, tetraetil, ortotitanat ve tetra-n-propil ve zirconat ve perfloropolieter maddeler kullanılarak, sol-jel işlemi ile düşük yüzey enerjili süperhidrofobik yüzeyler üretilmiştir. Farklı oranlardaki öncül maddeler farklı kimyasal reaktiviteye sahiptir ve metal, cam ve polimerik yüzeyler gibi birçok alt-tabaka üzerinde uygulanabilmektedir. Sadece uygun kimyasal bileşimler içeren ve yüzey pürüzlülüğü olan kaplamalar yüksek CA ve düşük histerezis değerleri göstermiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. (a) ZrO_2 , (b) SiO_2 , (c) TiO_2 , (d) ZnO ve silan uçlu perfloropolietere bağlı olan çok tabakalı kaplanmış ve üretilmiş süperhidrofobik yüzeylerin SEM görüntüleri (Taurino *et al.* 2008).

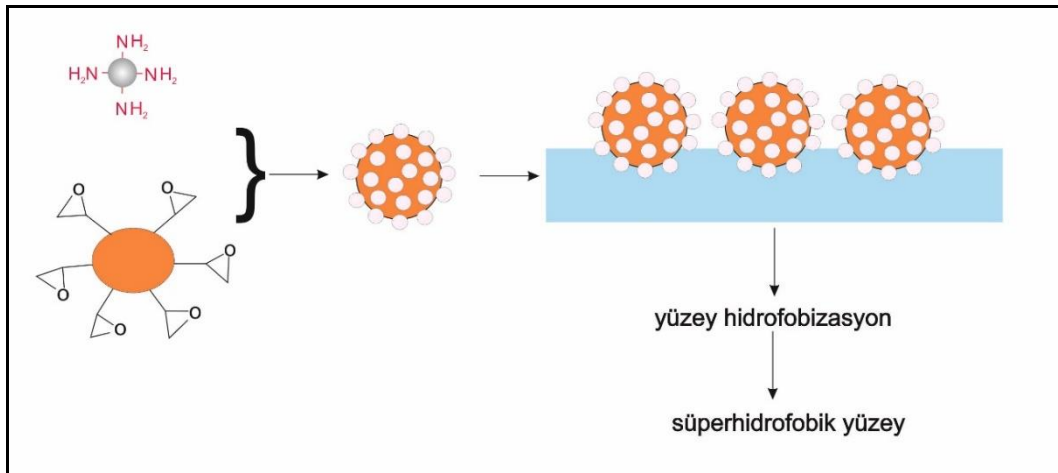
2.1.4. Kovalent (ortaklaşım) tabaka-tabaka kendinden montaj işlemi

Tabaka-tabaka düzeni, yüzeyleri değiştirmek ve nanokompozit ince filmler üretmek için kullanılan yüksek verimli basit bir yöntemdir. Genellikle polielektrolitlerin tabakalı iyonik grubunu üretmek için kullanılır. Bu süreçte, ince filmler, genellikle negatif ve pozitif yüklü polimerler parçacıkların birikmesi ile oluşur. Bu süreçte önemli olan, kaplamanın dayanımını etkileyen tabakalar arasındaki kimyasal reaksiyonların tasarımıdır. Birinci olarak aktive yüzey, yüklü bir yüzey oluşturmak için elektrofil çözelti içerisine konur. İkinci aşamada kaplanmış yüzey, nükleofil çözelti içine konur (Şekil 2.6) (Bergbreiter and Liao 2009). Yüzey aktivasyonu, alt-tabaka ile birinci tabaka arasındaki etkileşimi artırmak için önemli bir role sahiptir. Son kat ise hidrofobikleşme için düşük yüzey enerjili malzeme ile reaksiyona girer.



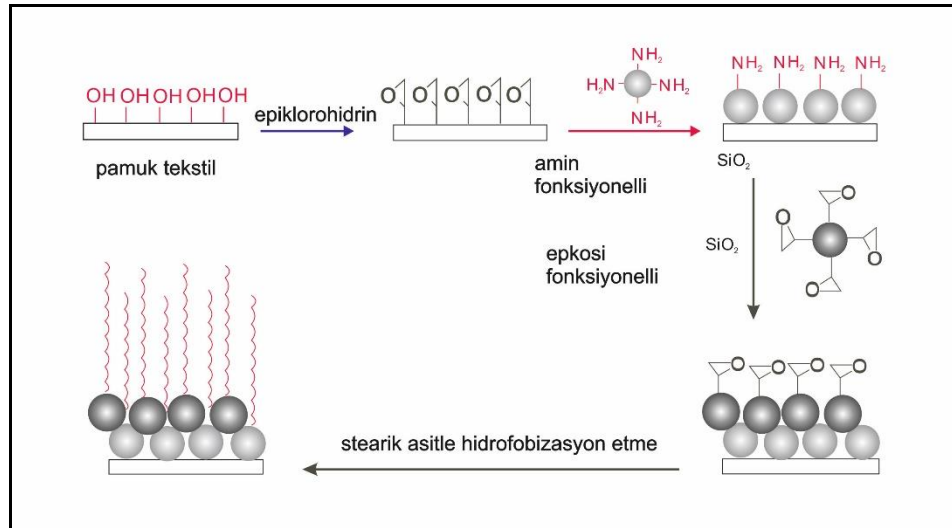
Şekil 2.6. Kovalent tabaka-tabaka kendinden montaj işlem prosesi (Bergbreiter and Liao 2009).

(Ming *et al.* 2005) kovalent tabaka-tabaka kendinden montaj yöntemi ile süperhidrofobik yüzeyler üretmişlerdir. Çalışmalarında, ahududu benzeri parçacıkların çift boyutlu hiyerarşik yapısı ile sağlam bir süperhidrofobik ince film hazırlamışlardır. Önce, bir epoksi-amin sistemine dayalı, geleneksel çapraz-bağlanmış bir film, başka bir yüzey aşılama için uygun ve reaksiyona girmemiş epoksi gruplar yardımıyla hazırlanmıştır. İkinci olarak, amin yüzey fonksiyonizasyonunda ahududu gibi silis parçacıkları kimyasal olarak epoksi film üzerine yatırılmış ve pürüzler elde edilmiştir (Şekil 2.7). Yüzey yapısının etkisi parçacık içeren ve içermeyen film üzerinde AFM sonuçları ile değerlendirmiştir.



Şekil 2.7. Epoksi-amin ve PDMS ile süperhidrofobik yüzey yapısı (Ming *et al.* 2005).

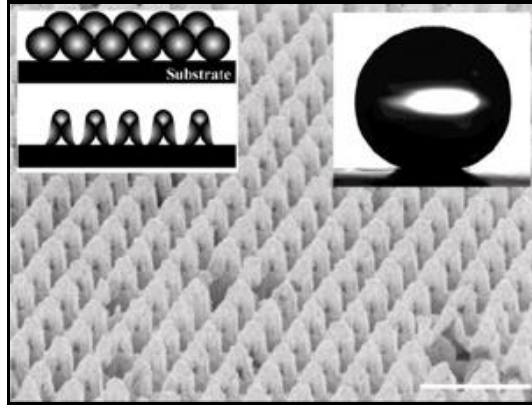
Xue *et al.* (2009) epoksi-fonksiyonlu pamuklu kumaşlar üzerinde, amino ve epoksi fonksiyonlandırılmış silika nanopartikülleri kompleks ile süperhidrofobik bir yüzey hazırlamışlardır. Yüzey üzerinde çift boyutlu pürüzlü yapılar elde etmişlerdir. Yüzey 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltrichlorosilan ya da bunların bir kombinasyonu ile hidrofobize edilmiştir (Şekil 2.8). Bu metotta, önce pamuklu dokuma epiklorohidrin ile epoksi fonksiyonlaştırılmış, daha sonra amino ile fonksiyonlaştırılmış silika nanopartikül çözeltisi içine daldırılarak bir padder tarafından koparılmıştır. Sonra, daldırma ve büküm işlemi, iki kez tekrarlanmıştır. Kumaş kurutulup tekrar poxy ile fonksiyonlaştırılmış silika nanopartikül çözeltisi içine daldırılarak ve bir padder tarafından koparılmıştır. Bu işlem, iki kez tekrarlanıp, daha sonra kumaş kurutulmuştur. Kurutma sırasında, epoksi grupları ve amin grupları arasında reaksiyonlar meydana gelmiştir. Bu şekilde pamuk ile kovalent bağlanmış silika parçacıkları hazırlanarak daha fazla yüzey aşılama için kullanılabilir epoksi grupları yüzeyi terk etmiştir. Daha sonra, stearik asit, PFTDS ya da bunların birleşimleri, pamuk alt-tabakaların' süperhidrofobik yapmak için pürüzlü elyaf yüzeyi üzerine aşılınmıştır. Pamuk epoksi grubu elyaf ve silis kaplama arasındaki etkileşimi artırmıştır. Hazırlanan süperhidrofobik numunenin suyla statik temas açısı, olarak 170° elde edilmiştir.



Şekil 2.8. Epoksi-fonksiyonlu pamuklu kumaşlar üzerinde süperhidrofobisite oluşma prosesi (Xue *et al.* 2009).

2.1.5. Monodispers nanokürecikli litografi

Shiu *et al.* (2004), tarafından, polistiren (PS) monodispers nanokürecikli litografi kullanılarak süperhidrofobik bir yüzey hazırlanmıştır. Bu yöntem, birbirine yakın biçimde nanoküre dizilerin oluşturulmasını, kürelerin O₂ plazma ile aşındırılmasını, Au ile yüzeyin kaplanmasını ve akabinde oktadekanetiol (ODT) ıslahını kapsar. Elde edilen yüzey temas açısı 168° olmuştur. Elde edilen yüzey görüntüleri, Şekil 2.9'de gösterilmiştir.

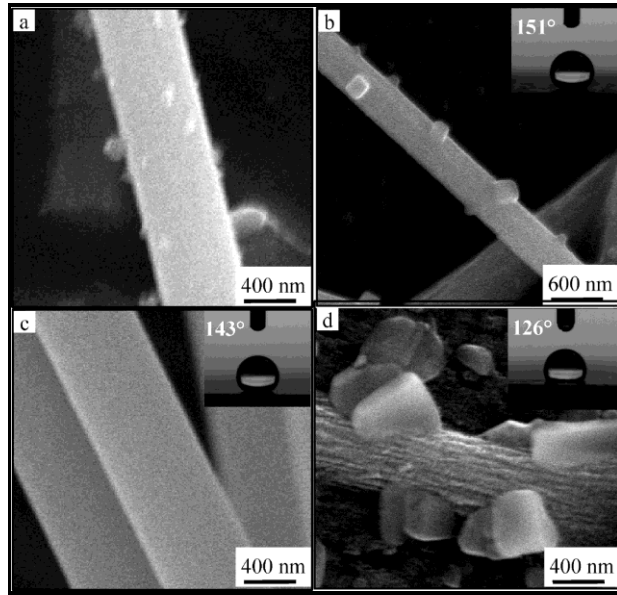


Şekil 2.9. Polistiren (PS) monodispers nanokürecikli litografi ile oluşan süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüsü ve temas açısı (Shiu *et al.* 2004).

2.1.6. Elektrospin

Çözeltide çözülebilen polimerlerden organik ve inorganik nanolifler üretilmesi için elektrospining teknolojisi kullanılmaktadır. Bu işlem, elektro-hidrokinamik bir işlemdir. Bu süreç, biyolojik ve yağa bağlı polimer nanolifleri sağlayabilir. Bu malzemeler yenilikçi biyomedikal cihazların imalini sağlayabilen pek çok uygulamaya sahiptir. Bu yöntem elyaf üretiminde çok meşhur bir yöntemdir. Bu süreç kontrollü gözenek yapısına sahip doğal yeni nano elyaf ve kumaşların üretimi için çok önemli avantajlar sağlanmaktadır. Bu yöntem ile yüzey alanı ve pürüzlülük kontrol edilebilir. Böylece küçük pürüzlülük ve yüksek bir yüzey alanına sahip bir yüzey elde edilebilir (Bhardwaj and Kundu 2010).

2009 yılında Hongzhe Tang, elektrospin yöntemi ile geniş alanlı ve yüksek adezyon kuvvetlerine sahip bir süperhidrofobik titanyumoksit zarı üretmiştir. Süperhidrofobisite oluşturmak için kalsinasyon ve yüzey modifikasyonu 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (POTS) ile yapılmıştır. Elektrospin süresi (telectrospinning), elektrospin ve hidrotermal ıslah bileşimi ile kontrol edilerek, çeşitli yüzey yapıları elde edilmiştir. Temas açısı ile zarın gözenek boyutu arasında yakın bir ilişki gözlenmiştir. (Şekil 2.10), (Bhardwaj and Kundu 2010).



Şekil 2.10. Hidrofobik ve süperhidrofobik kaplamaların SEM görüntüsü (400 nm ölçekle) ve temas açıları (Bhardwaj and Kundu 2010).

Han and Steckl (2009), koaksiyel elektrospin yöntemini kullanarak teflon ile 150° den daha yüksek temas açısı olan süperhidrofobik bir zarı üretmiştir. Elde edilen, bu yapı iç kısım ve kılıf malzemelerin farklı özelliklerini birleştirmiştir.

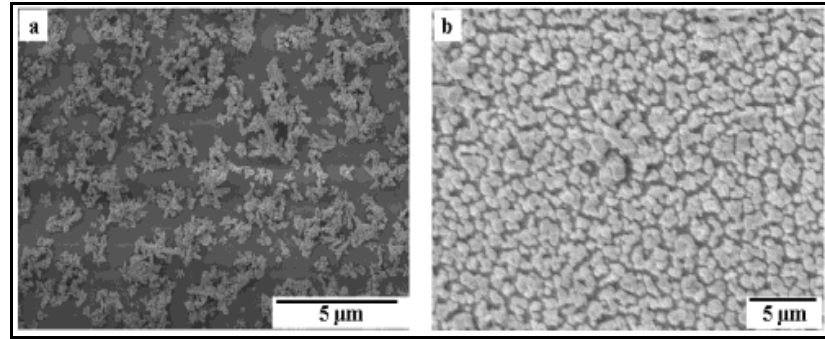
2.1.7. Elektrokimyasal kaplama yöntemi

Bu kaplama, elektrik ve korozyon direnci ile sürtünmeyi azaltmak için bir metalden diğer metal üzerine ince bir tabaka oluşumunu sağlayan bir yüzey kaplama yöntemidir.

Elektrokaplama, üç temel özelliğe sahip olduğu için, nano, biyo ve mikroteknolojiler için elverişli bir yöntemdir:

- Karmaşık 3D maskeleri ile fonksiyonel malzeme büyötmek için kullanılabilir.
- Sulu elektrolitler oda sıcaklığına yakın sıcaklıklar değerlerinde gerçekleştirilebilir.

Zhang *et al.* (2004) dendritik altın kümeleri ile kaplanmış süperhidrofobik bir malzeme üretmek için elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanmışlardır. Altın kümeleri indiyum kalay oksit üzerine elektrokimyasal kaplama ile oluşturulmuş, elektrot, çok tabakalı polielektrolit ile modifiye edilmiştir. Kaplanmış metal, daha sonra n-dodekantiol ile bir tabakalı kendi kendine montaj olan kemisorpsiyonla, süperhidrofobik özellikleri sergilenmiştir. Modifiye edilmiş altın kümelerinin temas açısı 156° iken 40 dakika çevre ortamına maruz kaldıktan sonra temas açısı $156-173^\circ$ arasındaki bir değişikliğe uğramıştır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. (a) Elektrokimyasal işlem ile indiyum kalay oksit üzerine büyütölen altın kümelerinin ve (b) poli (4-stylene sülfonat) (PSS) ile modifiye edilen altın kümelerinin SEM görüntüleri (Zhang *et al.* 2004).

2.2. Dağlama işlemi

Dağlama, yüzeyin korunmayan kısımlarını güçlü bir asit ile kaldırmak ve yüzey üzerinde bir tasarım oluşturmak için uygulanan bir işlemdir. Dağlama, kullanılan malzemeye göre değişen ve farklı teknikleri olan bir işlemdir. Dağlama aşındırma teknikleri şunlardır:

2.2.1. Litografi teknikleri

Düz baskı, silikon gibi katı bir maddenin yüzeyi üzerine ana kalıp kopyalarını aktarmak için kullanılan bir yöntemdir. Fotolitografi, en çok kullanılan litografi tekniğidir. Litografi teknikleri, mikro alet ve radyasyon tipine göre birçok sınıfa ayrılabilir. Fotolitografi deseni yazdırmak için fotonları, elektron litografi elektronları ve iyon litografi de iyonları kullanır. Diğer taraftan litografi, yumuşak bir malzemeye karşılık sert bir kalıp ile bir tabaka arasındaki mekanik etkileşimi kullanır ve yakın-saha litografi ise yüzey ile bir uç (elektrik, mekanik, termal, optik) arasındaki etkileşimleri kullanır (Hutcheson ve American 2004).

Shiu *et al.* (2004), Süperhidrofobik bir malzeme oluşturmak için nanoküre litografiyi kullanmış ve nanokürecik boyutunun etkisini araştırmışlardır. Nanoküre çapının artışıyla, temas açısının azaldığını gözlemlemişlerdir. Nanoküre litografi ve oksijen plazma ıslahı ile üretilmiş süperhidrofobik yüzeyler de temas açısı, sırasıyla 170° ve 135° derecelere yükselmiştir.

2.2.2. Diferansiyel plazma dağlama

Plazma tekniği, mikro elektronik işlemlerde (Si yüzey deseni dağlamada), temizlemede, fotorezist kaldırılmasında ve dielektrik film kaplamalarda uygulanır. Plazma dağlama teknikleri ile aynı zaman da yüzey pürüzlülüğü sağlanabilir. Bu nedenle süperhidrofobik yüzeyler üretmede alternatif bir yöntemdir. Bu teknik, floropolimerler, mikromasklı silikonlar, poli dimetilsiloksanlar için kullanılabilir (Fresnais *et al.* 2006).

Diferansiyel plazma dağlamanın, flor polimerlerde (Morra *et al.* 1990), mikro maskeli silikonlarda (Lejuene *et al.* 2006), polidimetilsiloksanlarda (Tserepi *et al.* 2006), alan seçici (Teshima *et al.* 2004), metal destekli (Koynov *et al.* 2006), dislokasyon seçici kimyasal ve diğer dağlama metodları gibi pekçok uygulaması, olmuştur (Shirtcliffe *et al.* 2005).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesinde ikinci bölümde belirtilen yöntemlerin çok fazla zaman alması ve yüksek maliyetler içermesi gibi bazı olumsuzlukları vardır. Bu durumda süperhidrofobik yüzeylerin fabrikasyonu için, tek bir aşamada hazırlanan ve pahalı olmayan malzemeler kullanmak daha uygun olacaktır. Bunun için spin kaplama ve mikrodalga plazma biriktirme yöntemleri kullanılarak uygun talepler karşılanabilir. Çünkü bu yöntemler uygulamalar için hızlı ve faydalı yöntemlerdir (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Mikrodalga plazma cihazında plazma oluşurken çekilen bir görüntü.

Süperhidrofobik yüzeyler için iki tip alt-tabaka (substrate) vardır. Sert (rijit) silikon levhalarda cam slaytlar ve metal yüzeyler gibi çok sayıda rijit yüzey üzerinde süperhidrofobik özellik araştırması yapılmıştır. Bu altlıklar, büyük ölçekte süperhidrofobik yüzeyler üretmenin yanısıra, pratik uygulamaları sınırlayabilir. Endüstriyel uygulamalarda, esnek altlıklar tercih edilir. Pürüzlü ve düşük yüzey enerjisine sahip polimer filmler gibi esnek altlıklar, organik esaslı süperhidrofobik bir

yüzey üretimde çok kullanışlıdır. Bu filmlerin pürüzlü yüzeyleri, dökümle, püskürtme (spray) kaplama ile ya da ilave işlemlerle oluşturulabilir. Esnek yüzeylerde başka bir örnek, elyafli altlıklardır. Bu altlıkların çoğu, doğal ya da sentetik mikroelyaflardan oluşan dokunmuş ya da dokunmamış haldeki tekstil ürünleridir (Xue 2012). Bu tekstil yapılar üzerindeki süperhidrofobik yüzeyler çok kolay üretildikleri için, son yıllarda çok rağbet görmektedirler. Ayrıca ham maddelerin çok kolay bulunması, onların potansiyel olarak üretim alanını artırmakta (He 2016) ve birçok endüstriyel teknik ile üretilmektedir. Üretilen en önemli ürünlerden biri su geçirmez kumaşlardır. Süperhidrofobik bir kaplama ile kaplanmış kumaşlar, suya dirençli giysi ve çevre ortamlara karşı dirençli yapılar sunması nedeniyle birçok farklı uygulamada kullanım potansiyeli taşımaktadır.

Bu çalışmada PDMS, PTFE, vernik, silika nanopartikülleri ve mikrodalga plazma sistemi kullanarak, süperhidrofobik yüzeylerin hazırlaması hedeflenmiştir. Her bir yüzeyin özelliği araştırılmış ve temas açısı ölçülmüştür. Ayrıca bu çalışmada polimerler ve silika nanopartiküller uygulaması açıklanmaya çalışılmıştır. Kullanılan tüm numuneler için aynı temizleme işlemi yapılmıştır. PDMS, PTFE ve vernik ile üretilen yüzeylerin temas açıları, uyumlu denklemler ile karşılaştırmaları ve araştırma bulguları tartışma kısmında açıklanmıştır.



Şekil 3.2. Spin kaplama cihazı

3.1. Deneysel Yöntem

3.1.1. Yüzey temizleme işlemi

Bu çalışmada, şeffaf ve ucuz olması nedeniyle 1×1 cm boyutlarında cam slaytlar alt-tabaka (altlık) olarak kullanıldı.

Tüm cam yüzeylerin temizlenmesi; Ultrasonik temizleme işlemi, Piranha temizleme işlemi ve son olarak HF temizleme işlemi olarak üç aşamalı yapıldı.

Temizleme sistemi kriterlerinin seçimi; kir parçacıkların yapısına, temizlenecek malzemenin yapısına, gerekli temizlik derecesine, temizlenecek şeyin geometrisine, gerekli miktar ve yoğunluğuna, gerekli otomatik işlemlere, çevresel kısıtlamalara, standartlara, maliyete ve kullanılabilir bütçeye bağlıdır.

Ultrasonik temizleme, ses dalgaları ile yapılan bir temizlik türüdür. Ultrasonik ses o kadar yüksek frekanslıdır ki insanın kulağı bu sesleri duyamaz. Ultrasonik temizlik için kullanılan frekanslar 20.000 devir civarındadır. Sanayide Ultrasonik temizlik için kullanılan en yaygın frekanslar 20 kHz ile 50 kHz arasındadır.

Temizleme, bir kirleticinin yeter derecede çözünmesi veya yerinden edilmesi anlamına gelir. Temizleme sistemleri ile metaller, cam, seramik ve benzeri altlık malzemeler üzerindeki çeşitli kirletici maddeler kaldırılabilir. Bu temizlik işleminde, çeşitli ajan maddeler de ayrıca kullanılabilir. Ultrasonik temizlik sisteminde kavitasyon ve momentum transferi kullanılır.

Bu sistemlerde kimyasal madde seçimi temizlemede önemli bir role sahiptir. Bu kimyasalların kirleri çıkarmak için temizlenen alt-tabaka (altlık) ile uyumlu olmaları gerekmektedir. Sıcaklık, maksimum kavitasyon elde etmek için önemlidir. Yüksek

sıcaklık (160 F gibi) ve su saflığı kavitasyon artırır. Kimyasal etkiler de yüksek sıcaklıklarda artar.

Bu çalışmada 50 ml'lik küçük bir beher kullanılarak camlar bu beher içine konulup sırasıyla, aseton, etanol ve distile su gibi kimyasallar içerisine eklendi. 15 dakika boyunca ultrasonik temizleme yapılarak tekrar su olan bir kap içerisine aktarıldı ve 60 C'de lik fırında kurutuldu. İkinci temizleme işlemi ise fırında kurutulduktan sonra yapıldı.

Bir sonraki temizleme işlemi ise Piranha temizlik işlemiyle yapıldı. Bu işlemin özelliği inorganik ve organik kirletici maddeleri uzaklaştıran bir ve kimyasal temizleme işlemi olmasıdır.

Bu çözeltinin hazırlanması, çok dikkatli yapılmalıdır. Kimyasallar arasındaki reaksiyon oldukça ekzotermiktir dolayısıyla her hangi bir dikkatsizlik, patlamaya sebep olabilir. Bu çözelti çok aktiftir. Deri ile çözelti arasındaki herhangi bir temas, deride yanmaya sebep olmaktadır. Çözelti buharlarının hiç bir şekilde teneffüs edilmemesi gerekir.

Bir beher içerisinde 3 oran ile hidrojen peroksit, 1 oranı ile yavaş yavaş ilave edildikten sonra camlar çözeltinin içerisine yerleştirildi ve 10 dakika beherin içinde bekletildi. Sürenin sonunda çıkarılarak 10 dakika süreyle saf su içine bırakıldı ve içinde durulandı. Son olarak azot gazı ile kurutma işlemi yapıldı.

Oksit filmleri çıkarmak için camlar tekrar 10:1 oranında su ile seyreltilmiş HF asit çözeltisi içerisinde bir kez daha temizlendi. 5 dakika süreyle bu çözeltide beklenip sonra saf ile durulanıp ve azot gazı ile tekrar kurutuldu.

3.1.2. Yüzey ıslah işlemi

Hazırlanan yüzeyler için, yüzey ıslah işlemi: spin kaplama sistemi, yüksek vakum sistemi (Şekil 3.3) ve mikrodalga plazma sistemi olmak üzere üç sistem ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. Yüksek vakum cihazı

Silika çözeltisi, gümüş pastası ve polimerler farklı RPM (dev/dk) ve bekleme süresinde spin kaplama sistemi ile alt tabaka üzerine kaplandı. Yüzey ıslahı, mikrodalgalı plazma sistemi ile pürüzlü yüzeyi hidrofobize işlemi polimer yardımıyla gerçekleştirildi. Polimer ile ıslah olan yüzeylerde, ince polimer kaplanmış yüzeylerin altında hava kabarcıkları oluşur. Yüksek vakum sistemi kabarcıkları azaltır ve aynı zamanda pürüzlülüğü artırır.

3.1.3. PTFE kaplama işlemi

Politetrafloroetilen, “Teflon” ismiyle tanınan, bir fluorokarbon polimerdir ve yüksek moleküler ağırlığa sahiptir. Organik çözeltilerin içinde çözülmesi gereken dirençli bir kimyasaldır. Sadece flöre olan çözeltilerin içinde çözünür. 300 C'ye sıcaklıklarda iyi mekanik ve fiziksel özellikler göstermektedir. Bu polimer, bir hidrofobik maddedir. Düşük sürtünme katsayısına sahip, termoplastiklik, düşük yüzey enerjili, düşük kimyasal etkinlik ve yüksek elektronegatiflik özellikleri sergiler. Sanayide katı yağlayıcı olarak PTFE spreyleyler kullanılmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Soldan sağa, PTFE sprey ve SiO₂ maddeleri.

3.1.3.a. Silika nanopartiküller içeren PTFE kaplama işlemi

Silisyumdioksit, “silika” olarak bilinmektedir. Nanoparçacık şeklindeki stabiliteyi düşük toksisiteye ve düşük yüzey enerjisine sahip olduğu için ve polimerler ile fonksiyonize edildiğinden araştırmaların büyük bir temelidir. Silika nanopartiküller, beyaz toz biçimindedirler. Bu maddenin molekül kütlesi, mol başına 59.96 g ve erime noktası 1600 C'dir. Bunlar, kauçuk, plastik, beton ve diğer yapı kompozitleri için katkı maddesi olarak kullanılır. Aynı zamanda biyomedikal uygulama da kullanım alanı bulunmaktadır. Bu nanopartiküller HF asitte çözünür. Bazı çözeltilerde jel oluşurlar ve

örneğin etanol, propanol ve bütanol gibi alkoller içinde dağılıp ve iyi bir süspansiyon oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, ilk olarak, dağılmış silika süspansiyonu farklı konsantrasyonlarda 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 1 % wt/V. etanol, tolüen, tiner ve hekzan içinde hazırlandı.

Hazırlanan süspansiyonlar, nanopartiküllerde toplanmayı önlemek ve daha fazla dispersiyon için 45 dk ultrasonik banyoda bekletildi. Hazırlanan silika nanopartiküller, 15 saniye içinde temiz yüzeyler üzerinde 500, 1000, 1500, 2000, 2500 dev/dk döndürme hızlarında spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

2 ml PTFE aynı çözelti içine çözülerek PTFE süspansiyonu bu çözelti içinde üretildi ve 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Aynen silika süspansiyonları gibi, PTFE süspansiyonu, 15 saniye içinde cam üzerinde 500, 1000, 1500, 2000, 2500 dev/dk döndürme hızlarda spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

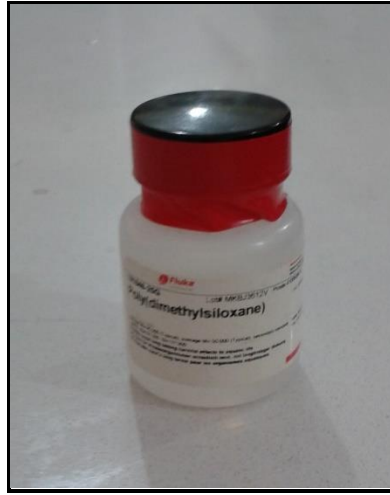
PTFE ile kaplanmış alt-tabakalar, mikrodalga fırın sistemindeki plazma odası içine yerleştirildi. Önce vakum oluşturuldu ve iç basıncı 10^{-2} torr'a düşürüldü. Argon gazı kullanılarak ıslah işlemi için mikrodalga plazma sistemi ile 5 saniye PTFE kaplaması yapıldı.

Bir kere daha, alt tabaka herhangi bir plazma ıslahı olmadan spin kaplama işlemi ile PTFE ile ıslahı yapıldı. Mikrodalga plazma ile ıslah edilmiş ve mikrodalgalı plazmasız kaplamaların tamamı, yüksek vakum sistemine yerleştirildi. Vakumda basınç miktarı 2.3×10^{-6} torr'a düşürüldü ve numuneler 20 dakika bu basınçta tutuldu.

Son olarak, her iki çeşit numuneler, 2 saat boyunca 200 C'de fırın içinde tutuldu. Taramalı Elektron Mikroskobu ile yüzey özellikleri karakterize edildi ve hidrofobik özellikler temas açıları ölçülerek tespit edildi.

3.1.4. PDMS kaplama işlemi

Polidimetilsiloksan geniş bir uygulamaya sahip olan bir polimerdir. Bu polimer uygulamada düşük fiyatlı bir polimerdir. Koruyucu ve yüksek kristal özelliklere sahiptir. Aynı zamanda bu polimerin diğer özellikleri, yüksek viskozite ve düşük yüzey enerjisi, toksik olmaması ve esnek olmasıdır. Ayrıca, soğuğa, sıcağa, güneş ışığına ve nem gibi hava değişimlerine karşı dayanıklıdır. Bu polimer, şampuanlarda, gıda sektöründe, kozmetik ve optik sanayide kontak lenslerde geniş bir uygulama alanı vardır. Bu çalışmada PDMS (ortalama Mw 95000) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. PDMS (ortalama Mw 95000) Sigma-Aldrichd firmasından alınan polimer.

3.1.4.a. Silika nanopartiküller içeren PDMS kaplama işlemi

PTFE işleminde olduğu gibi, önce dağılmış silika süspansiyonu %0.5 wt/V konsantrasyonunda etanol, tolüen, tiner ve hekzan içinde hazırlandı. Hazırlanan süspansiyonlar, nanopartiküller toplanmayı önlemek ve daha fazla dispersiyon için ultrasonik banyoda tutuldu. Hazırlanan silika nanopartiküller, 15 saniye içinde temiz yüzeyler üzerine 2500 dev/dk döndürme hızla spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

2 ml PDMS aynı çözelti içine çözülerek süspansiyonu bu çözelti içinde üretildi ve 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Aynen silika süspansiyonları gibi, PDMS süspansiyonunda, 15 saniye içinde cam üzerine 2500 dev/dk döndürme hızla spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

PDMS ile kaplanmış alt-tabakalar, mikrodalga fırın sistemi içine yerleştirildi. Önce vakum oluşturuldu ve iç basıncı 10^{-2} torr'a düşürüldü. Argon gazı kullanılarak ıslah işlemi için mikrodalga plazma sistemi ile 5 saniye PDMS kaplaması yapıldı.

Bir kere daha, alt tabaka herhangi bir plazma ıslahı olmadan spin kaplama işlemi ile PDMS ıslahı yapıldı. Mikrodalga plazma ile ıslah edilmiş ve mikrodalgalı plazmasız kaplamaların hepsi, yüksek vakum sistemine yerleştirildi. Basınç miktarı 2.3×10^{-6} torr'a düşürüldü ve numuneler 2 saat boyunca 120°C 'de fırın içinde bu basınçta tutuldu.

3.1.5. Vernik kaplama işlemi

Vernik, şeffaf bir malzemedir. Aseton, eter, sikloheksan, doğal zambak ve selülozdan oluşur.

3.1.5.a. Silika nanopartiküller içeren vernik kaplama işlemi

Bu aşamada, önceden yapılan PTFE ve PDMS işlemleri gibi, dağılmış silika süspansiyonu %0.5 wt/V konsantrasyonunda etanol, tolüen, tiner ve hekzan içinde hazırlandı.

Hazırlanan süspansiyonlar, nanopartiküller toplanmayı önlemek ve daha fazla dispersiyon için 45 dk ultrasonik banyoda tutuldu. Hazırlanan silika nanopartiküller, 15 saniye içinde temiz yüzeyler üzerinde 2500 dev/dk döndürme hızında spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

1 ml vernik, aynı çözelti içine çözülerek ve vernik süspansiyonu bu çözelti içinde üretildi ve 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Aynen silika süspansiyonları gibi, vernik süspansiyonunda, 15 saniye de cam üzerinde 2500 dev/dk döndürme hızında spin kaplama yöntemi ile kaplandı.

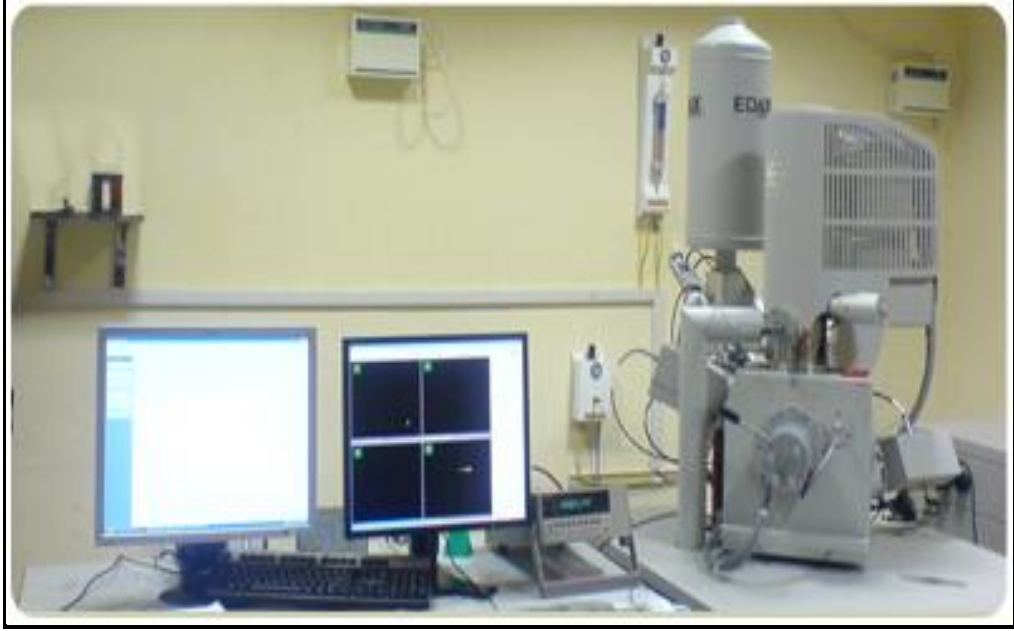
Vernik ile kaplanan alt-tabakalar, plazma odasına; değiştirilen mikrodalga fırın sistemi içine yerleştirildi. İlk vakum oluşturuldu ve iç basıncı 10^{-2} torr'a düşürüldü. Argon gazı kullanılarak ıslah işlemi için mikrodalga plazma sistemi ile 5 saniye PDMS kaplaması yapıldı.

Daha sonra, alt tabaka spin kaplama işlemi ile vernik ıslahı yapılmış numuneler yüksek vakum sistemine yerleştirildi. Vakum değeri 2.3×10^{-6} 'ya düşürüldü ve numuneler 30 dakika bu basınçta tutuldu. Son olarak, numuneler, 2 saat boyunca 30°C 'de ki fırın içerisinde tutuldu.

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, bir yüzeyin topografyası, morfolojisi, kimyası, kristalografisi ve analiz için güçlü bir tekniktir. SEM, pürüzlü yüzeyleri incelemek için en iyi odak derinliğine sahiptir.



Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan SEM cihazı

SEM’de yüzeye tungsten (wolfram) filamentler tarafından üretilen elektronlar çarpıtılır. Katı yüzeye çarpan yüksek enerjili elektronlar yüzeyden yansır ve dedektörde toplanarak elektronik devrelerle dijital görüntüye dönüştürülür. SEM’de incelenecek numunenin iletken, temiz ve vakum ortamına dayanıklı olması gerekir. İletken değilse numune yüzeyleri, SEM’de incelemeye önce altın, paladyum ya da karbon ile kaplanır. Geleneksel SEM cihazlarında polimerik ve biyolojik esaslı numunelerin incelenmesi risklidir. Zira yüzeye gönderilen elektronlar, zayıf olan bu malzemelerde buharlaşmaya yol açarak vakum sistemine zarar verir ve ayrıca görüntü kalitesinin bozulmasına yol açar. Bunun için, bu araştırmada polimerik malzemeler kullanıldığı için; FESEM (Field Emission SEM) kullanılmıştır. FESEM ile parçacık boyutları gözlenerek üretilen yüzeylerin topografyası ve morfolojisi incelenmiştir (Şekil 3.6).

3.2.2. Temas açısı ölçer (goniometer)

Temas açısı ölçerler, bir yüzeyin sıvılarla yaptığı temas açısını ölçen bir cihazdır. Gonyometrik ölçüm, temas açılarını bulmak için bir damla profil görüntüsünü kullanıp doğrudan temas açısını ölçmeyi sağlar. Diğer gonyometre, yöntemleri damla arayüzey

temas açısını bulmak için, numuneye göre metotlarından birisini kullanır. Bu metodlar benzeştirme, eğri uydurma veya arayüz modellemedir. Direk denetim, en kolay gonyometere tekniği verir. Bu metotta damlanın görüntüsü çekilir, alt tabakanın yüzeyi ve temas hattında olan arayüzdeki teğet hattı, bir düz kenar kullanarak çizilir. Temas açısı daha sonra direk bir iletke ile ölçülür. Dijital görüntüyü kullanmak için alternatif bir yöntem de yüzeye teğet çizmek için çizim yazılımı kullanılır ve temas açısı ölçülür. Ancak bu tekniğin gerçekleştirilmesi kolaydır, fakat temas açısı ölçümlerinde hata oluşturma ihtimali yüksektir. Teğet ve yüzey yorumlanması, hatalı ve kötü görüntüler ile birlikte, temas açısı ölçümlerinde büyük hatalara yol açar (Stacy, 2009). Bir damla arayüz model için, küçük eğim yöntemi basitleştirilmiş Laplace-Young denklemini kullanır.

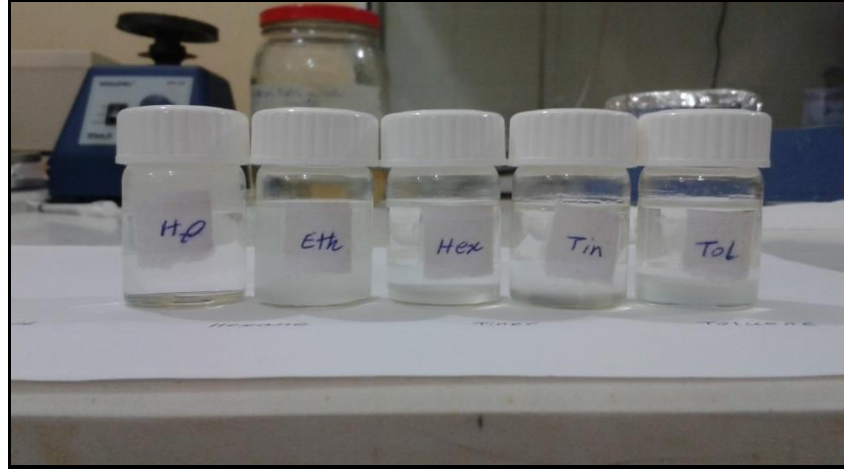
Bu çalışmada, bir gonyometere-mikroskop sistemi kullanılarak statik temas açısı ölçüldü. Biri sıvı damlası düz bir katı yüzey ile temas ettiğinde, sıvı içindeki moleküler kuvvetler (kohezyon) ile sıvı ve katı arasındaki moleküler kuvvetlerin (adhezyon) göreceli büyüklüklerine bağlı olarak sıvı damlası son şeklini alır ve sonlu büyüklükte belirli bir temas açısı ortaya çıkar. Temas açısı adı verilen büyüklük, sıvı damlasının kendi yüzey alanını en küçük yaparak küreselleşme eğilimi ile katı yüzeyine yayılarak yapışma eğilimi arasındaki dengenin bir ölçüsüdür (Yılmaz, 2006). Şekil 3.7’de görülen Yüzey Gerilimi-Temas Açısı Ölçüm Cihazı damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.



Şekil 3.7. Temas açısının ölçüldüğü temas aç ölçer (goniyometri cihazı)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu araştırmada silika nanoparçacık ve üç tür organik madde kullanılarak yeni bir süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı çözeltiler içinde silika nanopartikül süspansiyonlarının 5 dakika sonikasyondan sonraki durumları.

Şekil 4.1'deki, fotoğraf farklı çözeltiler içinde su, etanol, hekzan, tolüen ve beyaz ispirto, içeren silika nanopartikül süspansiyonlarının 5 dakika sonikasyon sonrası göstermektedir. Silis nanopartiküllerde sedimentasyon hızı, basit bir hidrokarbon zinciri ile alkanda alkolden daha hızlı olmuştur. Bu durum silika nanopartiküllerin çözeltiler içinde farklı birikme oranının olduğunu gösterir. Fotoğrafta sırayla, hekzan, beyaz ispirto (tiner), toluen içinde 5dakika sonraki sedimentasyon görülmektedir. 30 dakika sonra hiçbir tortulanma etanol ve su içinde görünmemektedir.

Etanol SiO₂ homojen süspansiyona, 30 dakika sonra devam edildi ve parçacıklar su içinde 24 saat sonra da asla dağılmadı. Yani bu silika nanopartiküllerin hidrofobik maddeler olduğunu gösterdi ve su da çözünmedi. Çözücü maddeler içinde yani hekzan, beyaz ispirto, toluen ve etanol içinde süspansiyon olarak, silis nanoparçacıkların miktarı artarken, silika nanopartiküller parçacık boyutu da arttı. Daha büyük agregalarda

sedimentasyon hızı yüksek oldu. SiO₂ nanopartiküllerin agregaların hidrofobik kaplamalar üzerinde etkisinin olduğu tespit edildi (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Farklı çözeltiler içinde 0.3 mg silika nanopartiküllerin temas açısı

Numune	Çözelti türü	Silika nanoparçacık (mg)/ (cc)	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	H ₂ O	0.3	2500	20
2	Etanol	0.3	2500	95
3	Hekzan	0.3	2500	152
4	Tolüen	0.3	2500	150
5	Tiner	0.3	2500	148

Çizelge 4.1, cam yüzeyler üzerine, farklı miktarda kaplanmış SiO₂ spin kaplamaların temas açılarını göstermektedir. SiO₂ kaplama miktarının artırılmasıyla, alt-tabakanın hidrofobikliği artmış ve kaplanmış alt tabakada, SiO₂ nanopartiküller miktarı 0.3 mg/cm²'den yüksektir ve süperhidrofobik özelliği göstermektedir. Aynı zamanda SiO₂ büyük miktarda şeffaf kaplamalar için uygun değildir. Çizelge 4.3, spin kaplamasıyla 0.5 mg SiO₂ ile kaplanmış cam yüzeylerin temas açısını farklı döndürme hızında, göstermektedir. SiO₂ kaplamaların dönme hızı arttığında, SiO₂'nin dağılması azalmış ve yüzeyin süperhidrofobik özelliği yükselmiştir. Düşük hızlarda parçacıklar bir araya gelerek ve büyük parçacıklar oluşturur ve yüksek hızlarda parçacıkların dağılması düşmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı miktarda silika nanoparçacıklar ve temas açıları

Numune	Çözelti türü	Silika nanoparçacık (mg)/ (cc)	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	Hekzan	0.01	2500	60
2	Hekzan	0.03	2500	85
3	Hekzan	0.05	2500	100
4	Hekzan	0.07	2500	140
5	Hekzan	0.1	2500	150
6	Hekzan	0.3	2500	153
7	Hekzan	0.5	2500	155
8	Hekzan	0.7	2500	155

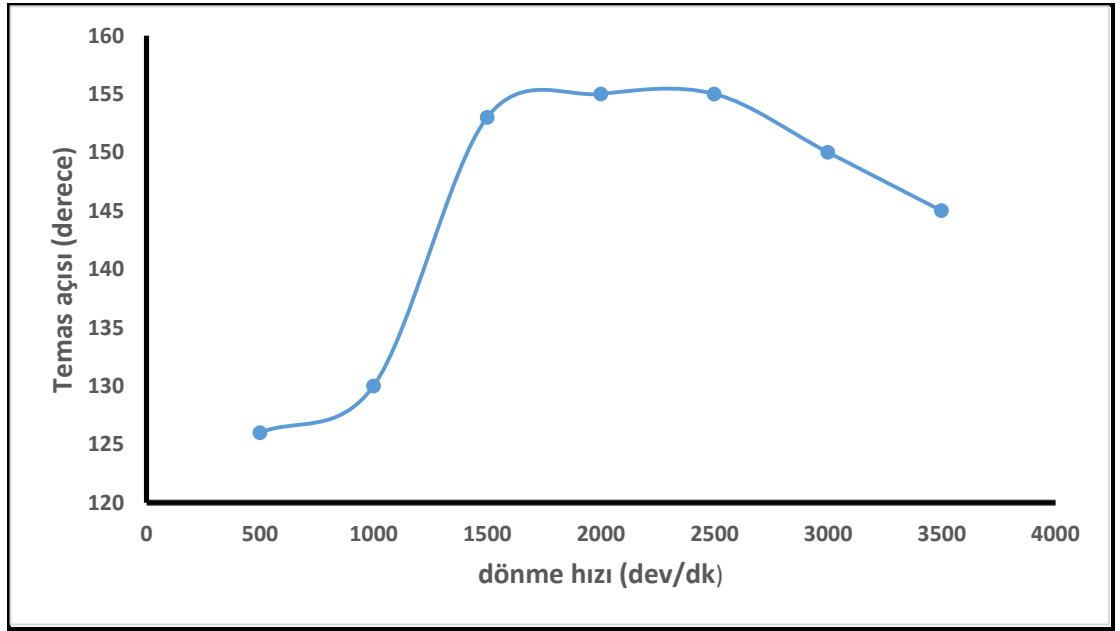
Diğer yandan, çeşitli çözücülerin etkisini SiO₂ nanopartiküller ile kaplanmış numune için, süperhidrofobik özelliği açıklayabiliriz. SiO₂ ve ikinci çözücünün doğası için temas açısı, çözücü tipine bağlıdır. Yani, süperhidrofobik cam hazırlanmasının en iyi sonucu hekzan içindedir ve 150°den daha büyük açı gösterir (Çizelge 4.2). Ancak bu hidrofobik özellik uzun süre devam etmemekte buharlaşma sonucu etkisini yitirmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, yüzey hidrofobisitesi yüzey enerjisi ve pürüzlülüğe bağlıdır.

Çizelge 4.3. Farklı rotasyonda silika nanoparçacıkların farklı temas açıları

Numune	Çözelti türü	Silika nanoparçacık (mg)/ (cc)	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	Hekzan	0.5	500	126
2	Hekzan	0.5	1000	130
3	Hekzan	0.5	1500	153
4	Hekzan	0.5	2000	155
5	Hekzan	0.5	2500	155
6	Hekzan	0.5	3000	150
7	Hekzan	0.5	3500	145

SiO₂'nin yüzey enerjisi, tüm alt tabakalarda aynıdır, bu yüzden etkili bir faktör yüzey pürüzlülüğüdür ki kaplama ve agregasyon hızına bağlıdır ve yüzey hidrofobikliğini belirler.

Yukarıda belirtilen etkili fonksiyonları değerlendirmek için SiO₂ nanopartiküller kullanılarak, üretilen süspansiyonlar ile farklı miktarlarda ve farklı spin kaplama hızıyla üretilen numuneler incelenmiştir (Çizelge 4.3). Spin kaplama ile 0.5 mg silika nanoparçacık kullanılarak hazırlanmış yüzeylerin farklı dönme hızlarında temas açılarını göstermektedir (Şekil 4.2).

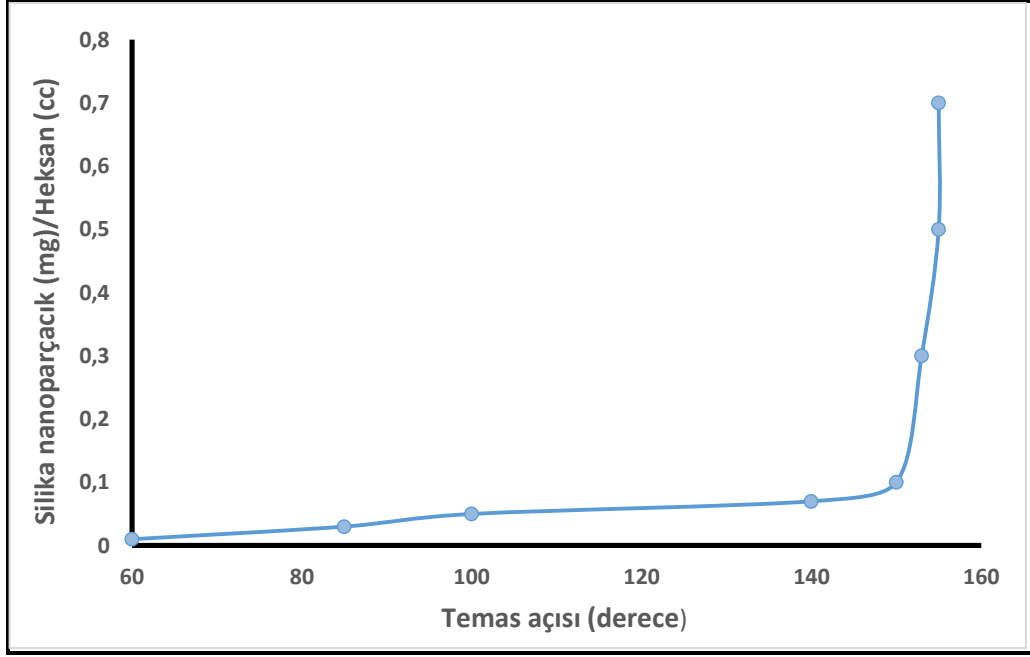


Şekil 4.2. Üretilen 0.5 mg silika nanoparçacıkların farklı dönme hızlarında temas açısı

Şekil 4.3, hekzan süspansiyonunda hazırlanan kaplamalarda ve mikro ve nano boyutta elde edilen hiyerarşik pürüzlülüğü göstermektedir. Bir yüzeyde sadece nanoyapı ya da mikro yapı, elde edilen kaplamada temas açısı 155°den az olur.

SiO₂ nanopartiküllerin kümelenmesi ve fazla olması mikro ve nano boyutta hiyerarşik yapıya yol açtı. Farklı parametrelerde farklı sonuçlar elde edildi. Sabit 0.5 mg silika nanoparçacık kullanırken ve sabit 2500 dev/dk dönme hızında maximum 155 derece

temas açısı elde edildi. Fakat yapılan yüzey kararsız bir yüzeydi ve dokunurken parçacıklar yüzey üzerinden kayboldular.



Şekil 4.3. Silika nanoparçacık miktarına göre elde edilen temas açıları

Çözücülerin tipine ek olarak, SiO_2 parçacık boyutu, aynı zamanda yüzeyin hidrofobikliğini etkiler. Çalışmamızda büyük SiO_2 nanopartiküller, çok küçük boyutlu nanopartiküller gibi düşük hidrofobiklik gösterdi. SiO_2 miktarının 0.5 mg'dan daha fazla artırılması, mikro boyutlu parçacıklar ki onların üzerinde nanoparçacıklar oluşturdu ve parçacık yoğunluğu yüzey üzerinde arttı. Bu nedenle SiO_2 nanopartiküllerin belli bir ölçüde olması cam (altlık) alt-tabaka üzerinde, hiyerarşik pürüzleri oluşturulması bakımından uygundur (Şekil 4.3).

İkinci aşamada, farklı çözeltiler içerisinde düşük yüzey enerjisi olan öncü kaplama olarak PTFE, vernik ve PDMS kullanarak, her bir çözeltili (solvent) için PTFE eklendiğinde, hiçbir çözünmenin olmadığı sadece dağılmanın gerçekleştiği anlaşıldı. Etanol, heksan, beyaz ispirito ve toluen zayıf çözücüler olduğu için, PTFE çözünmedi, sadece dağıldı. Etanol ve beyaz ispirito (tiner) içerisinde 15 dakika sonra toplanma

görüldü ve PTFE şeffaf malzeme olarak çöktü. Ancak, tolüen ve hekzan içinde 30 dakika sonra meydana geldi ve en iyi çözünme hekzan ve tolüen içinde oldu.

Çizelge 4.4. PTFE'nin farklı süspansiyon oranlarında plazma öncesi ve sonrası temas açıları

PTFE	Konsantrasyon (mg/ml)	Dönme hızı (dev/dk)	Plazmadan önce temas açısı (derece)	Plazmadan sonra temas açısı (derece)
1	1/10	2500	126	130
2	1/40	2500	145	147
3	1/60	2500	150	153
4	1/100	2500	158	165

Çizelge 4.4, 1:10, 1:40, 1:60 ve 1:100 süspansiyon oranına göre, elde edilen PTFE kalınlıklarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, ince filmin minimum kalınlığı 1:100 da oluştu ve spin kaplamadan sonrada en yüksek temas açısı elde edildi (Çizelge 4.4). Şekil 4.4, plazmasız ve plazma ıslah aşamasıyla üretilen yüzeylerin temas açısını göstermektedir. Düşük PTFE yoğunluğunda, yüzey pürüzlük yapısı değişmedi. Ancak düşük yüzey gerilimli PTFE cama yapışarak ince film tabakaları oluşturdu. Temas açısı bu düşük yoğunlukta 155° 'den yüksektir ve 158° dir. Yüksek PTFE yoğunluğunda pürüzlülükler, PTFE altında kalarak temas açısı 150° 'nin altına düşmüştür.

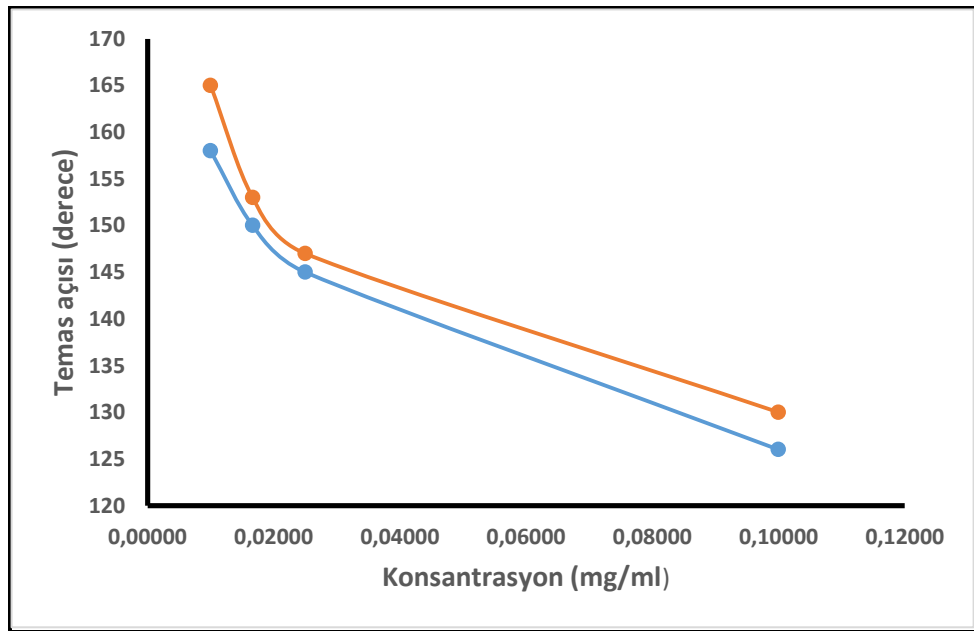
Farklı hızlarda spin kaplamadan sonra, Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi, hız artarken film kalınlığı azaldı. Spin kaplama hızı 1000 dev/dk olduğu zaman, film kalınlığı arttı ve yüzeyin her tarafı kaplandı. Pürüzlülük ve temas açısı azaldığında ve pürüzlerin yüksekliği ve derinliği azalmaya başladı. Bu yüzden kaplama hızı ve kaplama süresi, film oluşumunu etkiledi. Böylece süperhidrofobik olan yüzey, bir hidrofobik yüzeye dönüştü. 1:100 oran konsantrasyonda spin kaplama hızı artarken, temas açısı 165° 'ye yükseldi. Temas açısı ölçümleri, 2500' den yüksek dönme hızında süperhidrofobikliğin azaldığını göstermektedir. Yüksek hızlarda pürüzlüklerin PTFE ile tamamen

kaplanmadığını ve bazı boş alanların oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Sabit PTFE oranında farklı döndürme hızları ve temas açıları

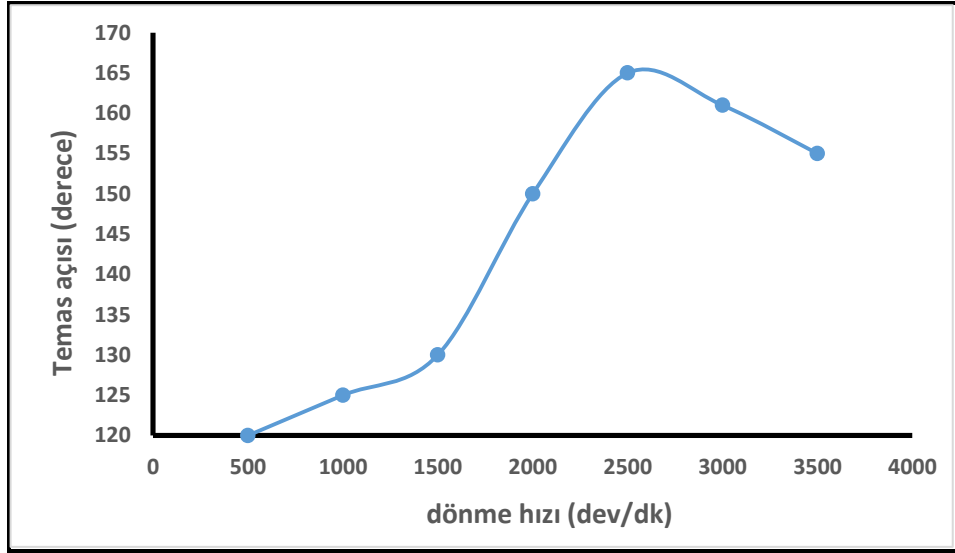
PTFE	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	500	120
2	1000	125
3	1500	130
4	2000	150
5	2500	165
6	3000	161
7	3500	155

Şekil 4.4'e göre, mikrodalgalı plazma ıslah işleminde, PTFE moleküllerine ayrılmış ve radikal moleküller oluşturmuştur. Şöyle ki bu moleküller yüzeydeki SiO₂ parçacıklarına bağlanmış, böylece pürüzlü yüzeyin üzerinde florlu hidrokarbon zinciri oluşturmuştur.



Şekil 4.4. PTFE için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi

Alt tabaka yüksek vakum sistemine konulduktan sonra, alttaki çözelti buharlaşmış ve PTFE arasından çıkmış böylece temas açısı 165° 'ye kadar yükselmiştir. Bu durum su itici özelliği göstermiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Sabit konsantrasyonda PTFE farklı dönme hızı-temas açısı ilişkisi

Her bir çözeltiye etanol, hekzan, tolüen ve beyaz ispritonun (tiner) içine PDMS eklendiğinde çözündüğü görüldü. 10 dk sonra, etanol ve beyaz isprito (tiner) içinde toplanma görüldü ve PDMS molekülleri beyaz madde olarak bu çözeltilerde çöktü. Tolüen ve hekzan içinde herhangi bir çökelme olmadan seyrelti.

Çizelge 4.6. PDMS'nin farklı süspansiyon oranlarında plazma öncesi ve sonrası temas açıları

PDMS	Konsantrasyon (mg/ml)	Dönme hızı (dev/dk)	Plazmadan önce temas açısı (derece)	Plazmadan sonra temas açısı (derece)
1	1/10	2500	123	130
2	1/40	2500	140	147
3	1/60	2500	145	150
4	1/100	2500	155	163

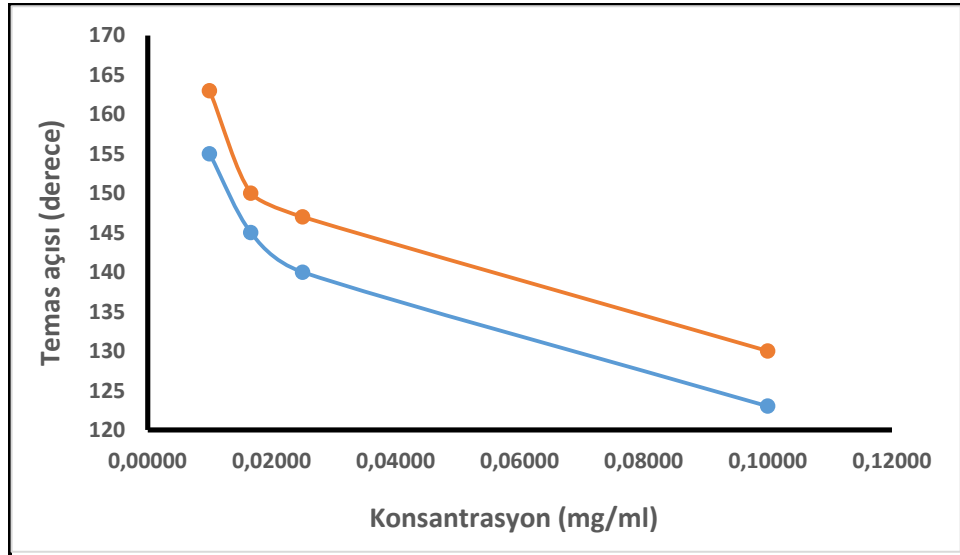
Çizelge 4.6, 1:10, 1:40, 1:60 ve 1:100 süspansiyon oranlarına göre, elde edilen PDMS kalınlıklarını göstermektedir (Çizelge 4.6). Elde edilen sonuçlara göre, ince filmin minimum kalınlığı 1:100'da oluşmuş ve spin kaplamadan sonra en yüksek temas açısı elde edilmiştir (Çizelge 4.6). Şekil 4.6, plazmasız ve plazma ıslah aşamasıyla üretilen yüzeylerin temas açısını göstermektedir. Düşük PDMS yoğunluğunda, yüzey pürüzlük yapısı değişmiş, sadece düşük yüzey gerilimli PDMS ince film tabakası olarak pürüzlüklerin üzerinde kaplanmıştır ve cama yapışmıştır. Temas açısı bu düşük yoğunlukta 155°'den yüksektir. Yüksek PDMS yoğunluğunda pürüzlülükler, PDMS altında kalarak gizlenmiş ve bu yüzden temas açısı 150°'nin altına düşmüştür.

Farklı hızlarda spin kaplamadan sonra, Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, hız artarken film kalınlığı azaldı. Spin kaplama hızı 1000 dev/dk olduğu zaman, film kalınlığı arttı ve yüzeyin her tarafı kaplandı. Pürüzlülük ve temas açısı azaldığında ve pürüzlerin yüksekliği ve derinliği azalmaya başladı. Bu yüzden kaplama hızı ve kaplama süresi, film oluşumunu etkiledi. Böylece süperhidrofobik olan yüzey, bir hidrofobik yüzeye dönüştü. 1:100 oran konsantrasyonda spin kaplama hızı artarken, temas açısı 163°'ye yükseldi. Temas açısı ölçümleri, 2500' den yüksek dönme hızında süperhidrofobikliğin azaldığını göstermektedir. Yüksek hızlarda pürüzlüklerin PDMS ile tamamen kaplanmadığını ve bazı boş alanların oluştuğunu göstermektedir.

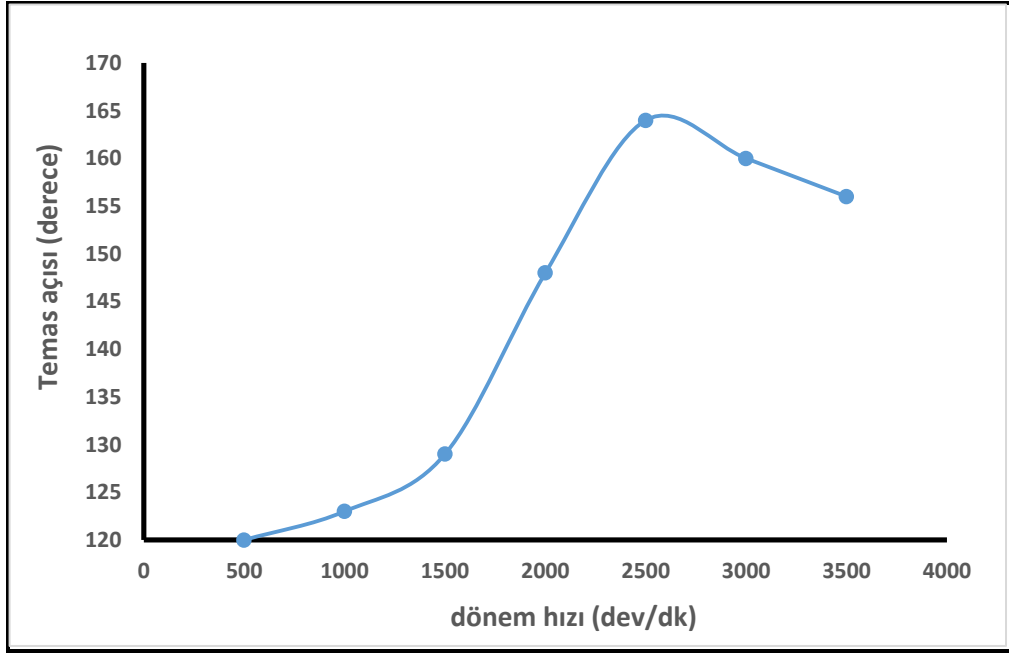
Çizelge 4.7. Sabit PDMS oranında farklı dönme hızı ve temas açıları

PDMS	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	500	120
2	1000	123
3	1500	129
4	2000	148
5	2500	164
6	3000	160
7	3500	156

Şekil 4.6'ya göre, mikrodalgalı plazma ıslah işleminde, PDMS moleküllerine ayrılmış ve radikal moleküller oluşturmuştur. Şöyle ki bu moleküller yüzeydeki SiO₂ parçacıklarına bağlanmış, böylece pürüzlü yüzeyin üzerinde dimetilsiloksan hidrokarbonlar zinciri oluşturmuştur.

**Şekil 4.6.** PDMS için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi

Alt tabaka yüksek vakum sisteminde konulduktan sonra, alttaki çözelti buharlaşıp ve PDMS arasından çıkmış ve temas açısı 163°'ye kadar yükselmiştir. Böylece su itici özelliği gösterir.



Şekil 4.7. Sabit konsantrasyonda PDMS'nin farklı dönme hızı-temas açısı ilişkisi

Vernik için, en iyi çözelti beyaz ispirto (tiner) dir. Çünkü beyaz ispirto herhangi çökeltme sergilememiştir. Verniğin düşük konsantrasyonu, 1:60'tır; şöyle ki bu konsantrasyonda, temas açısı 150°'ye kadar yükselmiş, yüksek konsantrasyonda ise 145°'ye kadar düşmüştür (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Vernik farklı süspansyon oranı ve plazma önce ve plazma sonra temas açıları

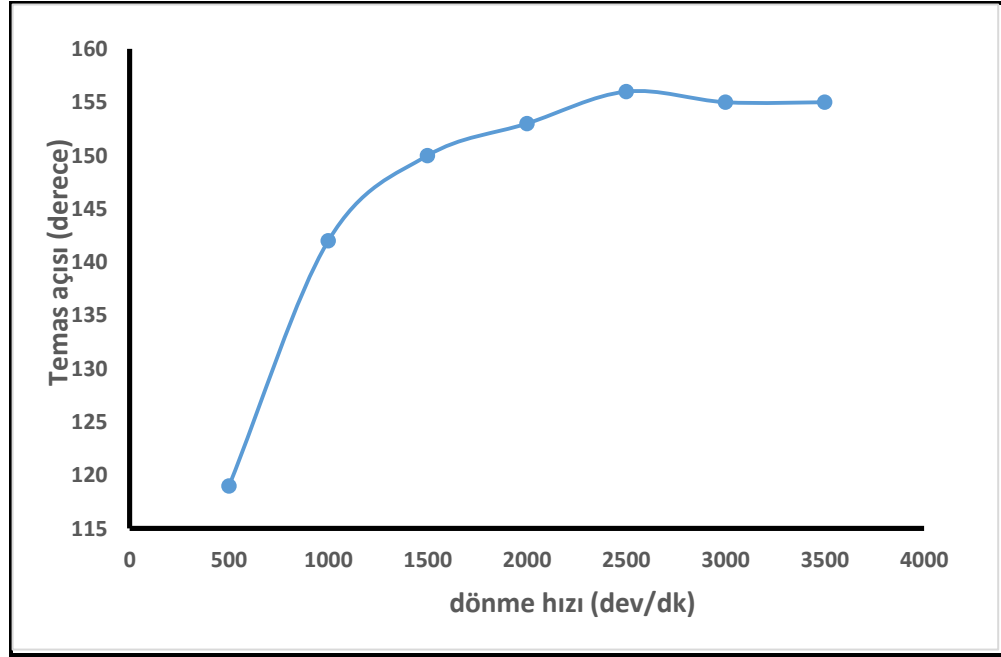
Vernik	Konsantrasyon (mg/ml)	Dönme hızı (dev/dk)	Plazmadan önce temas açısı (derece)	Plazmadan sonra temas açısı (derece)
1	1/10	2500	100	145
2	1/40	2500	135	149
3	1/60	2500	156	150
4	1/100	2500	153	150

Farklı hızlarda spin kaplamadan sonra, Çizelge 4.9’de görüldüğü gibi, hız artarken film kalınlığı azaldı. Spin kaplama hızı 1000 dev/dk olduğu zaman, film kalınlığı arttı ve yüzeyin her tarafı kaplandı. Pürüzlülük ve temas açısı azaldığında ve pürüzlerin yüksekliği ve derinliği azalmaya başladı. Bu yüzden kaplama hızı ve kaplama süresi, film oluşumunu etkiledi. Böylece süperhidrofobik olan yüzey, bir hidrofobik yüzeye dönüştü. 1:60 oran konsantrasyonda spin kaplama hızı artarken, temas açısı 156°’ye yükseldi. Temas açısı ölçümleri, 2500’ den yüksek dönme hızında süperhidrofobikliğin azaldığını göstermektedir. Yüksek hızlarda pürüzlüklerin vernik ile tamamen kaplanmadığını ve bazı boş alanların oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9. Sabit Vernik oranında farklı dönme hızı ve temas açıları

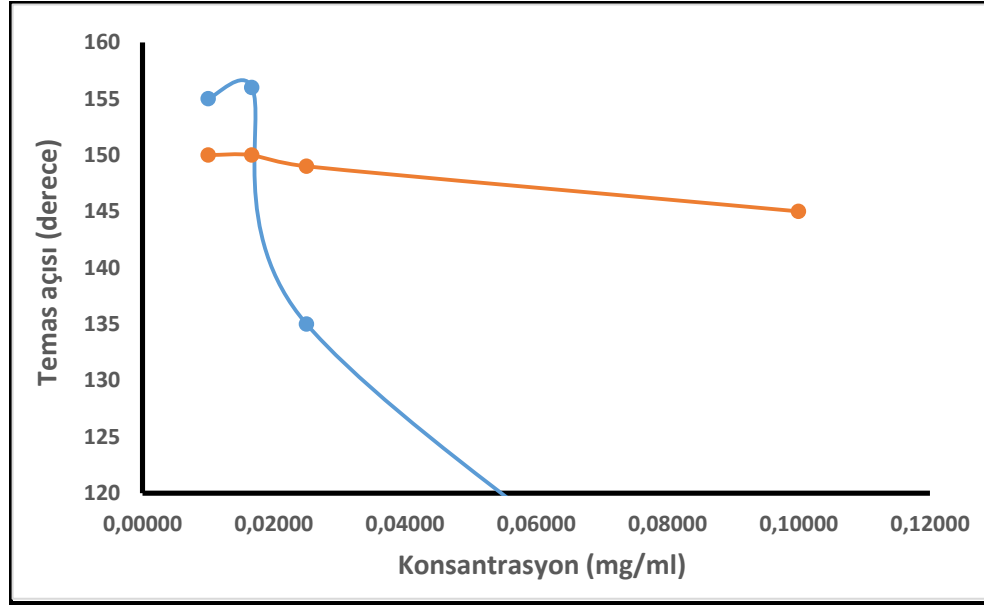
Vernik	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	500	119
2	1000	142
3	1500	150
4	2000	153
5	2500	156
6	3000	155
7	3500	155

Şekil 4.8 de gösterilen sabit ve uygun konsantrasyonda, yüksek hızlı spin kaplama, kalınlığı PDMS ve PTFE’de olduğu gibi arttı, 2500 den fazla hızlarda düştü ve sonra sabit kaldı.



Şekil 4.8. Sabit konsantrasyonda verniğin farklı dönme hızında temas açıları

Çizelge 4.8, mikrodalgalı plazma ıslah sürecinde, temas açısı ölçümlerinde elde edilen değerler verniğin moleküllerinin yapısının değiştiğini göstermiştir. Çünkü plazma aşamasından sonra temas açısı artmayıp yerine, düşmüştür. Bu sonuçlar yeni bileşimlerin ortaya çıkmadığını göstermiştir. Bu durum verniğin kimyasal bağlarının çok zayıf olması ve mikrodalgalı plazma ıslahı boyunca bu bağların kırılması yeni bağlar oluşup yeni oluşan kimyasal maddelerin buhar şeklinde yüzeyden uçması temas açısının 155° den daha düşük değerlerin düşmesine sebep olmuştur. Mikrodalgalı plazma ıslahı yapılmayan durumda ise, sadece yüksek vakumda, temas açısı 156° 'ye kadar yükselip ve suyun itici özellikler ortaya çıkmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Vernik için farklı konsantrasyon-temas açısı ilişkisi

Yukarıda verilen sonuçlara göre, her çözelti için sabit hacimde uygun miktarda polimer ve SiO₂ vardır. Her polimer için aynı zamanda optimum kalınlık ve uygun çözelti oluşmuştur. Vernik için en uygun çözelti tinerdir. Optimum oran kullanarak farklı dönme hızlarında, dönme hızı artarken temas açısı artmıştır (Şekil 4.8).

Deney sonuçlarından, SiO₂ nanopartiküllerin boyutunun, SiO₂ nanotanecek konsantrasyonunun, çözücü tipinin, spin kaplama dönüş hızının, polimer tipinin, polimer konsantrasyonunun ve mikrodalgalı plazma işleminin bir süperhidrofobik yüzeyin üretiminde etkili bir faktör olduğunu anlayabiliriz. Basit kaplamalarda kullandığımız polimerler ve SiO₂ nanopartiküller hidrofobiktir. Bu araştırmada uygulanan yöntem ile hidrofobik bir yapı süperhidrofobiğe ve süperhidrofobik de su itici malzemeye dönüştürülmüştür.

Mikrodalgalı plazma işlemi PDMS ve PTFE’de süperhidrofobik ve hidrofobik dönüştürme etkisine sahiptir. PTFE, PDMS ve vernik için yapılan temas açısı ölçümleri, plazma işlem öncesi ve sonrası, PDMS ve PTFE’de temas açısını 2 ve 3 kat artış sağlandığını gösterdi. Fakat vernikte aynı etki gözlenmedi ve süperhidrofobik yüzey hidrofobik yüzeye döndü ve temas açısı önemli ölçüde azaldı (Çizelge 4.9).

PTFE, PDMS ve vernik zaten hidrofobtur, ancak birbirlerinden farkları hidrofobisite miktarlarıdır. Çünkü farklı serbest enerji ve yüzey gerilimleri değerlendirildiğinde, PTFE'nin hidrofobisitesi PDMS'den yüksek ve PDMS'nin de hidrofobisitesi vernikten daha yüksektir. Kritik yüzey gerilimi, PTFE için 18.5 mN/m, PDMS için 19 mN/m, vernik için 25 mN/m ve SiO₂ nanopartiküller için yaklaşık 30 mN/m' dir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Sabit konsantrasyonda ve dönme hızında polimerlerin temas açıları

Numune	Polimer türü	Dönme hızı (dev/dk)	Temas açısı (derece)
1	PTFE	2500	120
2	PDMS	2500	118
3	Vernik	2500	100

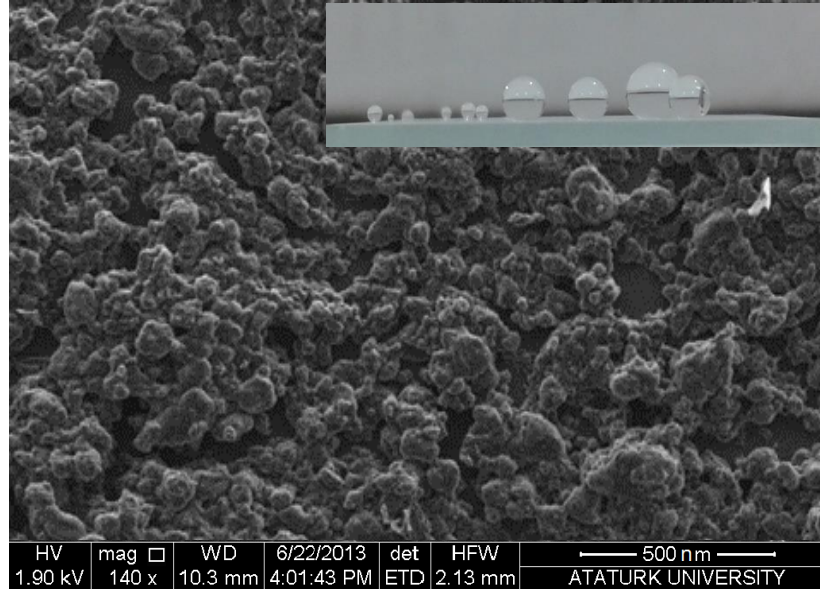
Silika nanopartiküller kullanırken, yüzeyin kimyasal bileşimi sabit olduğu için tüm yüzeylerde yüzey gerilimi sabit olur. Bu yüzden, hidrofobiklik fonksiyonu, yüzey gerilimi olmayıp, yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzeyin derinliği, boyutu ve pürüzlülük dağılımı çok önemlidir. Bu parametreler nanopartiküllerin boyutu ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. Pürüzlülük hemen hemen sabit iken, hidrofobiklik fonksiyonu kaplama malzemelerinin yüzey enerjisidir. Nanopartiküller ile sabit bir konsantrasyonda kaplama yapılırken, yüzey geriliminin artması için, süperhidrofobisite değişmektedir. Bu yüzden her polimerden optimum miktarda kullanılarak sabit ve optimum dönme hızında temas açısı, kaplanmış maddenin yüzey gerilimine bağlı olduğu için temas açısı farklı miktartarlarda olur (Çizelge 4.10).

Mikro ve nano yapıya sahip olan ve yeterli düzeyde pürüzlülük içeren kaplamalarda, su damlacığının büyük ve küçük olmasının hidrofobikliğe herhangi bir etkisi yoktur. Kullanılan farklı parametrelerki bunlar; dönme hızı, konsantrasyon ve polimer çeşitleri tamamen temas açısını etkilemiştir. Bu sonuçlar Wenzel durumunun Cassie-Baxter durumuna dönüşümünü ve Cassie-Baxter durumunun da Wenzel durumuna

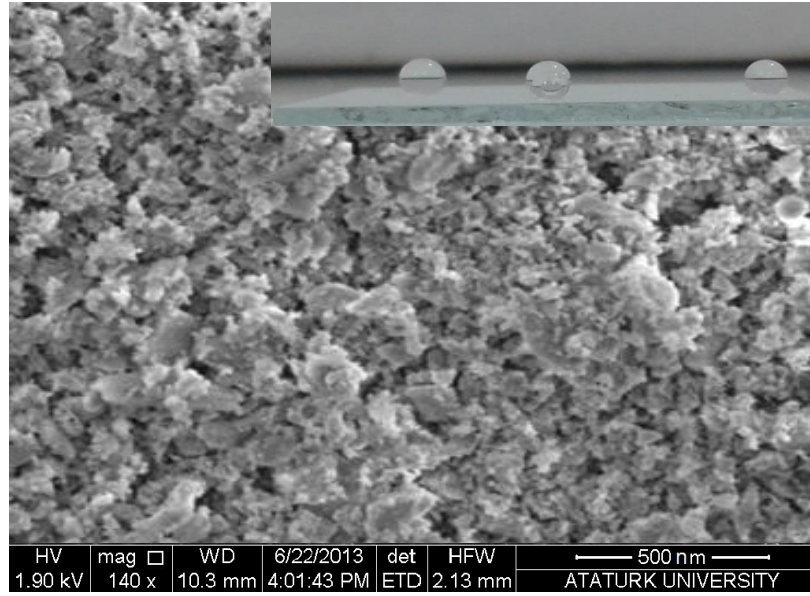
dönüşümünü ispatlamaktadır. Bu dönüşüm aşağıdaki gibi temas açısına göre izah edilebilir.

Bir yüzey üzerine spin kaplamadan sonra yapılan silika nanopartikül takviyesi yüzey pürüzlülüğüne yol açmıştır. Silika nanopartiküller düşük miktarda kullanılıp ve yüzey üzerinde kaplanırken, parçacıklar düşük konsantrasyona sahip oldukları için, su damlacıkları, cam yüzeyi üzerine yayılıp tüm yüzeyi tabaka gibi kaplamışlar ve bu durum Wenzel durumuna benzemiştir. Yüksek miktarda nanopartiküller kullandığında, büyük mikro boyutlu hiyerarşik yapılar oluşur. Öyle ki mikro yapılarda hava, nanopartiküller arasında tutulup yüzey üzerinde bir damlacık oluşturur, bu durum Cassie-Baxter, Wenzel durumuna benzer. Halbuki, nanopartiküller optimum miktarda kullanıldığında nanopartiküller arasındaki hava, tuzak (tutulma) yüzeyinde bir damlacık oluşturur. Yani yüzey tamamen süperhidrofobik olup ve temas açısı 155° dir. Buna göre oluşan mikro parçacıkların çok küçük olması için, hava tuzaklarda oluşur ve bu durum Cassie-Baxter durumuna benzer. Polimerler düşük yüzey gerilimine sahip oldukları için, polimerlerle yapılan kaplamalar sonrasında, oluşan pürüzlülük, su damlacığı ve yüzey arasındaki düşük adezyon kuvvetleri, temas açısını artırır ve yüksek süperhidrofobisite oluşturur ve bu durum Cassie-Baxter, Cassie-Baxter durumuna benzer. Kaplanmış yüzeylerde hidrofobisiteyi etkileyen faktörler, bu durumlara bariz şekilde uymakta ve yüzeylerde damlacık oluşturmaktadır. Temas açısı 160° 'den daha büyük olduğunda, su iticilik özelliği görülmüştür, çünkü damlacık ile yüzey arasında olan adezyon kuvvetleri ve temas alanı çok düşüktür.

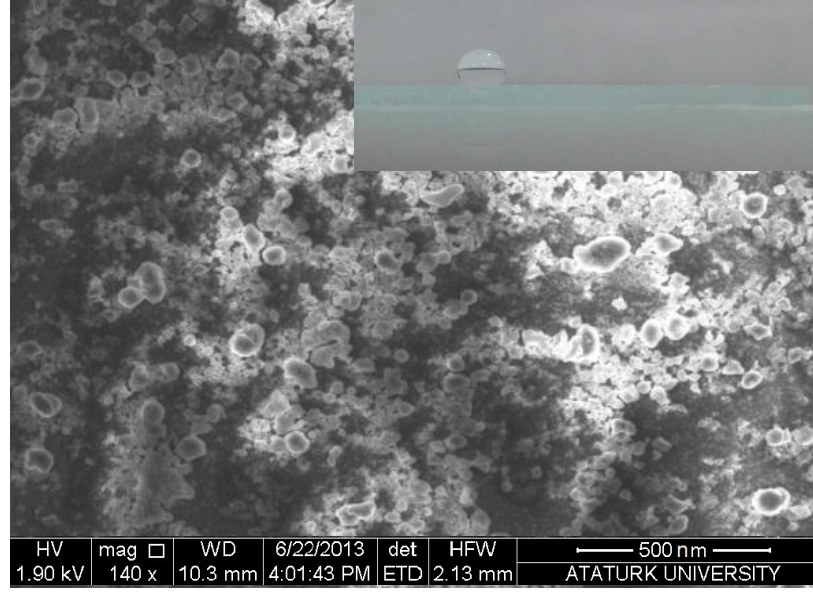
Üretilen süperhidrofobik PTFE, PDMS ve vernik yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri ve oluşan küresel damlacıklar sırayla Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. PTFE'nin mikroyapısı



Şekil 4.11. PDMS'nin mikroyapısı



Şekil 4.12. Verniğin mikroyapısı

5. SONUÇ

Bu araştırmada, üç tür polimer ve onlara ait çözeltiler, cam üzerinde süperhidrofobiklik bir yüzey oluşturmak için kullanıldı. Tüm yüzeyler, polimer kullanılmadan önce, 5 ve 15 nanometre boyutundaki silika parçacıkları ile pürüzlülük oluşturmak için spin kaplama ile kaplandı. Optimum silika nanoparçacık miktarı 0.5 mg ve optimum dönme hızı 2500 dev/dk'da elde edildi. En yüksek temas açısı kaplanmış numunelerde 155° olarak ölçüldü.

Kaplanmış numuneler iki aşamada PTFE, PDMS ve vernik ile önce spin kaplama işlemi sonra mikrodalga plazma işlemi ile kaplanıp, yüksek vakumda kurumaya bırakıldı. Optimum yoğunlaşma sırasıyla, PTFE ve PDMS için 1; %100 w/V ve Vernik için 1:60 oranlarda elde edildi. Bu yoğunlaşmada spin kaplama hızı değişirken PTFE'de temas açısı önce yükselip daha sonra 155°'ye düştü. En yüksek temas açısı 158° ve 2500 dev/dk da gözlemlendi. PDMS için en yüksek temas açısı 155° ve 2500dev/dk hızında elde edildi. Vernik için en yüksek temas açısı 156°'de aynı hızda elde edildi. Bu işlemden sonra, polimer ile kaplanan camlar üzerinde mikrodalga etkisi incelendi. Temas açısı mikrodalga işlem sonrası sırayla PTFE için 165°'ye, PDMS için 163°'ye kadar yükseldi. Fakat Vernikte 150°'ye düştü. Bu sonuçlardan anlıyoruz ki, mikrodalga PTFE ve PDMS için pozitif bir etkiye, vernik için negatif bir etkiye sahiptir.

Süperhidrofobik yüzey üretiminde, vernik ilk defa bu çalışmada kullanılmış, deney sonuçlarına göre ve verniğin iyi süperhidrofobisite özelliği ve yüksek temas özelliği sergilediği tespit edilmiştir.

Gelecek araştırmalarda mikrodalga kaplama süresi, plazmada argonun akışı, yüksek vakumlama süresi ve fırında bekletme süresi gibi parametrelerin süperhidrofobisite özelliği üzerine etkisi incelenebilir. Aynı zamanda cam yerine farklı alt-tabakalar (altlıklar) kullanılıp, bu yöntem kullanılarak diğer alt tabakaların hidrofobik ve süperhidrofobik edilebilmesi yönünde araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Adamson, A., 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley-Interscience, 800 p, USA.
- Atkins, P.W. and De Paula, J., 2010. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 960 p, USA.
- Behroozi, F., Behroozi, P.S., 2011. Determination of surface tension from the measurement of internal pressure of mini soap bubbles. *American Journal of Physics* 79, 1089. doi:10.1119/1.3623414
- Bixler, G.D., Bhushan, B., 2012. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft Matter* 8, 11271. doi:10.1039/c2sm26655e
- Bott, R., 2014a. No Title No Title. *Igarss 2014* 25, 1–5. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- Bott, R., 2014b. No Title No Title. *Igarss 2014* 2, 1–5. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- Bott, R., 2014c. No Title No Title. *Igarss 2014* 1–5. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- Bracco, G., Holst, B., 2013. *Surface science techniques*, Springer Series in Surface Sciences. doi:10.1007/978-3-642-34243-1
- Brown, R.C., 2002. Surface Tension. *Reports on Progress in Physics* 7, 180–194. doi:10.1088/0034-4885/7/1/311
- Cao, L., 2010. *Superhydrophobic Surface Design Fabrication and Application*. Engineering.
- Cerro, R.L., 2010. *Contact Angles: Laplace-Young Equation and Dupre Young Relationship*. Acknowledgements: Materials Engineering.
- Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J.M., Cohen, R.E., McKinley, G.H., 2009. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 339, 208–216. doi:10.1016/j.jcis.2009.07.027
- Deng, Q., Anilkumar, a. V., Wang, T.G., 2007. The role of viscosity and surface tension in bubble entrapment during drop impact onto a deep liquid pool. *Journal of Fluid Mechanics* 578, 119. doi:10.1017/S0022112007004892
- Dole, M., 1951. *Surface Tension Measurements* 305–332. doi:10.1016/B978-0-12-395671-2.50011-9
- Ensikat, H.J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C., Barthlott, W., 2011. Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2, 152–161. doi:10.3762/bjnano.2.19
- Gedalin, M., 2010. *Lecture Notes in Physics Introduction to Plasma Physics* 1–77.
- Hoffman, a, Schoen, F., 2006. *Biomaterials Lecture 13 Surfaces: Contact Angle Phenomena and Wetting* • Why consider the nature of bonds at.
- Johnson, R.E., Dettre, R.H., 1964. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. *Journal of Physical Chemistry* 68, 1744–1750. doi:10.1021/j100789a012
- Koch, K., Barthlott, W., 2009. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367, 1487–1509.

- doi:10.1098/rsta.2009.0022
- Lafuma, A., Quéré, D., 2003. Superhydrophobic states. *Nature materials* 2, 457–460. doi:10.1038/nmat924
- Lees, B., 1963. Surface tension. *Clinical medicine* 70, 527–529. doi:10.1080/00107514.2012.756936
- Magdassi, S., 2004. Fundamentals of Interface and Colloid Science: Interface Tension by J. Lyklema. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 238, 159. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.03.002
- Marchand, A., Weijs, J.H., Snoeijer, J.H., Andreotti, B., 2011. Why is surface tension a force parallel to the interface? *American Journal of Physics* 79, 999. doi:10.1119/1.3619866
- Nuraje, N., Khan, W.S., Yu, L., Ceylan, M., Asmatulu, R., 2013. Superhydrophobic Electrospun Nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A* 1929–1946. doi:10.1039/c2ta00189f
- Quéré, D., 2008. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research* 38, 71–99. doi:10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434
- Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton, M.I., 2008. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* 4, 224. doi:10.1039/b712575p
- Sense, C., 2012. What is a Surface / Interface ? “ Dispersion ”, the Other A / V Relation 1–41.
- Srinivas, G., Nielsen, S.O., Moore, P.B., Klein, M.L., 2006. Molecular dynamics simulations of surfactant self-organization at a solid-liquid interface. *Journal of the American Chemical Society* 128, 848–53. doi:10.1021/ja054846k
- Stacy, R., 2009. Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces. Thesis presented for Master of Science in Mechanical Engineering, MIT (2009) 83 pp.
- Subhash Latthe, S., 2012. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 02, 76–94. doi:10.4236/jsemat.2012.22014
- Taiwo, A., 2013. Smart superhydrophobic materials.
- Tropmann, A., Tanguy, L., Koltay, P., Zengerle, R., Riegger, L., 2012. Completely superhydrophobic PDMS surfaces for microfluidics. *Langmuir* 28, 8292–8295. doi:10.1021/la301283m
- Udeagbara, S.G., 2010. Effect of Temperature and Impurities on Surface Tension of Crude Oil 25.
- Verplanck, N., Coffinier, Y., Thomy, V., Boukherroub, R., 2007. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Research Letters* 2, 577–596. doi:10.1007/s11671-007-9102-4
- Wang, F., Li, C., Lv, Y., Lv, F., Du, Y., 2010. Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions. *Cold Regions Science and Technology* 62, 29–33. doi:10.1016/j.coldregions.2010.02.005
- Wang, S., Jiang, L., 2007. Definition of superhydrophobic states. *Advanced Materials* 19, 3423–3424. doi:10.1002/adma.200700934
- Yang, H., Deng, Y., 2008. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers. *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 588–593. doi:10.1016/j.jcis.2008.06.034
- Zhang, L., Chen, H., Sun, J., Shen, J., 2007. Layer-by-layer deposition of

poly(diallyldimethylammonium chloride) and sodium silicate multilayers on silica-sphere-coated substrate-facile method to prepare a superhydrophobic surface. *Chemistry of Materials* 19, 948–953. doi:10.1021/cm062535i

Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z., 2008. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry* 18, 621. doi:10.1039/b711226b

ÖZGEÇMİŞ

Somaiyeh JAFARPOUR 1980 yılında İran'da, Oroumieh şehrinde doğdu. 2004 yılında Oroumieh Üniversitesi Kimya Bölümünde lisansını tamamladı. 2008 Tahran İslami Azad Üniversitesi OLOUM ve TAHGHIGHAT Birimi Kimya Bölümünde yüksek lisansını tamamladı. 2011 Atatürk Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalı- Nano Malzeme bilim dalında tezli Doktora'ya başladı.