

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

GRAFİT TOZUNUN DAMLA
BUHARLAŞMASI İLE DESEN HALE
GETİRİLMESİ

SEVGİ ÇAVUŞOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

GRAFİT TOZUNUN DAMLA
BUHARLAŞMASI İLE DESEN HALE
GETİRİLMESİ

SEVGİ ÇAVUŞOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL

GEBZE
2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.12.2011 tarih ve 2011/42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16 Ocak 2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sevgi Çavuşoğlu'nun tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Oğuz OKAY

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: GRAFİT TOZUNUN DAMLA BUHARLAŞMASIYLA DESEN HALE GETİRİLMESİ

YAZAR ADI: SEVGİ ÇAVUŞOĞLU

Buharlaşma doğadaki temel olaylardan biri olup günlük yaşantımızın birçok alanında karşımıza çıkmaktadır. Bir damla bir yüzey üzerinde buharlaştığında damlada çözülmüş moleküller ya da dağılmış halde bulunan partiküller buharlaşma sonrasında yüzeyde kalır. Buharlaşma sonucu yüzeyde oluşan leke veya halka oluşumu dinamik bir proses olup damlaya dağılmış bulunan katılar temas hattına doğru taşınırlar. Son yıllarda bir yüzey üzerinde, çözünen bir maddenin damla buharlaşması sonucunda kalıntı oluşturması DNA/RNA mikrodizileri, mikrolensler, ink-jet yazıcı metodu ile üretilmiş elektronik cihazlar gibi uygulamalarda sıkça kullanılan bir teknik haline gelmiştir.

Bu çalışmada buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların morfolojileri ve büyüklükleri üzerinde kontrol sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaç çerçevesinde farklı serbest yüzey enerjisi değerlerine sahip yüzeyler üzerinde farklı grafit ve sodyum dodesil sülfat (SDS) konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan mikro pipet yardımıyla oluşturulan 2 µl' lik damlalar buharlaştırılmıştır ve buharlaşma sonucu oluşan kalıntılar incelenmiştir. Tüm buharlaşma denemeleri kapalı bir hücrede, higrostat çözeltisi kullanılarak sabit bağıl nem altında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen veriler neticesinde buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların geometrik çap kontrolünde; kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin, grafit konsantrasyonunun ve SDS konsantrasyonunun aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. Oluşan kalıntıların büyüklüklerinin (ortalama çap değerleri) artan serbest yüzey enerji değerleri ve temas açısı karmaşası değerleri ile doğrusal olarak arttığı saptanmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: PATTERN FORMATION BY DROP EVAPORATION OF GRAPHITE POWDER

AUTHOR: SEVGİ ÇAVUŞOĞLU

Evaporation is one of the simple events in nature and can be observed in many areas of our daily life. When a droplet evaporated on a substrate, the dissolved molecules or the dispersed particles in the drop remain on the substrate after evaporation. The formation of stains or rings which appeared on the surface after evaporation is a dynamic process and the particles dispersed in the drop are moved to the contact line during evaporation. Stain and ring formation on a substrate after evaporation of droplet has become a commonly used technique in recent years, for the formation of DNA/RNA microarrays, micro-lenses and electronic devices which are produced by ink-jet printing method.

The aim of this study is to control the size and morphology of the stains after the complete drop evaporation. Within this framework; droplets with 2 ml volume formed by a micropipette from the dispersions having different graphite and sodium dodecyl sulfate (SDS) concentration on the surfaces with different surface free energy values, were evaporated and the stains which formed after the drop evaporation were examined. All tests were conducted under constant relative humidity using hygostat solutions in a closed chamber.

It was found experimentally that the control of geometrical diameter of the stains after evaporation is possible depending on the surface free energy of the substrates, the graphite concentration and SDS concentration factors. A linear relationship was found between the stain diameter and surface free energy and contact angle hysteresis of the substrates.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm; çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeği geçen, engin tecrübelerinden faydalandığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve örnek bir bilim adamı olan çok değerli hocam sayın Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Her daim yanımda olup, birçok fedakarlık göstererek desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen, bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili aileme; annem Gülbahar ÇAVUŞOĞLU' na, babam Şemsettin ÇAVUŞOĞLU' na, ve ağabeyim Şevki ÇAVUŞOĞLU' na,

Tezin oluşumundan tamamlanmasına kadar geçen süreçte, her konuda yardım ve yoğun desteğini gördüğüm Arş. Grv. Merve Dandan Doğancı' ya

Her daim bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen arkadaşlarım; Arş. Grv. İkrime Orkan Uçar, Arş. Grv. Nevin Atalay Gengeç, Arş. Grv. Uğur Cengiz, Merve Topaloğlu ve tüm çalışma grubu arkadaşlarıma,

Sevgisini ve desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım; Gürol Aldıç ve Taner Akaltun' a gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEMAS AÇISI	3
2.1. Temas Açısı Tanımı	3
2.2. Temas Açısı Ölçümleri	5
2.2.1. Statik Optik Teleskop – Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı	6
2.3. Temas Açısı Karmaşası	7
3. YÜZEY GERİLİMİ	10
3.1. Yüzey Gerilimi Tanımı	10
3.2. Katıların Yüzey ve Ara Yüzey Gerilimi	11
3.2.1. Van Oss-Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerjisi Hesabı	12
4. BUHARLAŞMA	14
4.1. Buharlaşma	14
4.2. Bağlı Nemin Sabitlenmesi	17
5. DAMLA BUHARLAŞMASI	19
5.1. Sıvı Damlasının Havaya Difüzyonla Buharlaşması	19
6. DAMLA BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR	29
7. GRAFİT	37
7.1. Grafitin Yapısı ve Genel Özellikleri	37
7.2. Grafitin Kullanım Alanları	39
8. YÜZEY AKTİF MADDELER	41

8.1. Sodyum Dodesil Sülfat	43
8.2. Grafit üzerine Sodyum Dodesil Sülfat Adsorpsiyonu	44
9. MATERYAL – METOT	47
9.1. Yüzeylerin Hazırlanması ve Temizlenmesi	47
9.2. Dispersiyonların Hazırlanması	49
9.2.1. Su – Grafit Dispersiyonlarının Hazırlanması	49
9.2.2. SDS Çözeltisi – Grafit Dispersiyonlarının Hazırlanması	49
9.3. Buharlaşma Denemeleri	50
9.3.1. Bağlı Nemin Kontrol Edilmesi	51
9.4. Kalıntıların Optik Mikroskopla Görüntülenmesi	53
9.5. Temas Açısı Ölçümleri	54
10. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
10.1. Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	56
10.1.1. Florosilan Kaplı Cam Lam Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	57
10.1.2. Teflon FEP 100 Tabakası Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	62
10.1.3. Polipropilen Tabaka Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	67
10.1.4. Polimetilmetakrilat Plaka Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	72
10.1.5. Polivinil Alkol Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	77
10.1.6. %20 TM-%80 Metilmetakrilat Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	82
10.1.7. %20 TM-%80 Stiren Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları	87
10.2. Tartışma	92
11. SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR DİZİNİ	108
ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir katı üzerinde duran sıvı damlası ve damlanın etkisinde olduğu kuvvetler.	3
2.2. Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlası.	4
2.3. Sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki kuvvet bileşenleri.	5
2.4. Sıvı damlasının ilerleyen temas açılarının şematik gösterimi.	7
2.5. Sıvı damlasının gerileyen temas açılarının şematik gösterimi.	8
2.6. Temas açısı karmaşasının grafiksel gösterimi.	8
3.1. Yüzeydeki ve içteki bir sıvı molekülünün şematik gösterimi.	11
4.1. Buharlaşma olayının şematik gösterimi.	14
5.1. Zig-zag hareketi yapan gaz molekülün ilerlemesi.	19
5.2. Katı bir yüzey üzerinde buharlaşan bir sıvı damlasına ait buharlaşma modelleri [Li, 2009].	21
5.3. PTFE yüzeyi üzerinde damlaların buharlaşma modellerinin şematik gösterimi [Shi, 2009].	23
5.4. Küresel damla üzerindeki h , rb , R ve θ değerlerinin gösterilmesi.	24
6.1. Polimer yüzeyler üzerinde buharlaşma sonrası oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri (a-1-a-4) PMMA yüzey üzerinde sırasıyla 2,19, 3,18, 5,04, 7,79 mg, (b-1-b-4) PAMS yüzeyi üzerinde 2,14, 2,96, 4,91, 7,33 mg damlaların buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar [Kim, 2007].	31
6.2. Teflon Fep yüzey üzerinde farklı konsantrasyona sahip SDS çözeltilerin tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıları ve artan SDS konsantrasyonun ortalama çap değerlerine karşı grafiği [Doğancı ve Erbil 2011].	32
6.3. Oda sıcaklığında 0,2 mg/ml SWNT konsantrasyonunda buharlaşma sonucu oluşan halkanın optik mikroskop görüntüsü [Li, 2006].	33
6.4. 100 nl'lik farklı SDS konsantrasyonundaki damlaların silikon wafer üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri (a) 0,05%, (b) 0,1% (c) 0,2% (d) 0,25% (e) 0,5% (f) 1,0% SDS konsantrasyonu [Small, 2006].	34
6.5. 0.25%(w/v) SDS-SWNT dispersiyonlarından artan hidrofobluktaki yüzeylerin üzerinde oluşturulan 100-nL damlaların optik mikroskop görüntüleri. (a) Oluşturulmadan hemen sonra , (b) hazırlanmış dispersiyonlardan oluşturulan	

buharlaşmış damlalar, (c) santrifüjlenmiş dispersiyonlardan oluşturulan buharlaşmış damlalar [Small, 2006].	35
7.1. Elmas'ın yapısı	37
7.2. Grafitin yapısı	38
8.1. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı	41
8.2. SDS' nin açık yapısı	43
8.3. Grafit yüzeyi üzerindeki yarı silindirik misel oluşumun şematik gösterimi [Parucuhi, 2004]	45
8.4. Grafit yüzey üzerinde SDS yüzey aktif maddesi a) yüksek b) düşük yüzey kaplaması. [Dominguez, 2007]	46
9.1. Pleksiglass hücre.	50
9.2. KSV CAM 200 cihazı yandan görüntüleme sistemi.	51
9.3. Hücre içerisindeki bağıl nemin kontrolü için kullanılan TFA marka termohigrometre.	52
9.4. Optik mikroskop	53
9.5. Polimetilmetakrilat plaka ve polipropilen film yüzeyi üzerinde 2mM SDS+10 mg/ml grafit konsantrasyonu için 20X büyütmedeki damlaların ortalama çap değerlerinin belirlenmesi	54
10.1. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.	58
10.2. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.	58
10.3. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	60
10.4. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.	61
10.5. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.	63
10.6. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.	63
10.7. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen	

- buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 65
- 10.8. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği. 66
- 10.9. Polipropilen film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği 68
- 10.10. Polipropilen film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 68
- 10.11. Polipropilen film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 70
- 10.12. Polipropilen film yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği. 71
- 10.13. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği. 73
- 10.14. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 73
- 10.15. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 75
- 10.16. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği. 76
- 10.17. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı değerleri grafiği. 78
- 10.18. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 78
- 10.19. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 80

- 10.20. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği 81
- 10.21. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 83
- 10.22. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 83
- 10.23. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 85
- 10.24. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği. 86
- 10.25. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 88
- 10.26. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği. 88
- 10.27. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 90
- 10.28. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği. 91
- 10.29. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla sonucu oluşan kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 94
- 10.30. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (10-20-40 mg/ml Grafit için). 95

- 10.31. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (60-80-110 mg/ml Grafit için). 96
- 10.32. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşası değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (10-20-40 mg/ml Grafit için). 96
- 10.33. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşası değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (60-80-110 mg/ml Grafit için). 97
- 10.34. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde sabit 2 mM SDS çözeltisi içinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 98
- 10.35. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+10mg/ml, 2mM+20mg/ml, 2mM+40mg/ml). 99
- 10.36. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+60mg/ml, 2mM+80mg/ml, 2mM+110mg/ml). 100
- 10.37. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+10mg/ml, 2mM+20mg/ml, 2mM+40mg/ml). 100
- 10.38. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+60mg/ml, 2mM+80mg/ml, 2mM+110mg/ml). 101
- 10.39. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde sabit 4mM SDS çözeltisi içinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri. 102

10.40. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+10mg/ml, 4mM+20mg/ml, 4mM+40mg/ml). 103

10.41. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+60mg/ml, 4mM+80mg/ml, 4mM+110mg/ml). 104

10.42. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+10mg/ml, 4mM+20mg/ml, 4mM+40mg/ml). 104

10.43. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+60mg/ml, 4mM+80mg/ml, 4mM+110mg/ml). 105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m) [Erbil, 2006].	13
4.1. Bazı doygun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki bağıl nem değerleri [Winston, 1960].	18
7.1. Grafit kullanım alanları.	40
8.1. SDS' nin fiziksel özellikleri.	44
9.1. Polimetilmetakrilat plaka ve polipropilen film yüzeyi üzerinde 2mM SDS+10 mg/ml grafit konsantrasyonu için 20X büyütmedeki damlaların ortalama çap değerleri.	54
10.1. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.	57
10.2. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.	61
10.3. Teflon FEP 100 filmi yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.	62
10.4. Teflon FEP 100 film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.	66
10.5. Polipropilen filmi yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri	67
10.6. Polipropilen film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.	71
10.7. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.	72

- 10.8. Polimetimetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri. 76
- 10.9. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri. 77
- 10.10. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri. 81
- 10.11. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri. 82
- 10.12. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri. 86
- 10.13. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri. 87
- 10.14. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri. 91
- 10.15. Buharlaşma denemelerinde kullanılan yüzeylerin Metilen İyodür, α -bromonaftalen, formamit ve etilen glikol sıvıları ile verdikleri denge temas açısı ile hesaplanmış serbest yüzey enerjisi değerleri. 92
- 10.16. Denemelerde kullanılan yüzeylere ait Su Denge Temas Açısı, İlerleyen Temas Açısı, Gerileyen Temas Açısı ve Temas Açısı Karmaşası Değerleri 93
- 10.17. Kullanılan katı yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve bu yüzeyler üzerinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri. 95
- 10.18. Kullanılan yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri. 98

10.19. Kullanılan yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri ve 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri.

1. GİRİŞ

Sıvı damlalarının buharlaşması özellikle de su damlalarının buharlaşması gündelik hayatta oldukça sık karşılaşılan bir durumdur. Su damlası buharlaşması, bulut ve sis oluşumu gibi birçok karmaşık sistemdeki önemli rolünden dolayı son yıllarda en çok çalışılan konulardan biri olmuştur. Damla buharlaşması, püskürtmeli yazıcılar, püskürtmeli benzin motorları, tarımsal ilaçlama gibi birçok endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır.

Katı bir yüzey üzerindeki bir damla, oldukça basit bir fiziksel sistem gibi görünebilir ve bu sistemin tüm davranışları anlaşılabilir sanılabilir. 200 yıldır süren çalışmalarla rağmen katının ıslanmış çizgi olarak tanımlanan temas hattında meydana gelen olaylar, mühendislik ve bilim topluluklarının hala ilgi odağıdır. Son yıllarda, katı bir yüzey üzerinde, çözülmüş moleküller ya da dağılmış halde bulunan partiküller içeren damlaların buharlaşması sonucunda oluşan kalıntılar, birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle DNA/RNA mikrodizileri, mikrolensler, litografik desenleme, biyomolekül ayrımı, fonksiyonel partikül kaplama, ink-jet yazıcı metodu ile üretilmiş elektronik cihazlar gibi uygulamalarda anahtar teknik haline gelmiştir [Harris, 2009; Layani, 2009; Park, 2009; Sangani, 2009; Smalykh, 2006].

Bir damla bir yüzey üzerinde buharlaştığında damlada çözülmüş moleküller ya da dağılmış halde bulunan partiküller buharlaşma sonrasında yüzeyde kalır. Buharlaşma sonucu yüzeyde oluşan leke veya halka oluşumu dinamik bir proses olup damlaya dağılmış bulunan katılar temas hattına doğru taşınırlar. Tüm sıvı buharlaştıktan sonra oluşan kalıntı çözünenin tamamına yakını içerir. Günümüzde halka oluşumu mekanizması halen tam olarak anlaşılamamış olsa da kabul edilen açıklama; damlalar ve yüzeyler arasında temas çizgisindeki takılmadan (pinning) kaynaklanmaktadır. Bu takılmadan dolayı damla buharlaşması sırasında damla kenarındaki çözünen kaybı, damla merkezinden çekilen çözünenle giderilmektedir. Temas çizgisinin takılması kendiliğinden oluşan bir süreçtir [Deegan, 1997; 2000; Sommer, 2005].

Katı bir yüzey üzerinde farklı tekniklerle oluşturulan sıvı damlalarının tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntılar için birçok kalıntı formu çeşitliliği vardır. Bu çeşitlilik kullanılan yüzeyin yüzey özelliklerine, buharlaşma hızına, çözünmeyen madde miktarına, kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonuna ortamın sıcaklık ve bağıl nemine bağlıdır.

Buharlaşma sonrası halka veya leke oluşumunun oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmasının yanı sıra bu kalıntıların kullanım alanına uygun olarak mikro ya da nano skalada elde etmek önemlidir. Bu çalışmada da amaçlanan damla buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların, bir takım deneysel parametreler değiştirilerek morfolojileri ve büyüklükleri üzerinde kontrol sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda farklı serbest yüzey enerjisine sahip yüzeyler, farklı grafit ve sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddesi konsantrasyonuna sahip dispersiyonlar kullanılarak buharlaşma sonrası oluşan kalıntı formları incelenmiştir.

Farklı serbest yüzey enerjisine sahip yüzeyler üzerinde farklı grafit ve SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan mikropipet yardımıyla oluşturulan 2 μl ' lik damlalar buharlaştırılmıştır ve buharlaşma sonucu oluşan kalıntılar incelenmiştir. Buharlaşma prosesi bağıl nemi ve sıcaklığı sabitlenmiş bir hücrede gerçekleşmiştir. Böylece kalıntı formu üzerindeki sıcaklık ve bağıl nem etkisi ortadan kaldırılmıştır.

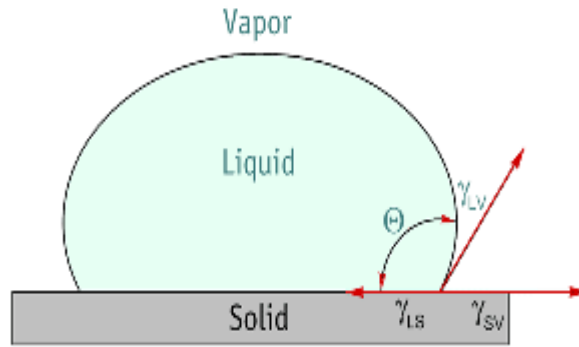
Elde edilen veriler neticesinde buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların büyüklüklerinin kontrolünde; kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjilerinin, grafit konsantrasyonunun ve SDS konsantrasyonunun aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. Artan grafit ve SDS konsantrasyonunun, serbest yüzey enerjisinin ve temas açısı karmaşasının kalıntı formu üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Oluşan kalıntıların büyüklüklerinin (ortalama çap değerleri) kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjileri ve temas açısı karmaşası değerleri ile lineer olarak arttığı saptanmıştır.

2. TEMAS AÇISI

2.1. Temas Açısı Tanımı

Temas açısı; teknolojik, çevresel ve biyolojik araştırmalarda büyük rol oynamaktadır. Bir sıvı veya gazın katı bir yüzey ile teması sonucu yüzeyde yayılmasına bağlı olarak yaptığı açı “temas açısı” olarak tanımlanmaktadır.

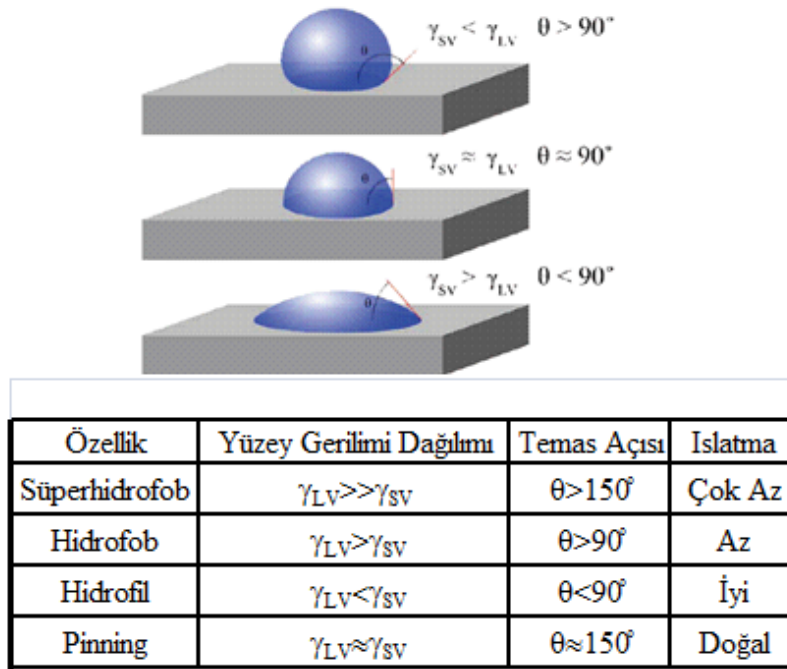
Şekil 2.1’ de gösterildiği gibi bir katı yüzey üzerinde hareketsiz duran bir sıvı damlasını etkileyen üç kuvvet bulunmaktadır. Bu kuvvetler katı-sıvı arasındaki ara yüzey gerilimi, γ_{SL} , sıvı-buhar arasındaki ara yüzey gerilimi, γ_{LV} ve katı-buhar arasındaki ara yüzey gerilimi, γ_{SV} olup damla bu üç kuvvetin etkisiyle dengededir.



Şekil 2.1. Bir katı üzerinde duran sıvı damlası ve damlanın etkisinde olduğu kuvvetler.

Katıların ıslanabilirliği pek çok teknolojik prosesi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümü olarak da tanımlanan temas açısının büyüklüğü sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı-katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyüklüğünün göstergesidir.

Temas açısı 90 dereceden küçük ise; sıvı, katı yüzeyi ıslatıyor; 90 dereceden büyükse ıslatmıyor denir. Sıfır temas açısı “tam ıslatma” anlamına gelmektedir. Sıvı ortam su ise ve damla yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna “hidrofilik yüzey”; damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa buna da “hidrofobik yüzey” denir (Şekil 2.2). Su damlasının katı bir yüzeyle yaptığı temas açısı 150 dereceden büyükse buna “süperhidrofobik” ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse buna “süperhidrofilik yüzey” denir.



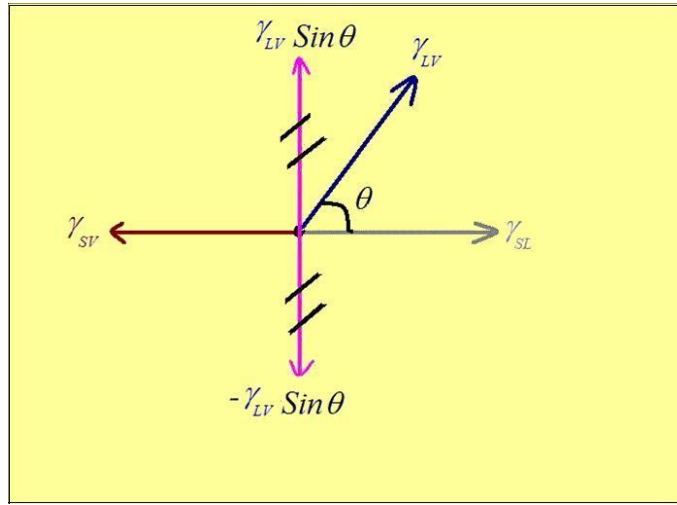
Şekil 2.2. Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlası.

T. Young temas açısı dengesini ilk kez 1805 yılında ortaya çıkarmıştır. Üçlü faz noktasında kuvvetlerin vektörel toplamı Eşitlik 2.1’ de verilmektedir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

Burada; γ , yüzey gerilimini belirtmektedir. Eğer katının yüzey enerjisi yüksek ise, yani $\gamma_{sv} > (\gamma_{sl} + \gamma_{lv})$ ise, Young eşitliğinde $\theta=0$ olacağından, ($\cos\theta=1$) olur, bu da o katı üzerinde sıvının tamamen yayıldığını gösterir. Diğer yandan üçlü faz temas noktasında vektörel kuvvetleri dengelemek üzere, yukarı doğru ($\gamma_{LV} \sin\theta$) bileşeni

bulunur. Şekil 2.3' de görüldüğü üzere bu kuvvet, katının yüzey gerilimine karşılık gelen $(-\gamma_{LV}\sin\theta)$ kuvveti tarafından dengelenir.



Şekil 2.3. Sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki kuvvet bileşenleri.

Young eşitliği 1869 yılında Dupré tarafından geliştirilmiştir. W_{SL} , sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi olmak üzere, yüzey gerilimi ile ilişkisi Eşitlik 2.2 ve 2.3' de verilmektedir.

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

$$W_{SL} = \gamma_{SV}(1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

Bu eşitlik, temas açısının, adezyonun yaptığı iş ve yüzeyler arası serbest enerji ile ilişkisini gösteren termodinamik eşitliktir. θ değerleri küçük iken, adezyon işi küçüktür ve sıvıyı katıdan ayırmak için oldukça fazla enerji harcanması gerekmektedir.

2.2. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümü için birçok farklı metot geliştirilmiştir. Günümüzde ise bu metotlardan sadece birkaçı yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. En çok tercih edilen iki yöntemden biri, video kamera veya gonyometre kullanımı, diğeri ise tensiyometre kullanımıyla dinamik temas açısı ölçümüdür. Gonyometre metodu ile gözeneksiz

düzgün yüzey üzerinde duran damlanın statik temas açısı ölçülür. Diğer metotta ise test sıvısı içerisinde dinamik düzgün katı plakanın daldırılıp çekilmesi ile iç etkileşim kuvvetlerinin ölçümüne dayanan dinamik temas açısı ölçülür [Erbil, 2006].

2.2.1. Statik Optik Teleskop – Optik Temas Açısı Ölçüm Cihazı

Gonyometre; açıölçer bir göz merceği bulunan mikroskop kullanarak çekilen resimde tanjant değerini resim-analiz yazılımı yardımı ile belirleyen bilgisayar kontrollü bir video kamera ile donatılmış bir cihazdır. Gonyometrik yaklaşımda temel, damlanın şeklinin analiz edilmesidir.

Gonyometrik olarak temas açısı iki şekilde ölçülür. Bu yöntemler sırasıyla durgun damla yöntemi (Sessile Drop Method) ve yakalanmış kabarcık yöntemidir (Capture Bubble Method).

Durgun damla yöntemi katı-sıvı ikili faz sistemlerinden oluşur. Bu sistem katı örneğin açıölçer üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye sıvı damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Oluşan sıvı damlasının temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle, üçlü faz temas noktasındaki durağan damlanın tanjantı alınarak temas açısı hesaplanır.

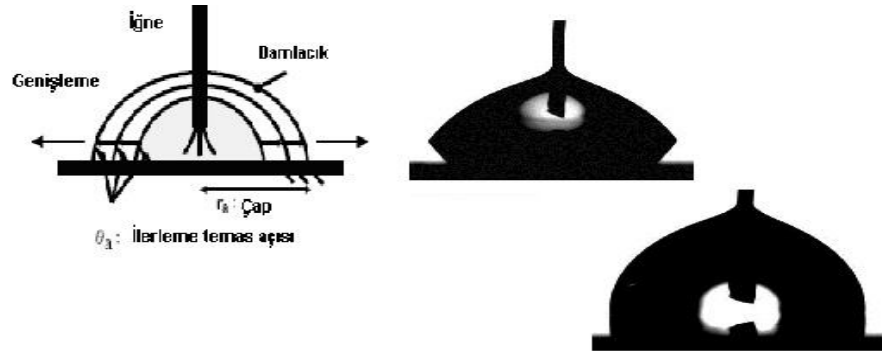
Yakalanmış kabarcık yöntemi de üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Yakalanmış hava kabarcığı, katı ile temas eden sıvı içerisinde, katının alt yüzeyinde ucu kıvrık mikrometre şırınga yardımıyla oluşturulur. Temas açısı gonyometrik mikroskop veya video kamera ile ölçülür.

Statik temas açısı ölçüm yöntemleri diğer yöntemlerle kıyaslandığında basit ve kullanışlıdır. Ölçüm almaya yeterli derecede düz olan ve cihaza yerleştirilebilecek şekildeki herhangi bir katı ile ölçüm alabilme avantajını sağlar. Denemeler çok az miktarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Ancak ölçümlerde tanjant çizgisinin belirlenmesi araştırmacının subjektifliğine ve tutarlılığına bağlıdır. Bu hatalı ölçüm alınmasına sebep olabilir [Erbil, 2006].

2.3. Temas Açısı Karmaşası

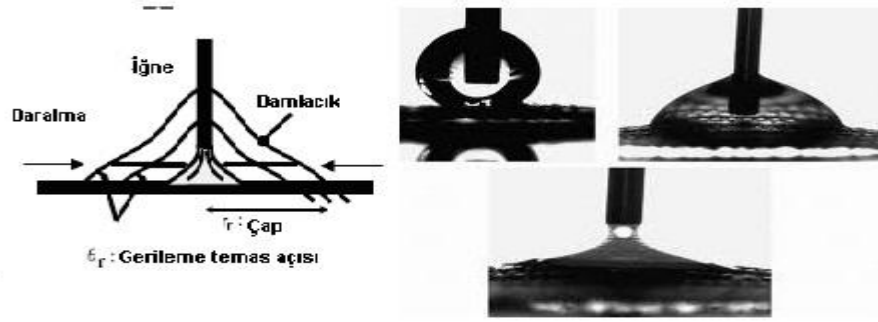
Pratikte bir katı yüzeyinde sadece denge temas açısı, θ_e , yoktur. Bu nedenle katı-sıvı etkileşimlerini karakterize etmek için statik temas açısı ölçümleri her zaman yeterli değildir. Young eşitliğinin (Eşitlik 2.1) türetilmesinde katı yüzeylerinin ideal olduğu yani; kimyasal olarak homojen, atomik skalada düz (pürüzsüz) bir katı olduğu varsayılmıştır. Ancak gerçekte böyle bir yüzey yoktur, bütün katı yüzeyler üzerinde bir miktar heterojenlik ve pürüzlülük mevcuttur. Gerçek yüzeylerde damla temas eden hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden tam anlamıyla Young eşitliğinden hesaplanan değerde değildir fakat bu eşitlikten hesaplanan değere yakındır.

Temas açısı karmaşasını ifade edebilmek için öncelikle ilerleyen ve gerileyen temas açısı kavramlarının tanımlanması gerekmektedir. Şekil 2.4’ de görüldüğü üzere sıvı damlası bir şırıngaya bağlı iğneden enjekte edilmek suretiyle damla hacminin artırılıp bir katı üzerinde ilerlemesine izin verildiği taktirde ölçülen açı “ilerleyen temas açısı, θ_a ” adını alır. İlerleyen temas açısı değeri denge temas açısı değerinden büyüktür.



Şekil 2.4. Sıvı damlasının ilerleyen temas açılarının şematik gösterimi.

Yüzey yüzeyi üzerinde henüz oluşturulmuş durağan bir damladan belli bir hacimde sıvının şırınga içine geri çekilmesiyle damlada büzülme olduğu zaman ölçülen açı ise şekil 2.5’ de görüldüğü gibi “gerileyen temas açısı, θ_r ” olarak tanımlanır. Gerileyen temas açısı değeri denge temas açısından küçüktür. Çünkü adezyon işi kuru yüzey için önceden ıslatılmış olandan daha azdır.

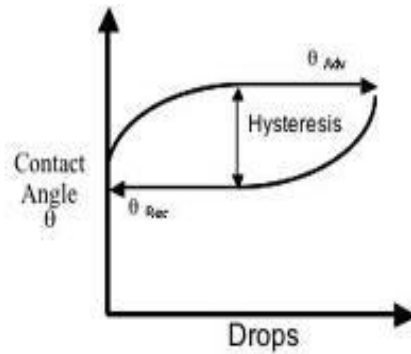


Şekil 2.5. Sıvı damlasının gerileyen temas açılarının şematik gösterimi.

İlerleyen ve gerileyen temas açısı arasındaki fark temas açısı karmaşası olarak adlandırılır ve aralarındaki fark Eşitlik 2.4.'de gösterildiği gibi temas açısı karmaşası değerini verir.

$$\theta_{his} = \theta_A - \theta_R \quad (2.4)$$

Eşitlikte; θ_{his} , temas açısı karmaşası; θ_A , ilerleyen temas açısı; θ_R , gerileyen temas açısı değeridir.



Şekil 2.6. Temas açısı karmaşasının grafiksel gösterimi.

Şekil 2.6' da görüldüğü gibi ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür. Denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının arasında bir değer almaktadır. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur. Tamamen homojen ve pürüzsüz yüzeylerde (ideal yüzeylerde) ilerleyen ve gerileyen temas açıları birbirine eşittir.

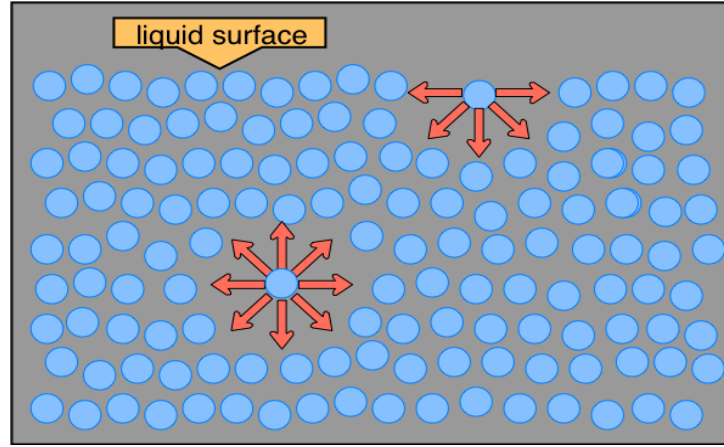
Temas açısı karmaşası yüzeylerin ideal koşullardan sapmasından dolayı ortaya çıkar. Gerçek yüzeylerde, temas açısı karmaşası genellikle 10^0 veya daha büyük aralıkta bulunur. Temas açısı karmaşası; yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin mikroskobik kimyasal heterojenliği, damla boyutu etkisi, moleküler reoryantasyon ve yüzeyde deformasyon, deliklerden nüfuz eden sıvı moleküllerinin boyutu ve katı yüzeylerde bulunan çatlaklardan etkilenir. Temas açısı karmaşası değerlendirmek için θ_A ve θ_R dikkatlice ölçülmelidir [Erbil, 1999].

3. YÜZEY GERİLİMİ

3.1. Yüzey Gerilimi Tanımı

Yüzey gerilimi sıvı ve katılara has bir olgudur. Termodinamik olarak sıvının kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirmeye çalışması yani, sıvının yüzey alanını minimize etmeye çalışması olarak tanımlanır.

Dengelenmemiş kuvvetlerden doğan yüzey geriliminin canlı ve cansız varlıklar için önemi büyüktür. Bir örümceğin su üzerinde rahatlıkla yürüyebilmesi, sıvı damlalarının küre şeklini almak istemesi yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır. Sıvılarda maddenin iç kısmındaki bir molekül, Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi komşu moleküller tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir. Böylece iç kısımdaki bir moleküle tesir eden bütün kuvvetler dengede olur ve moleküller arası mesafe sabit kalır. Sıvı yüzeyinde bulunan moleküller ise buhar fazındaki moleküller tarafından daha az çekildikleri için sadece aşağıya doğru dengelenmemiş çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu kuvvet yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına sebep olur. Sıvı içerisindeki moleküllerin potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Bunun sebebi yüzeydeki moleküllere göre daha fazla çekim kuvveti altında bulunmalarındır [Gönül, 2000]. Bunun sonucunda yüzeydeki moleküllerle içerdeki komşu moleküller arasında mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkarak sıvı yüzeyi sanki gözle görülmeyen bir membranla (zarla) kaplıymış gibi davranır. Bu olaya “yüzey gerilmesi” adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir.



Şekil 3.1. Yüzeydeki ve içteki bir sıvı molekülünün şematik gösterimi.

Yüzeyler arası gerilim; birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında mevcut olan ara fazda birim uzunluğa düşen kuvvet olarak tanımlanabilir. İki bileşenli bir sistemde, iki sıvı faza ayrıldığında, yüzeyler arası bir bölge oluşur. Bu bölgedeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu durum, aynı yüzey gerilimde olduğu gibi yüzeyler arasında bir gerilime yol açar. Her bir sıvının, kendi içindeki molekülleri, kohezyon çekim kuvvetlerinin, ara yüzeydeki moleküller ise adezyon çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Adezyon ve kohezyon çekim kuvvetleri farklı değerlerde olduğundan ara yüzeydeki moleküller, dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunur ve bu da ara yüzeyin gerilmesine neden olur [Gönül, 2000].

Sıvı yüzeyinde alınan birim uzunluğu gergin tutan ve tek bir molekülü sıvı içine doğru çekmek için harcanması gereken kuvvete yüzey gerilim denir. Sıvı yüzeyini birim miktar arttırmak, yani bir yüzeyde yeni yüzey alanı yaratmak için gerekli olan işe de yüzey enerjisi denir. Başka bir deyişle serbest yüzey enerji, sabit sıcaklıkta birim yüzey alanını bir metrekare genişletmek için harcanması gereken enerjidir. Yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi nümerik olarak aynı değere sahiptir.

3.2. Katıların Yüzey ve Ara Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi yalnız sıvılar için söz konusu değildir. Sıvıların yüzeyinde bulunan moleküllerin yer değiştirmesinin aksine katı maddelerin yüzeyindeki moleküller buldukları konumu korurlar. Her bir atom ve molekül ortalama

konumlarında sadece titreme hareketi yaparlar. Sonuç olarak, katı yüzeyler hareketsiz olduklarından yüzey alanlarını minimize edemezler. Bu durum katılarda yüzey gerilimi olmadığı anlamına gelmemektedir. Prensipinde, tüm katılarda aynı sıvılardaki gibi kohezyon sebebiyle yüzey gerilimi mevcuttur. Ancak, yüzey gerilimine bağlı yüzey şekli değişimi katılarda sıvılara oranla oldukça yavaştır. Bu, kohezyon kuvvetlerinin küçüklüğünden değil yüzey moleküllerinin hareketliliğinin çok az olmasından kaynaklanmaktadır.

Katı yüzeylerde de aynı sıvılardaki gibi, moleküllerdeki dengelenmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest enerji meydana gelir. Katı yüzeyindeki serbest yüzey enerji her noktada aynı değildir. Katılardaki yüzey moleküllerinin hareketleri sıvılara oranla çok daha küçüktür. Katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini minimize edebilecek makroskobik özellikleri genelde göstermezler. Katıların çoğu dengeye gelmemiş durumdadır ve pratik olarak yüzey yapıları bazı eksiklik, engebeli ve yüzey dalgalarından dolayı geniş ölçüde donmuş olarak nitelendirilir. Katıların yüzey gerilimi ölçümünde sıvılardaki gibi direkt ölçüm metotları yoktur. Bu yüzden katıların yüzey gerilimi temas açısı ölçümüyle dolaylı olarak ölçülür. Burada van Oss-Good metodu üzerinde durulacaktır [Erbil, 2006].

3.2.1. Van Oss-Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerjisi Hesabı

Van Oss-Good metoduyla serbest yüzey enerji hesabı asit-baz yaklaşımına dayanır. Bu nedenle Van Oss – Good metodu asit-baz yaklaşımı olarak da bilinir. 1985 yılında makroskopik sistemler arasındaki etkileşimi anlatan Lifshitz teorisi temel alınarak, van Oss, Good ve Chaudhury tarafından katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin hesaplanması için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde katı yüzeyleri Lifshitz- van der Waals etkileşimlerini simgeleyen γ_s^{LW} ve asit-baz etkileşimlerini simgeleyen γ_s^{AB} terimlerini içermektedir. γ_s^{LW} dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerinin tümünü içermektedir. γ_s^{AB} asit-baz etkileşim terimi hidrojen bağlarındaki gibi tüm donör-akseptör elektron etkileşimlerini içermektedir.

Serbest yüzey enerjisi hesabı için kullanılan eşitlik 3.1' de verilmektedir.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left[\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right] \quad (3.1)$$

Serbest yüzey enerjisi hesabı için kullanılan diğer eşitlikler ise Eşitlik (3.2-3.6) arasında verilmektedir.

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.2)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{LW} + \gamma_{LV}^{AB} \quad (3.3)$$

$$\gamma_{LV}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{LV}^+ + \gamma_{LV}^-} \quad (3.4)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (3.5)$$

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (3.6)$$

Serbest yüzey enerjisi yüzeyde çeşitli test sıvılarının denge temas açısı ölçülmesi ile test sıvılarının yüzey gerilim değerlerinin; 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 denklemlerinde kullanılıp denklemlerin ortak çözümleri ile hesaplanmaktadır [Erbil, 2006].

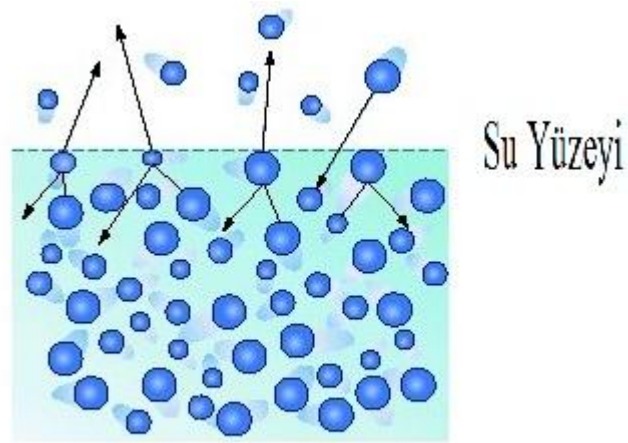
Çizelge 3.1. Van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m) [Erbil, 2006].

Sıvı	γ_{LV}	γ_{LV}^{LW}	γ_{LV}^{AB}	γ_{LV}^+	γ_{LV}^-
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Gliserol	64,0	34,0	30,0	3,9	57,4
Etilen Glikol	48,0	29,0	19,0	1,9	47,0
Formamit	58,0	39,5	19,0	2,3	39,6
Metilen iyodür	50,8	50,8	0	0	0
Dimetil sülfoksit	44,0	36,0	8,0	0,5	32,0
Kloroform	27,2	27,2	0	3,8	0
α-Bromonaftalen	44,4	44,4	0	0	0

4. BUHARLAŞMA

4.1. Buharlaşma

Tabiatta suyun hidrolojik çevriminin önemli bir unsurunu teşkil eden buharlaşma, en genel tanımıyla sıvı veya katı halde bulunan maddenin buhar haline geçmesi olayıdır. Başka bir deyişle, Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi bir sıvıyı oluşturan moleküllerin kazandıkları kinetik enerjiyle birlikte moleküller arası çekim kuvvetini yenip sıvının yüzeyini terk etmesine, serbest hale geçmesine buharlaşma denir. Buharlaşma her sıcaklıkta meydana gelir ve buharlaşan madde, yüzeyinden moleküller kaybetmek suretiyle, yavaş yavaş buhar haline geçer.



Şekil 4.1. Buharlaşma olayının şematik gösterimi.

Değişik gazların değişik oranda karışımından meydana gelen tabakaya “hava” denmektedir. Renksiz, kokusuz, tatsız bir gaz olan hava bünyesinde yaklaşık olarak % 78 azot, % 21 oksijen ve %1 argon, karbondioksit, hidrojen gibi gazları barındırır.

Yaşamın devamı için gerekli olan hava (çevremizdeki atmosfer), kuru hava ve su buharından oluşmaktadır. Su buharı içermeyen hava “kuru hava” olarak adlandırılmaktadır. Hava-su buharı karışımına “nemli hava” denir. Havanın içerdiği su buharına “nem” denilmektedir. Kuru havanın bileşimi, bağıl olarak sabit kalırken, hava içindeki su buharının miktarı çevre şartlarına ve meteorolojik faktörlere bağlı

olarak değişir. Bu değişimin başlıca nedeni denizlerden, göllerden olan buharlaşma ve yoğuşmadır. Hava, sıcaklığa bağlı olarak belirli bir miktarda buharı bünyesinde tutabilir. Su her sıcaklıkta buharlaşabildiği için havada her zaman su buharı bulunur [Çengel ve Boles, 1998].

Su buharı da kuru hava gibi ideal gaz olarak kabul edilebilir. Havadaki su buharı, kuru havanın varlığından etkilenmez ve ideal gaz hal denklemini sağlar. Dalton Kanunu'na göre bir ideal gaz karışımının basıncı, karışımı oluşturan gazların kısmi basınçları toplamına eşittir. Böylelikle atmosferik hava basıncı, kuru havanın ve su buharının kısmi basınçlarının toplamı olan, ideal bir gaz karışımı olarak incelenebilir ve eşitlik 4.1' de verilmektedir.

$$P = P_a + P_v \quad (4.1)$$

P : Toplam basınç (kPa)

P_a : Kuru havanın kısmi basıncı (kPa)

P_v : Su buharının kısmi basıncı (kPa)

Bir ideal gaz karışımında hacmi olan her gazın kendine ait bir kısmi basıncı vardır. İdeal gazların molekülleri birbiriyle etkileşemeyecek kadar birbirinden uzaktadır. Bu nedenle bir hacim içerisinde bulunan ideal gazlardan herhangi birinin kısmi basıncı, o gazın aynı hacimde başka bir kaba konduğunda ölçülen basıncı anlamına gelmektedir.

Havadaki su buharı miktarının, aynı sıcaklıkta, havada bulunabilecek en çok su buharı miktarına oranı olarak tanımlanan bağıl nem havanın ne kadar nem alabileceğinin bir ölçüsüdür.

Termodinamik olarak, bağıl nem (RH), havadaki su buharı kısmi basıncının (P_v), verilen sıcaklık ve basınçta doymuş durumdaki havanın kısmi buhar basıncına (P_{vs}) oranı olarak verilir.

$$RH = \frac{P_v}{P_{vs}} \times 100 \quad (4.2)$$

Tam kuru hava için $P_v=0$ olduğundan $RH=0\%$, doymuş nemli havada $P_v = P_{vs}$ olduğundan $RH=100\%$ ve doymamış nemli havada ise $P_v < P_{vs}$ olduğundan $0 < RH < 100\%$ değerleri elde edilir.

Sıcaklık arttıkça bağıl nem azalır. Bunun nedeni ısınan havanın hacminin genişlemesi ve alabileceği nem miktarının artmasıdır. Sıcaklık azaldıkça, havanın hacmi daralır ve alabileceği nem azalır. Böylece havanın nem açığı azalır.

Göz önüne alınan nemli hava içindeki su buharı kütlesinin kuru hava kütlesine oranına mutlak veya özgül nem denir. Başka bir tanımlamayla herhangi bir sıcaklıkta havanın 1 m³'ünde bulunan su buharı kütlesine “mutlak nem” denilmektedir.

$$w = \frac{m_v}{m_a} \quad (4.3)$$

w : Mutlak nem

m_v : Su buharı kütlesi

m_a : Kuru hava kütlesi

Mutlak veya özgül nem aynı zamanda spesifik nem olarak da adlandırılmaktadır. Spesifik nem, kuru hava ve su buharının kısmi basınçları ve molekül ağırlıkları cinsinden de yazılabilir.

$$m_v = \frac{P_v V}{R_v T} = \frac{P_v M_v V}{\bar{R} T} \quad (4.4)$$

$$m_a = \frac{P_a V}{R_a T} = \frac{P_a M_a V}{\bar{R} T} \quad (4.5)$$

$$w = \frac{P_v V / R_v T}{P_a V / R_a T} = \frac{R_a P_v}{R_v P_a} = \frac{M_v P_v}{M_a P_a} \quad (4.6)$$

Sıvılar her sıcaklıkta buharlaşabilmektedirler. Kapalı bir kaba konulan sıvı ise kabın içinde buharlaşmakta ve oluşan bu sıvı buharı kabın çeperlerine bir baskı yapmaktadır. Bu basınca “sıvının buhar basıncı” denir.

Tanımlı gereği kuru havada su buharı yoktur, bu nedenle özgül nemi sıfırdır. Kuru havaya su buharı eklendikçe özgül nemi artar. Fakat belirli bir hale eriştikten sonra havaya daha çok su buharı katmak mümkün olmaz. Bu halde hava, su buharına doymuş demektir ve “doymuş hava” diye adlandırılır. Doymun durumda bulunan havadaki su buharının yaptığı basınca “doymuş buhar basıncı” (P_{vs}) denir. Yani buhar basıncı, belli bir sıcaklıkta, buhar ve sıvı yüzeyi arasındaki buharlaşan ve yoğunlaşan moleküllerin sayısı arasında bir dengeye varılınca, o sıcaklık için ulaşılan sabit değerdir doymuş buhar basıncı. Doymuş buhar basıncı hava kütleinin sıcaklığı ile doğrudan ilgilidir [Çengel ve Boles, 1998].

4.2. Bağlı Nemin Sabitlenmesi

İzotermal denge koşullarında doymun tuz çözeltisi üzerinde sabit nemin sağlanması bilimsel çalışmalarda en yaygın kullanılan metottur. Bağlı nemin kontrol edilmesinde kolay ve ekonomik bir yöntem olan doymun tuz çözeltileri kullanılmaktadır. Ortamın bağlı nemi farklı konsantrasyonlardaki potasyum hidroksit, sülfürik asit ve doymun tuz çözeltileri hazırlanarak sabitlenebilir. Özel doymun tuz çözeltileri üstlerindeki alanın nemini hep aynı değerde tutarlar. Nem sadece sıcaklıktan etkilenir [Carr, 1949].

Çözeltiler üstlerindeki atmosferin bağlı nemini sabit tutarlar. Çünkü verilen sıcaklıkta uçucu olmayan herhangi bir maddenin sulu çözeltisi buhar fazı ile dengede olduğunda belirli bir su buharı basıncına sahip olacaktır. İçinde aşırı katı olan doymun çözeltiler (süper doymun da denilmektedir) değişen nem koşulları altında sabit buhar basıncı değerini koruyabilir. Çünkü suyun fazlası bir miktar katının çözeltiye geçmesine sebep olur ve sudaki kayıp çözünmeyen katının çökmesini sağlar. Katı üzerinde fazla sıvı kalmadığı zaman sıvı içine difüzyon çok yavaştır ve koşulları değişmeden kalacaktır. Böylelikle, buhar basıncını değiştirmeksizin önemli miktarda su kazanılıp kaybedilebilir.

Uçucu olmayan katı bir maddenin sulu çözeltisinin belirli bir sıcaklıktaki buhar basıncı saf suyunkinden daha düşüktür. Buhar basıncındaki bu düşüş çözelti konsantrasyonunun artmasıyla daha büyük hale gelir. Doymun bir tuz çözeltisi hava ile temas halinde bırakıldığında havanın nemi katının yüzeyinde yoğunlaşır. Bu buharlaşma ortamın buhar basıncı doymun tuz çözeltisinin buhar basıncının altına düşene kadar devam eder. Çözeltilerin buhar basınçları sıvılarının buhar basınçlarından daha düşük olacağından doymun tuz çözeltisinin buhar basıncı da suyunkinden düşüktür. Bu durumda doymun tuz çözeltisinin yüzeyinde toplanan su ancak ortamın sıcaklığında doymun çözeltinin buhar basıncına uygun düşen bağıl nem değerinde buharlaşır [Adams, 1929; O'Brien, 1948].

Çizelge 4.1. Bazı doymun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki bağıl nem değerleri [Winston, 1960].

Doymun Tuz Çözeltileri	2°C	10°C	20°C	25°C	30°C	50°C
MgCl ₂ .6H ₂ O	35	34	33	32,5	32,5	31,5
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	66	–	55,5	50,5	47	–
NH ₄ NO ₃	–	75	65,5	62,5	59,5	48
NaNO ₃	–	77,5	76	74	72,5	67,5
KCl	88	88	85	85	84,5	80,5
KH ₂ PO ₄	–	98	96,5	96	93,5	92,5

5. DAMLA BUHARLAŞMASI

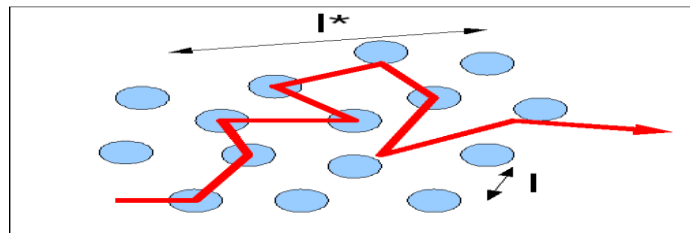
5.1. Sıvı Damlasının Havaya Difüzyonla Buharlaşması

Suyla dolu bir bardağa bir damla mürekkep damlatıldığında mürekkebin mavi renginin yavaş yavaş tüm suya dağıldığı ve sonunda homojen bir karışım elde edildiği bilinen bir gerçektir. Bu örnekte olduğu gibi durgun bir akışkan içinde konsantrasyon farkı ile kütle transferinin olması difüzyon olayı ile açıklanabilir.

Gaz, sıvı veya katı bir maddenin dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın sadece konsantrasyon farklılığı, sıcaklık ve basınç gibi ortam koşullarına bağlı olarak başka bir gaz, sıvı veya katı bir madde içerisinde kendiliğinden rastgele hareket etmesi olayına “difüzyon” denir. Difüzyon olayı kinetik teoriye göre moleküllerin termal enerji nedeniyle yaptıkları hareketin bir sonucudur.

Akışkan ortam içinde bir bileşenin konsantrasyon gradienti varsa, o bileşene ait moleküller bu kinetik teoriye göre yaptıkları hareketi azalan konsantrasyonlar yönünde yapmayı tercih edeceklerdir. Sonuçta bütün ortam içinde konsantrasyonları üniform bir değere ulaşmış olacaktır.

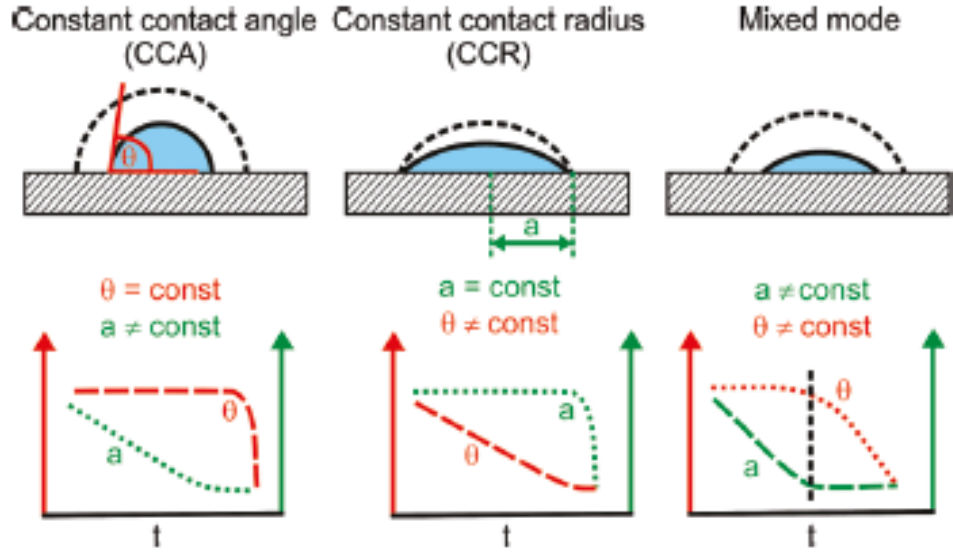
Kinetik teoriye göre moleküller sıcaklığa bağlı olarak sahip oldukları termal enerjileri nedeniyle zig-zag hareketi yaparlar. Komşu moleküllerle çarpışmaları arasında hareket edebilecekleri mesafeye ortalama serbest yol denir. Bu proses sonucu bir molekülün aldığı net yol zig-zag hareketlerinden dolayı aldığı gerçek yoldan daha kısa olarak görünür. Bunun sonucunda da net hareket mesafesi dikkate alınırsa difüzyon olayının çok yavaş bir hareket olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.1. Zig-zag hareketi yapan gaz molekülünün ilerlemesi.

Difüzyon, duruma bağılı olarak çok yavaş gerçekleşen bir olay olabilir. Gazlar için difüzyon hızı saniyede 0,16 cm, sıvılarda ise 8×10^{-4} cm/saniye, katılarda ise; $1,6 \times 10^{-7}$ cm/saniyedir. Bu değerler sabit değildir, sıcaklık ve moleküllerin cinsiyle değişen değerlerdir.

Sıvı damlalarının buharlaşması özellikle de su damlalarının buharlaşması üzerine araştırmacılar tarafından birçok inceleme yapılmıştır. 1977 yılında ilk kez organik sıvılardan oluşturulmuş damlaların kütlelerindeki değişimlerini ve damla profillerini düz bir yüzey üzerinde takip ederek buharlaşmada iki temel modelin varlığını Picknett ve Bexon kanıtlamışlardır. Bu modellerden birincisi sabit temas açısı modelidir. Sabit temas açısı modelinde buharlaşma sırasında temas açısı değişmemekte, damla şekli küresel kalarak temas yarıçapı ve yüksekliği azalmaktadır. Sabit temas açısı modeli ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında fark olmayan; sıvı, katı ve gazın dengede bulunduğu ideal sistemde beklenen bir davranıştır. İkinci model olan sabit temas alanı modelinde; yüzey ve sıvı arasındaki temas alanı (yarıçapı) değişmemekte, buharlaşma sırasında temas açısı azalırken damla küreselliğini korumaktadır. Sabit temas alanı (yarıçapı) modeli ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farkı gösteren temas açısı karmaşasının var olduğu durumda beklenmektedir ve buharlaşma gerileyen temas açısına ulaşana kadar bu modelde devam etmektedir. Sonrasında ise sabit temas açısı modelinde buharlaşma devam etmektedir. Buharlaşma bu modellerde olduğu gibi ayrı ayrı gerçekleşebileceği gibi, bu iki modelin karışımından oluşan ve karışmış (mixed) model olarak adlandırılan şekilde de gerçekleşebilmektedir [Picknett and Bexon, 1977].



Şekil 5.2. Katı bir yüzey üzerinde buharlaşan bir sıvı damlasına ait buharlaşma modelleri [Li, 2009].

Birdi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı hacimlerdeki su damlaları cam lamlar üzerinde buharlaştırılmıştır. Buharlaşma süresince damla profilleri görüntülenmiştir. Buharlaşma hızının, sıvı-buhar ara yüzeyindeki temas yarıçapına ve temas açısına bağlı olduğu gösterilmiş ve aralarında lineer bir bağlantı olduğu saptanmıştır. Buharlaşma süresince temas yarıçapının sabit kaldığını, temas açısının ise azaldığını gözlemlemişlerdir [Birdi et al., 1989].

Polimetilmetakrilat yüzeyi üzerinde küçük su damlalarının buharlaşmasına bağlı olarak kütle ve damla geometrisindeki değişimlerin incelendiği Rowan ve arkadaşlarının çalışmasında, zamanla kütle azalış hızının, damlanın yüksekliği h ve temas yarıçapı r_b ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda kütle azalış hızının küresel yarıçap, R ile orantılı olmadığını ve bu durumun su temas açısının 90 dereceden küçük olduğu durumda geçerli olduğunu göstermişlerdir [Rowan, 1995].

Fang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada damla buharlaşmasını kontrol eden faktörler incelenmiştir. Spesifik bir sıcaklıktaki damla morfolojisinin sıvının fiziksel özellikleri tarafından kontrol edildiği ve bu özelliklerin moleküler ağırlık, yoğunluk, difüzyon sabiti ve buharlaşma ısısı olduğu belirlenmiştir. Damla buharlaşmasının iki aşamadan oluştuğu ortaya konmuştur. Bunlardan ilki sıvı moleküllerinin havaya difüzyonu iken ikincisi; sıvı moleküllerinin damla içerisinden sıvı-buhar ara yüzeyi

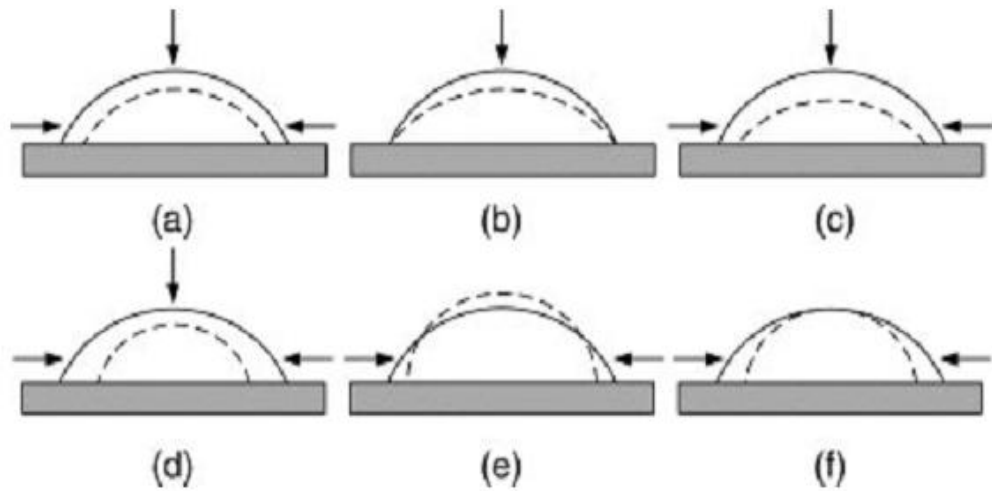
içerisindeki serbest dış kabuk sıvı tabakasına akışıdır. Buharlaşma sırasındaki difüzyon aşaması kuruma boyunca sabit kalmakta ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemektedir. Buharlaşma kısmı ise buharlaşma davranışlarını belirleyen asıl faktörleri kontrol etmektedir. Aseton, metanol, deiyonize su, etanol ve bütanolün teflon, parafilm, polidimetilsiloksan yüzeyler üzerinde oluşturulan damlalarının buharlaştırılmasıyla difüzyon olayının sıvının difüzyon sabiti ile kontrol edildiği ve sıvı kompozisyonu ile sıcaklık değişimlerinden etkilenmediği saptanmıştır [Fang, 2005].

Yüzey gerilimi etkisiyle tayin edilen su damlalarının buharlaşmasında rol oynayan 3 belirgin buharlaşma modelinin belirlendiği çalışmada iki farklı hidrofobik yüzey ile çalışılmıştır. Bu yüzeyler silikon wafer üzerine döndürmeli kaplama yapılarak, polimetilmetakrilat ve poli(α -metil stiren)' nin kaplanmasıyla elde edilmiş yüzeylerdir. Sabit temas alanı, sabit temas açısı ve iki modeli de içeren karışmış buharlaşma modellerinin su damlalarının ilk hacminden ve polimer yüzeylerin hidrofobik özelliklerinden bağımsız olduğu ortaya çıkmıştır. Su damlalarının buharlaşması; su damlaları içerisindeki mikro akışkan akışının davranışı, deneysel verilerden elde edilen ortalama hız değerlerinin hesaplanması ile karakterize edilmiştir. Ortalama hızların yön ve şiddetlerindeki değişim, buharlaşan damlaların buharlaşma modellerine ve yüzeylerin hidrofobik özelliklerine bağlı değişirken başlangıçtaki su miktarından bağımsız olduğu ortaya konmuştur [Kim 2007].

Mikrolitre ve nanolitre hacimli su damlalarının buharlaşma davranışları hidrofobik ve hidrofilik fluoroalkilsilan kaplı pürüzsüz yüzeylerde incelenmiştir. Pürüzsüz hidrofobik yüzey üzerinde mikrolitre hacimli su damlaların buharlaşmalarının sabit temas açı modunda gerçekleştiği ancak nanolitre hacimli damlalarda az da olsa düştüğü gözlemlenmiştir. Hidrofilik fluoroalkilsilan kaplı pürüzsüz yüzeyde ise temas açısı mikrolitre hacimli damlalarda azalırken nanolitrelik damlalarda sabit kalmaktadır. Buharlaşma davranışlarındaki bu farklılıkların damlaların hacimlerindeki farklılıktan ve doğrusal gerilimdeki farklılıktan kaynaklandığı saptanmıştır [Furuta, 2009]. Furuta' nın aynı yıl yaptığı diğer çalışmada yine fluoroalkilsilan kaplı yüzeyler kullanılmıştır. Kullanılan yüzeyler nano ölçekte pürüzlü ve pürüzsüz hidrofobik yüzeyler olarak hazırlanmıştır. Bu yüzeyler üzerinde mikrolitre ve nanolitre hacimli su damlaların buharlaşması incelemiştir.

Mikrolitre hacimli damların buharlaşmasının pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyler üzerinde aynı olduğu ve buharlaşma sırasında temas açısının sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Nanolitre su damlasının buharlaşmasında ise pürüzsüz yüzeyler üzerinde temas açısında üç bölge oluşurken, r^2 'nin zamanla değişiminde lineer değişim görülmüştür. Pürüzlü yüzey üzerindeki nanoliter hacimli damlanın buharlaşması ise temas açısı buharlaşma süresince sürekli olarak azalmakta olduğunu ve temas açısının 90° altına düşmesi nedeni ile de r^2 'nin zamanla azalarak lineerlikten saptığı analiz edilmiştir. Nano ölçekte yüzey heterojenliğinin nanolitre suyun buharlaşmasını etkilediği sonucuna ulaşılmıştır [Furuta, 2009].

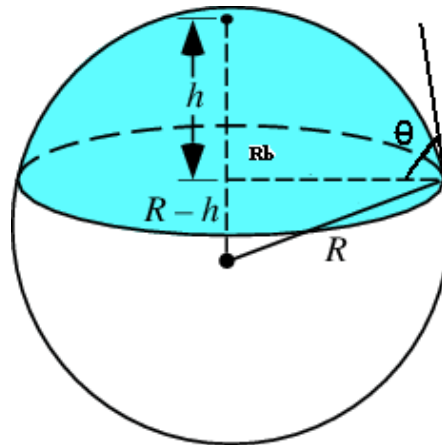
PTFE yüzeyi üzerinde su-etanol karışımından oluşan damlaların buharlaşma ve ıslatabilme davranışları incelenmiştir. Bu davranışların aynı yüzey üzerinde saf su ve saf etanolden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Islatabilme davranışının, damla karışımının kompozisyonuna bağlı olduğu ve PTFE üzerinde buharlaşan etanol-su karışımı damlasının ıslatabilme davranışı Şekil 5.3' de görüldüğü gibi 6 tipik davranışla tanımlanmıştır. Buharlaşmanın başlarında buharlaşma ve ıslatabilme özellikleri saf etanol ile benzerlik gösterirken son kısımlarda bu davranışlar saf su ile benzerlik göstermiştir. En belirgin farklılıklar ise buharlaşmanın orta kısımlarında ortaya çıkmıştır [Shi, 2009].



Şekil 5.3. PTFE yüzeyi üzerinde damlaların buharlaşma modellerinin şematik gösterimi [Shi, 2009].

Kulinich hazırladığı farklı temas açısı karmaşasına sahip süperhidrofobik polimer yüzeyler üzerinde küçük su damlalarının buharlaşmalarını incelemiştir. Alüminyum plakalara spreyci ve döndürme metoduyla (spin-coating) perfloroalkil metakrilik kopolimerinin kaplanmasıyla hazırlanan yüzeylerdeki buharlaşmaların, temas açısı karmaşasının yüksek olduğu yüzey üzerinde sabit temas çapı modeline, temas açısı karmaşasının düşük olduğu yüzey üzerindeki buharlaşmanın ise sabit temas açısı modeline uygun olduğu sonucuna ulaşmışlardır [Kulinich, 2009].

Yukarıda anlatılan tüm çalışmalar katı bir yüzey üzerine damlatılan bir sıvı damlasının modellenmesi için yapılan çalışmalar olup, bu sıvı damlasının küresel olduğu varsayımına dayanılarak yapılmıştır [Picknett and Bexon, 1977; Rowan and McHale at all, 1995]. Küresellikten sapan damlalar için çeşitli düzeltme faktörleri hesaba katılarak yeni modellemeler yapılmıştır [Erbil and Meric, 1997; Meric and Erbil, 1998; Erbil et al, 2001]. Yatay bir katı yüzey üzerine damlatılan damla yeterince küçük ve küresel ise, o zaman bu damla üzerine etkili olacak ve onu küresellikten saptıracak yerçekimi kuvveti damlanın yeterince küçük olmasından dolayı ihmal edilebilir. Bu damla Şekil 5.4’ de gösterildiği gibi dört parametre ile ifade edilmektedir. Bunlar; damlanın yüksekliği (h), temas yarıçapı (r_b), küresel damlanın yarıçapı (R) ve damlanın katı ile yaptığı temas açısıdır (θ) [Erbil and Meric, 1997].



Şekil 5.4. Küresel damla üzerindeki h , r_b , R ve θ değerlerinin gösterilmesi.

Üç boyutlu geometriden bilinen r_b ve R yarıçapları, temas açısı ve yükseklik arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilmiştir. [Birdi, 1989; Bourges- Monnier, 1995; Erbil, 1997; McHale, 1998, Erbil, 2002; Panwar, 2003; Fang, 2005; McHale, 2005; Kim, 2007].

$$r_b = R \sin \theta \quad (5.1)$$

$$R = \left(\frac{3V}{\pi\beta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.2)$$

$$\beta = 2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta = (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (5.3)$$

V , küre parçasının hacmidir. İki yarıçapa bağlı yükseklik ise,

$$h = R(1 - \cos \theta) \quad (5.4)$$

$$h = r_b \tan \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (5.5)$$

Damla kütesinin zamanla azalması Fick Kanununa dayanır ve eşitlik 5.6' daki gibi ifade edilir.

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial R} \quad (5.6)$$

$\frac{\partial c}{\partial R}$ ifadesinin açılımı Eşitlik 5.7' de verilmektedir.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial R} \right) = \left(\frac{c_o - c_v}{R} \right) \quad (5.7)$$

5.7 numaralı eşitlik kullanılarak Eşitlik 5.6 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)\rho_L = 4RD\pi(c_o - c_v) \quad (5.8)$$

Denklemin düzenlenmesiyle 5.9 eşitliği elde edilir.

$$-\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{4\pi RD(c_o - c_v)}{\rho_L} \quad (5.9)$$

Eşitlik 5.7, 5.8 ve 5.9' da yer alan c_o ifadesi damlanın hemen üzerindeki buhar konsantrasyonudur. Damlanın yüzey sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı kullanılarak bulunur.

$$PV = nRT \quad (5.10)$$

$$c_o = \frac{W}{V} \quad (5.11)$$

$$c_o = \frac{P_{VS}M_W}{RT} \quad (5.12)$$

Eşitlik 5.7, 5.8 ve 5.9' da yer alan c_v ifadesi ise ortamın buhar konsantrasyonudur. Çalışılan sıvının su olmasından dolayı ortamın bağıl neminin bilinmesi önemlidir. Eşitlik 4.2' de gösterilen bağıl nem (RH) eşitliği kullanılarak c_v ifadesi aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$P_V = RH \times P_{VS} \quad (5.13)$$

$$c_V = \frac{P_V M_W}{RT} \quad (5.14)$$

Üç boyutlu geometriden yararlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$V_3 = \frac{\pi r_b}{3} = \frac{(1-\cos\theta^2)(2+\cos\theta^2)}{\sin^3\theta} \quad (5.15)$$

5.1, 5.2, 5.3 numaralı eşitlikler kullanılarak eşitlik 5.16 elde edilir.

$$\frac{\partial V_3}{\partial t} = \frac{4\pi D}{\rho_L} \left(\frac{3V_3}{\pi\beta} \right)^{1/3} (c_o - c_v) = K_1 V_3^{1/3} \quad (5.16)$$

Eşitlik 5.16' daki K_1 aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$K_1 = \frac{4\pi^{2/3} 3^{1/3} D (c_o - c_v)}{\rho_L \beta^{1/3}} \quad (5.17)$$

Katı varlığı nedeniyle damla sadece yukarıya doğru buharlaşabilmektedir. Bu nedenle denklemlere $f(\theta)$ faktörünün katılması gerekmektedir. $f(\theta)$ faktörünün hesaba katılmasıyla denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{\partial V_3}{\partial t} = K_1 V_3^{1/3} f(\theta) \quad (5.18)$$

5.18 eşitliğinin integrali alınırsa 5.19 eşitliği elde edilir.

$$V_3^{2/3} = V_{3i}^{2/3} - \frac{2}{3} K f(\theta) t \quad (5.19)$$

Grafiğindeki eğim = $-\frac{2}{3} K f(\theta)$ eşit olur.

V_3 değeri Eşitlik 5.20' deki gibi ifade edilir. [Meriç and Erbil, 1998];

$$V_3 = \frac{\pi r_b^2 h}{3} \frac{(2+\cos\theta)}{(1+\cos\theta)} \quad (5.20)$$

Picknett ve Bexon tarafından 1977' de $f(\theta)$ değeri eşitlik 5.21' deki gibi verilmiştir.

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{C}{R_S} \right] \quad (5.21)$$

10 °C- 180 °C arasındaki sıcaklıklar için;

$$\frac{C}{R_S} = 0,00008957 + 0,6333 \theta_{\text{rad}} + 0,1160 \theta_{\text{rad}}^2 - 0,08878 \theta_{\text{rad}}^3 + 0,01033 \theta_{\text{rad}}^4 \quad (5.22)$$

olarak ifade edilir. Buradan suyun difüzyon sabiti aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$D = \frac{K \rho_L \beta^{1/3}}{4\pi^{2/3} 3^{1/3} D (C_o - c_v)} \quad (5.23)$$

6. DAMLA BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR

Bir damla veya sıvı filmi bir yüzey üzerinde buharlaştığında damlada çözülmüş moleküller ya da dağılmış halde bulunan partiküller buharlaşma sonrasında yüzeyde kalır [Latterini, 1999]. Buharlaşan bir damladaki halka oluşumu dinamik bir proses olup damlaya dağılmış bulunan katılar temas hattına doğru taşınırlar. Tüm sıvı buharlaştıktan sonra halka şeklinde bir katı yüzey yüzeyinde kalır ve bu kalıntı çözünenin tamamına yakınına içermektedir [Deegan, 1997; 2000].

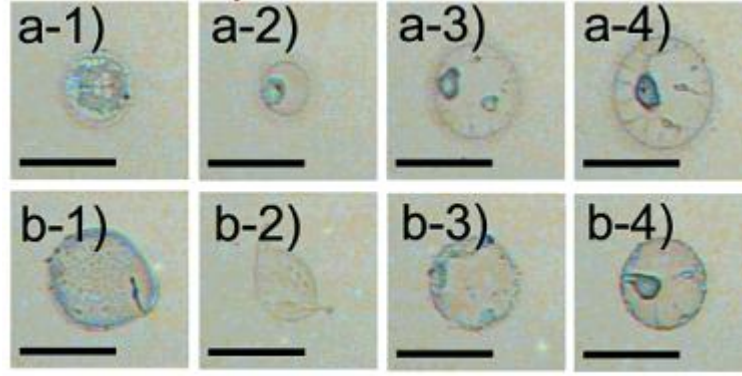
Damla buharlaşma prosesinde çözünen maddenin dağılımı pek çok faktörün karşılıklı etkileşimi sonucu ortaya çıkar. Bu faktörler; ıslatma özellikleri, yüzey gerilimi, kapiler kuvvetler, yerçekimi etkisi ve konvektif akışıdır. Çözelti damlası bir yüzey üzerinde buharlaşırken birçok kalıntı formu çeşitliliği olmasına rağmen genel olarak başlangıçtaki damlanın çevresinde yoğunlaşmış olan kalıntıların olduğu belirlenmiştir. Bugüne kadar halka oluşum mekanizmasını tam olarak anlayamamasına rağmen kabul edilen açıklama; damlalar ve yüzeyler arasında temas çizgisindeki takılmanın (pinning) halka oluşumu için ön koşul olduğudur. Bu takılma prosesine neden olan, yüzeylerin yüzey düzensizlikleri veya süspansiyon edilmiş çözeltilerin yüzey adezyonu nedeniyle yüzeye takılı kalmasıdır [Deegan, 1997; 2000; Sommer, 2005].

Damla buharlaşması sonucu yüzey üzerinde kalıntı oluşumu son yıllarda ink-jet boyama metoduyla üretilen elektronik cihazlar, DNA/RNA mikrodizilimleri, mikro lensler açısından önem kazanmıştır. Bu uygulamalar nedeniyle damlaların buharlaşması sırasında ortaya çıkan mikro akışkan akışı teorik olarak incelemeye alınmıştır ve deneysel olarak birçok çalışmaya konu olmuştur. Yüzey üzerinde halka oluşumu temas çizgisinin takılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenden dolayı damla buharlaşması sırasında damla kenarındaki çözünen kaybı damla merkezinden çekilen çözünenle giderilmektedir. Temas çizgisinin takılması kendiliğinden oluşan bir süreçtir. Yüzeyde bulunan pürüzlülük veya kimyasal heterojenlik yüzeyde bir tutunma noktası oluşturur ve temas çizgisi buraya tutunur. Çözünenin temas çizgisinde birikmesi bu aşamadan sonra mikro akışkan akışı neticesinde oluşur.

Birikme bu akışın damlanın merkezinden kenarına hareketle oluşur [Laurel, 2005; Dugas, 2005; Bonaccorso, 2005; Siringhaus, 2000; Cheng, 2005; Deegan, 2000].

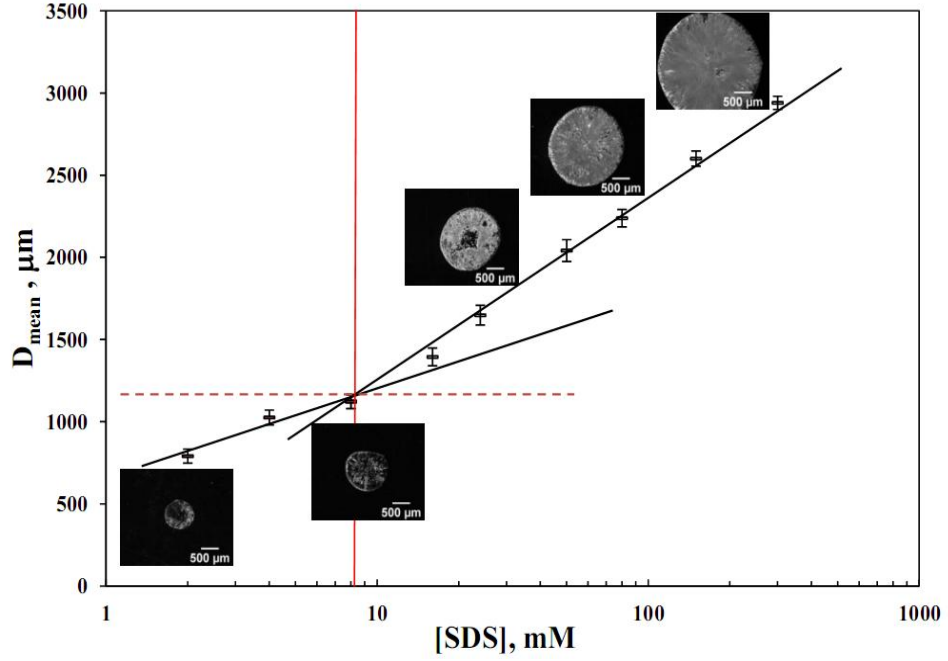
Cam lam üzerinde porfirin çözeltilerinin buharlaşması sonucu mikrometre boyutunda halka oluşumu incelenmiştir. Çalışmada çözünen konsantrasyonu, çözelti ve kullanılan yüzey sıcaklığı, buhar basıncı ve çözücü değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler neticesinde oluşan kalıntıların çözünen konsantrasyonunun ve buharlaşma zamanının fonksiyonu olduğu ortaya konmuştur [Latterini, 1999].

Kim ve arkadaşları polimer yüzeyler üzerinde su damlalarının buharlaşmasını dijital görüntüleme tekniği kullanılarak incelemiştir. Üç buharlaşma modelinde de buharlaşma davranışının damlaların başlangıç miktarlarından ve yüzeyin hidrofobik özelliklerinden bağımsız olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada ayrıca buharlaşan su damlaları içerisindeki mikro akışkan akışı ve buharlaşma sonrası oluşan kalıntılar hakkında kalitatif bilgiler verilmektedir. Beklenmedik kirleticilerin kalıntı çeperlerinde yoğunlaştıkları tespit edilmiştir. Bu sonuç karışmış buharlaşma modelinde (mixed model) dışa yönelen mikro akışkan akışında gözlenen sonuçlar ile örtüşmektedir. Silikon wafer üzerine döndürmeli kaplama yapılarak, polimetilmetakrilat ve poli(α -metil stiren)' nin kaplanmasıyla elde edilmiş yüzeyler üzerinde 25-26° C' de ve % 53±1 bağıl nemde farklı ağırlıktaki su damlalarının buharlaşma prosesleri ve buharlaşma sonrası oluşan kalıntıları incelenmiştir. Şekil 6.1' de görüldüğü gibi optik mikroskopla görüntülenen kalıntıların çapı yüzeyler üzerinde neredeyse aynı olup kullanılan sıvı miktarından bağımsızdır. Lekelerin çeperi üzerindeki kalıntı konsantrasyonu karışmış buharlaşma modelinde dışa yönelmiş mikro akışkan akışı ile açıklanmaktadır. Buna göre kahve lekesi olarak da kullanılan takılma fazının oluşumu ortamda yüksek konsantrasyonda kirletici olduğunda ve buharlaşan su damlası içinde mikro akışkan akışı olduğunda beklenebilir. Buharlaşma prosesinin son aşamasında oluşan mikro akışkanın doğası, damlanın yüzeyde buharlaşması sonucu oluşan kalıntının morfolojisini anlamamızı sağlamaktadır [Kim, 2007].



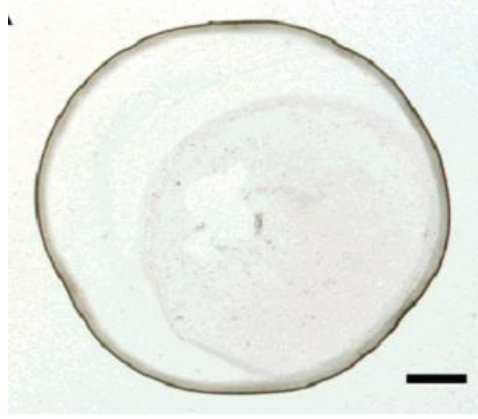
Şekil 6.1. Polimer yüzeyler üzerinde buharlaşma sonrası oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri (a-1-a-4) PMMA yüzey üzerinde sırasıyla 2,19, 3,18, 5,04, 7,79 mg, (b-1-b-4) PAMS yüzeyi üzerinde 2,14, 2,96, 4,91, 7,33 mg damlaların buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar [Kim, 2007].

Wanless yaptığı çalışmada Grafit-çözelti ara yüzeyinde SDS' nin organizasyonunu incelemiştir. SDS konsantrasyonunun 2,8-81 mM olduğu durumlarda atomik kuvvet mikroskobu SDS' nin grafit üzerine düzenli yapıda adsorplandığını ortaya konmuştur [Wanless, 1996]. Grafit gibi hidrofobik yüzeyler üzerinde SDS' nin düşük konsantrasyonlarında adsorplanma yarı silindirik olarak yüksek konsantrasyonlarında ise tam silindirik şekilde kendi kendilerine yapılanmaktadır. Çünkü hidrofobik yüzeyler kuyruk grupları ile Van Der Waals kuvvetleri ile temas halindedirler [Dominguez, 2007]. Yapılan bu çalışmalarda kalıntıların büyüklüklerine dair bilgiler verilmemiştir. Erbil ve Doğanlı yaptıkları çalışmada farklı SDS konsantrasyonuna sahip çözeltileri teflon film üzerinde sabit bağıl nem ve sıcaklıkta kapalı bir hücre içerisinde buharlaştırmışlardır. Buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılar incelenmiştir. Farklı konsantrasyondaki SDS çözeltilerinin tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntıların çap değerlerinin artan SDS konsantrasyonu ile doğrusal bir ilişki verdiğini ortaya koymuşlardır. Şekil 6.2' de görüldüğü üzere hidrofobik yüzey üzerinde SDS kalıntı çapları başlangıç konsantrasyonu ile kontrol edilebilmektedir [Doğanlı ve Erbil, 2011].



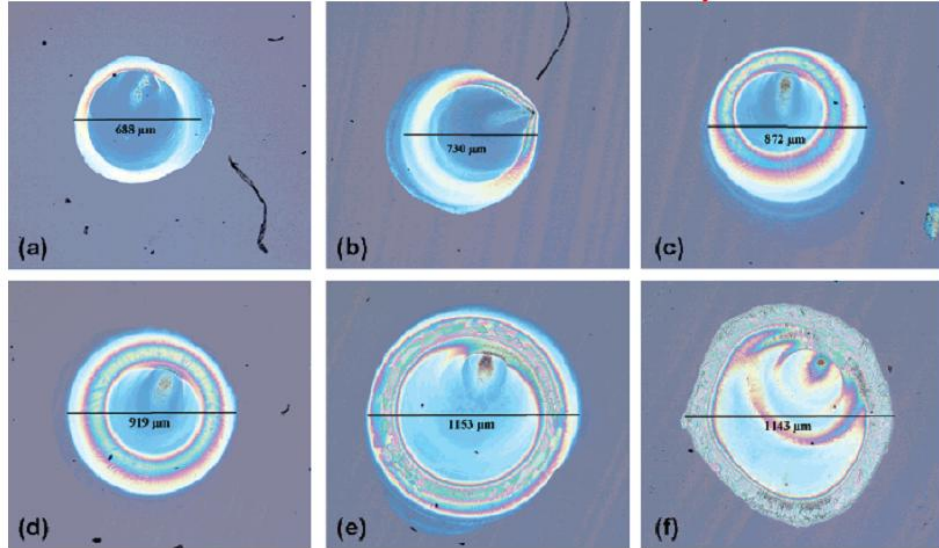
Şekil 6.2. Teflon Fep yüzey üzerinde farklı konsantrasyona sahip SDS çözeltilerin tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıları ve artan SDS konsantrasyonun ortalama çap değerlerine karşı grafiği [Doğancı ve Erbil 2011].

Li 2006 yılında yaptığı çalışmada özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin basit ve etkili bir şekilde organizasyonunu raporlamıştır. Cam ve silika wafer gibi hidrofilik yüzeyler üzerinde oda sıcaklığında buharlaşan karbon nanotüp damlalarının damla çevresi boyunca toplandığı gözlemlenmiştir. Özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin seyreltik çözeltilerinden oluşturulan damların buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların damla büyüklüğünden etkilenmediği raporlanmıştır. Şekil 6.3' de görüldüğü üzere cam lam üzerinde damla tamamen buharlaştığında karbon nanotüplerin damla çevresi boyunca biriktiği ve bu oluşumun temas hattının takılması sonucunda oluştuğu saptanmıştır [Li, 2006].



Şekil 6.3. Oda sıcaklığında 0,2 mg/ml SWNT konsantrasyonunda buharlaşma sonucu oluşan halkanın optik mikroskop görüntüsü [Li, 2006].

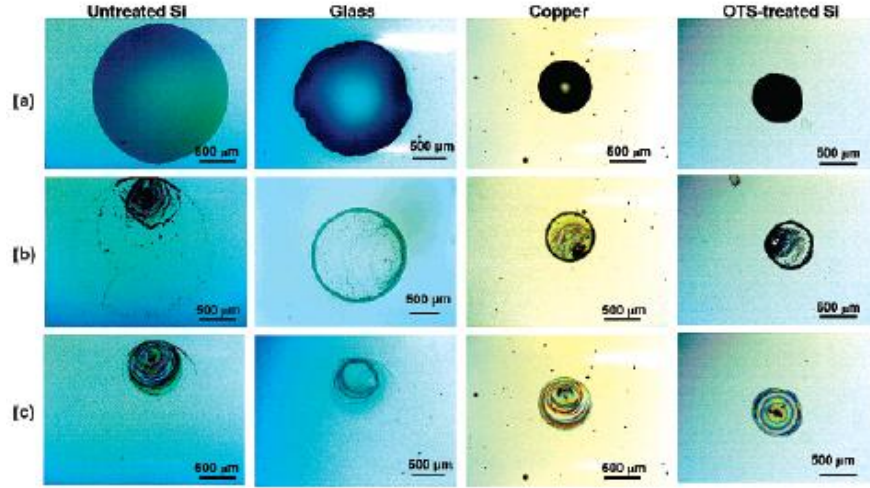
Small ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrofoblaştırılmış silikon yüzey üzerinde SDS-SWNT (tek duvarlı karbon nanotüp) durağan damlalarının buharlaştırılmasıyla tek duvarlı karbon nanotüp ağının üretimini rapor etmişlerdir. SDS-SWNT dispersiyonları hazırlamış, hazırlanan dispersiyonlar farklı yüzeylerde buharlaştırılmıştır. Buharlaşan damlanın özellikleri SDS konsantrasyonu ve kullanılan yüzeylerin artan hidrofobluk parametrelerine göre incelenmiştir. Optimum SDS derişimini belirlemek için işlenmemiş silikon wafer üzerine 0,05-1,00% (w/v) (1,7-34,7 mM) derişim aralığındaki sulu SDS çözeltilerinin 100-nL damlaları oluşturulmuş ve kurumaya bırakılmıştır. Şekil 6.4' de görüldüğü üzere film çapının artan derişim ile arttığı ve elde edilen sonuçlar neticesinde tüm denemelerin 0.25% w/v (8.7 mM) derişimdeki SDS konsantrasyonu ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6.4. 100 nL'lik farklı SDS konsantrasyonundaki damlaların silikon wafer üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri (a) 0,05%, (b) 0,1% (c) 0,2% (d) 0,25% (e) 0,5% (f) 1,0% SDS konsantrasyonu [Small, 2006].

100-nL' lik damlalar taze hazırlanmış dispersiyonların bulunduğu kaynaktan Deerac Fluidics Equator tek tip sıvı sistemi yardımı ile oluşturulmuştur. Hazırlanan dispersiyonlardan oluşturulan damlalar 25 °C ve 45% bağıl nem koşullarında buharlaşmaya bırakılmıştır. Buharlaşma sırasındaki nanotüplerin düzeni agregatlar (SDS-SWNT dispersiyonundaki) ve yüzeyin hidrofobluğu tarafından kontrol edilmektedir. Hidrofob yüzeyler üzerinde, SDS-SWNT damlaların buharlaşması sabit temas alanına göre gerçekleşmektedir. Hidrofilik substratlar üzerinde, SDS-SWNT dispersiyonundaki nanotüp agregatlar temas çizgisinden hareketini durdurmakta, bunun sonucu olarak da “kahve lekesi” oluşmaktadır. Farklı yüzeyler üzerinde buharlaşan damlaların yüzey hidrofobluğunun artışı ile buharlaşma zamanı artmaktadır. Çoğu hidrofob yüzeyde buharlaşma olayı buharlaşmanın son aşamasına kadar sabit temas alanı modeline göre gerçekleşmektedir. Cam lamlar üzerinde, buharlaşma olayı azalan temas alanına değişmesinden önce ilk olarak sabit temas alanına göre gerçekleşmektedir. En düşük hidrofobluğa sahip yüzey üzerinde (işlenmemiş silikon) buharlaşma azalan temas alanına göre gerçekleşmektedir. Filmdeki simetrik özelliklerin görünüşü temas çizgisinin film oluşum süreci süresince hareketine bağlıdır ve yüzeyin hidrofobluğu tarafından yönetilmektedir. Hidrofilik yüzeyde (işlenmemiş silikon) temas çizgisi (bu damlanın en üstünde) film

oluşumu süresince (pinned) takılı kalır ve eşit bir şekilde azalmamaktadır. Bunun tersi, hidrofobik yüzeyde (OTS- işlenmiş silikon) temas çizgisi tüm damlanın çevresinden eşmerkezli (ve simetrik) olacak şekilde halka oluşturarak eşit bir şekilde azalmaktadır. Bu sebeple yüzey hidrofobluğu buharlaşmış damlanın görünümünde önemli bir rol oynamaktadır [Small, 2006].



Şekil 6.5. 0.25%(w/v) SDS-SWNT dispersiyonlarından artan hidrofobluktaki yüzeylerin üzerinde oluşturulan 100-nL damlaların optik mikroskop görüntüleri. (a) Oluşturulmadan hemen sonra , (b) hazırlanmış dispersiyonlardan oluşturulan buharlaşmış damlalar, (c) santrifüjlenmiş dispersiyonlardan oluşturulan buharlaşmış damlalar [Small, 2006].

Bağımsız tek duvarlı nanotüp (SWNT) süspansiyonları Smalley ve birlikte çalışanlarının raporladığı prosedürler baz alınarak hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddenin (SDS) 1%’ lik sulu çözeltisi (34,7 mM), sonikasyon uygulayarak işlenmemiş tek duvarlı nanotüpleri (SWNT) dağıtmak için kullanılmıştır. SDS ile kaplanmış bağımsız SWNT’ ler yüksek hızlı santrifüjle elde edilmiştir. Yüzey olarak silikon wafer kullanılmıştır. SWNT’ lerin sulu dispersiyon damlacıkları (5 µl) Si-wafer üzerinde cast-coated yöntemi ile damlatılmış ve çevre koşullarında buharlaşmaya bırakılmıştır. Kurutulmuş filmin (yaklaşık 1 µm kalınlıkta) parlak bir görüntüsü vardır. Film kalınlığı 1 µm üstüne çıktığı zaman filmde çatlaklar oluşmaya başlamıştır. Bu çatlaklar birbirine neredeyse paraleldir. Bu yarıçapsal çatlaklar, dikkat çekici bir şekilde sıkı örülmüş nanotüplere dik şekilde yönelmiş ve birincil SDS kaplamasının altındaki nanotüplerin düzenlemesini ortaya çıkarma

eğilimindedir. SWNT film hazırlanışıyla ilgili tanımlanan yöntemler, açıkça göstermektedir ki düzenli nanotüp dizilerini anlamlı uzunluk ölçülerinde hazırlamak mümkündür. Moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmesi sürecindeki itici kuvvetler, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerdeki yüzey aktif maddenin kendiliğinden düzenlenmeye olan eğilimine dayandırılmıştır. SWNT tek katmanlarının yüzey-hava ara yüzeyine yakın bölgede olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum SDS kaplı SWNT'lerin açıkta kalmış karbon nanotüp yüzeyine dayalı hidrofobiklik özelliğinin devam ettiği izlenimini uyandırmaktadır. Bu gözlem Richard et al tarafından önerilmiş yüzey aktif madde ile kaplanmış karbon nanotüp modeliyle tutarlıdır. Bu model yüzey aktif maddenin yarı-silindir (half-cylinders) oluşturduğunu fakat bütün tüp yüzeyini kaplamadığını öne sürmektedir. Su buharlaştıkça, yüzey aktif madde tanecikleri veya çubukları daha düzenli bir yapıda (hexagonal liquid crystal (LC) phase) organize olur. Bu süreçte, kısmen hidrofobik SWNT'ler hava-su ara yüzeyine çekilir ve nanotüpler sıkıca örülmüş tek katmanlar halinde düzenlenir. Burada SDS ile kaplanmış SWNT ince filmlerinin, oda sıcaklığında, buharlaşma ile sağlanmış kendiliğinden toplanma süreci raporlanmıştır. Yüzey aktif molekülleri hem bağımsız SWNT'lerin kümelenmesini engeller hem de SWNT'lerin bir araya gelip sıralanmasına yardımcı olur. Tek duvarlı karbon nanotüplerin yönelmiş ve yoğun bir şekilde toplanmış halinden oluşan ince filmler, çevre koşullarında oluşmuş SDS kaplı SWNT süspansiyonlarından oluşmuş yüzey aktif madde yüzeyleri üzerinde kendi kendine toplanır. Suyun buharlaşması SDS kaplı nanotüplerin konsantrasyonunun, SDS için kritik misel konsantrasyonunun üstüne çıkmasına sebep olur ve SDS moleküllerinin kendi kendine organizasyonu, nanotüplerin yoğun ve yönelmiş şekilde bir araya gelmelerinde itici kuvvettir [Huang, 2004].

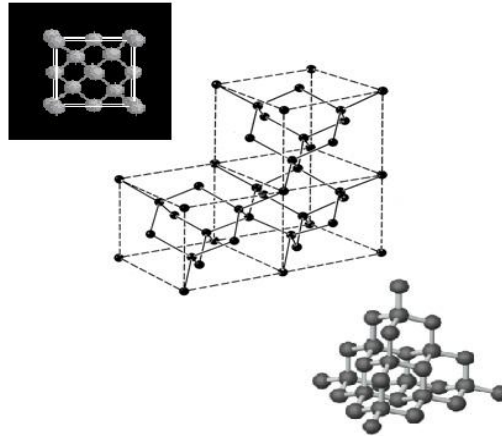
7. GRAFİT

7.1. Grafitin Yapısı ve Genel Özellikleri

Grafit; yumuşak, dokunumu yağsı ve ince levhalar halinde bükülme özelliğine sahip, bir karbon mineralidir. Hekzagonal kristal şekline sahip olan grafit saf karbondan oluşur ve karbon atomunun iki önemli allotropundan biridir.

Allotrop, aynı maddenin değişik kristal biçimlerine denir. Karbonun allotropu olan grafit ve elmas, aynı atomlardan oluşmalarına rağmen karbon atomlarının birbirleri ile yapmış oldukları bağ yapıları ve bağlanma şekillerinin farklılığı ile tamamen farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterirler.

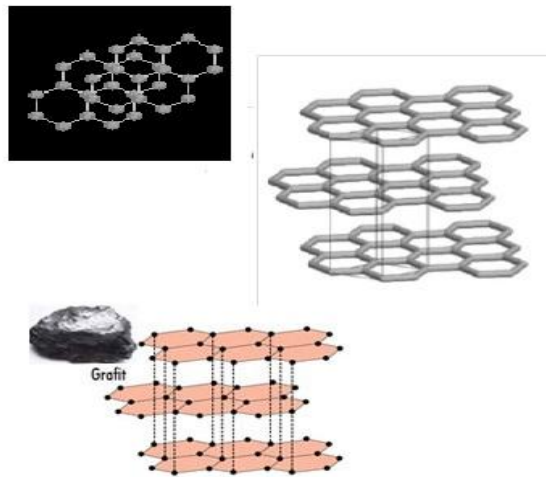
Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur. Şekil 7.1' de gösterilen elmasın yapısında 1, 2, 3 ve 5 atomları 4 atomunu merkez kabul eden bir düzgün dörtyüzlünün köşelerindedir. Bu yapı sp^3 melezleşmesine karşılık gelir. Elmas bilinen en sert maddedir. Elması çizmek ya da kırmak kovalent bağların kopmasını gerektirmektedir. Elektriği iletmez ve çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadıkça erimez. Elmas'taki karbon atomlarının yerleşme düzenleri, elmasın yüksek sertliğe, dayanıklılığa ve kimyasal dirence sahip kararlı ve güçlü bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Elmas ayrıca yüksek bir ısıl iletkenlik gösterirken aynı zamanda da mükemmel bir elektrik yalıtkanıdır. [Pierson, 1993]



Şekil 7.1. Elmas'ın yapısı.

Elmas bilinen en sert minerallerden biri olup mücevhercilikte, matkap ucu ve kesici olarak kullanılmaktadır. Elektriksel iletkenliği açısından incelendiğinde mükemmel bir yalıtıcıdır. Elmas $3,5 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olup 3550°C ' de erir. Renksiz ve saydam olmasına karşın, başka minerallerle saflığı bozulduğu zaman, pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilir [Carr,1994].

Grafitte karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kağıdın üzerinde birikmesidir. Grafitteki karbon atomları birbirlerine güçlü sigma(σ) bağları ile bağlanmışlardır. Bu bağlanma şekli grafitte düzlemsel yapısını da vermektedir. Fakat grafit, aromatik bileşiklerde olduğu gibi komşu karbon atomları tarafından paylaşılan pi (π) elektronlarına sahiptir. Bu tip bağlanma şekli sp^2 olarak bilinmektedir. Atomların bu orbitaller üzerinden bağlanması Şekil 7.2' daki kristal yapısını verir. Her karbon atomu, aynı düzlemdeki üç komşu karbon atomuyla kuvvetli kovalent bağlar oluşturur, bu bağlanmalar altıgen yapısında karbon tabakaları verir. Tabakalar içi bağlar kuvvetlidir, fakat tabakalar arası bağlar çok zayıftır. Tabaka içinde C-C bağ uzunluğu 142 pm, tabakalar arasında ise 335 pm dir.



Şekil 7.2. Grafitin yapısı.

En yumuşak minerallerden biri olan grafit kurşun kalemlerde, çeliğin sertleştirilmesinde, elektrot yapımında ve yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. 2,2 g/cm³ yoğunluğunda olan grafitin erime sıcaklığı elmasta olduğu gibi 3550 °C' dir. Gri ve siyah tonlarda olan grafit karbonun en kararlı halidir. Doğada; kristal, pul ve "amorf" diye tanımlanan şekilleri mevcut olup, en iyi formu kristal grafitir. [Carr,1994]. En önemli özelliklerinden biriside elektrik iletkenliğidir. . Hegzagonal kristal şekline sahip olup, büyük ısı iletkenliğine sahiptir. Normal kimyasal reaksiyonlara karşı duyarsızdır. Saf grafit hidroflorik ve hidroklorik asitte erimez. Asit, baz, ve tuzlara karşı dirençlidir.

7.2. Grafitin Kullanım Alanları

Grafit kuru olsa bile, mükemmel yağlama özelliğine sahiptir. Bunun nedeni, karbon atomu tabakalarının birbirlerini oldukça zayıf kuvvetle çekmeleri olup birbirleri üzerinde kolayca kayabilmeleridir. Grafit bu özelliğinden dolayı kurşun kalem yapımında kullanılır. Eğer bir grafit parçasına hafifçe bastırılırsa grafit tabakaları hemen kat kat ayrılır. Grafit ve kil karışımından yapılan ve ince bir çubuk şeklinde dökülen kurşun kalem kağıt üzerine sıvanarak yazıyı oluşturur.

π elektronları delokalizedir ve bir elektrik alanı uygulandığında bu elektronlar karbon düzlemleri boyunca göçerler. Bu yüzden grafit elektriği iletir. Bu özelliğinden dolayı grafit, pilde ve endüstriyel elektroliz işlemlerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Elmas ise elektriği iletmez. Çünkü tüm değerlik elektronları kovalent bağlarda lokalize olmuş, yani sabitleşmiştir [Petrucci, 1994].

Grafit lifleri değişik plastiklerin karışımından çok dayanıklı hafif alaşımların yapımında kullanılır. Bu alaşımlar, tenis raketlerinden hafif uçaklara kadar birçok üründe kullanılır.

Grafitin döküm kalıplarında, fırınlarda ve diğer yüksek sıcaklıklı ortamlarda kullanılması, onun yüksek sıcaklıklara dayanma yeteneğinden kaynaklanır. Grafit sadece oda sıcaklığında değil, 3000 °C ye yakın sıcaklık bölgesinde ve 10⁴ atm ve daha yüksek basınçlarda bile kararlıdır. 1000- 2000 °C sıcaklık aralığında ısıtılmış

grafite, 100.000 atm veya daha yüksek bir basınç uygulanarak elmas elde edilebilir. Genellikle grafit, demir gibi bir metal ile karıştırılır. Bu sırada metal erirken grafit sıvı metal içinde elmasa dönüşür. Sonra elmas katılmış metalden ayrılabilir.

Özellikleri nedeni ile, grafitin kullanım alanları çok geniştir. Yumuşaklığı nedeniyle, hareketli metal aksamlarının yağlanması işlemlerinde, ateşe ve asitlere karşı dayanıklılığı nedeniyle de döküm ve refrakter sanayiinde, pota ve laboratuvar malzemeleri imalinde kullanılır. Siyah renkli ateşe dayanıklı boyalar da genellikle grafitten yapılır. İyi elektrik iletkenliği dolayısı ile elektrod, motor fırçaları, pil çubukları ve elektronik aletlerin imalinde kullanılmaktadır. Grafit ayrıca lastik, araba balataları, kibrit ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak ta kullanılmaktadır.

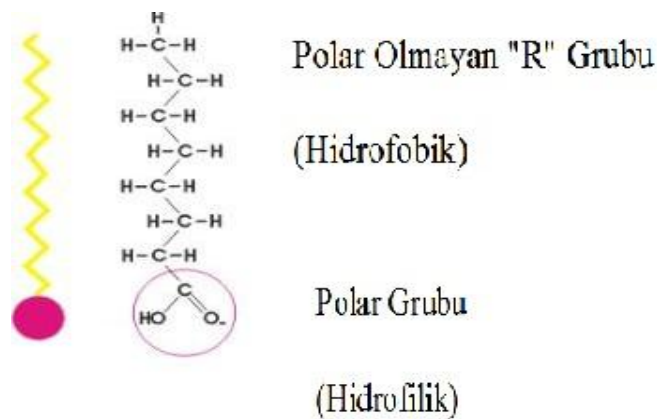
Çizelge 7.1. Grafit kullanım alanları.

Grafitin Kullanım Alanları	
Kullanma Amacı	Kullanıldığı Alanlar
REFRAKTERLİK (DAYANIKLILIK)	Refrakter Tuğlalar Döküm ve soba Boyaları Potalar Elektrodlar
İLETKENLİK	Motor ve Jeneratör Fırçaları Pil Tozları Fren Astarları Elektrodlar Isı Değiştiricileri
KARBON VERİCİ	Karbon Yükseltici Nükleer Moderatörler
YAĞLAYICILIK	Yağlayıcılar Barut Cilasası Lastikler Kurşun Kalemler Fren Astarları Piston Halkaları (Segmanlar) Motor Gömlekleri
KİMYASAL ASALLIK	Contalar Yapıştırıcılar Refraktörler Pil Karbonları Döküm ve soba Boyaları

8. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler çözücü sevmeyen liyofob grup (hidrofobik, su ortamında) ve çözücü seven liyofil gruptan (hidrofilik, su ortamında) oluşmaktadır. Yüzey aktif maddeler; çözeltilerin yüzeyine veya arayüzeyine (birbirine karışmayan iki faz olduğunda) adsorblanarak, çözücünün yüzey gerilimini ve serbest yüzey enerjisini değiştiren (çoğunlukla düşüren), emülsiyonlaşmayı kolaylaştıran, köpük oluşumunu kontrol etmemize olanak sağlayan maddelerdir. [Erbil, 2006].

Şekil 7.1' de görüldüğü gibi yüzey aktif maddelerin yapısında bulunan hidrofobik kuyruk (polar olmayan grup) genellikle uzun hidrokarbon, florokarbon veya siloksan zincirlerinden, hidrofilik baş grup (polar grup) ise iyonik veya yüksek polaritede ki maddelerden oluşur. Deterjan, emülgatör veya ıslatma ajanı olarak kullanılan birçok yüzey aktif madde farklı oranlarda hidrofilik ve hidrofobik grup içerir. Bu grupların özellikleri yüzey aktif maddelerin davranışını belirler [Erbil, 2006].



Şekil 8.1. Yüzey Aktif maddelerin genel yapısı.

Yüzey aktif maddeler kimya endüstrisinde; deterjan, emülsiyon polimerizasyonu bazlı yapıştırıcılar, yüzey kaplamaları, farmasotik ürünler, motor yağları, petrol araştırmalarında kullanılan sondaj çamurları, maden yüzdürme ajanları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda elektronik ve bilgisayar

endüstrilerinde, baskı, mikro elektronik, manyetik kayıt, süperkritik karbon dioksit, biyoteknoloji, nanoteknoloji ve virüs araştırmalarında kullanımları önem kazanmıştır. [Erbil, 2006]

Yaygın olarak yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması hidrofilik baş grubun sahip olduğu yüke göre yapılır [Aydoğan, 2007]. Yüzey aktif maddeler, molekülün yüzey aktif kısmında taşıdıkları yüklere göre anyonik, katyonik ve nan-iyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılırlar.

SDS, sodyum sterat, sodyum oleat ve sodyum dodesil benzen sülfonat anyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu sınıftaki yüzey aktif maddelerde, molekülün sülfat, sülfonat, karboksilat gibi yüzey aktif kısımları negatif yüklüdür [Erbil, 2006]. Anyonik yüzey aktif maddeler suya eklendiklerinde iyonlaşırlar ve negatif yüklü hale geçerler. Anyonik yüzey aktif maddeler, kir ve yağları temizlemede çok iyi işlev yaparlar. Çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda, temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. [Ece, 2005].

Katyonik yüzey aktif maddelerde molekülün yüzey aktif kısmı, nitrojen atomunda pozitif yük taşır. Hegzadesil trimetil amonyum bromür, Dodesil trimetil amonyum klorür katyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak verilebilir. Katyonik yüzey aktif maddelerde pozitif yüklü hidrofilik gruplar negatif yüklü su yüzeyinde adsorblanırlar. Katyonik yüzey aktif maddeler pahalı olmalarına rağmen antiseptik özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonunda çoğunlukla anyonik yüzey aktif maddeler kullanılır [Erbil, 2006].

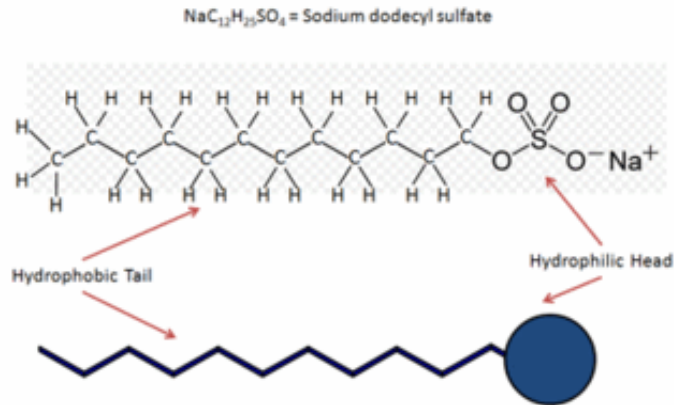
Non-iyonik yüzey aktif maddeler yüklü grup içermez. Polietilen oksitler, alkil glukozitler, sorbitan esterler, polioksietilen sorbitan esterler örnek olarak verilebilir. Non-iyonik yüzey aktif maddelerin en önemli avantajı, hidrofilik kafa ve hidrofobik kuyruk uzunlukları gerektiğinde değişebilir olmasıdır. [Erbil, 2006].

Amfoter yüzey aktif madde molekülünde hem pozitif hem negatif yükler bulunur ve net yük sıfırdır. Sulu çözeltilerinde ortamın pH değerine göre hem

anyonik hem de katyonik davranış gösterebilirler. Hem pozitif hem de negatif yük taşıdıklarından dolayı, hem pozitif hem negatif yüklü yüzeylere yüzeyin yükünü değiştirmeden adsorplanabilirler. Uzun zincirli aminoasitler, sülfobetain ve dodesil dimetil propan sultain örnek olarak verilebilir. [Erbil, 2006]

8.1. Sodyum Dodesil Sülfat

SDS yüzey aktif maddelerin tanımına uygun olarak suda çözünen (hidrofilik) ve çözünmeyen (hidrofobik) fonksiyonel gruplardan oluşan karakteristik bir moleküler yapıya sahiptir. Şekil 8.2' de görüldüğü üzere yüklü sülfat grubu baş kısmını, dodesil hidrokarbon grubu kuyruk kısmını oluşturur. Oda sıcaklığındaki sulu çözeltilerinde, kritik misel konsantrasyonu olan $8 \times 10^{-3} \text{M}$ üzerinde misel oluşturmaya başlarlar [Jalili, 2009].



Şekil 8.2. SDS' nin açık yapısı.

SDS, farmasotik formülasyonlarda da yaygın kullanımlı bir yardımcı maddedir [Kelly, 1997]. Anyonik alkil sülfat yüzey aktif maddeleri arasında kullanımı en yaygın olanıdır. Yüzey aktivite özellikleri sayesinde, evsel ve endüstriyel temizlikte, kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde önemli rol oynar. Diş macunu, deterjan ve şampuanların içerisinde büyük oranda yer alır. SDS sentezi 1-dodekanol sülfolama ve arkasından katyon kaynağı ile nötrleme ile yapılır. Saflık ise tekrarlı ekstraksiyon ile sağlanır. Araştırmalar, SDS' nin çok sayıda doğal bakteri tarafından ayrıştırılabilir olduğunu ve bu parçalanmanın 24 saat içinde $\geq 90\%$ olduğunu göstermiştir [Singer, 1993]. SDS' nin bazı özellikleri Çizelge 8.1' de verilmiştir.

Çizelge 8.1. SDS' nin fiziksel özellikleri.

Moleküler Formülü	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$
Mol Kütlesi	$288.38 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$1,01 \text{ g/cm}^3$
Erime Noktası	206° C
CMC	$8 \times 10^{-3} \text{ M}$

SDS anyonik bir deterjan olup iki amino asitte bir peptit zincirine bağlanarak protein moleküllerini oluşturan alt birimleri birbirinden ayırır. Ayrıca (-) yük taşıdığından peptitlere de yüksek oranda (-) yük kazandırır. Böylece elektrik yükü açısından karışım içerisindeki bütün protein molekülleri eşit duruma getirilir. Jel konsantrasyonu artırılarak protein moleküllerinin molekül ağırlıklarına göre ayrışmaları sağlanır.

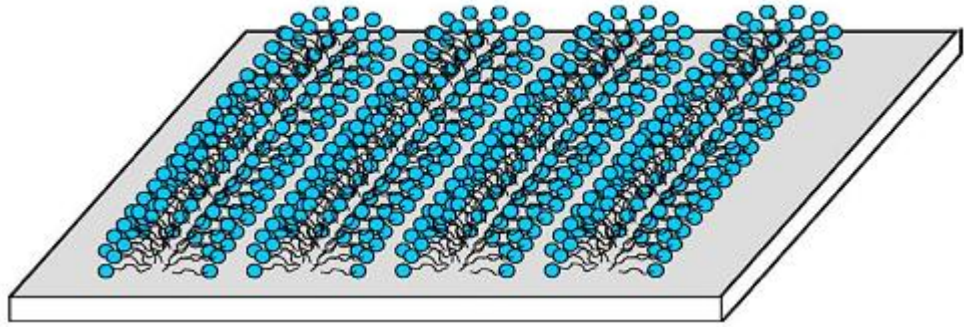
SDS, adsorpsiyon davranışları açısından en yaygın olarak çalışılan anyonik yüzey aktif maddedir. Bu durum SDS' nin (ayrıca non-iyonik yüzey aktif maddeler, polimer ve protein karışımlarının) çok sayıda endüstriyel ve ticari uygulamadaki önemli rolünden kaynaklanmaktadır. SDS ve karışım sistemleri modern teknolojilerde yaygın biçimde kullanılırlar [Fainerman, 2010].

8.2. Grafit üzerine Sodyum Dodesil Sülfat Adsorpsiyonu

Sıvı-katı arayüzeyine yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu; ıslatma, yağlama, adezyon, kolloid stabilitesi, partikül ayrımı, triboloji (sürtünme bilimi) gibi endüstriyel proseslerdeki uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır. [Manne, 1994, Ducker, 2000, Tiberg, 2000]

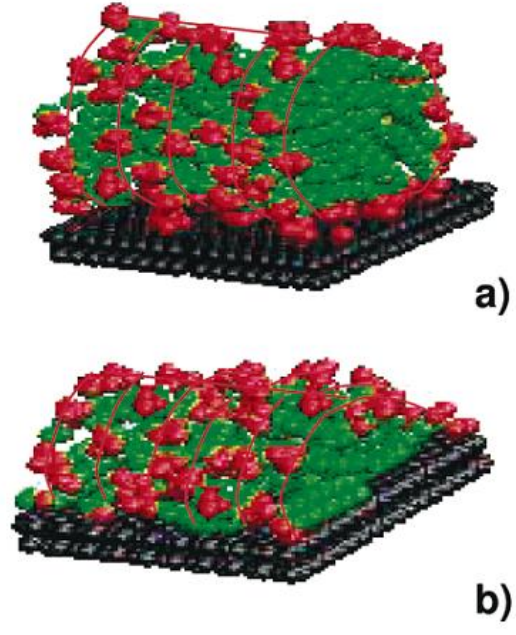
Grafit-çözelti arayüzeyinde SDS' nin organizasyonunun incelendiği çalışmada SDS konsantrasyonunun 2,8-81 mM olduğu durumlarda atomik kuvvet mikroskobu SDS' nin grafit üzerine düzenli yapıda adsorplandığını ortaya konmuştur. Daha önceden yapılmış çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini kullanarak bu yapıların yarı silindirik olduğu sonucuna varılmıştır.[Wanless,1996]

Paruchuri ve arkadaşlarının yaptığı çalışma da SDS ve hegzadesiltrimetil amonyum bromürün (CTAB) grafit-sıvı arayüzeyine adsorpsiyonu atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. Grafit üzerine yüzey aktif maddelerin lineer, paralel yarı silindirik ve kafa gruplarının çözelti içine doğru yönlenecek adsorplandığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında zeta potansiyelinin artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile arttığı ve yüzeyde misel oluşumuna uygun olan konsantrasyona ulaştığında da sabit bir değer aldığı belirlenmiştir. [Parucuhi, 2004]



Şekil 8.3. Grafit yüzeyi üzerindeki yarı silindirik misel oluşumun şematik gösterimi [Parucuhi, 2004].

Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yüzey aktif madde konsantrasyonunun agregasyonu nasıl etkilediği gözlemlenebilir. Yapılan deneylerde kritik misel konsantrasyonunun dörtte biri konsantrasyonlar üzerinde grafit üzerindeki SDS' nin hemisilindirik agregatlar oluşturduğu bulunmuştur. Bu konsantrasyonun altında ise herhangi bir yapı bulunmamıştır. Daha düşük SDS konsantrasyonlarında NaCl bulunursa agregasyon olabildiği görülmüştür. Deneysel sonuçlara göre grafit gibi hidrofobik yüzeyler üzerinde bulunan yüzey aktif maddeler yarı silindirik olarak kendi kendilerine yapılanmaktadır. Çünkü hidrofobik yüzeyler kuyruk grupları ile Van Der Waals kuvvetleri ile temas halindedirler. Fakat hidrofilik yüzeyler, yüzey aktif maddelerin kafa grupları ile temas halindedir ve tam silindir veya küre gibi farklı agrega oluşturma eğilimindedirler. [Dominguez, 2007]



Şekil 8.4. Grafit yüzey üzerinde SDS yüzey aktif maddesi a) yüksek b) düşük yüzey kaplaması [Dominguez, 2007].

9. MATERYAL – METOT

9.1. Yüzeylerin Hazırlanması ve Temizlenmesi

Buharlaşıma sonucu oluşan kalıntıların, kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşasına bağlı olarak değişimini incelemek amacı ile 7 adet farklı yüzey ile çalışılmıştır. Kullanılan yüzeyler sırasıyla florosilan kaplı cam lam, TEFLON FEP 100 tabaka, polipropilen tabaka, polimetilmetakrilat plaka (pleksiglass), polivinil alkol kaplı cam lam, Zonly-TM-ran-MMA (%20 Zonly-%80 MMA) kopolimeri kaplı cam lam, Zonly-TM-ran-Stiren (%20 Zonly-%80 Stiren) kopolimeri kaplı cam lamdır.

Buharlaşıma denemelerinde kullanılan TEFLON FEP 100 tabaka, Dupont firmasının bir ürünü olup uygun ebatlarda kesilip cam lamlara yapıştırılmak suretiyle hücre içine yerleştirilmiştir. Teflon tabaka kullanılmadan önce aseton, sonra etil alkol ve saf su ile yıkanarak iyice temizlenmiştir. Tüm denemeler henüz yıkanıp 50 °C’ de vakum etüvünde kurutulmuş teflon tabaka ile yapılmıştır. Bu işlemler yapılmadığı takdirde yıkanıp bekletilmiş teflon üzerine başta havadan nem olmak üzere çeşitli maddelerin buharı adsorblanabileceğinden, buharlaşma sonrası oluşan kalıntıların büyüklüklerinde tutarsız sonuçlar verecektir.

Polinas firmasının bir ürünü olan polipropilen tabaka da uygun ebatlarda kesilerek cam lam üzerine yapıştırılıp hücreye yerleştirilmiştir. Polipropilen tabaka teflon tabaka da olduğu gibi önce aseton sonra etil alkol ve en son saf su ile yıkanıp, 50 °C’ de vakum etüvünde kurutulmuş ve bekletilmeden kullanılmıştır.

Hazır olarak kullanılan yüzeylerden ticari polimetilmetakrilat (pleksiglass) plaka, 38mm × 26 mm ebatlarında kesilmiştir. Plakalar teflon ve polipropilen tabakalardan farklı olarak, aseton kullanılmadan, önce etil alkol sonra da saf su ile yıkanarak temizlenmiştir. Kurutma işlemi ise 40 °C’ deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Etüvden çıkarılan plakalar aynı gün içerisinde kullanılmıştır.

Cam lamlar üzerine kaplanarak kullanılan yüzeyler belirlenmiş sabit hızlarda daldırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Cam lamların tümüne kullanılmadan önce özel bir temizleme prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedüre göre 38mm × 26 mm ebatlarındaki lamlar bir gece boyunca karanlık bir ortamda kromik asit çözeltisinde bekletilmiştir. Kromik asitten arındırılan cam lamlar önce su ile iyice yıkanmıştır. Saf suda iki saat bekletilen cam lamlar daha sonra saf su ile iyice durulanmıştır. Temizlenmiş cam lamlar 2 saat boyunca 100 °C’ deki etüvde kurutulmuştur. oktora öğrencisi Ugur Cengizden temin edilmiştir

Zonly-TM-ran-MMA (%20 Zonly-%80 MMA) ve Zonly-TM-ran-Stiren (%20 Zonly-%80 Stiren) (Doktora öğrencisi Uğur Cengiz’ den temin edilmiştir) kaplı cam lamlar hazırlanırken, kopolimerleri çözmek için çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. 4 gram kopolimer 80 ml çözücüde çözülmüş 4 saat boyunca 500 rpm’ de çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında tamamen çözünen çözeltiler oda sıcaklığında, belirlenmiş sabit bir hızda daldırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır [Cengiz, 2010, 2011]

Polivinil alkol kaplı cam lamların hazırlanmasında ağırlıkça % 10’ luk polivinil alkol çözeltisi kullanılmıştır. %10’luk çözeltisinin hazırlanmasında 1 gram polivinil alkol 100 ml suda çözülmüştür. Polimer çözeltisi 96 °C’ de çözünene kadar mekanik olarak karıştırılmıştır. Tamamen çözünen çözelti, soğuyana kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında, belirlenmiş sabit bir hızda daldırma tekniği kullanılarak temiz cam lamlar üzerine kaplanmıştır. Kaplanan cam lamlar bir gün boyunca desikatörde kurutulmuştur. Kaplanıp kurutulan cam lamlar, hazırlanmış olan glutraldehit çözeltisinde 2 saat bekletilmiştir. Glutraldehit çözeltisinden çıkan cam lamlar saf su ile yıkanmış ve 40 °C’ de 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur.

Florosilan kaplı cam lamları hazırlamak için 8 ml saf su, 0,18 ml hidroklorik asit (HCl), 0,75 ml florosilan ve 91,07 ml isopropil alkol (IPA) sırasıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 5 saat boyunca 500 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti hazırlandığı gün kullanılmıştır. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında, belirlenmiş sabit bir hızda daldırma tekniği kullanılarak temiz cam lamlar üzerine kaplanmıştır.

9.2. Dispersiyonların Hazırlanması

Su-grafit ve SDS-grafit dispersiyonlarının hazırlanmasında, SDS (99% Sigma-Aldrich: 436143-100G) , grafit tozu (Sigma-Aldrich 282863) ve ultra saf su kullanılmıştır. Bütün çalışma boyunca bütün yüzeylerde 18 farklı derişimde hazırlanan dispersiyonlardan oluşturulan 2 µl' lik damlalar buharlaştırılmıştır. Hazırlanan dispersiyonlar su-grafit dispersiyonları ve SDS çözeltisi-grafit dispersiyonları olarak 2 gruba ayrılmıştır.

Hazırlanan bütün dispersiyonlar önce 500 rpm' de 15 dakika mekanik olarak karıştırılmış, daha sonra Elmesonic E30H marka ve 240 W gücündeki sonikatörde 30 dakika sonike edilmiştir. Bu çalışmada bu prosedüre göre hazırlanmış bütün dispersiyonlar hazırlandıkları gün kullanılmışlardır.

9.2.1. Su – Grafit Dispersiyonlarının Hazırlanması

Dispersiyonların tümünde grafit konsantrasyonu olarak 10, 20, 40, 60, 80, 110 mg/ml grafit kullanılmıştır.

İstenilen konsantrasyona uygun olarak tartılan grafit tozu konduğu balon jodede su ile hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan dispersiyonlar önce 15 dakika mekanik olarak karıştırılmış daha sonra yarım saat sonike edilmiştir.

9.2.2. SDS Çözeltisi – Grafit Dispersiyonlarının Hazırlanması

SDS çözeltisi-grafit dispersiyonlarının hazırlanmasında 2 mM ve 4 mM SDS konsantrasyonu kullanılmıştır.

2 mM SDS konsantrasyonu için 0,0288 g SDS, 4 mM SDS konsantrasyonu için 0,0576 g SDS hassas olarak tartılmış ve 50 ml' lik balon jodede su ile hacme tamamlanmıştır. Grafit konsantrasyonu 10, 20, 40, 60, 80, 110 mg/ml grafit olacak şekilde tartılan grafit hazırlanan SDS çözeltilerine ilave edilmiştir. Hazırlanan

dispersiyonlar önce 15 dakika mekanik olarak karıştırılmış daha sonra yarım saat sonike edilmiştir.

9.3. Buharlaşma Denemeleri

Buharlaşma denemeleri Şekil 9.1’ de gösterilen şeffaf “pleksiglass” malzemeden yapılmış 20x7x3 cm’ lik boyutlarda üstten kapaklı bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Hücrenin üzerine, hücre ile kapak arasında izolasyonu sağlaması ve dışarıdan içeri girebilecek her türlü hava akımını engellemesi için lastik kauçuk Bally yapıştırıcısı kullanılarak yapıştırılmıştır.

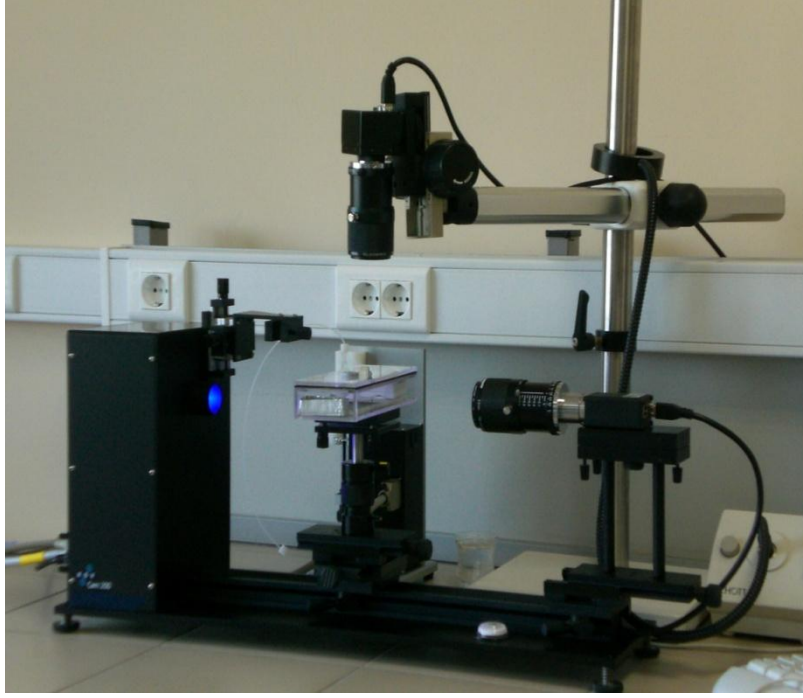


Şekil 9.1. Pleksiglass hücre.

Hücrenin pleksiglass kapağı, hücrenin içine sıvı damlasını verebilmek için delinmiştir. Buraya septum takılarak, içeriye hava sızması önlenmiştir. Oluşturulan dispersiyonlar hücreden içeriye septumun çıkarılıp, Hamilton marka mikro pipet kullanılarak 2 μ L (mikrolitre) hacminde verilmesiye oluşturulmuştur.

Bu çalışmada, farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarında hazırlanan dispersiyonlardan Hamilton marka mikro pipet yardımıyla oluşturulan damlaların bağıl nemi kontrol edilen bir hücre ortamı içerisinde, yüzey özellikleri farklı 7 adet yüzey üzerinde verdikleri başlangıç temas açısı, damla hacmi, temas çapı ve

yükseklik değerleri hesaplatılıp sonuçlar için gerekli veriler belirlenmiştir. Bunun için Şekil 9.2’ de gösterilen KSV–CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 9.2. KSV CAM 200 cihazı yandan görüntüleme sistemi.

Ayrıca buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların, kullanılan yüzeylerin yüzey özelliklerine bağlı olarak değişimini incelemek için kullanılan yüzeylerinin denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümleri de KSV CAM 200 cihazı ile belirlenmiştir.

9.3.1. Bağlı Nemin Kontrol Edilmesi

Birçok parametrenin değişken olduğu bu çalışmada buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların özellikleri üzerinden bağlı nemin etkisini kaldırmak için denemelere geçmeden önce, kullanılan hücre içindeki havanın bağlı neminin sabitlenmesi gerekmektedir.

Hücre içerisinde bağlı nemi sabitlemek üzere doygun tuz çözeltisi olan Kalsiyum nitrat tetrahidrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

Doygun tuz çözeltilerini hücre içerisine koymak için alüminyum folyo kaplar tercih edilmiştir. Bu kaplar hücre içerisine girecek ebatlarda şekillendirilmiş ve kenarlarından sızmayı önlemek için 80 °C de parafin çözeltisine daldırılarak kaplama yapılmıştır. İki adet Alüminyum folyo kaba, hazırlanan doygun tuz çözeltisi konulduktan sonra çözeltiler hücre içerisine hücrenin iki ucuna gelecek şekilde yerleştirilmiştir.

Doygun tuz çözeltileri hücrelerin içerisine yerleştirildikten sonra sabit bağıl nem değerine gelmeleri için yirmi dört saat boyunca beklenilmiştir.

Bağıl nemin ve sıcaklığın kontrolü için Şekil 9.3' de gösterilen TFA marka termo-higrometre kullanılmıştır. Bu termo-higrometre, hücre içerisine girebilecek şekilde 52 x 39 x 15 mm ebatlarında ve 30 g ağırlığındadır. Sıcaklık çalışma aralığı 10°C-60°C, bağıl nem çalışma aralığı ise 10%- 99% aralığındadır.



Şekil 9.3. Hücre içerisindeki bağıl nemin kontrolü için kullanılan TFA marka termo-higrometre.

Çözeltilerin yerleştirilmesinin ardından nem kontrolünün sağlanabilmesi için termo-higrometre hücreye yerleştirilmiştir. Buharlaşma denemesinin gerçekleştirileceği temiz yüzey plastik cımbız yardımı ile hücreye yerleştirilmiş ve bir gece hücrenin nem dengesinin sabitlenmesi için beklemeye bırakılmıştır.

Bütün çalışma boyunca buharlaşma denemelerinin gerçekleştiği hücredeki bağıl nemin 53 ± 2 % ve sıcaklığın 23 ± 2 °C 'de olması sağlanmıştır.

9.4. Kalıntıların Optik Mikroskopla Görüntülenmesi

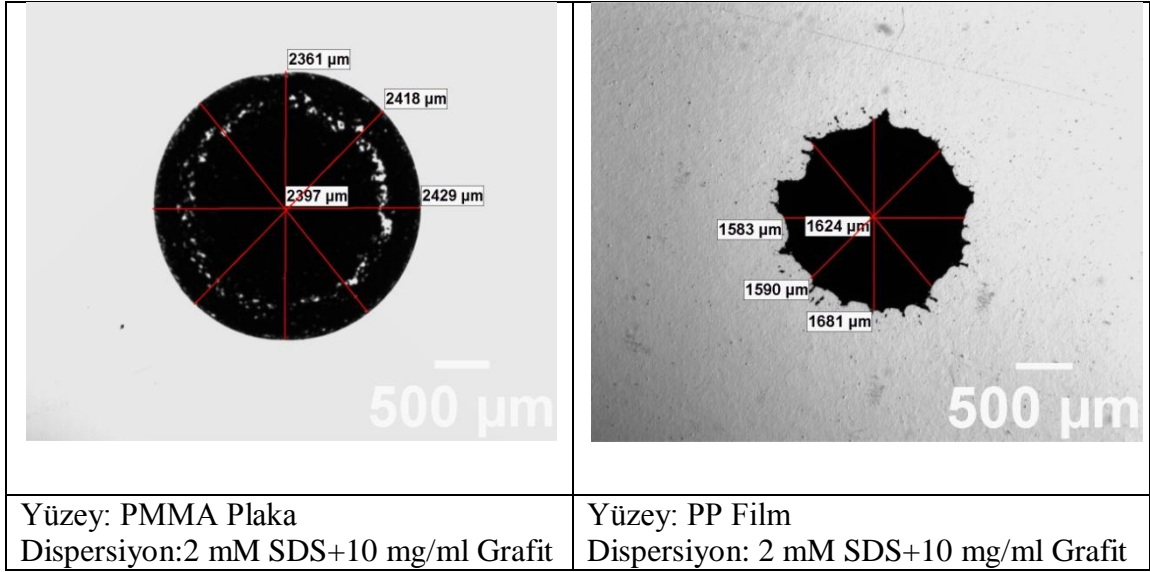
Farklı yüzeyler üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonları ile oluşturulan 2 μ L' lik damlaların damla buharlaşması sonucu oluşan kalıntıları, Optik Mikroskop (SMZ1500-NIKON) ile 20X büyütülmüş ve fotoğraflandırılmıştır.

Buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama \mathcal{C} ap değerleri de Şekil 9.4' de gösterilen optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 9.4. Optik mikroskop.

378 adet fotoğraflandırılmış buharlaşma kalıntısının bulunduğu bu çalışmada bütün bu kalıntıların \mathcal{C} apları optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı sayesinde ortalama \mathcal{C} ap değerleri olarak belirlenmiştir. Yer sıkıntısı olduğundan tüm ortalama \mathcal{C} ap verileri çizelgelerde gösterilmiştir ancak bunların polimetilmetakrilat plaka ve polipropilen film yüzey üzerinde 2mM SDS+10 mg/mL grafit konsantrasyonu için 20X büyütmedeki görüntüleri örnek olarak şekil 9.5' de ve çizelge 9.1'de verilmektedir.



Şekil 9.5. Polimetilmetakrilat plaka ve polipropilen film yüzeyi üzerinde 2mM SDS+10 mg/ml grafit konsantrasyonu için 20X büyütmedeki damlaların ortalama çap değerlerinin belirlenmesi.

Çizelge 9.1. Polimetilmetakrilat plaka ve polipropilen film yüzeyi üzerinde 2mM SDS+10 mg/ml grafit konsantrasyonu için 20X büyütmedeki damlaların ortalama çap değerleri.

2 mM SDS Çözeltisi + 10mg/mL grafit								
Yüzey	Batı - Doğu	Kuzey - Güney	Kuzeydoğu - Güneydoğu	Kuzeydoğu - Güneybatı	D_{ort} (μm)	$D_{ort} - D_{en\ küçük}$	$D_{en\ büyük} - D_{ort}$	error bar
PMMA	2361	2429	2397	2418	2401	40	28	34
PP	1681	1583	1624	1590	1620	37	62	49

9.5. Temas Açı Ölçümleri

Yüzey olarak kullanılan florosilan kaplı cam lam, TEFLON FEP 100 tabaka, polipropilen tabaka, polimetilmetakrilat plaka, polivinil alkol kaplı cam lam, Zonly-TM-ran-MMA (%20 Zonly-%80 MMA) kaplı cam lam, Zonly-TM-ran-Stiren (%20 Zonly-%80 Stiren) kaplı cam lam yüzeylerinin denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümleri şekil 9.2' da gösterilen KSV CAM 200 cihazı yardımı ile ölçülmüştür.

Denge temas açısı ölçümleri yüzeyler üzerinde 5 μ L hacminde saf su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulmuştur. Damlanın hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleyen (advancing) ve gerileyen (receding) temas açıları tespit edilmiştir. Metilen iyodür, α -bromonaftalen, etilen glikol ve formamit test sıvılarının yüzeyler üzerinde Hamilton şırınga yardımı ile oluşturulmasının ardından bu test sıvılarına ait temas açısı değerleri polimer yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin hesaplanması amacıyla belirlenmiştir. Tüm temas açısı tespitleri çekilen damla fotoğraflarının bir şekil analiz programında değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

10.1. Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

18 farklı derişimde hazırlanan dispersiyonlardan Hamilton marka mikro pipet yardımıyla oluşturulan ve 7 farklı yüzey üzerine damlatılan damlaların buharlaşma denemeleri her konsantrasyon için 3 defa tekrarlanmıştır. Hazırlanan dispersiyonların konsantrasyonları sırasıyla, su-grafit için; 10, 20, 40, 60, 80, 110 mg/ml grafit konsantrasyonu, SDS çözeltisi-grafit için; 2mM SDS+10 mg/ml grafit, 2mM SDS+20 mg/ml grafit, 2mM SDS+40 mg/ml grafit, 2mM SDS+60 mg/ml grafit, 2mM SDS+80 mg/ml grafit, 2mM SDS+110 mg/ml grafit, 4mM SDS+10 mg/ml grafit, 4mM SDS+20 mg/ml grafit, 4mM SDS+40 mg/ml grafit, 4mM SDS+60 mg/ml grafit, 4mM SDS+80 mg/ml grafit, 4mM SDS+110 mg/ml grafit konsantrasyonundadır.

Damla buharlaşmalarının gerçekleştiği, bağıl nemi sabitlenmiş hücre içerisindeki yüzeyler üzerine damlaların damlatıldığı ilk an, KSV Cam 200 cihazı ile takip edilmiştir. Mikro pipet yardımıyla oluşturulan damlaların yüzeyler üzerinde verdikleri başlangıç temas açısı, damla hacmi, temas yarıçapı ve yükseklik değerleri hesaplatılmıştır. Sonuçlar için gerekli veriler çizelgelerde her yüzey için ayrı ayrı verilmiştir.

Damla buharlaşması sonucunda elde edilen kalıntılar Optik Mikroskop (SMZ1500-NIKON) ile 20X büyütülmüş ve fotoğraflandırılmıştır. Fotoğraflama işlemi sırasında buharlaşma sonrası oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı ile ve Şekil 9.5 'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Her yüzey için önce dispersiyonlardan oluşturulan 2 µl' lik damlaların KSV CAM 200 cihazı ile belirlenmiş başlangıç temas açısı değerleri ve başlangıç ortalama çap değerleri çizelgelerde verilmiş ve bu verilere ait grafikler çizilmiştir. Bunu takiben buharlaşma sonrası oluşan kalıntıların 20X büyütmedeki fotoğrafları ve optik

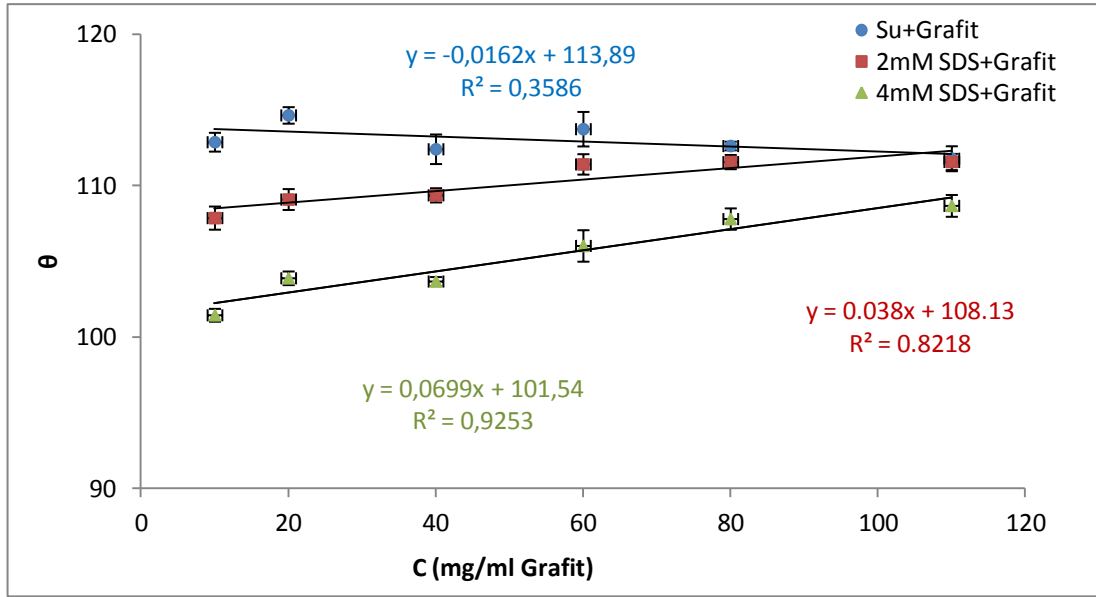
mikroskop ile hesaplanmış ortalama \varnothing değerleri çizelgelerde verilip gerekli grafikler çizilmiştir.

10.1.1. Florosilan Kaplı Cam Lam Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas \varnothing , Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların \varnothing Sonuçları

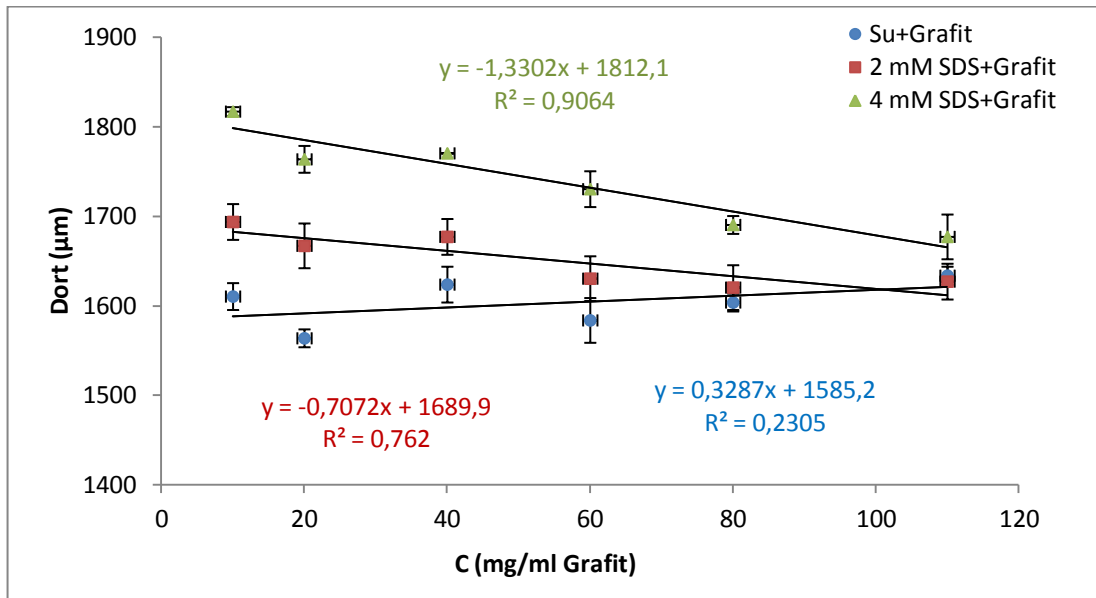
Florosilan kaplı cam lam yüzey üzerine damlatılan farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlara ait damlaların başlangıç temas açısı ve ortalama \varnothing değerleri çizelge 10.1’ de verilmiştir. Oluşturulan damlaların tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki görüntüleri şekil 10.3’ de verilmektedir. Buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların ortalama \varnothing değerleri optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölçülmüş ve çizelge 10.2’ de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama \varnothing değerleri.

C (mg/ml) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözültisi+Grafit		4 mM SDS Çözültisi+Grafit	
	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)
10	113 \pm 0,6	1610 \pm 15	108 \pm 0,8	1693 \pm 20	101 \pm 0,4	1817 \pm 5
20	115 \pm 0,5	1563 \pm 10	109 \pm 0,7	1667 \pm 25	104 \pm 0,5	1763 \pm 15
40	112 \pm 1,0	1623 \pm 20	109 \pm 0,5	1677 \pm 20	104 \pm 0,3	1770 \pm 0
60	114 \pm 1,1	1583 \pm 25	111 \pm 0,7	1630 \pm 25	106 \pm 1,0	1730 \pm 20
80	113 \pm 0,3	1603 \pm 10	112 \pm 0,5	1620 \pm 25	108 \pm 0,7	1690 \pm 10
110	112 \pm 0,8	1633 \pm 10	112 \pm 0,5	1627 \pm 20	109 \pm 0,7	1677 \pm 25



Şekil 10.1. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.



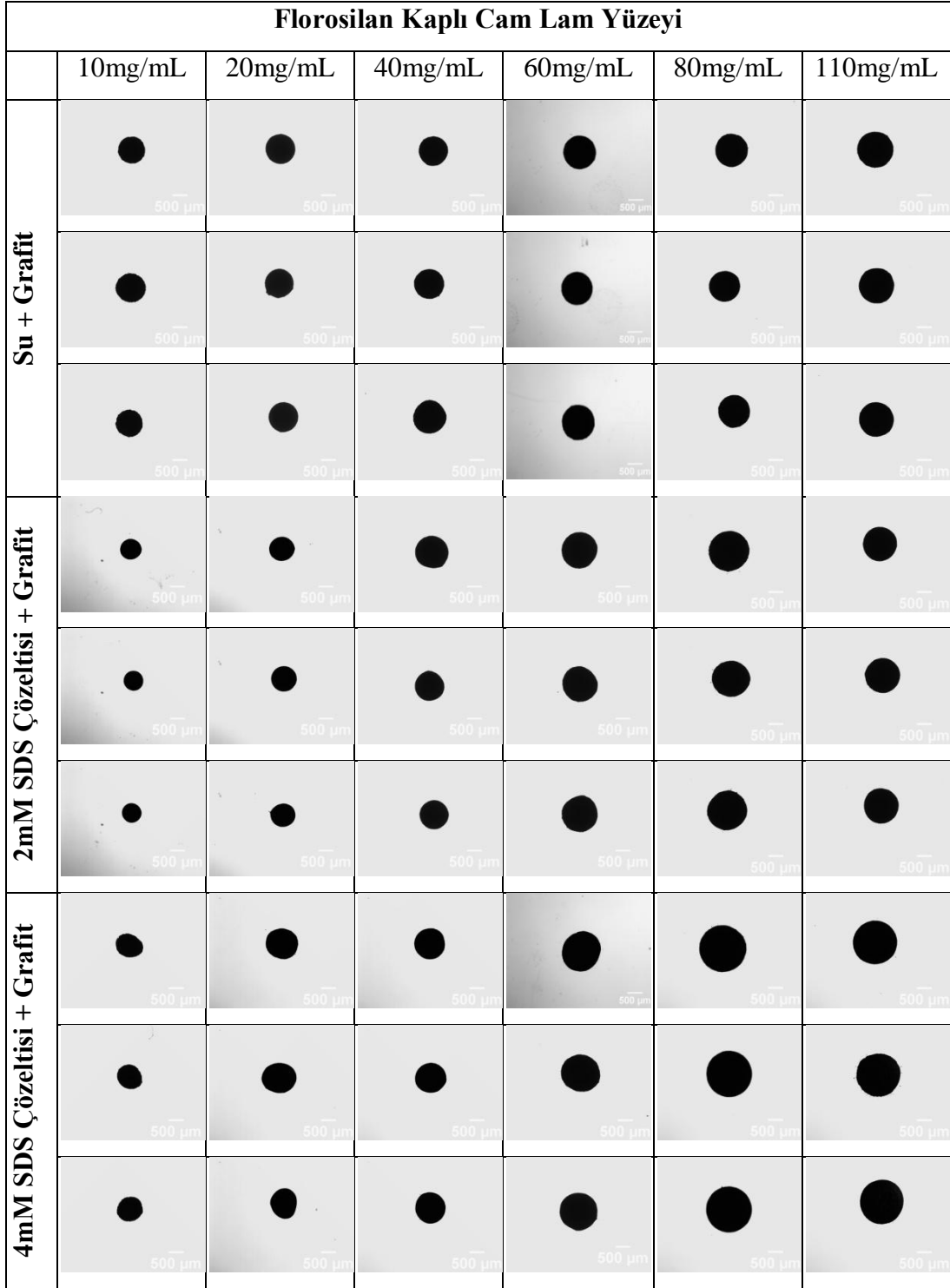
Şekil 10.2. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

Florosilan yüzey üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan 2 µl' lik damlaların başlangıç temas açılarının florosilan yüzeyinin su ile verdiği temas açısıyla hemen hemen aynı değerde olduğu gözlemlenmiştir. Damlaların KSV CAM

200 cihazı ile hesaplatılmış başlangıç ortalama çap değerlerinin artan grafit konsantrasyonundan bağımsız olduğu belirlenmiştir.

2 mM SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan oluşturulan damlaların başlangıç temas açıları, su-grafit dispersiyonlarına gore SDS varlığından dolayı düşmüştür. Artan grafit konsantrasyonu ile çözelti içinde serbest haldeki SDS' nin grafit üzerine daha fazla adsorplanması sonucu temas açı değerleri artmaktadır. Damlaların başlangıç ortalama çap değerleri su-grafit dispersiyonlarınıninkine oranla daha büyüktür. Artan grafit konsantrasyonu ile başlangıç ortalama çap değerleri azalmaktadır. Bu da dispersiyonlarda artan grafit miktarı ile SDS' nin grafit üzerine daha fazla adsorplanmasıyla ile açıklanabilmektedir.

4 mM SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan oluşturulan damlalarda başlangıç temas açısı daha da düşerken başlangıç ortalama çap değerleri iyice büyümüştür. Bu da dispersiyonlardaki grafit üzerine adsorplanmamış serbest haldeki SDS fazlalığından kaynaklanmaktadır. 2 mM SDS dispersiyon damlalarında olduğu gibi artan grafit konsantrasyonu ile başlangıç temas açı değerleri artmakta, ortalama çap değerleri azalmaktadır. Artan grafit konsantrasyonu ile SDS' nin grafit üzerine adsorplanma olanağı arttığından temas açı değerlerinin giderek yükselmesi ve ortalama çap değerlerinin giderek azalması bu bağlamda uyum içindedir.

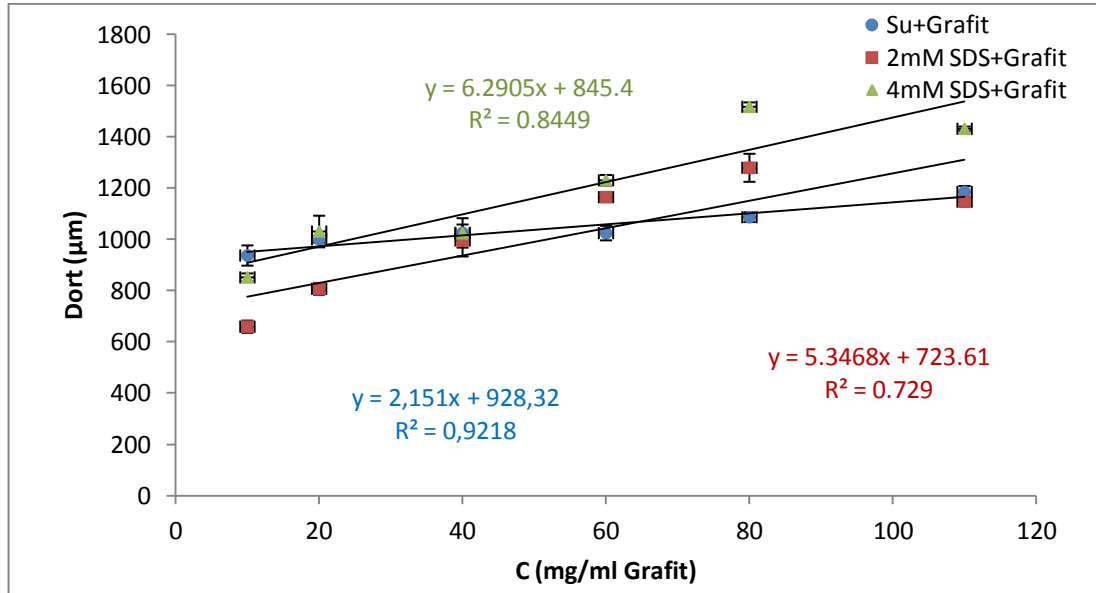


Şekil 10.3. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.2. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	937 \pm 39	659 \pm 24	852 \pm 15
20	1000 \pm 13	807 \pm 23	1031 \pm 62
40	1025 \pm 57	996 \pm 62	1024 \pm 7
60	1024 \pm 28	1165 \pm 17	1230 \pm 21
80	1087 \pm 19	1279 \pm 55	1517 \pm 17
110	1185 \pm 23	1147 \pm 14	1432 \pm 9

Elde edilen veriler ile 2 μL ' lik damlaların buharlaşması sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerlerinin grafit konsantrasyonuna karşı grafiği şekil 10.4' de verilmektedir.



Şekil 10.4. Florosilan kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.

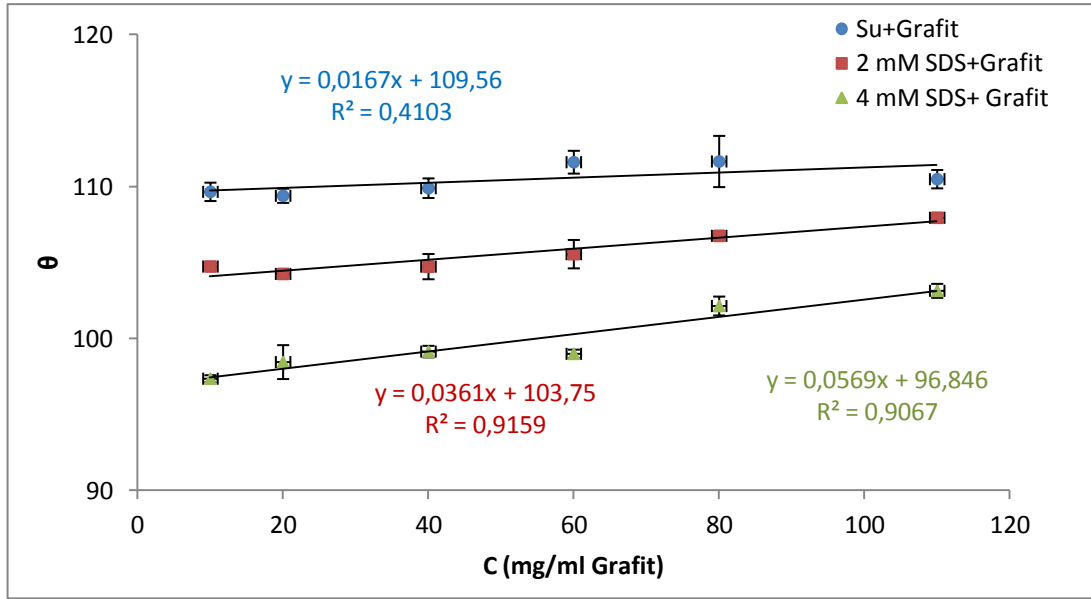
Su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların optik mikroskobun image analiz programı ile belirlenen ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonu ile artmaktadır. 2 mM ve 4 mM SDS içeren dispersiyonlarda da artan grafit konsantrasyonu ile kalıntılara ait ortalama çap değerleri artmaktadır. Bu durum dispersiyonlarda artan grafit miktarı ile dispersiyonun içerdiği su miktarının azalmasıyla açıklanmaktadır.

10.1.2. Teflon FEP 100 Tabakası Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

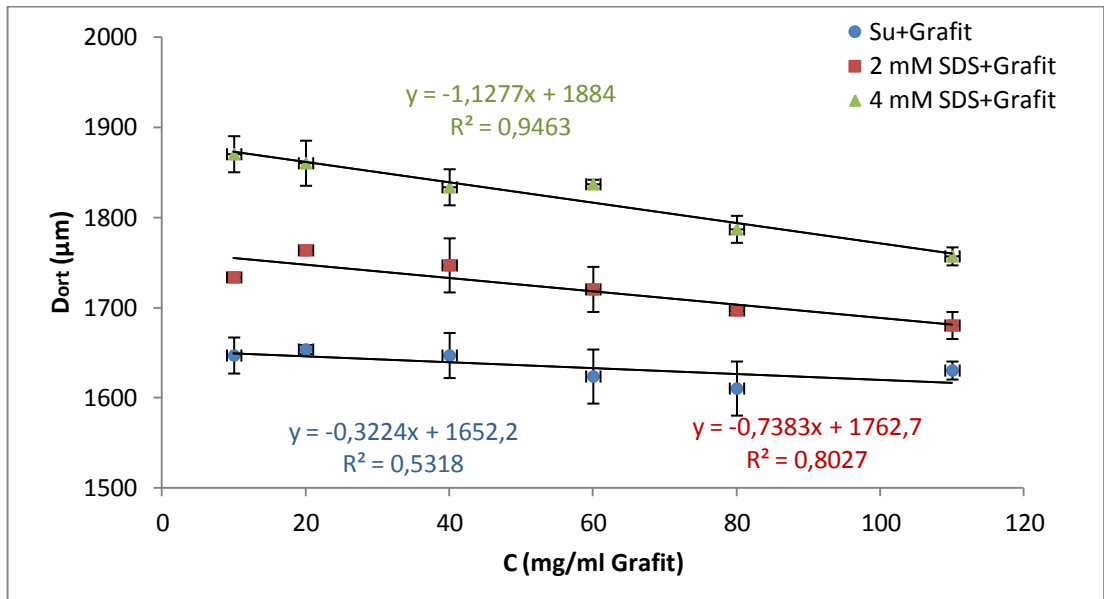
Teflon film yüzey üzerine damlatılarak oluşturulan farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlaların başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri çizelge 10.3' de verilmektedir. Bu başlangıç verilerine ait grafikler sırasıyla şekil 10.5 ve 10.6' verilmektedir.

Çizelge 10.3. Teflon FEP 100 filmi yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.

C (mg/ml) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözeltisi+Grafit		4 mM SDS Çözeltisi+Grafit	
	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)
10	110 \pm 0,6	1647 \pm 20	105 \pm 0,2	1733 \pm 5	97 \pm 0,2	1870 \pm 20
20	109 \pm 0,5	1653 \pm 5	104 \pm 0,2	1763 \pm 5	98 \pm 1,1	1860 \pm 25
40	110 \pm 0,6	1647 \pm 25	105 \pm 0,8	1747 \pm 30	99 \pm 0,4	1833 \pm 20
60	112 \pm 0,8	1623 \pm 30	106 \pm 0,9	1720 \pm 25	99 \pm 0,3	1837 \pm 5
80	112 \pm 1,7	1610 \pm 30	107 \pm 0,2	1697 \pm 5	102 \pm 0,6	1787 \pm 15
110	110 \pm 0,6	1630 \pm 10	108 \pm 0,3	1680 \pm 15	103 \pm 0,5	1757 \pm 10



Şekil 10.5. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.



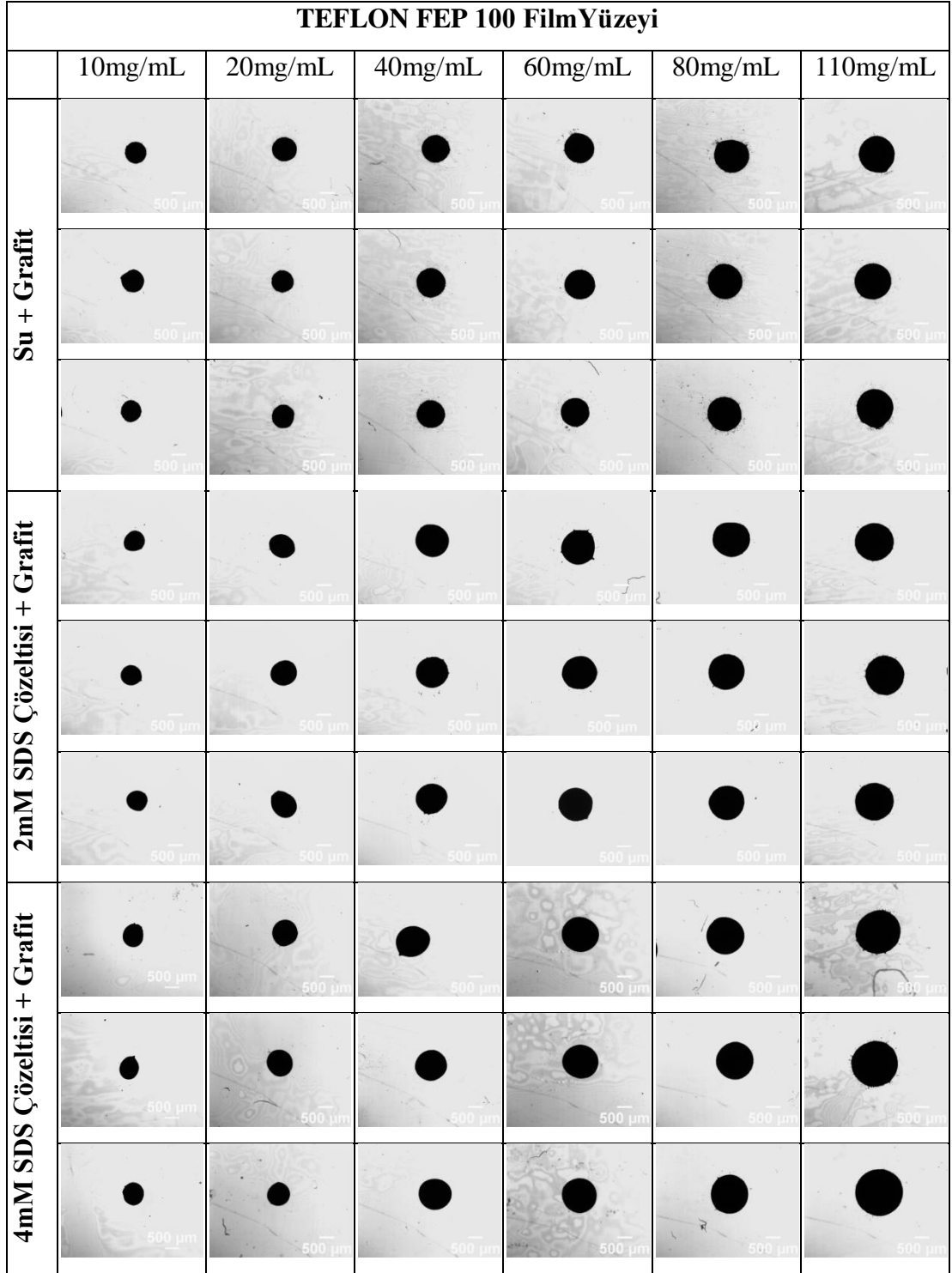
Şekil 10.6. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

Teflon film yüzeyi üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç temas açısı değerleri yüzeyin su ile verdiği denge temas açısıyla aynı olup ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonundan etkilenmemektedir.

2 mM ve 4 mM SDS içeren dispersiyonlarda yüzey aktif madde ilavesi ile yüzey geriliminin azalması sonucu damlanın yüzeydeki başlangıç temas açısını düşmüştür. Bu düşüş en çok, serbest halde daha çok SDS içeren 4 mM SDS içeren ve en düşük grafit konsantrasyonuna sahip çözeltilerde gözlemlenmiştir.

SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların başlangıç ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır. Bu da sabit olan SDS miktarının artan grafit miktarı ile grafit üzerine daha çok adsorplanabilmesiyle açıklanmaktadır.

Oluşturulan damlaların tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların her konsantrasyon için 3 defa tekrarlanmış, 20X büyütmedeki görüntüleri şekil 10.7' de verilmiştir.

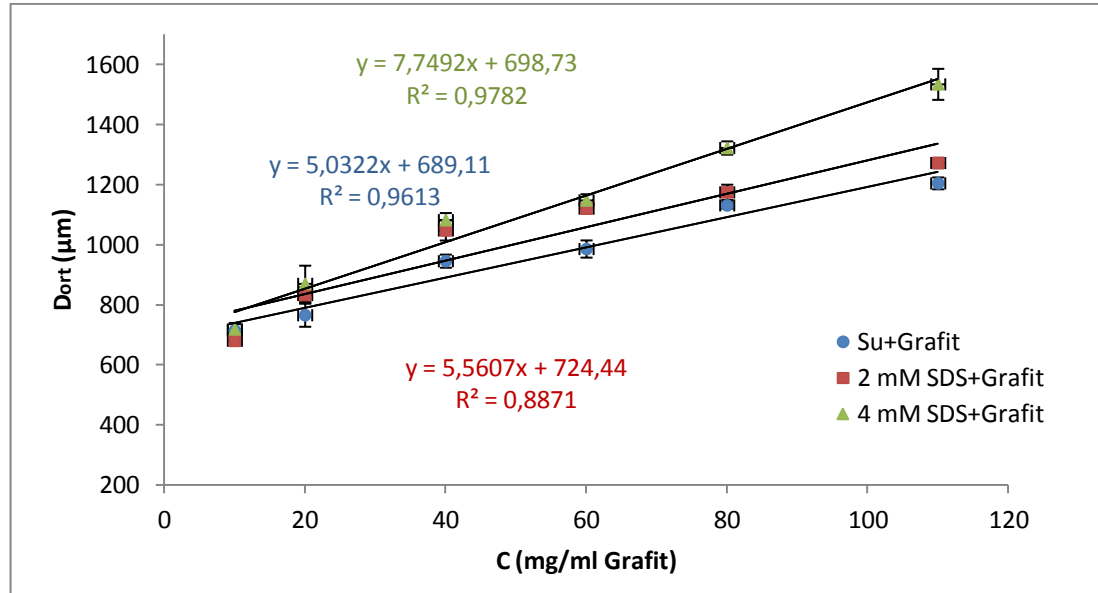


Şekil 10.7. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılarının ortalama çap değerleri optik mikroskopun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölülmüş ve izelge 10.4’ de verilmiştir.

Çizelge 10.4. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS özeltisi+Grafit	4mM SDS özeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (µm)	Kalıntı Dort (µm)	Kalıntı Dort (µm)
10	714±25	680±7	718±18
20	765±38	833±26	870±60
40	945±22	1047±34	1082±24
60	986±29	1120±2	1147±21
80	1131±11	1174±26	1322±22
110	1204±20	1272±17	1534±52



şekil 10.8. TEFLON FEP 100 film yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntılarının ortalama çap değerleri grafiği.

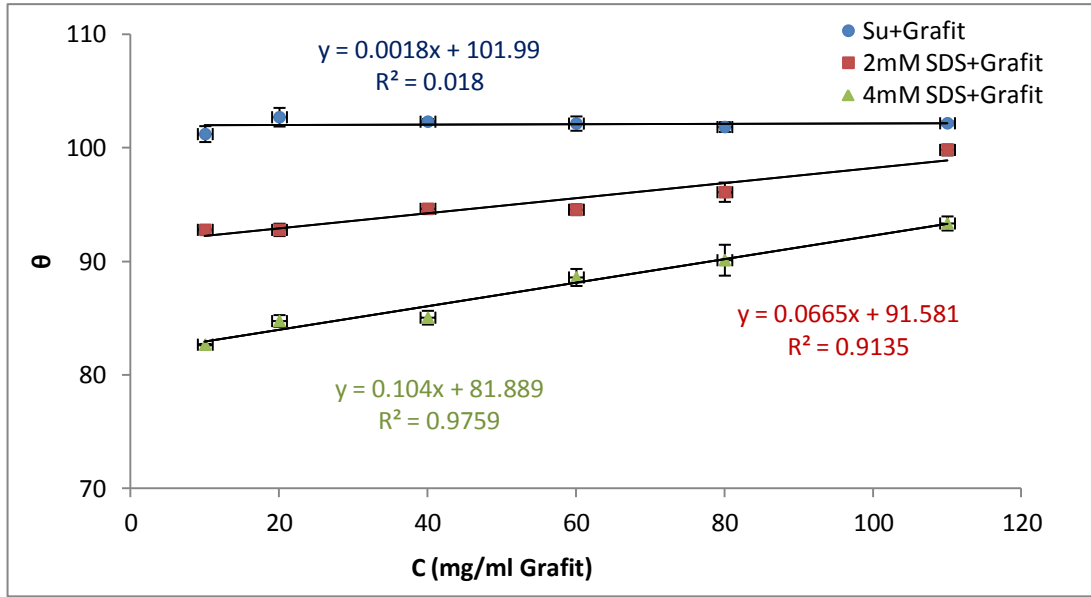
Teflon film yüzeyi üzerinde buharlaşan 2 μm 'lik damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri; su-grafit, 2 mM SDS çözeltisi-grafit, 4 mM SDS çözeltisi-grafit dispersiyonlarının tümü için artan grafit konsantrasyonu ile artmaktadır. SDS içeren dispersiyonlar kendi içinde karşılaştırıldığında 4 mM SDS' li dispersiyonların kalıntı ortalama çapları SDS varlığından dolayı 2 mM SDS içerenlere göre daha büyüktür.

10.1.3. Polipropilen Tabaka Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı , Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

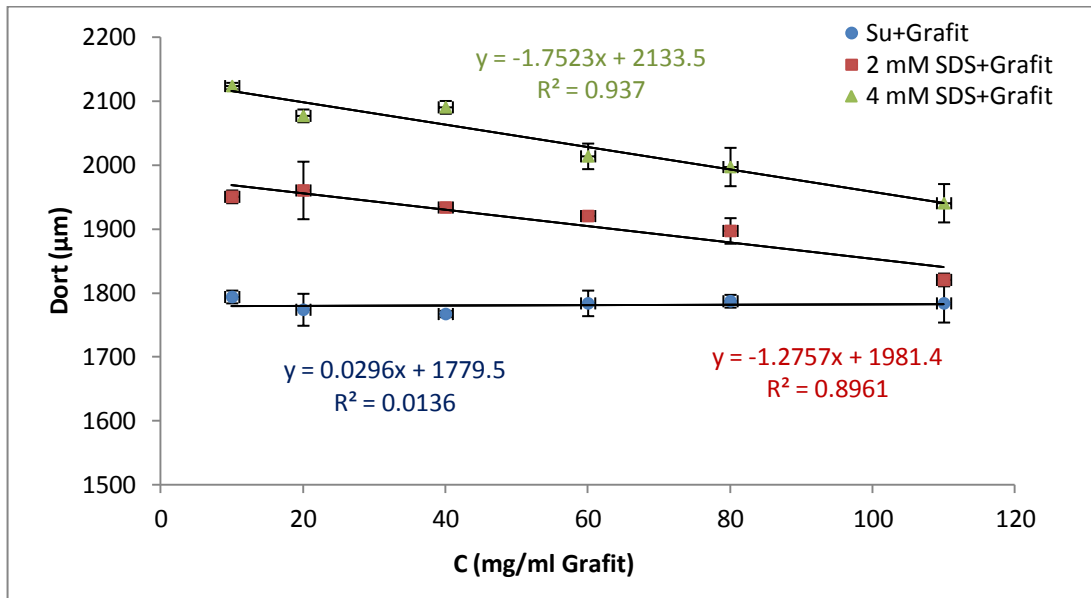
Damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri değişen parametreler ile birlikte polipropilen film yüzeyi için çizelge 10.5 de verilmiş olup şekil 10.9 ve 10.10' da artan grafit konsantrasyonuna karşı bu değerlerin grafikleri verilmektedir.

Çizelge 10.5. Polipropilen filmi yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözeltisi+Grafit		4 mM SDS Çözeltisi+Grafit	
	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μm)
10	101 \pm 0,7	1793 \pm 10	93 \pm 0,2	1950 \pm 10	83 \pm 0,1	2123 \pm 5
20	103 \pm 0,8	1773 \pm 25	93 \pm 0,5	1960 \pm 45	85 \pm 0,5	2077 \pm 10
40	102 \pm 0,2	1767 \pm 5	95 \pm 0,1	1933 \pm 5	85 \pm 0,6	2090 \pm 10
60	102 \pm 0,6	1783 \pm 20	95 \pm 0,5	1920 \pm 0	89 \pm 0,8	2013 \pm 20
80	102 \pm 0,4	1787 \pm 10	96 \pm 0,9	1897 \pm 20	90 \pm 1,4	1997 \pm 30
110	102 \pm 0,2	1783 \pm 30	100 \pm 0,5	1820 \pm 10	93 \pm 0,6	1940 \pm 30



Şekil 10.9. Polipropilen film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.

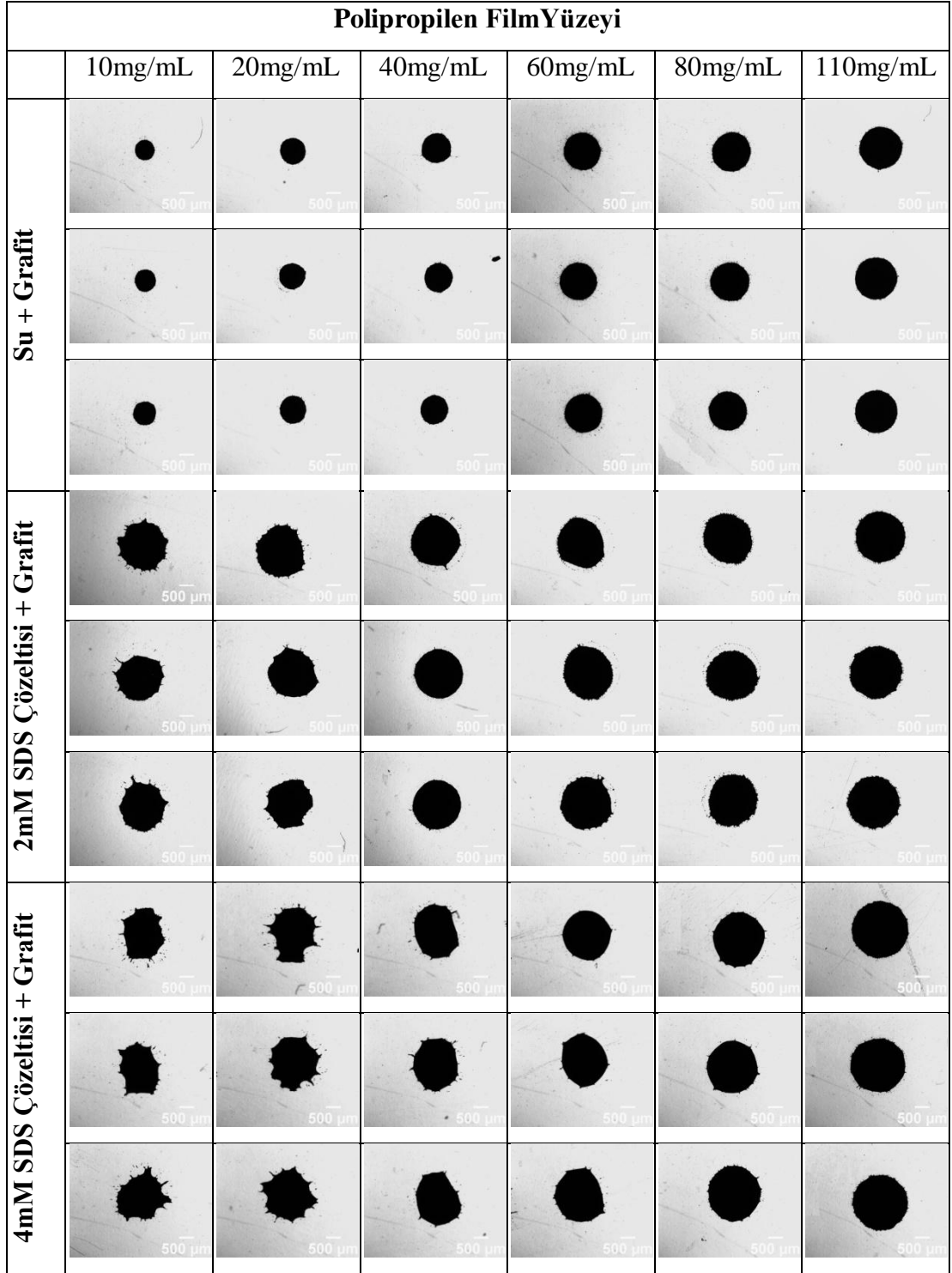


Şekil 10.10. Polipropilen film yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

Diğer hidrofob yüzeylerde olduğu gibi polipropilen film yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damlaların başlangıç ve ortalama çap değerleri su-grafit dispersiyonları için artan grafit konsantrasyonundan bağımsızdır.

Grafit konsantrasyonunun artışı ile SDS içeren dispersiyonlardaki SDS grafit yüzeyine daha fazla adsorplanarak temas açısının atışına sebep olmaktadır. 2 mM ve 4 mM SDS içeren dispersiyonlarda artan grafit konsantrasyonu ile başlangıç temas açısı artmaktadır. Aynı sebepten dolayı artan grafit konsantrasyonu ile başlangıç ortalama çap değerleri azalmaktadır. Azalan çap değerleri ile artan temas açısı değerleri 2 mM ve 4 mM SDS çözeltisi-grafit dispersiyonları için uyum içindedir.

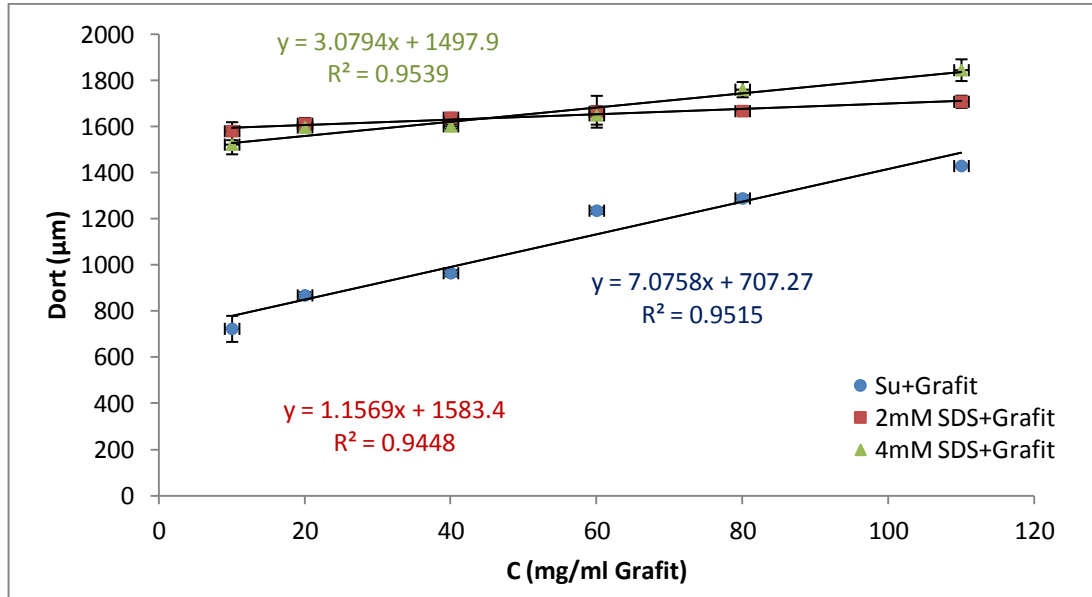
Farklı grafit ve SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan oluşturulan ve polipropilen yüzey üzerinde tamamen buharlaştıktan sonra oluşan kalıntılar şekil 10.11 de verilmektedir. Bu kalıntılara ait ortalama çap değerleri ve bu değerlerin grafit konsantrasyonuna karşı grafiği sırasıyla çizelge 10.6 ve şekil 12.12' de verilmektedir.



Şekil 10.11. Polipropilen film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.6. Polipropilen film yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	723 \pm 56	1580 \pm 39	1522 \pm 42
20	868 \pm 15	1612 \pm 25	1596 \pm 8
40	964 \pm 14	1639 \pm 13	1601 \pm 10
60	1235 \pm 14	1664 \pm 69	1649 \pm 40
80	1288 \pm 14	1667 \pm 12	1760 \pm 33
110	1429 \pm 7	1708 \pm 26	1845 \pm 47



Şekil 10.12. Polipropilen film yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.

Hamilton marka mikro pipet ile oluşturulan 2 μ l' lik damlaların polipropilen film yüzeyi üzerinde tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri tüm dispersiyonlar için artan grafit konsantrasyonu ile artmaktadır.

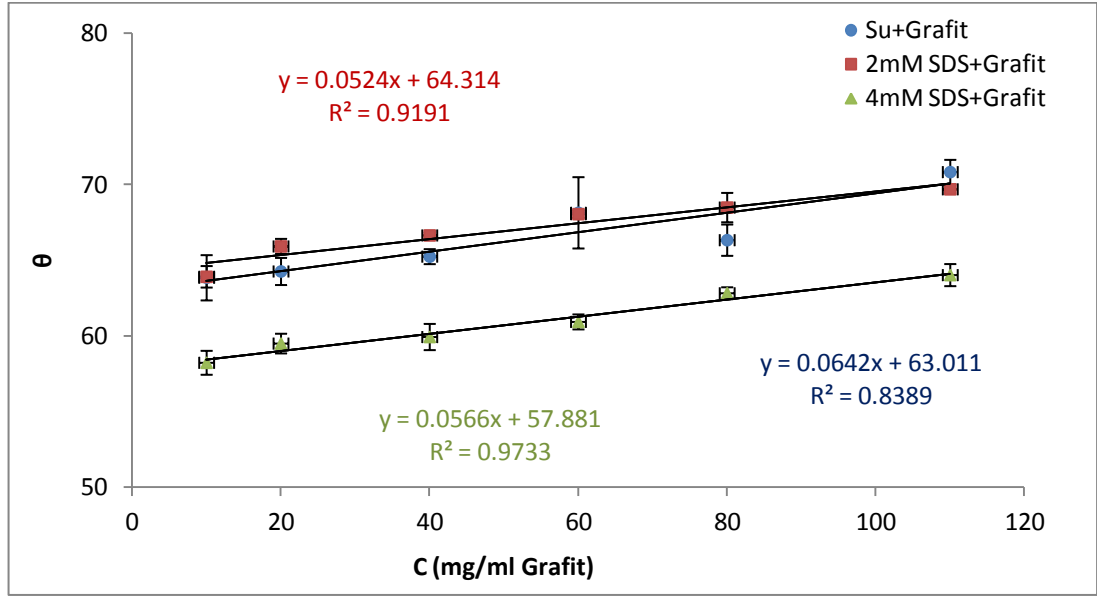
Polipropilen film yüzeyi üzerinde SDS içeren dispersiyonlar damlaların buharlaşma sonucu oluşan kalıntıları şekil 10.11 de görüldüğü gibi yıldız şeklindedir. Bu oluşum SDS ve yüzey arasındaki etkileşimin birbirini itme eğiliminde olmasından yada aralarındaki zayıf etkileşimden kaynaklanmaktadır.

10.1.4. Polimetilmetakrilat Plaka Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

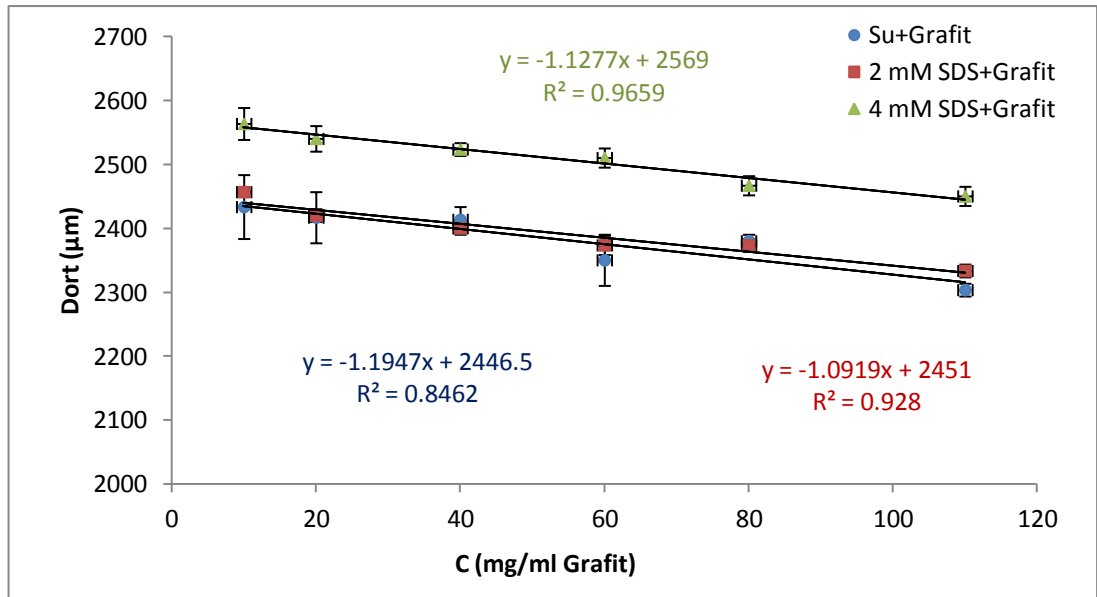
Polimetilmetakrilat yüzey üzerine damlatılan farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlara ait damlaların başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri çizelge 10.7' de verilmektedir. Oluşturulan damlaların tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki görüntüleri şekil 10.15' de, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölçülmüş ve çizelge 10.16' de verilmiştir.

Çizelge 10.7. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözültiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözültisi+Grafit		4 mM SDS Çözültisi+Grafit	
	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)	Başlangıç θ ($^{\circ}$)	Başlangıç Dort (μ m)
10	64 \pm 1,5	2433 \pm 50	64 \pm 0,7	2457 \pm 5	58 \pm 0,8	2563 \pm 25
20	64 \pm 0,9	2417 \pm 40	66 \pm 0,5	2420 \pm 10	59 \pm 0,7	2540 \pm 20
40	65 \pm 0,5	2413 \pm 20	67 \pm 0,2	2400 \pm 10	60 \pm 0,9	2523 \pm 10
60	68 \pm 2,4	2350 \pm 40	68 \pm 0,2	2373 \pm 15	61 \pm 0,5	2510 \pm 15
80	66 \pm 1,0	2380 \pm 10	68 \pm 1,0	2373 \pm 10	63 \pm 0,4	2467 \pm 15
110	71 \pm 0,8	2303 \pm 10	70 \pm 0,0	2333 \pm 10	65 \pm 0,7	2450 \pm 15



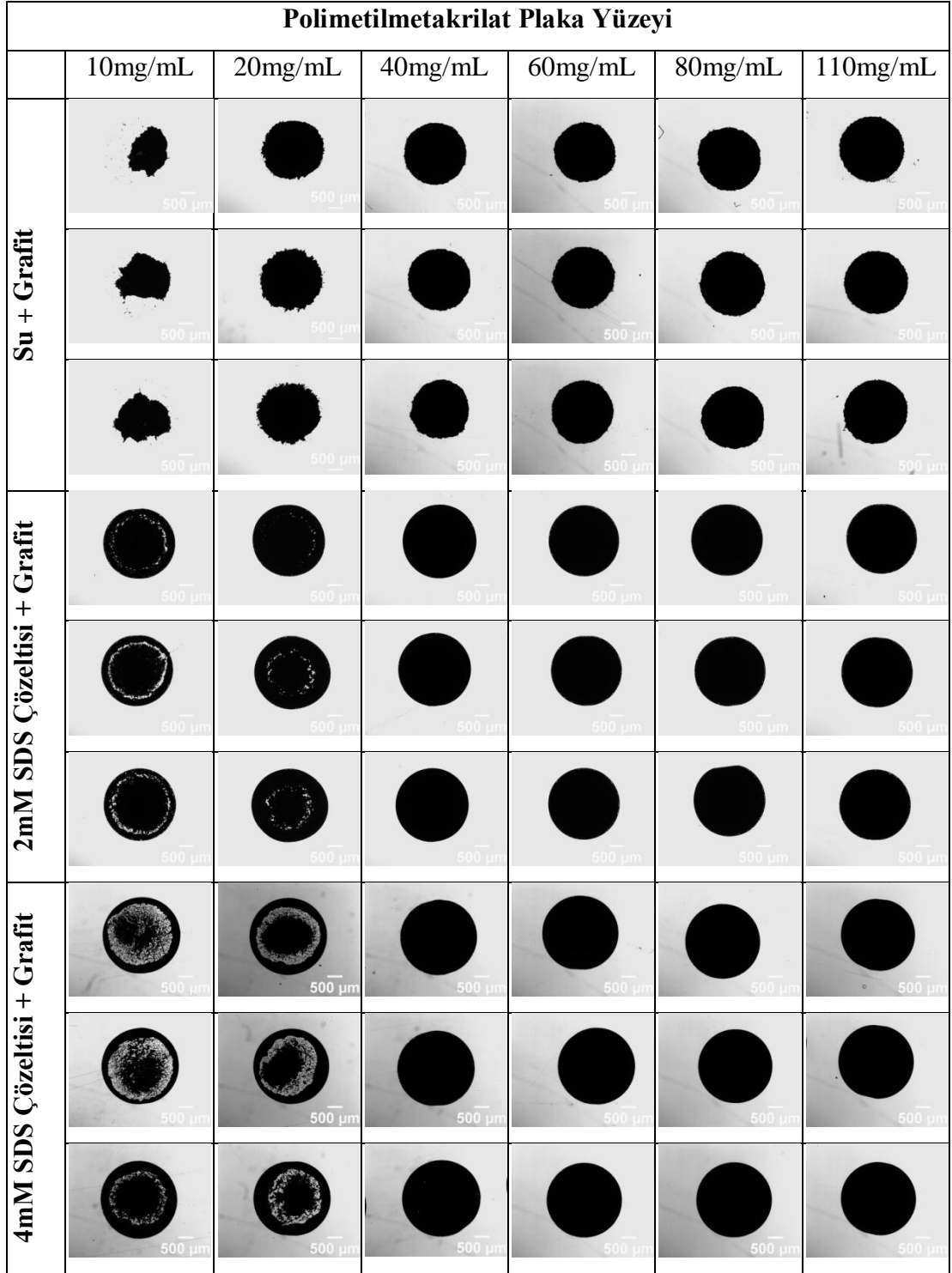
Şekil 10.13. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı grafiği.



Şekil 10.14. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

Polimetilmetakrilat plakalar üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç temas açısı değerleri yüzeyin su ile verdiği temas açısı değerlerine yakındır. Damlaların başlangıç ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonundan bağımsızdır.

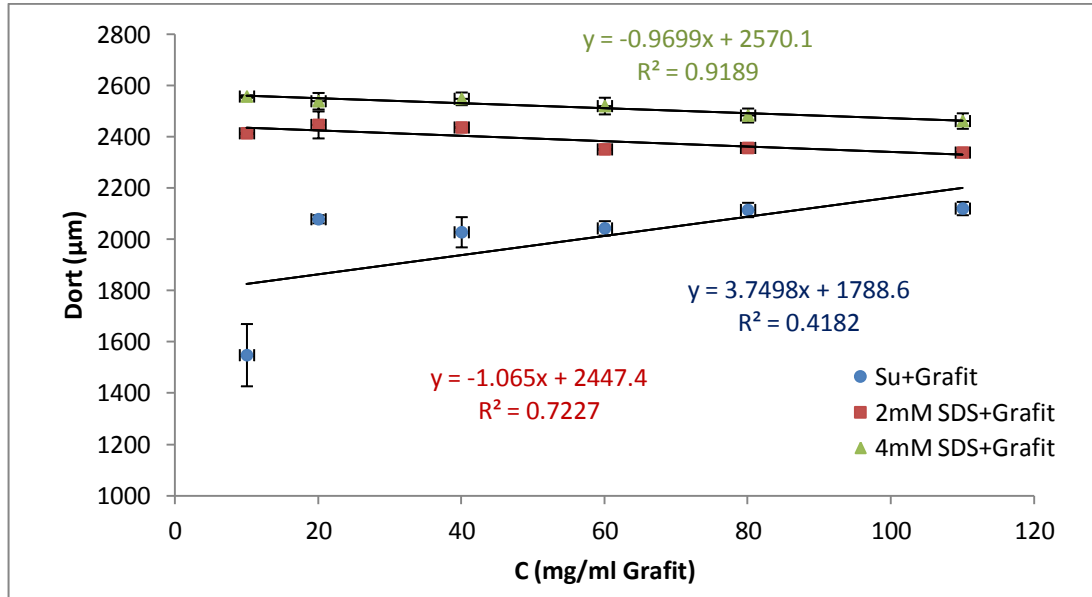
2 mM SDS içeren SDS çözeltisi-grafit dispersiyonlarının başlangıç temas açısı değerleri artan grafit konsantrasyonu ile artmakta iken başlangıç ortalama çap değerleri azalmaktadır. Aynı durum 4 mM SDS içeren dispersiyonlar içinde geçerlidir. Aralarındaki fark ise SDS konsantrasyonunun fazla olduğu 4 mM SDS-grafit dispersiyonlarında başlangıç çapının daha büyük, temas açısının ise daha küçük olmasıdır. Buda 4 mM SDS içeren çözeltilerde grafit üzerine adsorplanmamış SDS varlığı ile açıklanmaktadır.



Şekil 10.15. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.8. Polimetimetakrilat plaka yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/ml) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	1548 \pm 122	2414 \pm 18	2557 \pm 5
20	2079 \pm 16	2447 \pm 53	2539 \pm 32
40	2028 \pm 59	2437 \pm 12	2548 \pm 27
60	2043 \pm 28	2351 \pm 15	2520 \pm 33
80	2115 \pm 28	2357 \pm 19	2483 \pm 27
110	2120 \pm 26	2339 \pm 17	2462 \pm 30



Şekil 10.16. Polimetilmetakrilat plaka yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.

Polimetilmetakrilat plakalar üzerinde su-grafit dispersiyonlarının buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonundan etkilenmemektir. SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların buharlaşma

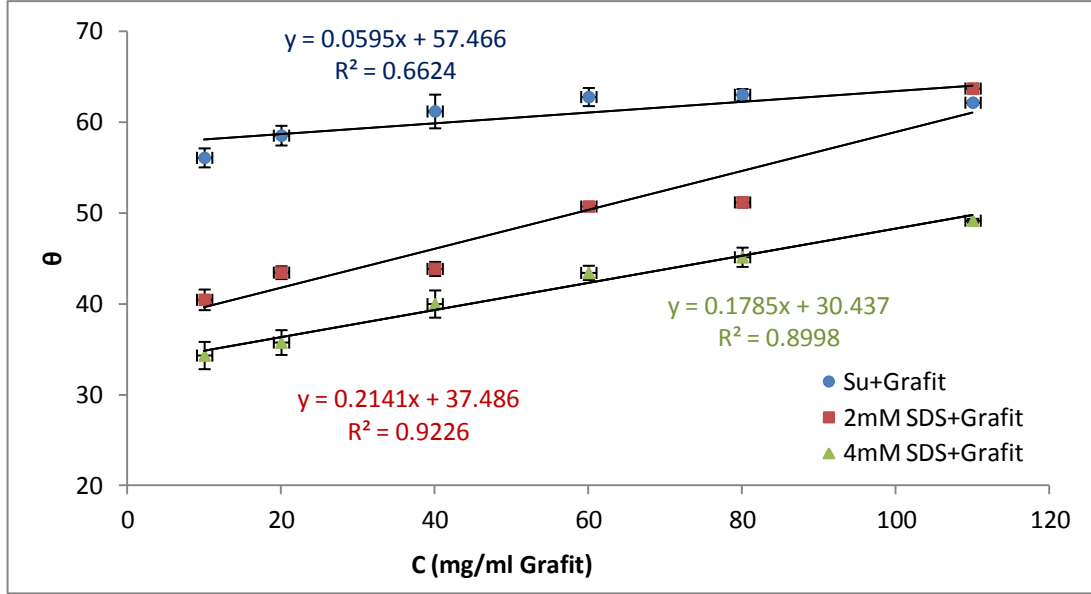
sonrası oluşan kalıntıları artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır. Su-grafit ve SDS' li dispersiyonların kalıntıları karşılaştırıldığında SDS varlığından dolayı SDS içeren kalıntıların ortalama çap değerleri daha büyüktür.

10.1.5. Polivinil Alkol Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaştırma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

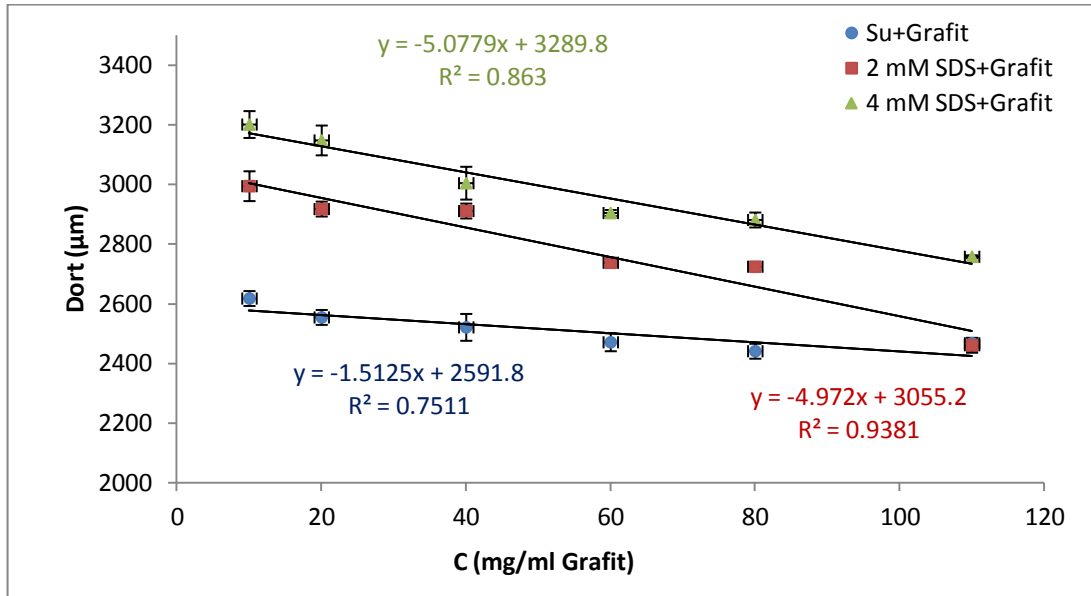
Hidrofil karakterli bir yüzey olan polivinil alkol kaplı cam lamlar üzerinde oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri çizelge 10.9'da verilmektedir. Bu veriler ışığında artan grafit konsantrasyonuna karşı temas açısı ve çap değerleri grafikleri sırasıyla şekil 10.17 ve 10.18' de verilmektedir.

Çizelge 10.9. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözeltisi+Grafit		4 mM SDS Çözeltisi+Grafit	
	Başlangıç θ (°)	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ (°)	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ (°)	Başlangıç Dort (µm)
10	56±0,1	2617±25	40±1,1	2993±50	34±1,5	3200±45
20	59±1,1	2553±25	43±0,7	2917±25	36±1,4	3147±50
40	61±1,9	2520±45	44±0,8	2910±15	40±1,5	3003±55
60	63±1,0	2470±30	51±0,4	2737±15	43±0,8	2903±10
80	63±0,6	2440±25	51±0,6	2723±10	45±1,1	2880±25
110	62±0,2	2467±25	64±0,5	2460±25	49±0,2	2757±5



Şekil 10.17. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç temas açısı değerleri grafiği.



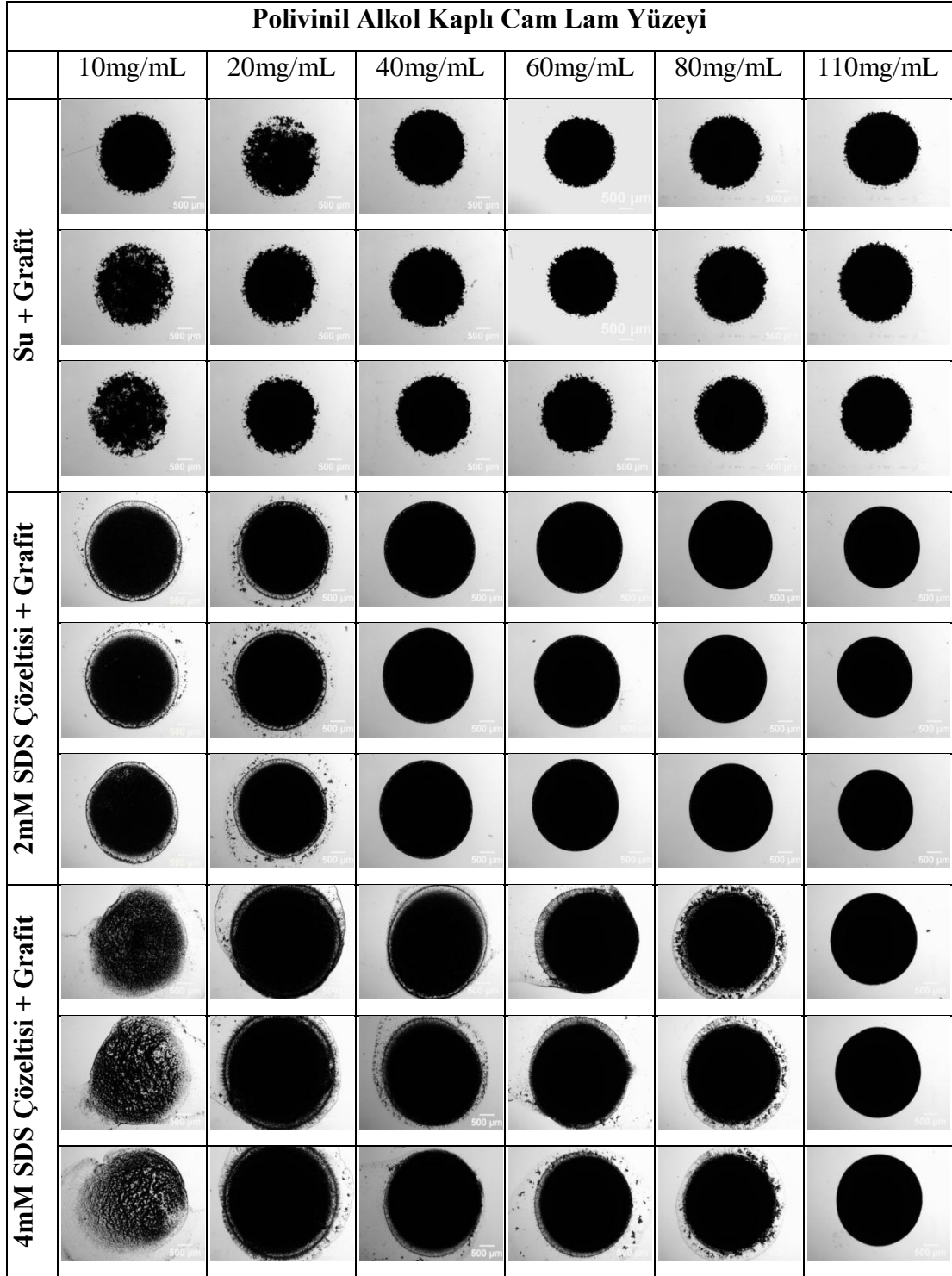
Şekil 10.18. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

Polimetilmetakrilat gibi hidrofilyk karakterli bir yüzey olan polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç temas açısı değerleri yüzeyin su ile verdiği temas açısı değerlerine yakındır.

Damlaların başlangıç ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonundan bağımsızdır.

2 mM SDS içeren dispersiyonların başlangıç temas açısı SDS' nin yüzey gerilimini düşürmesinden dolayı su-grafit dispersiyonlarına göre daha düşüktür. 4 mM SDS içeren dispersiyonlarda bu düşüş daha fazladır. SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların başlangıç ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır. Bu ise serbest haldeki SDS' lerin artan grafit konsantrasyonu ile daha çok grafit üzerine adsorplanması anlamına gelmektedir.

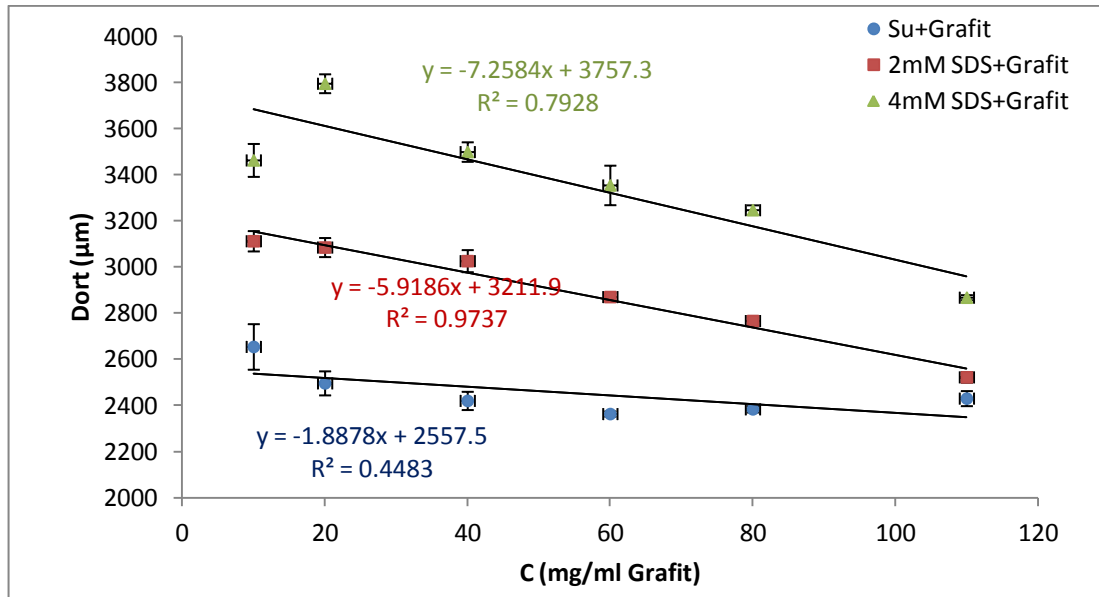
Mikro pipet yardımıyla oluşturulan 2 μ 'lik damlaların bağlnemi sabitlenmiş hücrede tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri şekil 10.19' da verilmektedir. Fotoğraflandırılmış bu kalıntılara ait ortalama çap değerleri belirlenmiş ve çizelge 10.10' verilmiştir. Grafit konsantrasyonunun artışına karşı elde edilen bu çap değerlerinin grafiği ise şekil 10.20' de verilmektedir.



Şekil 10.19. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.10. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
10	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	2653 \pm 99	3112 \pm 44	3462 \pm 71
20	2495 \pm 52	3084 \pm 41	3795 \pm 41
40	2419 \pm 40	3025 \pm 48	3498 \pm 42
60	2362 \pm 11	2870 \pm 18	3354 \pm 86
80	2383 \pm 14	2766 \pm 13	3246 \pm 21
110	2429 \pm 33	2521 \pm 23	2867 \pm 11



Şekil 10.20. Polivinil alkol kaplı cam lam yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği

Bu yüzey üzerinde su-grafit dispersiyonlarının buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri artan grafit konsantrasyonundan etkilenmemektedir. SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların buharlaşma sonrası oluşan

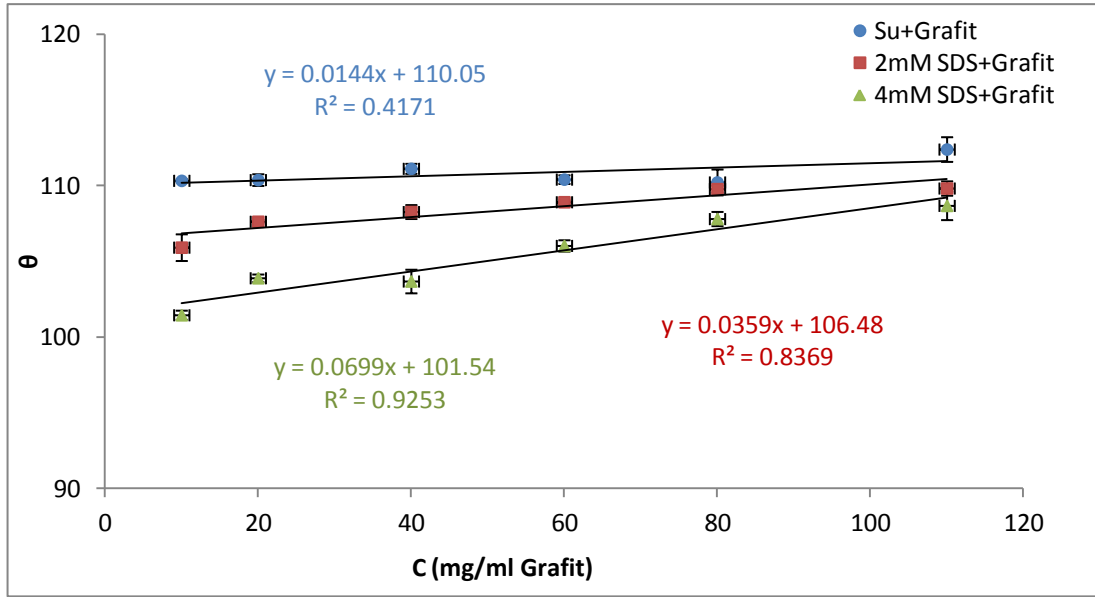
kalıntıları artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır. Su-grafit ve SDS' li dispersiyonların kalıntıları karşılaştırıldığında SDS varlığından dolayı SDS içeren kalıntıların ortalama çap değerleri daha büyüktür. En yüksek SDS konsantrasyonu ve en düşük grafit konsantrasyonunda (4 mM+10 mg/ml) en büyük kalıntı çapı elde edilmiştir.

10.1.6. %20 TM-%80 Metilmetakrilat Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaştırma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

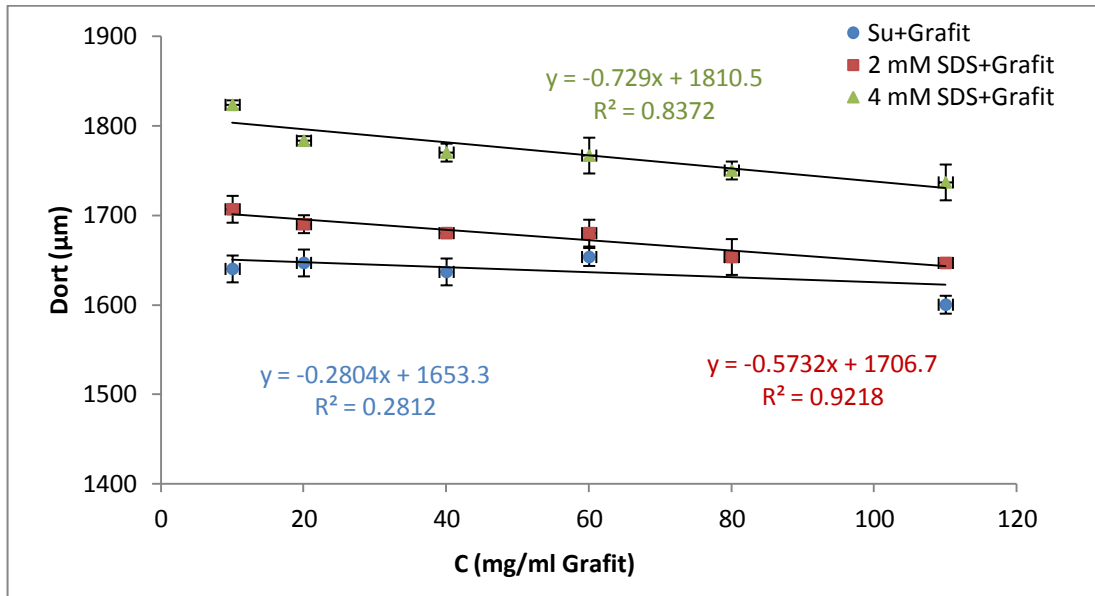
%20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzey üzerine damlatılan farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlara ait damlaların başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri çizelge 10.11' de verilmektedir. Oluşturulan damlaların tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki görüntüleri şekil 10.23' de, buharlaştırma sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölçülmüş ve çizelge 10.12' de verilmiştir. Çizelgelere ait grafikler sırasıyla şekil 10.21, 10.22, 10.24' de verilmektedir.

Çizelge 10.11. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafit		2 mM SDS Çözeltisi+Grafit		4 mM SDS Çözeltisi+Grafit	
	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)
10	110±0,1	1640±15	106±0,9	1707±15	101±0,4	1823±5
20	110±0,4	1647±15	108±0,1	1690±10	103±0,3	1783±5
40	111±0,3	1637±15	108±0,5	1680±0	104±0,8	1770±10
60	110±0,3	1653±10	109±0,1	1680±15	105±0,4	1767±20
80	110±0,9	1653±20	110±0,2	1653±5	105±0,5	1750±10
110	112±0,8	1600±10	110±0,5	1647±5	105±0,9	1737±20



Şekil 10.21. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

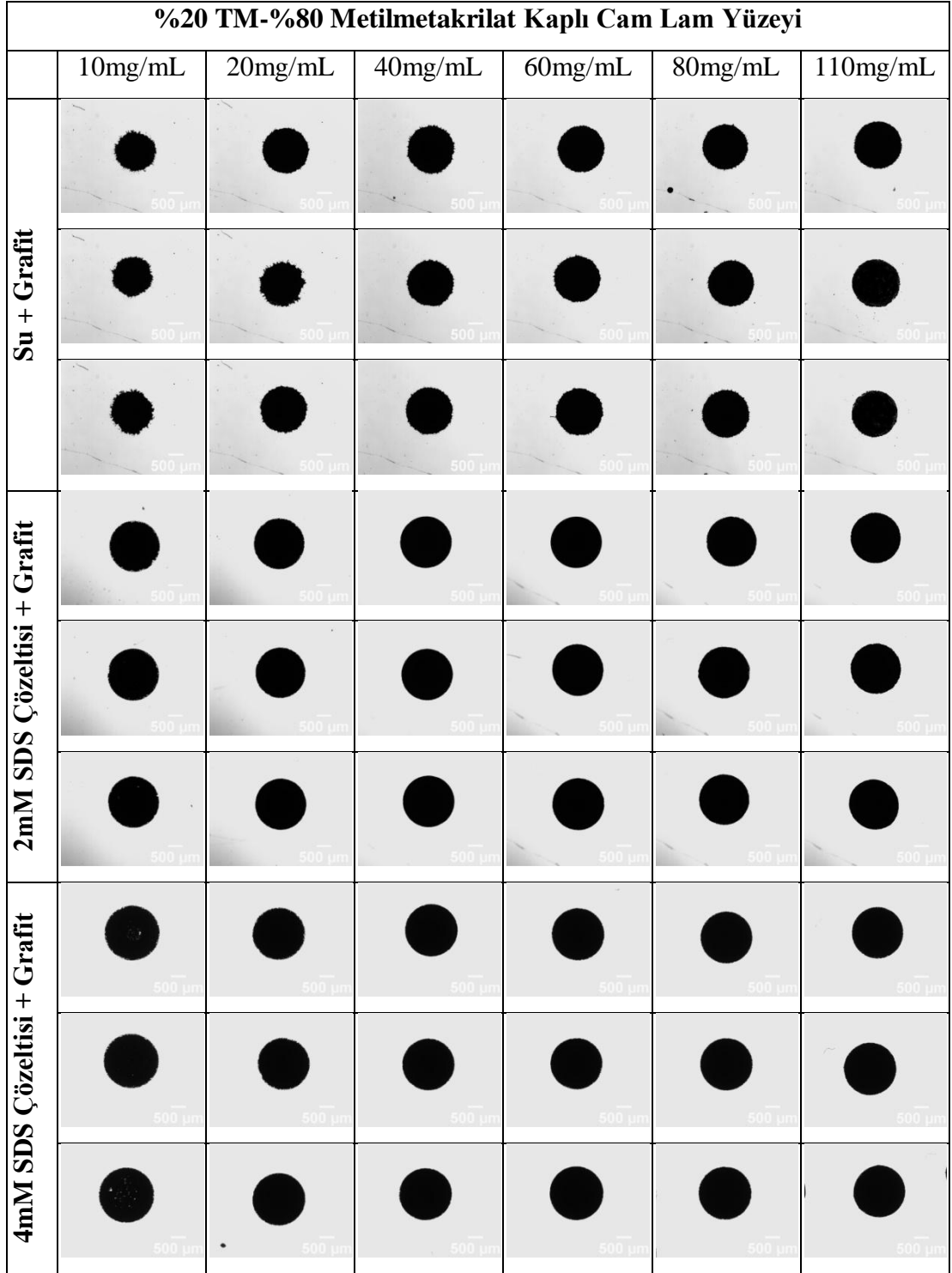


Şekil 10.22. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

%20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç temas açısı yüzeyin su ile

verdiği temas açısıyla aynı değerdedir. Su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç ortalama çap değerleri ise artan grafit konsantrasyonundan etkilenmemektedir.

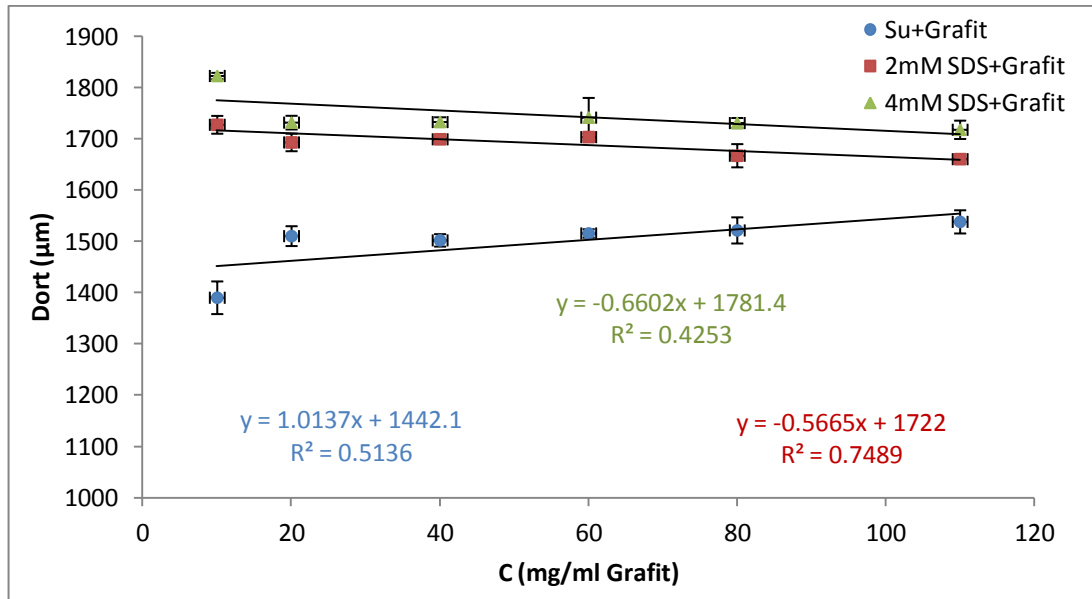
2 ve 4 mM SDS içeren farklı grafit konsantrasyonuna sahip damlaların başlangıç temas açısı değerleri SDS varlığından dolayı su-grafit dispersiyonlarına oranla düşmüştür. Başlangıç ortalama çap değerleri ise artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır çünkü sabit SDS varlığında artan grafit miktarıyla SDS' nin grafit üzerine daha çok adsorlanmasına olanak sağlamıştır.



Şekil 10.23. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.12. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	1390 \pm 32	1727 \pm 17	1823 \pm 6
20	1510 \pm 19	1693 \pm 17	1732 \pm 13
40	1502 \pm 12	1699 \pm 3	1733 \pm 9
60	1515 \pm 8	1704 \pm 7	1741 \pm 39
80	1521 \pm 26	1667 \pm 23	1731 \pm 10
110	1538 \pm 23	1660 \pm 2	1718 \pm 18



Şekil 10.24. %20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.

%20 TM-%80 Metilmetakrilat kaplı cam lam yüzeyi üzerinde buharlaşma sonucu oluşan kalıntılara ait ortalama çap değerlerinde diğer hidrofob yüzeylerde görüldüğü gibi belirgin farklar bulunmamaktadır. Su-garfit dispersiyonlarına ait

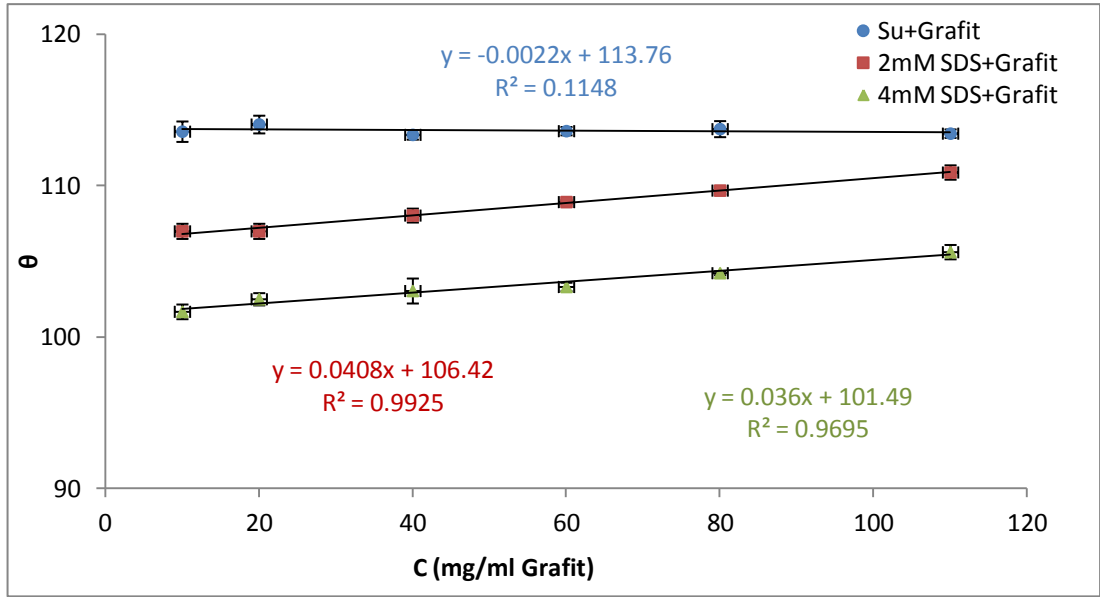
kalıntıların çap değerleri artan grafit konsantrasyonu ile çok değişmemektedir. Aynı durum SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılarda da mevcuttur.

10.1.7. %20 TM-%80 Stiren Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Buharlaşma Öncesi Damlanın Temas Çapı, Temas Açısı ve Elde Edilen Kalıntıların Çap Sonuçları

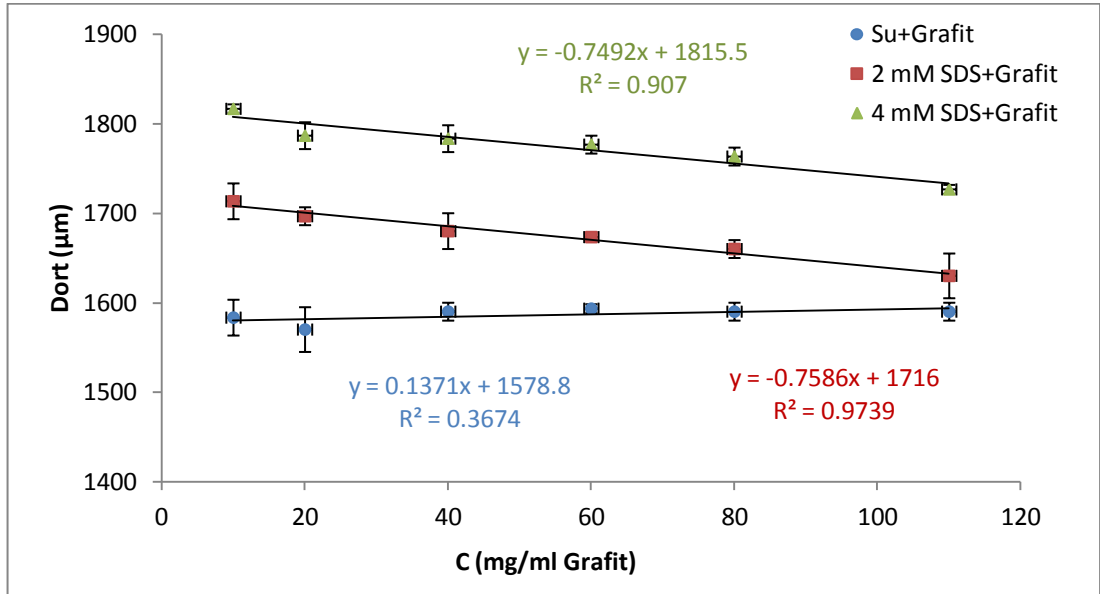
%20 TM-%80 stiren kaplı cam lam yüzey üzerine damlatılan farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlara ait damlaların başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri çizelge 10.13' de verilmektedir. Oluşturulan damlaların tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki görüntüleri şekil 10.27' de, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri optik mikroskobun yazılımında bulunan image analiz programı kullanılarak ölçülmüş ve çizelge 10.14' de verilmiştir. Çizelgelere ait grafikler sırasıyla şekil 10.21, 10.22, 10.24' de verilmektedir.

Çizelge 10.13. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlalara ait başlangıç temas açısı ve ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafite	Dispersiyon Türü					
	Su+Grafite		2 mM SDS Çözeltisi+Grafite		4 mM SDS Çözeltisi+Grafite	
	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)	Başlangıç θ °	Başlangıç Dort (µm)
10	114±0,7	1583±20	107±0,5	1713±20	102±0,5	1817±5
20	114±0,6	1570±25	107±0,5	1697±10	103±0,4	1787±15
40	113±0,3	1590±10	108±0,5	1680±20	103±0,8	1783±15
60	114±0,3	1593±5	109±0,1	1673±5	103±0,3	1777±10
80	114±0,5	1590±10	110±0,2	1660±10	104±0,1	1763±10
110	113±0,3	1590±10	111±0,5	1630±25	106±0,5	1727±5



Şekil 10.25. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

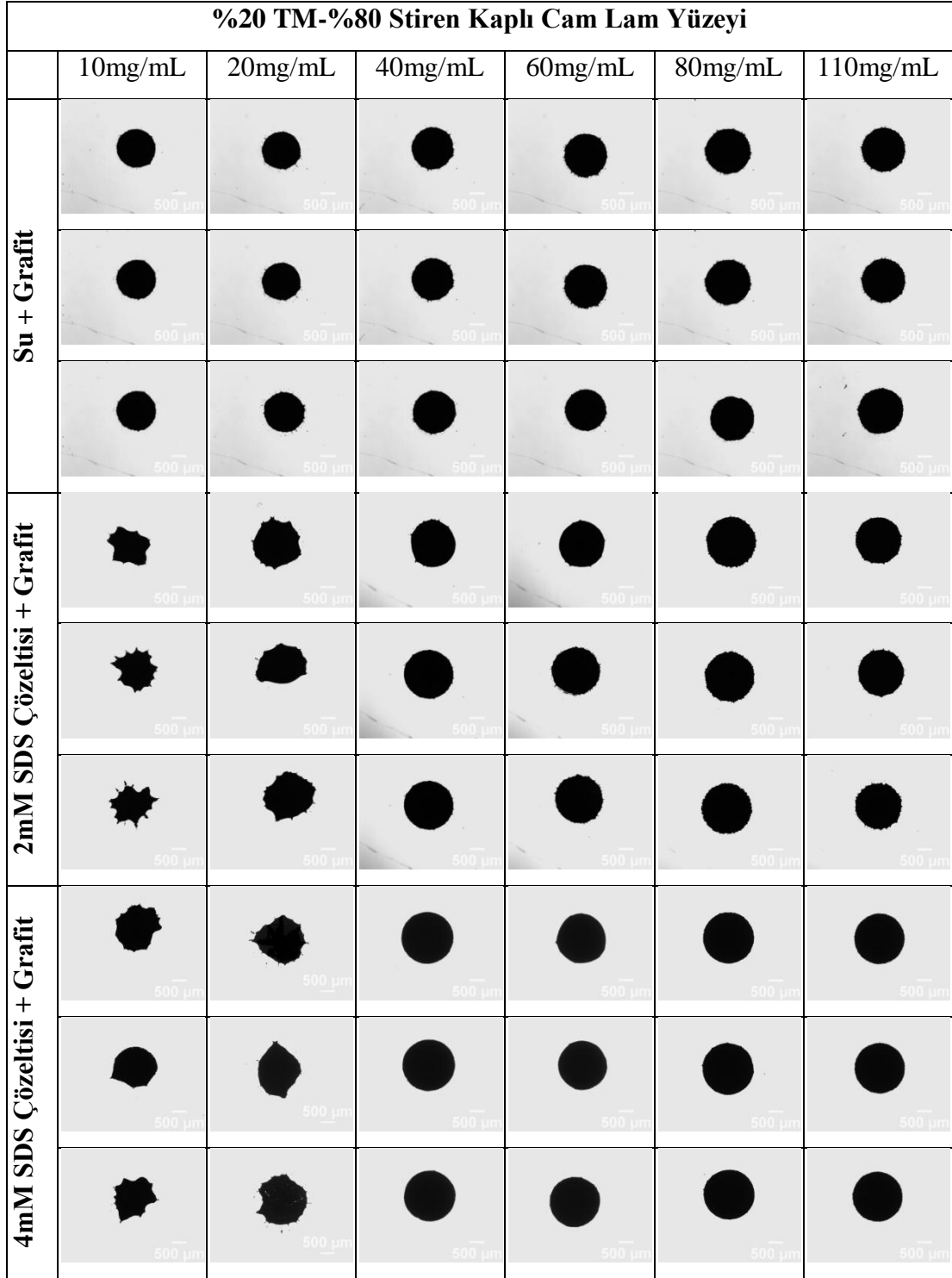


Şekil 10.26. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde grafit konsantrasyonunun değişimine karşı damlaların başlangıç ortalama çap değerleri grafiği.

%20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların başlangıç temas açısı değerleri artan grafit

konsantrasyonundan bağımsız olup yüzeyin su temas açısı değeri ile aynıdır. Damlaların KSV Cam 200 ile hesaplanmış çap değerleri de artan grafit konsantrasyonundan etkilenmemektedir.

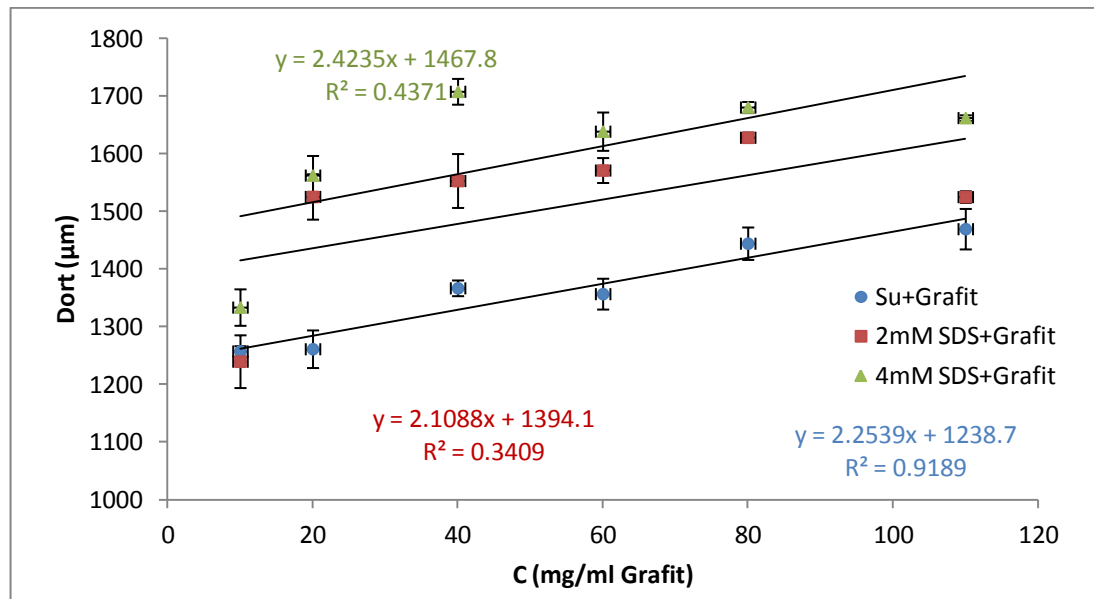
SDS içeren dispersiyonlardan oluşturulan damlaların yüzey üzerinde verdikleri temas açıları su-grafit dispersiyonlarına göre SDS varlığından dolayı düşmüştür. Ancak artan grafit konsantrasyonu ile temas açısı değerleri artmaktadır. Artan grafit konsantrasyonu ile serbest haldeki SDS miktarı azalacağından başlangıç çap değerleri artan grafit konsantrasyonu ile azalmaktadır.



Şekil 10.27. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden oluşturulan damlaların (3'lü tekrar) tamamen buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.14. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve Grafit konsantrasyonlarına sahip çözeltiden oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

C (mg/mL) Grafit	Dispersiyon Türü		
	Su+Grafit	2mM SDS Çözeltisi+Grafit	4mM SDS Çözeltisi+Grafit
	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)	Kalıntı Dort (μm)
10	1257 \pm 9	1239 \pm 46	1333 \pm 32
20	1261 \pm 33	1525 \pm 39	1562 \pm 34
40	1366 \pm 14	1553 \pm 47	1707 \pm 22
60	1356 \pm 27	1571 \pm 22	1638 \pm 33
80	1444 \pm 28	1628 \pm 9	1680 \pm 10
110	1469 \pm 35	1525 \pm 10	1662 \pm 5



Şekil 10.28. %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde Grafit konsantrasyonunun değişimine karşı buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği.

%20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan oluşturulan damlaların tamamen

buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerlerinde artan grafit konsantrasyonun direkt bir etkisi görülmemektedir.

%20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi ve %20 TM-%80 Stiren kaplı cam lam yüzeyi; florosilan, teflon film, polipropilen film yüzeyleri gibi hidrofob karakterdedir. Ancak florosilan, teflon ve polipropilende buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait özellikler benzerken bu iki yüzeyde bu durum söz konusu değildir. Bu durum yüzeylerin kimyasal heterojenliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bu yüzeylere ait veriler toplu sonuçlarda yer almamaktadır.

10.2. Tartışma

Farklı konsantrasyondaki dispersiyonlardan oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar üzerinde, serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşası değişiminin etkisi incelenmiştir. Kullanılan polimer yüzeylerin serbest yüzey enerjisi; yüzeyler üzerinde ölçülen metilen iyodür (MeI_2), α -bromonaftalen, formamit ve etilen glikol sıvılarına ait temas açısı değerleri kullanılarak, van Oss-Good tarafından türetilen Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 10.15’ de verilmiştir.

Çizelge 10.15. Buharlaşma denemelerinde kullanılan yüzeylerin Metilen İyodür, α -bromonaftalen, formamit ve etilen glikol sıvıları ile verdikleri denge temas açısı ile hesaplanmış serbest yüzey enerjisi değerleri.

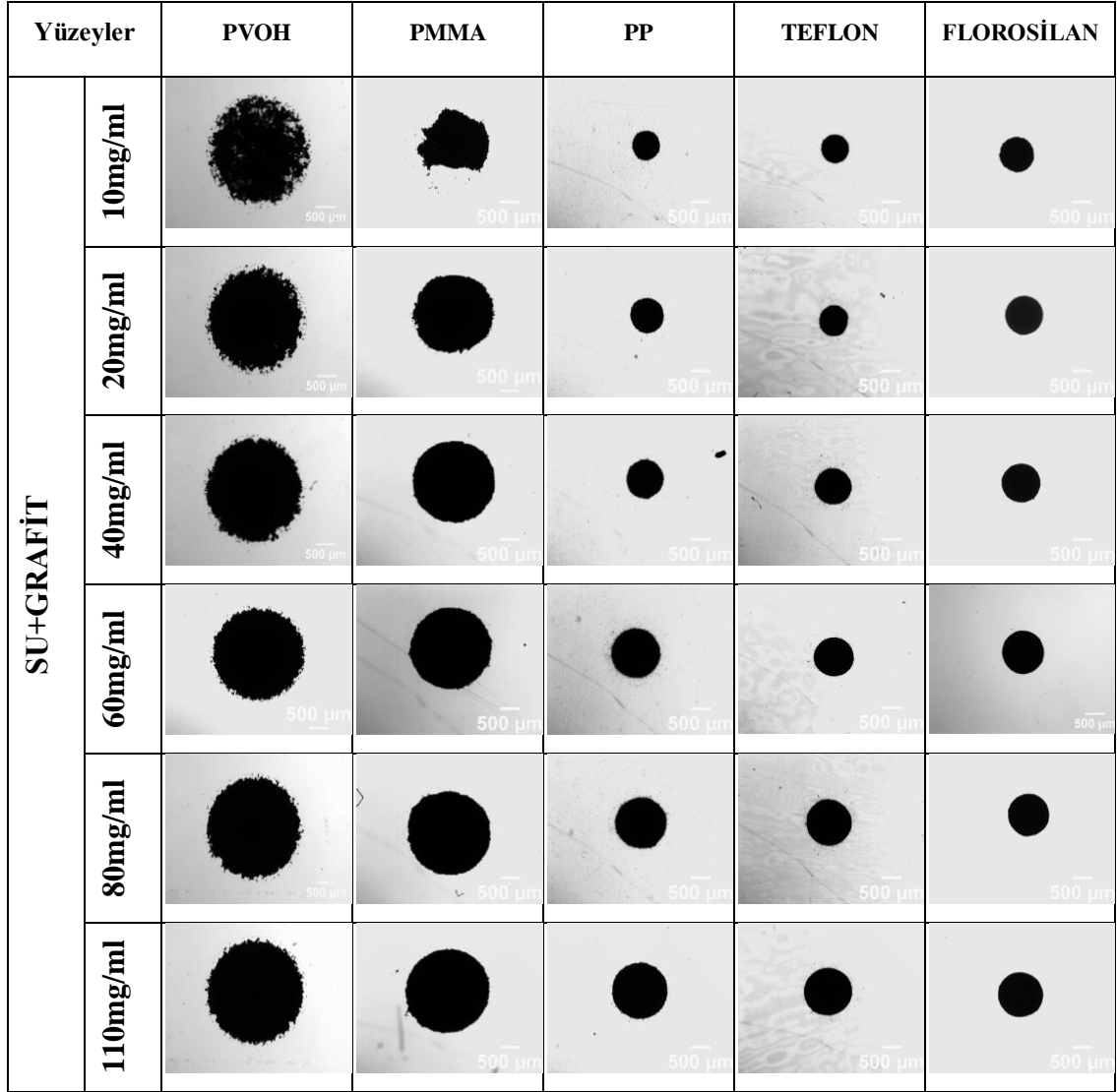
Yüzey	θ_{MeI_2} ($^\circ$)	$\theta_{\alpha\text{-bromonaftalen}}$ ($^\circ$)	θ_{formamit} ($^\circ$)	$\theta_{\text{etilen glikol}}$ ($^\circ$)	Serbest yüzey enerjisi, γ (mJ/m^2)
Florosilan	95 \pm 1	94 \pm 1	100 \pm 1	91 \pm 1	11,6
TEFLON FEP	88 \pm 1	76 \pm 1	96 \pm 1	89 \pm 1	15,8
PP	64 \pm 1	50 \pm 1	85 \pm 1	74 \pm 1	28,3
PMMA	40 \pm 1	18 \pm 1	56 \pm 1	49 \pm 1	40,9
PVOH	34 \pm 1	23 \pm 1	38 \pm 1	30 \pm 1	47,7

Polimer yüzeylerin denge, ilerleyen, gerileyen temas açıları KSV CAM 200 cihazında ölçülmüş olup temas açısı karmaşası değerleri (2.4) eşitliği ile hesaplanmıştır. Yüzeyle ait su temas açısı ve temas açısı karmaşası değerleri Çizelge 10.16 'de görülmektedir.

Çizelge 10.16. Denemelerde kullanılan yüzeylere ait Su Denge Temas Açısı, İlerleyen Temas Açısı, Gerileyen Temas Açısı ve Temas Açısı Karmaşası Değerleri.

Yüzey	Denge Temas Açısı θ_e (°)	İlerleyen Temas Açısı θ_a (°)	Gerileyen Temas Açısı θ_r (°)	Temas Açısı Karmaşası CAH (°)
Florosilan	110 ±1	118 ±1	99 ±1	19 ±2
TEFLON FEP	110 ±1	113 ±1	99 ±1	15 ±2
PP	102 ±1	104 ±1	90 ±1	14 ±2
PMMA	67 ±1	76 ±1	47 ±1	29 ±2
PVOH	61 ±1	61 ±1	21 ±1	40 ±2

Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde su-grafit dispersiyonlarından oluşturulmuş damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların 20X büyütmedeki görüntüleri Şekil 10.29' da verilmektedir.

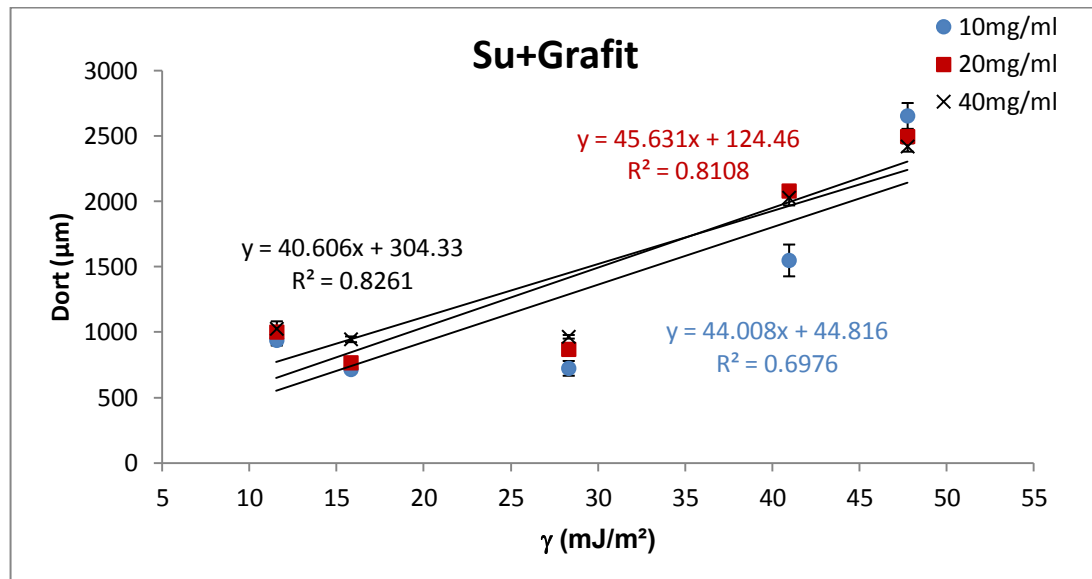


Şekil 10.29. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla sonucu oluşan kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

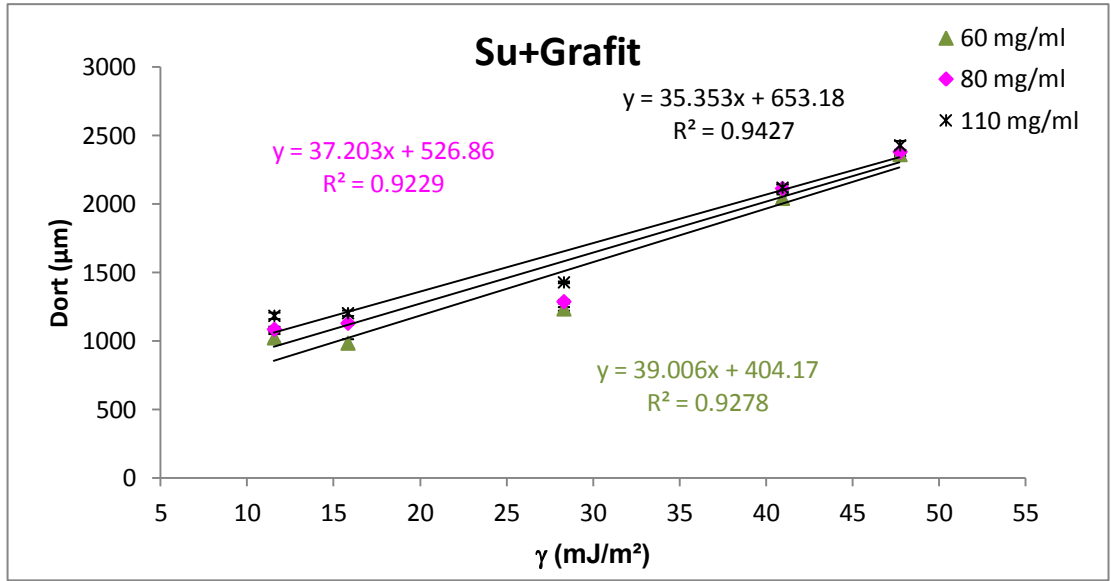
Kullanılan yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve bu yüzeyler üzerinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri çizelge 10.17’ de verilmektedir. Kalıntılara ait ortalama çap değerleri yüzeylerin serbest yüzey enerjisi, ve temas açısı karmaşası değişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil (10.30) - (10.33) ‘de görülmektedir.

Çizelge 10.17. Kullanılan katı yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve bu yüzeyler üzerinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri.

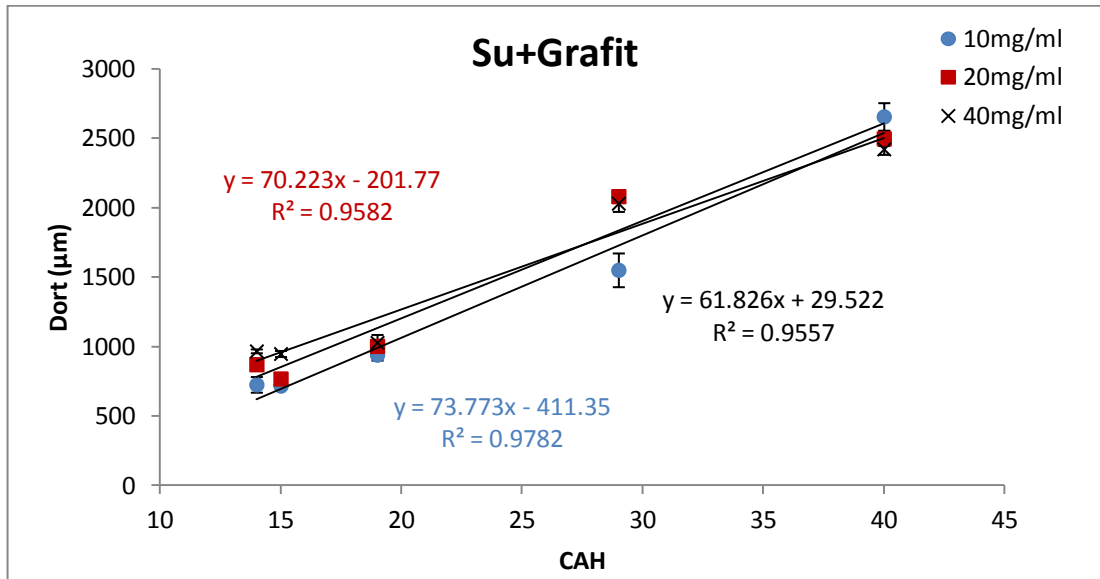
Su+Grafıt								
Yüzey	Serbest Yüzey Enerjisi γ (mJ/m ²)	Temas Açısı Karmaşası CAH (°)	D _{ort}					
			C (mg/ml Grafit)					
			10mg/ml	20mg/ml	40mg/ml	60mg/ml	80mg/ml	110mg/ml
FS	11,6	19	937	1000	1025	1024	1087	1185
TEFLON	15,8	15	714	765	945	986	1131	1204
PP	28,3	14	723	868	964	1235	1288	1429
PMMA	40,9	29	1548	2079	2028	2043	2115	2120
PVOH	47,7	40	2653	2495	2419	2362	2383	2429



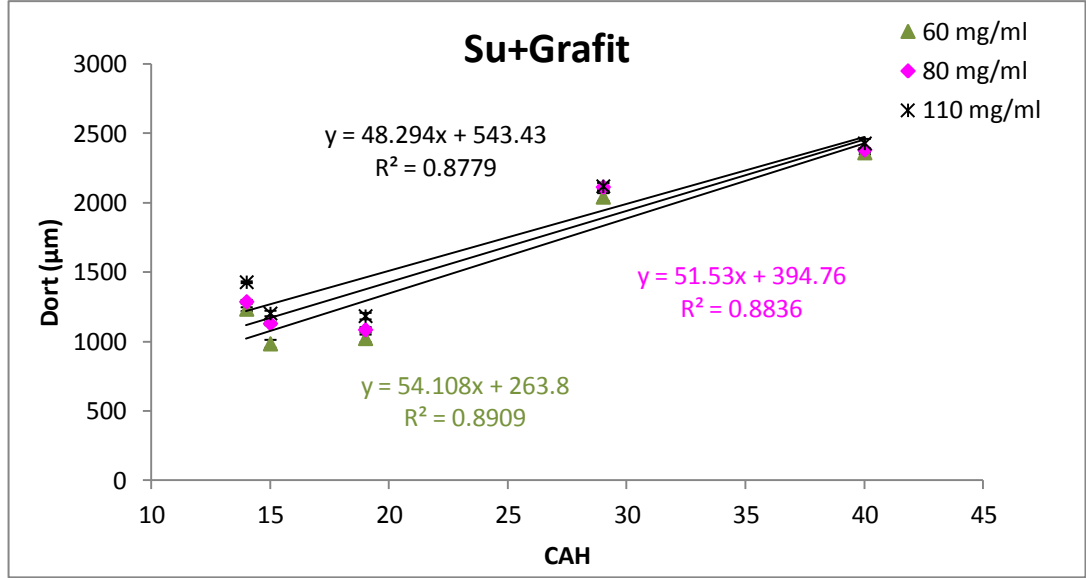
Şekil 10.30. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (10-20-40 mg/ml Grafit için).



Şekil 10.31. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (60-80-110 mg/ml Grafit için).



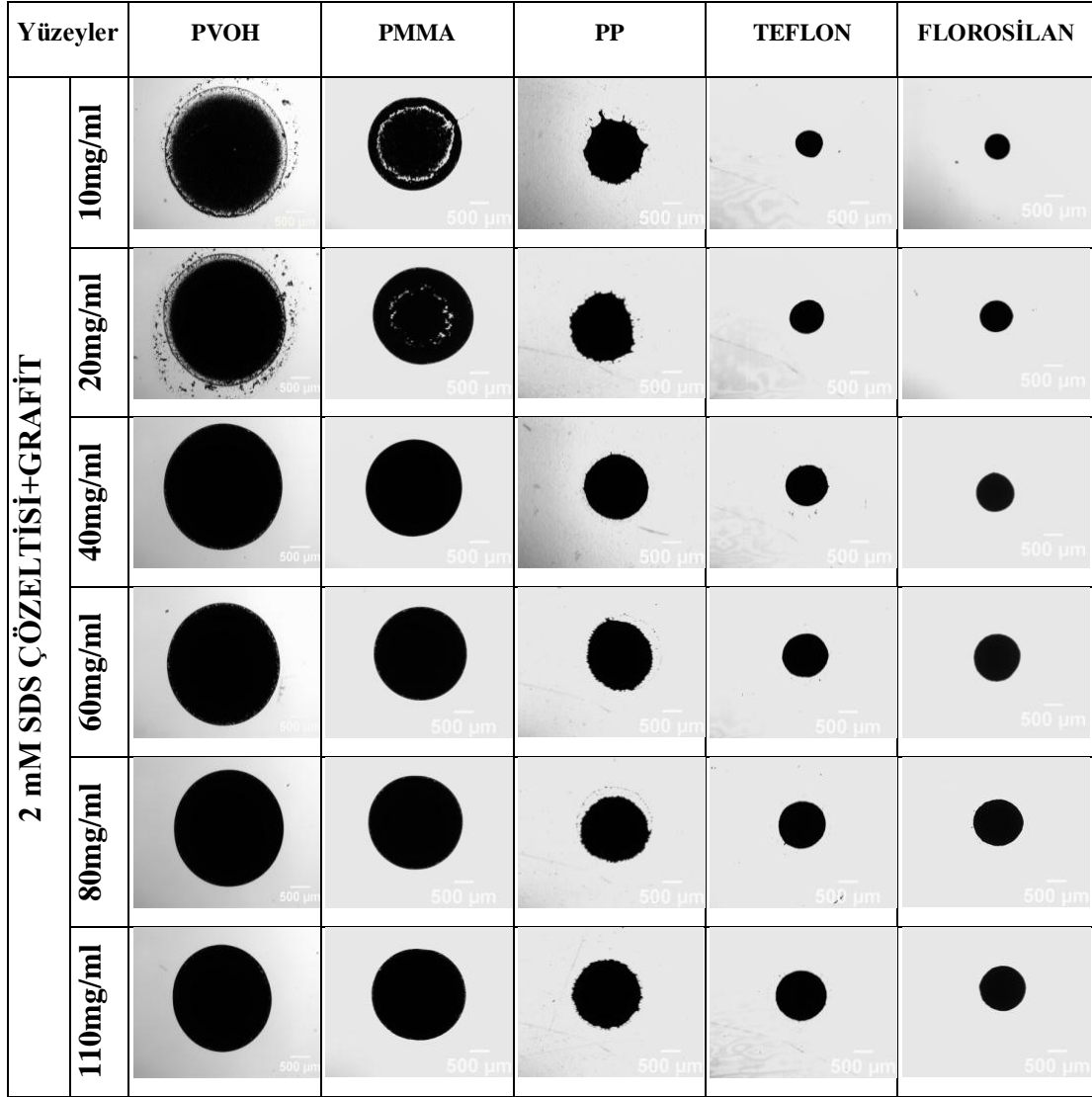
Şekil 10.32. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşası değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (10-20-40 mg/ml Grafit için).



Şekil 10.33. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşası değerlerine karşı farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (60-80-110 mg/ml Grafit için).

Şekil (10.30-33)' deki grafiklerden görüldüğü üzere su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerlerinin artan yüzey gerilimi ile lineer bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda kalıntı çaplarının temas açısı karmaşası ile de lineer bir şekilde arttığı, ancak grafiğin daha düşük regresyona sahip olduğu tespit edilmiştir.

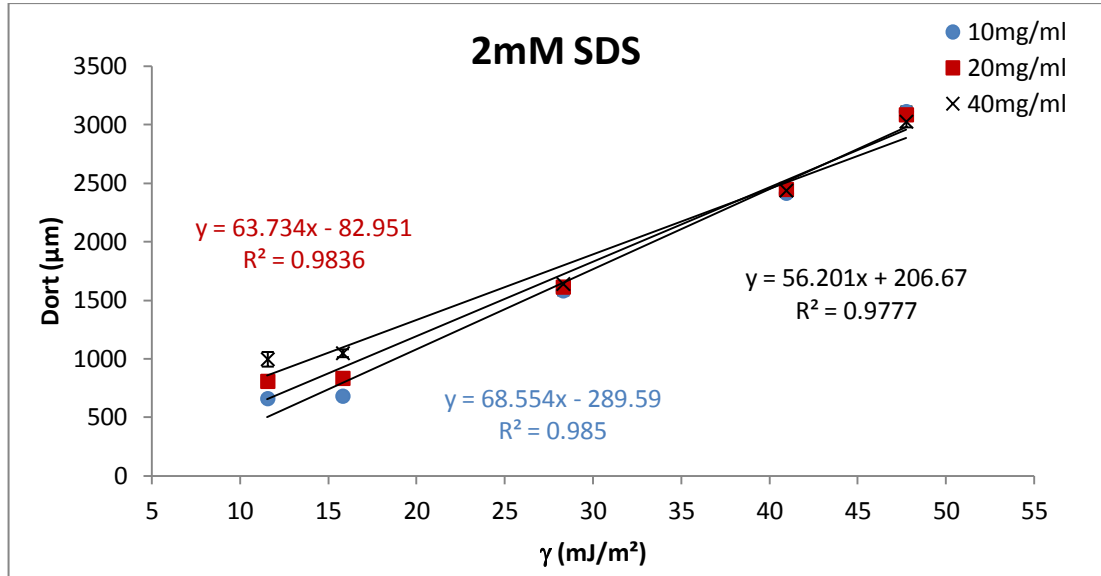
2 mM sabit SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonların farklı yüzeyler üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntılara ait 20X büyütmedeki görüntüleri Şekil 10.34' de verilmektedir. Kullanılan katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve bu yüzeyler üzerinde sabit SDS konsantrasyonuna (2 mM) ve farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri çizelge 10.18' de verilmektedir. Bu çizelgedeki veriler kullanılarak gerekli grafikler Şekil (10.34) - (10.37) 'de görülmektedir.



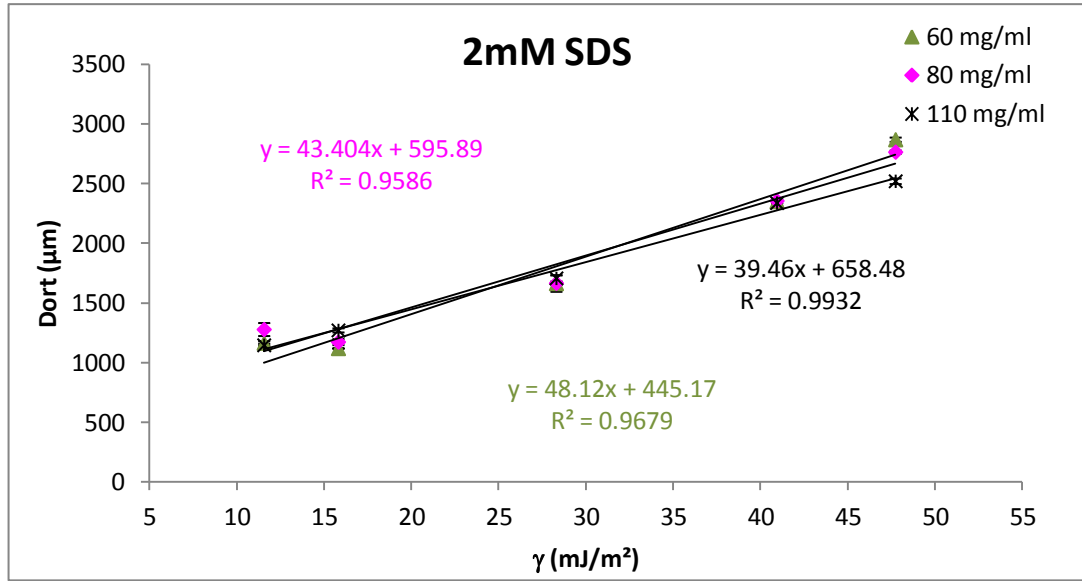
Şekil 10.34. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde sabit 2 mM SDS çözeltisi içinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.18. Kullanılan yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri.

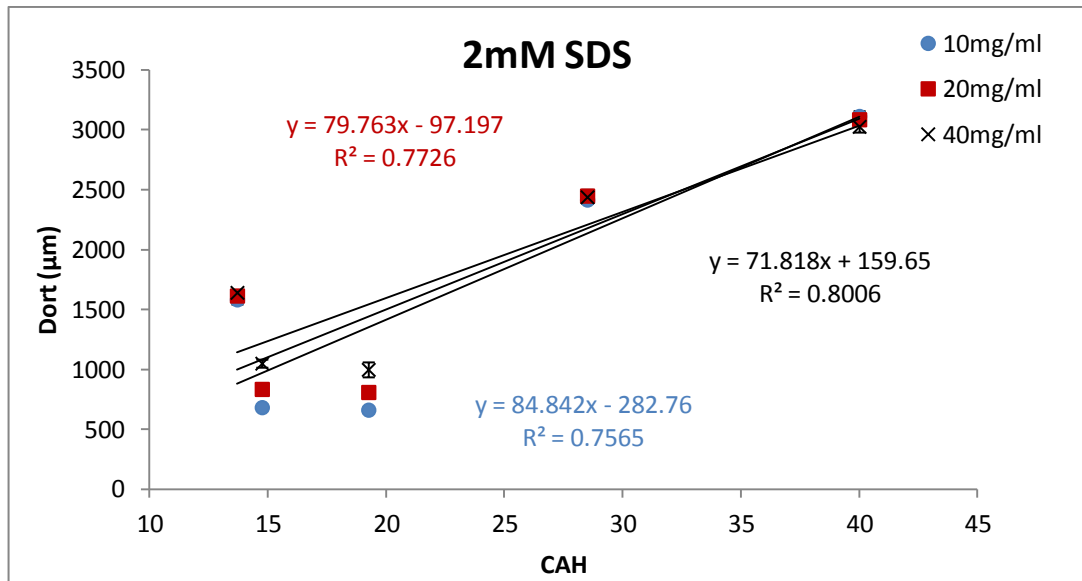
2 mM SDS Çözeltisi+Grafıt								
Yüzey	Serbest Yüzey Enerjisi γ (mJ/m ²)	Temas Açısı Karmaşası CAH (°)	D _{ort}					
			C (mg/ml Grafıt)					
			10mg/ml	20mg/ml	40mg/ml	60mg/ml	80mg/ml	110mg/ml
FS	11,6	19	659	807	996	1165	1279	1147
TEFLON	15,8	15	680	833	1047	1120	1174	1272
PP	28,3	14	1580	1612	1639	1664	1667	1708
PMMA	40,9	29	2414	2447	22437	2351	2357	2339
PVOH	47,7	40	3112	3084	3034	2870	2766	2521



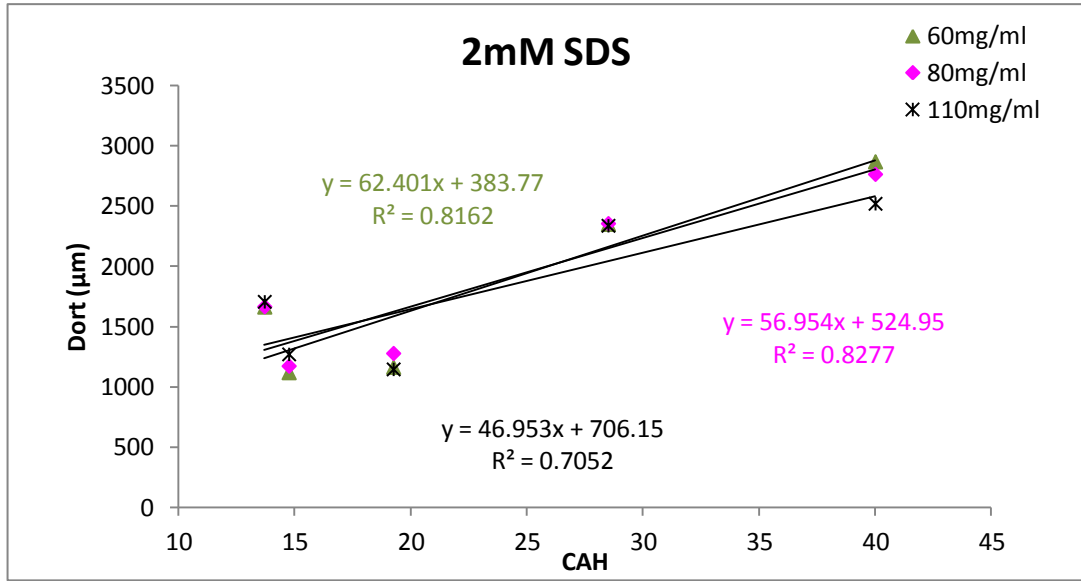
Şekil 10.35. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+10mg/ml, 2mM+20mg/ml, 2mM+40mg/ml).



Şekil 10.36. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+60mg/ml, 2mM+80mg/ml, 2mM+110mg/ml).



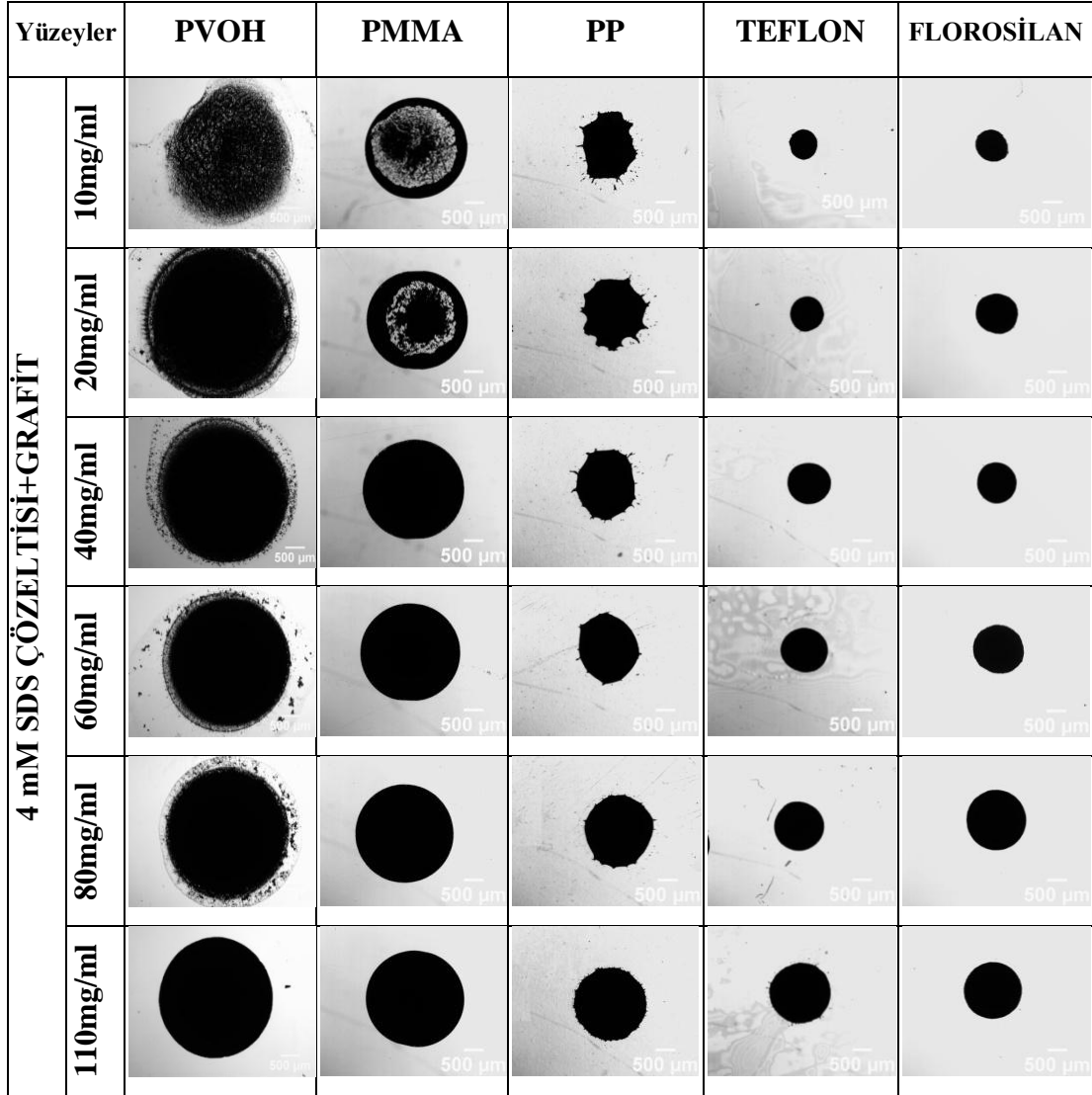
Şekil 10.37. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+10mg/ml, 2mM+20mg/ml, 2mM+40mg/ml).



Şekil 10.38. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 2mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (2mM+60mg/ml, 2mM+80mg/ml, 2mM+110mg/ml).

Sabit 2 mM SDS konsantrasyonu ve artan grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonların buharlaşması sonucu elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri su-grafit dispersiyonlarında olduğu gibi artan serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşası değerleri ile doğrusal olarak artmaktadır. Serbest yüzey enerjisine karşı çizilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiklerinde (Şekil 10.34, 10.35) regresyon katsayıları oldukça yüksek değerler vermiştir.

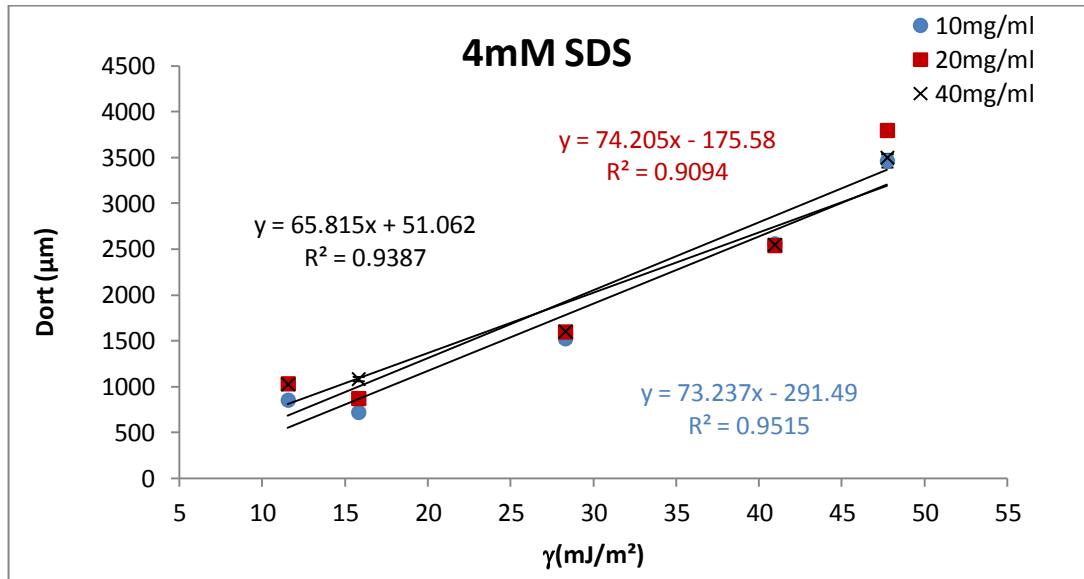
4 mM sabit SDS konsantrasyonuna ve artan grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonların farklı yüzeyler üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntılara ait 20X büyütmedeki görüntüleri Şekil 10.39' da verilmektedir. Kullanılan katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerleri, temas açısı karmaşası değerleri ve bu yüzeyler üzerinde sabit SDS konsantrasyonuna (4 mM) ve farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri Çizelge 10.19' de verilmektedir. Bu çizelgedeki veriler kullanılarak gerekli grafikler Şekil (10.40) - (10.44) 'de görülmektedir.



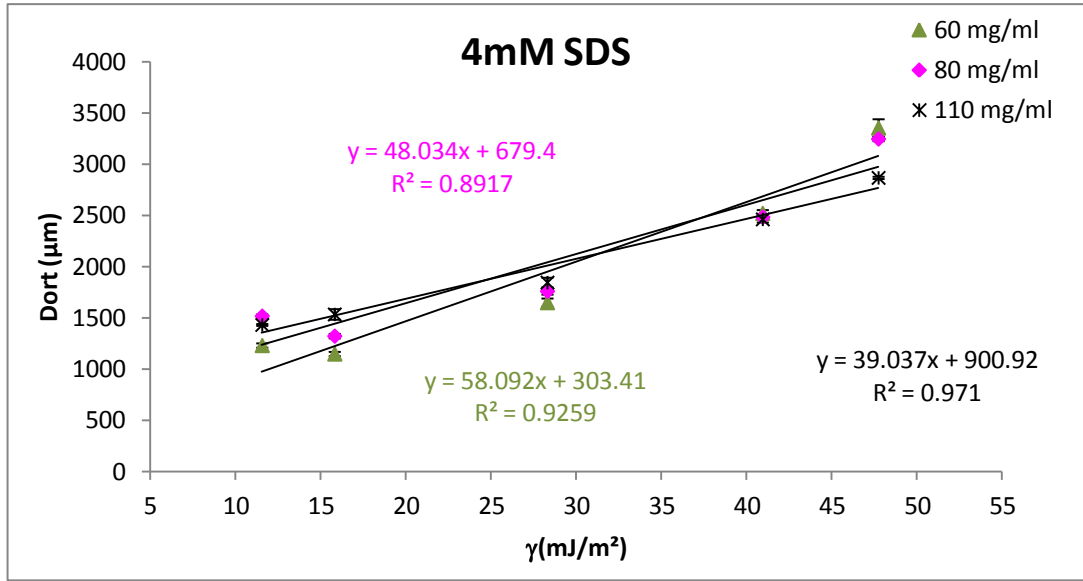
Şekil 10.39. Farklı serbest yüzey enerjisine sahip katı yüzeyler üzerinde sabit 4mM SDS çözeltisi içinde farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 10.19. Kullanılan yüzeylerin van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri ve 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri.

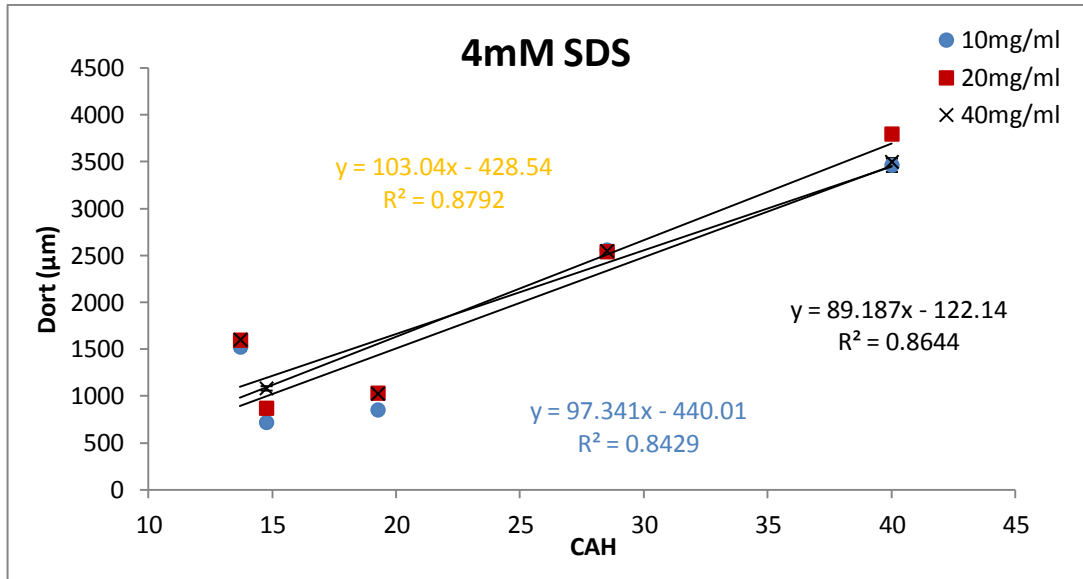
4 mM SDS Çözeltisi+Grafıt								
Yüzey	Serbest Yüzey Enerjisi γ (mJ/m ²)	Temas Açısı Karmaşası CAH (°)	D _{ort}					
			C (mg/ml Grafit)					
			10mg/ml	20mg/ml	40mg/ml	60mg/ml	80mg/ml	110mg/ml
FS	11,6	19	852	1031	1024	1230	1517	1432
TEFLON	15,8	15	718	870	1082	1147	1322	1534
PP	28,3	14	1522	1596	1601	1649	1760	1845
PMMA	40,9	29	2257	2539	2548	2520	2483	2483
PVOH	47,7	40	3462	3795	3498	3354	3246	2867



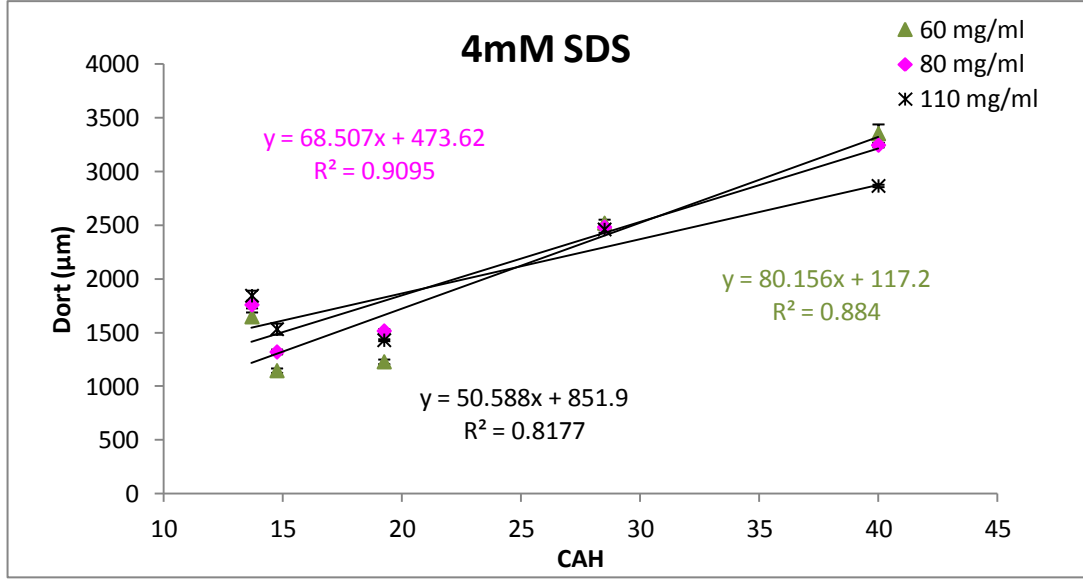
Şekil 10.40. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+10mg/ml, 4mM+20mg/ml, 4mM+40mg/ml).



Şekil 10.41. Kullanılan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerine karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+60mg/ml, 4mM+80mg/ml, 4mM+110mg/ml).



Şekil 10.42. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+10mg/ml, 4mM+20mg/ml, 4mM+40mg/ml).



Şekil 10.43. Kullanılan yüzeylerin temas açısı karmaşasına karşı, 4mM SDS konsantrasyonu içindeki farklı grafit konsantrasyonlarına sahip olan damlaların buharlaşmasıyla elde edilen kalıntıların ortalama çap değerleri grafiği (4mM+60mg/ml, 4mM+80mg/ml, 4mM+110mg/ml).

Şekil (10.40-10.43)' de görüldüğü üzere 4 mM SDS çözeltisi-grafit konsantrasyonuna sahip kalıntılara ait ortalama çap değerleri artan serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşası ile doğrusal bir bağıntı vermektedir.

Yüzeylerin serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşasına karşı çizilen, 18 farklı konsantrasyonda hazırlanan dispersiyonların buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri grafiklerinin hepsinde aynı eğilim görülmektedir. Bu da bize farklı temas açısı karmaşası ve serbest yüzey enerjisine sahip yüzeyler kullanılarak kalıntıların geometrik çap kontrolünün sağlanabildiğini göstermektedir.

11.SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı serbest yüzey enerjisine sahip yüzeyler üzerinde farklı grafit ve SDS yüzey aktif maddesi konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlardan oluşturulan 2 μ l' lik damlaların başlangıç temas açısı, temas çapı ve buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında damlalara ait temas açısı ve başlangıç çap değerleri su-grafit, 2 mM SDS çözeltisi-grafit, 4 mM çözeltisi-grafit dispersiyonları için ayrı ayrı incelenmiştir. Su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların tümü için grafit varlığının temas açısı değerini değiştirmediği saptanmıştır. Su-grafit dispersiyonlardan oluşturulan damla çapları üzerine artan grafit konsantrasyonunun bir etkisi olmadığı görülmüştür. SDS yüzey aktif maddesi katıldığında, SDS'nin suyun yüzey gerilimini düşürmesinden dolayı, çözelti damlalarının yüzeyler üzerinde verdikleri başlangıç temas açısı değerleri su-grafit damlalarına göre küçülmekte, temas çapları ise büyümektedir. SDS konsantrasyonu sabit iken, grafit konsantrasyonunun artışı ile başlangıç temas açısı değerleri artmakta, temas çapları küçülmektedir. Bunun sebebi grafitin ortamdaki SDS'yi adsorplaması ve serbest haldeki SDS miktarının azalmasıdır. 4 mM sabit SDS konsantrasyonuna ve artan grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonlardan oluşturulan damlaların kullanılan yüzeyler üzerinde verdikleri başlangıç temas açısı değerleri ve ortalama çap değerlerinde 2 mM SDS konsantrasyonuna sahip dispersiyonlarla aynı eğilimi göstermektedir. Aralarındaki fark temas açısı değerlerinin daha düşük ve başlangıç çap değerlerinin iyice büyümüş olmasıdır. Çünkü 4 mM SDS içeren dispersiyonlarda adsorplanmamış SDS miktarı daha fazladır.

Bu çalışmanın ikinci kısmında farklı grafit ve SDS konsantrasyonlarına sahip dispersiyonlardan oluşturulan damlaların tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntılara optik mikroskopun yazılımında bulunan image analiz programı ile ölçülmüş çap değerleri incelenmiştir. Su-grafit dispersiyonlarından oluşturulan damlaların, hidrofob karakterli yüzeyler olan florosilan, teflon ve polipropilen üzerinde tamamen buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerlerinin, artan grafit konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Kalıntıların çaplarının artmasının sebebi artan grafit konsantrasyonu ile birim hacimdeki grafit miktarının artmasıdır.

Hidrofil karakterde olan polimetilmetakrilat plaka ve polivinil alkol kaplı cam lam yüzey üzerinde tamamen buharlaşan damlaların kalıntılarının ise artan grafit konsantrasyonundan etkilenmediği saptanmıştır. Hidrofil karakterdeki yüzeyler üzerinde başlangıç çap değerleri ile kalıntı çap değerleri birbirine oldukça yakın değerler vermiştir. Bu da damlanın buharlaşma sırasında yüzeye erkenden takılı kaldığını ve bu duruma bağlı olarak da kalıntı ortalama çaplarını değiştirmedeği gözlemlenmiştir.

Sabit SDS konsantrasyonuna (2 mM ve 4 mM) ve farklı grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonların yüzey üzerinde buharlaşması sonucu elde edilen kalıntıların çapları artan grafit konsantrasyonu hidrofob yüzeylerde artarken, hidrofil yüzeylerde ise azalmaktadır. SDS hem grafit üzerine, hem de hidrofobik yüzeylere dodesil gruplarından bağlanmaktadır. SDS molekülünün suya dönük kısmında serbest kalan sülfü grupları birbirini iteceğinden, hidrofob yüzeyde kalıntı oluşumu sırasında çaplarda genişleme görülmektedir. Grafit miktarının artışı ise üst üste yığılmaya sebebiyet vermekte ve kubbe şeklinde üç boyutlu bir yapı oluşmaktadır. Fakat hidrofilik yüzeylerdeki kalıntılarda, hidrofilik gruplar SDS'nin sülfü grupları ile temas halinde olup dodesil grupları serbest haldedir. Çözelti içindeki dodesil gruplarıyla grafitte adsorplanmış SDS'nin serbest kalan sülfü grupları birbirini çektiğinden, iç içe geçerek damlanın yayılmasını engellemektedir bu nedenle kalıntı çapları azalmaktadır.

Elde edilen veriler neticesinde buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların geometrik çap kontrolünde; kullanılan yüzeyin serbest yüzey enerjisinin, grafit konsantrasyonunun ve SDS konsantrasyonunun aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. Buharlaşma sonrası elde edilen kalıntıların serbest yüzey enerjisi ve temas açısı karmaşası değerlerine karşı çizilen ortalama çap değerleri grafikleri doğrusal bir bağıntı verip, yüksek regresyon katsayılarına sahiptirler. Sonuç olarak farklı serbest yüzey enerjisine sahip yüzeyler ve farklı konsantrasyondaki dispersiyonlar kullanılarak damla buharlaşması sonucu oluşan kalıntılar üzerinde geometrik çap kontrolünün yapılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Harris, D. J.; Conrad, J. C.; Lewis, J. A. (2009), *Philos.Trans. R. Soc., A*, 367, 5157.
2. Layani, M.; Gruchko, M.; Milo, O.; Balberg, I.; Azulay, D.; Magdassi, S. (2009), *ACS Nano*, 3, 3537
3. Park, S. K.; Kim, Y. H.; Han, J. I., (2009), *Org. Electron.*, 10, 1102.
4. Sangani, A. S.; Lu, C. H.; Su, K. H.; Schwarz, J. A., (2009), *Phys. Rev. E*, 80, 011603.
5. Smalyukh, I. I.; Zribi, O. V.; Butler, J. C.; Lavrentovich, O. D.; Wong, G. C. L., (2006), *Phys. Rev. Lett.*, 96, 177801.
6. L. Latterini, R. Blossey, J. Hofkens, P. Vanoppen, F. C. de Schryver, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, (1999), *Langmuir*, 15, 3582-3588.
7. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, (1997), *Nature*, 389, 827-829.
8. Deegan R. D., (2000), *Physical Review E*, Vol 61, 1, 475-485
9. Sommer, A. P.; Rozlosnik, N., (2005), *Cryst. Growth Des.*, 5, 551
10. T. Young, (1805), *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95, 65
11. Erbil H. Y., (2006), *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing
12. Erbil H. Y., McHale G., Rowan S. M., Newton M. I, (1999), *Langmuir*, 15, 7378-7385
13. Gönül N., (2000), *Çok Fazlı Sistemler (I) Yüzey kimyası ve Kolloidler*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:81, Bölüm 4, 33-80
14. Çengel Y.A., Boles M.A. (1998), *Thermodynamics: An Engineering Approach*, McGraw- Hill, Third Edition, Ch2, Ch12.
15. D. S. Carr, B. L. Harris, (1949), *Ind. and Eng. Chem.*, 2014-2015.
16. J. Richard Adams, Albert R. Merz, (1929), *Ind. and Eng. Chem.*, 21, 305.
17. O'Brien F. E. M., (1948), *Jour. Sci. Instruments.*, 25, 73- 76.
18. Winston P. W., Bates D. H., (1960), *Ecology*, 41, 232- 237
19. Picknett R. G.; Bexon R., (1977), *J. Colloid Interface Sci.*, 61,336.
20. Li G., Flores S. M., Vavilala C., Schmittl M., Graf K., (2009), *Langmuir*, (25)23, 13438-13447.

21. Birdi K. S., Vu D. T., Winter A., (1989), *J. Phys. Chem.* 93, 3102- 3703.
22. Rowan S. M., Newton M. I., McHale G., (1995), *J. Phys. Chem.*, 99, 13268-13271.
23. Kim J.-H., Ahn S. II, Kim J. H., Zin W.-C., (2007), *Langmuir*, 23, 6163- 6169.
24. Furuta T., Nakajima A., Sakai M., Isobe T., Kameshima Y., Okada K., (2009), *Langmuir*, 25(10), 5417-5420.
25. Furuta, T.; Nakajima, A.; Sakai, M.; Isobe, T.; Kameshima, Y.; Okada, K., (2009), *Chem. Lett.*, 38, 580.
26. Shi L.; Shen P.; Zhang D.; Lin Q.; Jiang Q., (2009), *Surf. Interface Anal.*, 41, 951-955.
27. Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009), 255, 4056-4060.
28. Erbil H. Y., Meric A. Y., (1997), *J. Phys. Chem. B*, 101, 6867-6873.
29. Meriç R.A., Erbil H. Y., (1998), *Langmuir*, 14, 1915-1920.
30. McHale G., Erbil H. Y., Newton M. I., Natterer S., *Langmuir*, (2001), 17, 6995
31. Bourgès-Monnier C., Shanahan M. E. R., (1995), *Langmuir*, 11, 2820- 2829.
32. McHale G., Rowan S. M., Newton M. I., Banerjee M. K., (1998), *J. Phys. Chem. B*, 102, 1964- 1967.
33. Erbil H. Y., G. McHale, M. I. Newton,(2002), *Langmuir*, 18, 2636-2641.
34. Panwar A. K., Barthwal S. K., Ray S., (2003), *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17, 1321-1329.
35. Fang X., Li B., Petersen E., Ji Y., Sokolov J. C., Rafailovich M. H., (2005), *J. Phys. Chem. B*, 109, 20554- 20557
36. McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., Erbil H. Y., (2005), 21, 11053-11060
37. E. J. Wanless and W. A. Ducker, (1996), *J. Phys. Chem.*, 100, 3207-3214.
38. Dandan M., and Erbil H. Y., (2009), *Langmuir*, 25(19), 8362-8367.
39. Dominguez H. (2007), Self-Aggregation of the SDS Surfactant at a Solid Liquid Interface, *J. Phys. Chem. B.*, 111, 4054-4059
40. Duggal, R.; Hussain, F.; Pasquali, M., (2006) *Ad . Mater.*, 18,29 34.
41. Huang, L.; Cui, X.; Dukovic, G.; O'Brien, S. P., (2004) *Nanotechnology*, 15, 1450-1454
42. Laurell, T.; Nilsson, J.; Marko-Varga, G., (2005), *Anal. Chem.*, 77, 264A.
43. Bonaccorso, E.; Butt, H. -J.; Hankeln, B.; Niesenhaus, B.; Graf, K., (2005) *Appl. Phys. Lett.*, 86, 124101.

44. Siringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R.H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P., (2000), *Science*, 290, 2123.
45. Cheng, K.; Yang, M. -H.; Chiu, W. W. W.; Huang, C. -Y.; Chang, J.; Ying, T. -F.; Yang, Y., (2005), *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 247
46. Small, W. R., Walton, C. D., Loos, J. and in het Panhuis, M., (2006), *J. Phys. Chem. B*, 110, 13029
47. M. D. Doğancı and H. Y. Erbil, (2011), *Soft Matter*.
48. Li, Q.W.; Zhu, Y. T.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H., (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110(28), 13926–13930.
49. Pierson O. H., (1993), *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publication.
50. Carr D.D. (Editor) ,(1994), *Industrial Minerals and Rocks*, Society for Mining ,Metallurgy and Exploration Inc. Colorado, 561570.
51. Petrucci R. H., Harwood W. S., *Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar: Çeviri Editörü, Uyar Tahsin, Palme Yayıncılık*, (1994), Sayfa (456-457).
52. Aydoğan N., (2007), *Yüzey Aktif Madde Karışımları: Sinerji ve Kimyasal Proseslere Uygulamaları*, Proje No: MAG 265, Bölüm 2.6.
53. Ece M., (2005), *Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi*, Bölüm 2, 9.
54. Jalili S., Akhavan M., (2009), Elsevier, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 352 (2009) 99–102.
55. Kelly M.A., Altria K.D., Clark B.J., (1997), *Electrophoresis, Journal of Chromatography A*, 78 1, 67-71.
56. Dugas V., Broutin J., Souteyrand E., (2005), *Langmuir*, 2005, 21, 9130-9136
57. Singer MM, Tjeerdema RS. (1993), *Rev Environ Contam Toxicol.*, 133:95-149.
58. Fainerman V.B., Lylyk S.V., Aksenenko E.V., Petkov J.T., Yorke J., Miller R.
59. S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, (1994) *Langmuir*, 10, 4409.
60. M. D. Dogancı, B. U. Sesli and H. Y. Erbil, (2011), *Journal of Colloid and Interface Science*, 362, 524-531.
61. Ducker A. W., Liu F. J., (2000), *Langmuir*, 16 (7), 3467–3473
62. F. Tiberg, B. Zhmud, K. Hallstenson, M. von Bahr, (2000), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5189–5196.

63. V.K. Paruchuri, A.V. Nguyen, J.D. Miller, *Colloids Surf. A: Physico-chem. Eng. Aspects* 250 (2004) 519.
64. M. D. Doganci, B. U. Sesli, H. Y. Erbil, B. P. Binks and I. E. Salama, (2011), *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, 417-426.
65. Dutschk V., Sabbatovskiy K.G., Stolz M., Grundke K., and Rudoy V.M., (2003), *Journal of Colloid and Interface Science* 267, 456–462.
66. Cengiz, U.; Gengec, N.A.; Kaya, N.U.; Erbil, H.Y.; Sarac, S. J. *Fluorine Chem.* 2011, 132, 348-355.
67. U. Cengiz, H. Yildirim Erbil, (2010), Superhydrophobic Micropatterned Polymer Surfaces Synthesized by Using Styrene-Fluorometacrylate Random Copolymers, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-VI), Çeşme, İzmir, Turkey
68. U. Cengiz, H. Yildirim Erbil, (2010), Sk-CO₂ ortamında perfloroalkilmetakrilat ve stiren monomerlerinin kopolimerizasyonu, karakterizasyonu ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
69. Dandan M., (2008), Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
70. Sesli U. B., (2010), Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

ÖZGEÇMİŞ

1984 Bulgaristan doğumlu olan Sevgi ÇAVUŞOĞLU; ilköğrenimini 1996 yılında 50. Yıl Chrysler İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini 2003 yılında Gebze Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2010 yılında Atabay Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.' de Kalite Kontrol Şefi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevine devam etmektedir. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü' nde yüksek lisans eğitimine başladı.