T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI EMDİRİLMİŞ KAYGAN POROZ YÜZEYLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ESRA KASAPGİL

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI EMDİRİLMİŞ KAYGAN POROZ YÜZEYLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ESRA KASAPGİL

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ İLKE ANAÇ ŞAKIR
II. DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2020

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SLIPPERY LIQUID INFUSED POROUS SURFACES

ESRA KASAPGİL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSISTANT PROF. İLKE ANAÇ ŞAKIR

II. THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2020

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/07/2020 tarih ve 2020/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/08/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Esra KASAPGİL'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ ŞAKIR
ÜYE	: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ
ÜYE	: Prof. Dr. Burak ÖZKAL
ÜYE	: Prof. Dr. Fatma Neşe KÖK
ÜYE	: Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, nilüfer çiçeğinin keşfedilmesi ile araştırmacıların ilgisini çekmiş ve yapay süperhidrofobik ve kir tutmayan yüzeyler geliştirilmeye başlanmıştır. Son yıllarda ise suibriği bitkisi araştırmacıların ilgisini çekmiş ve bu bitkiden esinlenerek yüksek sıvı iticiliğine ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeyler (SLIPS) ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu tez çalışmasında; şeffaf, doğaya ve insan sağlığına zararsız, kendi kendini temizleyebilen, su ve yağ bazlı sıvıları itebilen ve biyolojik kirlenmeyi önleyen yüzey kaplamalarının hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla cam yüzeyler üzerinde metiltriklorosilan (MTCS) ve n-propiltriklorosilan (n-PTCS) kullanılarak polisiloksan naofilamentler büyütülmüş ve bu kaplamaların ıslanabilirlikleri, yüzey morfolojileri, ışık geçirgenlikleri ve kimyasallara karşı dirençleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek temas açılı (167-170º), düşük temas açısı histerezisli (7º) ve düşük kayma açılı (<5º) süperhidrofobik, şeffaf (MTCS için ışık geçirgenliği %96) ve kimyasallara karşı dayanıklı polisiloksan nanofilament kaplamalar başarıyla hazırlanmıştır. Ayrıca cam yüzeyler, kateter ve burun atelleri üzerinde büyütülen polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilmiş ve sonuç olarak su ve yağ bazlı sıvıları itebilen, şeffaf (ışık geçirgenliği %90-95), ekstrem koşullara dayanıklı, kan tutmayan, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelleyen SLIPS'ler başarıyla hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasında kolay ve zararsız bir yöntemle hazırlanan şeffaf, dayanıklı ve kir tutmayan kaplamaların; güneş panellerine uygulanması ve bu panellerde zamanla oluşan kirlenmenin ve enerji verimindeki düşüşün önüne geçilmesi beklenmektedir. Ayrıca hazırlanan kaplamaların biyouyumlu olması ve üstün antitrombotik ve antibakteriyel özellikleri sayesinde bu kaplamaların kateter ve burun atelleri gibi kan ve vücut sıvılarıyla temas halinde olan birçok biyomalzemeye uygulanması ve bu malzemelerde karşılaşılan pıhtı ve biyofilm kaynaklı problemlerin önlenmesi mümkündür.

Anahtar Kelimeler: Süperhidrofobik yüzeyler, sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeyler, kendini temizleyebilen şeffaf yüzeyler, biyo-kirlenmeyen yüzeyler.

SUMMARY

Self-cleaning surfaces have attracted attention with the discovery of the lotus leaf which lead to the studies on artificial superhydrophobic and liquid-repellent surfaces. In recent years, the researchers started working on Nepenthes-inspired slippery liquid infused porous surfaces (SLIPS) with high multi-liquid repellency and self-cleaning properties.

In this thesis, it was aimed to prepare transparent, environmentally friendly, biocompatible, self-cleaning, water and oily liquids repellent and antibiofouling coatings. For this purpose, polysiloxane nanofilament based coatings on glass were prepared using methyltrichlorosilane (MTCS) and n-propyltrichlorosilane (n-PTCS). The wettability, surface morphology, transparency and chemical durability properties were analyzed and transparent (light transmittance for MTCS is 96%), chemically resistant and superhydrophobic with high water contact angles (167-170º), low contact angle hysteresis (7º) and low sliding angles (<5º) coatings were successfully obtained. Furthermore, SLIPS were prepared by infusing silicone oil into polysiloxane nanofilaments that were grown on glass, catheters and nasal splints and they showed excellent transparency (light transmittance is 90-95%), multi-liquid repellency, resistance to extreme conditions, blood-repellency, clot and biofilm formation prevention.

Finally, transparent, durable and self-cleaning coatings were successfully prepared with an easy and harmless method and these coatings can be applied to solar panels to prevent their dirt problem which causes a significant decrease in energy efficiency. In addition, the coatings prepared by this study are biocompatible, antithrombic and antibacterial, and they can be applied to many biomaterials such as catheters and nasal splints, that are in contact with blood and body fluids, to prevent their problems caused by clot and biofilm formation.

Key Words: Superhydrophobic surfaces, slippery liquid infused porous surfaces, self-cleaning transparent surfaces, antibiofouling surfaces.

TEŞEKKÜR

Eğitim ve akademik hayatımda engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, desteğini, yardımlarını ve sevgisini her daim hissettiğim, bilime ve hayata dair düşünceleri ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve önüme ışık tutan çok değerli sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi İlke ANAÇ ŞAKIR'a,

Doktora eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sağladığı imkanlarla çalışmalarımı kolaylaştıran ve bana büyük katkılar sağlayan, birlikte çalışmaktan gurur ve onur duyduğum sayın hocam Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL'e,

Hayatımın her anında ve verdiğim her kararda yanımda olan, beni sonsuz sevgileriyle bugünlere getiren, maddi ve manevi hiçbir fedakarlığı benden esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabırla destek olan çok kıymetli ve biricik aileme; annem Sema KASAPGİL'e, babam İhsan KASAPGİL'e ve abim Oytun KASAPGİL'e,

Tez çalışmamı "2211-C Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı" ve "2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı" burslarıyla maddi olarak destekleyen, etkili ve başarılı bir çalışma gerçekleştirebilmemi sağlayan TÜBİTAK'a,

Tez çalışmalarımın bir kısmını laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim ve imkanlarını kullandığım McMaster Üniversitesi'ne,

McMaster Üniversitesi'ndeki tüm olanaklarını bana sunan, kısa sürede verimli çalışmalar yapabilmemi sağlayan, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocam Dr. Tohid DIDAR'a,

Tez çalışmalarımdaki taramalı elektron mikroskobu analizlerinde yardım, bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Ahmet NAZIM'a,

Tez çalışmalarımdaki görünür ışık geçirgenliği testleri için laboratuvarlarındaki olanaklarını bana sunan Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a ve bu analizler sırasında bana yardımcı olan Dr. Ahmet ŞENOCAK'a,

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen başta E. Gözde Atıcı, Dr. Maryam BADV, Dr. Sezgin CENGİZ, Dr. Melik ÖKSÜZ, Dr. Tuğba ÖZTÜRK ve Claudia ALONSO CANTU olmak üzere tüm çalışma ve mesai arkadaşlarıma en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. YÜZEY ISLANABİLİRLİĞİ ve TEMAS AÇISI	4
2.1. Temas Açısı Kavramı	4
2.2. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri	6
2.2.1. Statik Temas Açısı	6
2.2.2. İlerleyen Temas Açısı	7
2.2.3. Gerileyen Temas Açısı	8
2.2.4. Kayma Açısı	9
2.3. Temas Açısı Karmaşası (Histerezisi)	10
3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	11
3.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler	11
3.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	12
3.2.1. Si-Filament Büyütme ile Süperhidrofobik Yüzey Elde Edilmesi	15
4. SIVI EMDİRİLMİŞ KAYGAN PÜRÜZ YÜZEYLER (SLIPS)	19
4.1. Si-Filamentlere Yağlayıcı Emdirilerek Hazırlanmış SLIPS'ler	25
4.2. SLIPS'lerin Ümit Vaat Eden Uygulama Alanları	25
5. MATERYOL ve METOT	30
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	30
5.2. Metot	33
5.2.1. Yüzey Aktivasyonu	33

5.2.2. Si-Filamentlerin Yüzeylerde Büyütülmesi 35
5.2.3. Sıvı Emdirilmiş Kaygan Poroz Yüzeylerin (SLIPS) Hazırlanması 38
5.3. Yüzeylerin Karakterizasyonu 38
5.3.1. Temas Açısı Ölçümleri 39
5.3.2. Kayma Açısı Ölçümleri 40
5.3.3. Yüzey Morfolojisi İncelemeleri 41
5.3.4. Yüzey Şeffaflığının Belirlenmesi 41
5.3.5. Kaplamaların Dayanıklılığının Belirlenmesi 42
5.3.6. Kaplamaların Kirlenmeme ve Çeşitli Sıvıları İtme Özelliklerinin İncelenmesi 43
5.3.7. Kaplamaların Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi 44
5.3.7.1. Kaplamalarda Biyofilm Oluşumunun İncelenmesi 44
5.3.7.2. Kaplamaların Kan Tutmama ve Pıhtı Oluşumunu Engelleme Özelliklerinin İncelenmesi 45
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
6.1. MTCS İçin Optimum Kaplama Koşullarının Belirlenmesi 49
6.1.1. Optimum Bağıl Nem Miktarının Belirlenmesi 49
6.1.2. Optimum Silan Miktarı ve Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi 51
6.2. n-PTCS İçin Optimum Kaplama Koşullarının Belirlenmesi 53
6.2.1. Optimum Bağıl Nem Miktarının Belirlenmesi 53
6.2.2. Optimum Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi 55
6.3. Kaplamaların Görünür Işık Geçirgenlik Testi Sonuçları 58
6.4. Kaplamaların Dayanıklılık Testi Sonuçları 62
6.5. Kaplamalardan SLIPS'lerin Elde Edilmesi 64
6.5.1. SLIPS'lerin Temas Açısı ve Kayma Açısı Değerleri 65
6.5.2. SLIPS'lerin SEM Görüntüleri 66
6.5.3. SLIPS'lerin Transparanlıkları 67
6.5.4. SLIPS'lerin Dayanıklılık Testi Sonuçları 68
6.5.5. SLIPS'lerin Farklı Sıvıları İtme Özellikleri 74

6.5.6. SLIPS'lerin Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi 76
6.5.6.1. Cam Yüzeyler Üzerinde Hazırlanan SLIPS'lerin Kan Tutmama, Pıhtı Oluşumunu ve Biyofilm Oluşumunu Engelleme Özellikleri 77
6.5.6.2. Kateter ve Burun Atelleri Üzerinde Hazırlanan SLIPS'lerin Kan Tutmama, Pıhtı Oluşumunu ve Biyofilm Oluşumunu Engelleme Özellikleri 86
6.6. Bulguların Tartışılması 98
6.6.1. MTCS ve n-PTCS Nanofilament Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu 99
6.6.2. Kaplamalardan SLIPS'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu 101
6.6.3. Hazırlanan SLIPS'lerin Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi 105
7. SONUÇLAR 109

KAYNAKLAR 111
ÖZGEÇMİŞ 120
EKLER 121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
γ_{LS}	:	Sıvı-katı ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	:	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	:	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
θ	:	Temas açısı
θ_e	:	Denge temas açısı
θ_a	:	İlerleyen temas açısı
θ_r	:	Gerileyen temas açısı
CAH	:	Temas açısı karmaşası (histerezisi)
SA	:	Kayma açısı
MTCS	:	Metiltriklorosilan
n-PTCS	:	n-propiltriklorosilan
PDMS	:	Polidimetil siloksan
BPEI	:	Dallanmış polietilenimin
PAA	:	Poliakrilik asit
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
UV-vis	:	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
cSt	:	Senti stok (centistokes)
SLIPS	:	Sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzey
NaBr		Sodyum bromür
PBS	:	Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (Phosphate-buffered saline)
S. aureus	:	Staphylococcus aureus

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Katı bir yüzeyin ıslanmasına ait durumların şematik gösterimi.	4
2.2:	Katı bir yüzeyle temas halinde bulunan bir sıvı damlasına ait temas açısının ve sistemde denge halinde bulunan kuvvetlerin şematik gösterimi.	5
2.3:	Statik temas açısı ölçümünde kullanılan gonyometrik yöntemde a) hidrofilik ve b) süperhidrofobik yüzeylerdeki damlanın kaydedilmiş görüntüsü ve temas açısının ölçülmesi.	6
2.4:	İlerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümünün şematik gösterimi.	9
2.5:	Kayma açısı (SA), ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açılarının şematik gösterimi.	9
3.1:	a-b) Nilüfer çiçeği (Lotus) yaprağının SEM görüntüleri, c) nilüfer çiçeği yaprağının üzerindeki su damlasının fotoğrafı.	12
3.2:	a) Pürüzsüz polipropilen üzerindeki su damlası fotoğrafı (temas açısı 104±2º), b) pürüzlü polipropilen kaplama üzerindeki su damlası profili (temas açısı 160±2º), c) pürüzlü polipropilen kaplamaya ait SEM görüntüsü.	13
3.3:	Sun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya ait a) lotus yaprağının, b) döküm yöntemiyle hazırladıkları süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüleri, c) lotus yaprağı üzerindeki ve d) hazırladıkları süperhidrofobik yüzeyin üzerindeki su damlası fotoğrafları.	14
3.4:	Alkilklorosilanların aktifleştirilmiş (-OH grubu içeren) yüzeylerde olası reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin şematik gösterimi.	16
3.5:	Polisiloksan nanofilament büyütmede öncü iki çalışmaya ait SEM görüntüleri. Artus ve arkadaşlarının; a) silikon yüzeyde, b) cam yüzeyde büyüyen Si-nanofilament kaplamaları, c) Gao ve arkadaşlarının silikon yüzeylerde büyüttükleri Si-nanofilamentler.	17

3.6:	Gaz fazında etiltriklorosilan kullanılarak elde edilen polisiloksan yapılara ait; a-b) SEM görüntüleri, c) tek bir nanotüpü gösteren TEM görüntüsü.	18
4.1:	SLIPS'lerin tasarlanmasına ait şematik gösterim.	19
4.2:	Suibriği bitkisine ait a) fotoğraf, b-c) SEM görüntüleri.	20
4.3:	Suibriği bitkisinden esinlenilerek SLIPS'lerin tasarlanmasına ait şematik gösterim.	21
4.4:	a) Cassie-Baxter modelinde, b) Wenzel modelinde ve c) SLIPS'lerde gerçekleşen ıslanma olayının şematik gösterimi.	21
5.1:	Metiltriklorosilanın (MTCS) kimyasal yapısı.	30
5.2:	N-propiltriklorosilanın (n-PTCS) kimyasal yapısı.	31
5.3:	Silikon yağının kimyasal yapısı.	31
5.4:	Koroner kateter a-b) ve burun atellerine c) ait fotoğraflar.	33
5.5:	Oksijen plazma temizleyicisine ait fotoğraf.	34
5.6:	Yüzeylerin gaz fazında reaksiyonuna ait birinci deney düzeneğinin a) fotoğrafı ve b) şematik gösterimi.	36
5.7:	Yüzeylerin gaz fazında reaksiyonuna ait ikinci deney düzeneğinin a) fotoğrafı ve b) şematik gösterimi.	37
5.8:	SLIPS'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi.	38
5.9:	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazına ait fotoğraf.	39
5.10:	Kayma açısı ölçümlerinde kullanılan dijital açı ölçere ait fotoğraf.	40
5.11:	Yüzey morfolojisi karakterizasyonunda kullanılan Philips marka XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskobu.	41
5.12:	Numunelerin şeffaflığının belirlenmesinde kullanılan UV-vis spektrometresine ait fotoğraf.	42
5.13:	SLIPS'lerin devamlı akan su damlasına karşı dayanımlarının belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği.	43
5.14:	Biyofilm oluşumu testleri için 48-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiş numunelerin örnek gösterimi.	45
5.15:	Pıhtılaşma ve trombin üretim ölçümü deneylerinde kullanılan mikroplaka okuyucuya ait fotoğraf.	47

5.16:	Trombin ölçümü deneyleri için 96-kuyucuklu plakaya yerleştirilen a) katater ve b) burun atellerine ait örnek gösterim.	48
6.1:	Gaz fazında a) %27±2, b) %38±2 ve c) %50±2 bağıl nem ortamlarında 0,5 ml MTCS kullanılarak 24 saat reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.	51
6.2:	Gaz fazında %38±2 bağıl nem ortamında farklı MTCS konsantrasyonları ve farklı reaksiyon sürelerinde; a) $2x10^{-5}$ ml/ml; 2 saat, b) $6x10^{-5}$ ml/ml; 2 saat, c) $1x10^{-4}$ ml/ml; 2 saat, d) $2x10^{-5}$ ml/ml; 24 saat, e) $6x10^{-5}$ ml/ml; 24 saat ve f) $1x10^{-4}$ ml/ml; 24 saat sonunda elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.	52
6.3:	Gaz fazında a) %30±2, b) %38±2, c) %40±2, d) %50±2 ve e) %60±2 bağıl nem ortamlarında 0,5 ml n-PTCS kullanılarak 24 saat reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.	55
6.4:	Gaz fazında %50±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml n-PTCS ile; a) 1 saat, b) 1,5 saat, c) 2 saat, d) 6 saat, e) 16 saat ve f) 24 saat reaksiyonlar sonunda elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.	57
6.5	Gaz fazında %50±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml n-PTCS ile 2 saat reaksiyon sonrası a) üstten ve b) kesit SEM görüntüleri; 24 saat reaksiyon sonrası c) üstten ve d) kesit SEM görüntüleri; %38±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml MTCS ile 24 saat reaksiyon sonrası e) üstten ve f) kesit SEM görüntüleri.	58
6.6:	Şekil 6.5: Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı nem ortamlarında (%27±2, %38±2 ve %50±2) 24 saatlik MTCS reaksiyonu ile hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.	59
6.7:	Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı MTCS konsantrasyonları (0,1 ml, 0,3 ml ve 0,5 ml) ve farklı reaksiyon sürelerinde (2 ve 24 saat) hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.	60

6.8:	Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı reaksiyon sürelerinde (2, 16 ve 24 saat) n-PTCS ile hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.	61
6.9:	a) MTCS ve b) n-PTCS ile hazırlanmış polisiloksan nanofilament kaplamaların transparanlığını ve süperhidrofobikliğini gösteren fotoğraflar.	61
6.10:	Kimyasal dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası MTCS nanofilament kaplamaya ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.	63
6.11:	SLIPS'lerin hazırlanmasına ait şematik gösterim.	64
6.12:	a) Gaz fazında n-PTCS kullanılarak hazırlanan kaplamaya ve farklı viskozitelerde silikon yağları b) 1000 cSt, c) 350 cSt, d) 100 cSt ve e) 20 cSt emdirilen kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri.	67
6.13:	SLIPS'lerin transparanlıkları: a) n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (sol) ve silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (n-PTCS - SLIPS) (sağ) ait fotoğraflar, b) n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye ve n-PTCS – SLIPS'e ait (sol) ve MTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye ve silikon yağı emdirilmiş MTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (MTCS - SLIPS) ait (sağ) görünür ışık geçirgenliği grafikleri.	68
6.14:	Silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lerin 60 gün askıda tutulması boyunca ölçülen ağırlık değişimlerinden hesaplanan yüzeylerde kalan silikon yağı miktarlarının grafikleri; a) MTCS nanofilament kaplanmış ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş, b) n-PTCS nanofilament kaplanmış ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş ve c) n-PTCS nanofilament kaplanmış ve 10 cSt silikon yağı emdirilmiş yüzeyler.	69
6.15:	a) 350 cSt ve b) 10 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış SLIPS'lerin 80 ºC'de 6 günlük ısıtma koşulları boyunca belirlenen yüzeylerde kalan silikon yağı miktarlarının ve yüzdelerinin grafikleri.	72

6.16:	Silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamanın 2 saat boyunca su ile yıkanması boyunca elde edilen ağırlık değişimlerinden hesaplanan yüzeyde kalan silikon yağı yüzdesinin grafiği.	73
6.17:	a-c) Silikon yağı emdirilmiş polisiloksan nanofilament kaplamalara (SLIPS) 5 ve 45º eğim verildiğinde, su damlasının yüzeylerden akışını gösteren şematik gösterim, b-d) SLIPS'lere 5 ve 45º eğim verildiğinde 5 µL hacmindeki su damlasının hareketini gösteren fotoğraflar.	75
6.18:	Su, gliserol, zeytinyağı, ketçap ve soya sosu gibi çeşitli sıvıların; a) n-PTCS ve b) MTCS nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerden akışlarını gösteren fotoğraflar (Yüzeylere verilen eğim=30º).	76
6.19:	Gaz fazında n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyin; a) kesit SEM görüntüsü, b) üzerine su damlacıkları bırakılmış fotoğrafı.	77
6.20:	Boş plaka, boş cam yüzey, n-PTCS nanofilament kaplama ve silikon yağı (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmiş polisiloksan nanofilament kaplamalara ait plazma pıhtılaşma zamanı grafikleri. Grafik sütunları her grubun en az dokuz sonucunun ortalamasını temsil etmektedir.	80
6.21:	Plazma pıhtılaşma deneyi sonrası; polisiloksan nanofilament kaplanmış cam yüzeye a) ve 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş nanofilament kaplamaya b) ait fotoğraflar.	80
6.22:	Plazma pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) boş cama, c-d) polisiloksan nanofilament kaplamaya, e) 20 cSt, f) 100 cSt, g) 350 cSt ve h) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.	82
6.23:	Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) boş cama, c-d) polisiloksan nanofilament kaplamaya, e) 20 cSt, f) 100 cSt, g) 350 cSt ve h) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.	83

6.24:	Kan pıhtılaşma deneyi sonrasında 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'e ait fotoğraf.	84
6.25:	Beş günlük biyofilm oluşum deneyi sonucunda elde edilen a) biyofilm oluşumunu gösteren grafik, b) numune fotoğrafları.	85
6.26:	Beş günlük biyofilm oluşumu deneyi sonrası; a-b) boş cama, c) 20 cSt, d) 100 cSt, e) 350 cSt ve f) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.	86
6.27:	Kaplanmamış katetere ait kesit a), n-PTCS nanofilament kaplanmış katetere ait kesit b) ve üstten d), silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış katetere ait kesit c) ve üstten e) SEM görüntüleri ile bu yüzeylere bırakılan su damlasının fotoğrafları.	88
6.28:	Kaplanmamış burun ateline ait kesit a), n-PTCS nanofilament kaplanmış burun ateline ait kesit b) ve üstten d), silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış burun ateline ait kesit c) ve üstten e) SEM görüntüleri ile bu yüzeylere bırakılan su damlasının fotoğrafları.	89
6.29:	Trombin üretimi deney sonuçları: a) burun atellerine, c) kateterlere ait pıhtılaşma zamanı grafikleri, b) burun atellerine ve d) kateterlere ait trombin miktarının zamana karşılık grafikleri. Grafik sütunları her grubun en az 12 sonucunun ortalamasını temsil etmektedir.	91
6.30:	Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış katetere, c-d) SLIPS-katetere ait üstten ve kesit SEM görüntüleri.	93
6.31:	Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış burun ateline, c-d) SLIPS-burun ateline ait SEM görüntüleri.	94
6.32:	Kan pıhtılaşma deneyi sonrasında elde edilen; a) katetere, c) burun ateline ait yüzeye tutunan kan pıhtısı miktarı grafikleri, b) katetere ve d) burun ateline ait kan pıhtısının yüzeylere tutunmasını gösteren fotoğraflar.	95
6.33:	Beş günlük biyofilm oluşum deneyi sonucunda elde edilen a) kateterlere, c) burun atellerine ait biyofilm oluşumunu gösteren grafikler; b) kateterlere ve d) burun atellerine ait fotoğraflar.	96

Grafikteki karşılaştırmalar her grubun en az 9 sonucunun ortalamasıyla gerçekleştirilmiştir.

6.34: Beş günlük biyofilm oluşumu deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış katetere, c-d) SLIPS-katetere, e-f) kaplanmamış burun atellerine ve g-h) SLIPS-burun atellerine ait SEM görüntüleri. 97

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
4.1:	SLIPS'lerle ilgili literatürde yapılan çalışmalardan örnekler.	24
5.1:	Metiltriklorosilana ait fiziksel ve teknik özellikler.	30
5.2:	N-propiltriklorosilana ait fiziksel ve teknik özellikler.	31
5.3:	Silikon yağlarına ait fiziksel ve teknik özellikler.	32
6.1:	Farklı bağıl nem ortamlarında 24 saatlik reaksiyonlarla elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.	50
6.2:	Farklı konsantrasyonlarda MTCS kullanılarak ve farklı sürelerde reaksiyonlarla %38±2 bağıl nem ortamında elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.	52
6.3:	Farklı bağıl nem ortamlarında 24 saatlik reaksiyonlarla elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.	54
6.4:	Farklı konsantrasyonlarda n-PTCS kullanılarak ve farklı sürelerde reaksiyonlarla %38±2 bağıl nem ortamında elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.	56
6.5:	Kimyasal dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ait statik denge temas açısı (θ_e) ve ilerleyen temas açısı (θ_a) değerleri.	63
6.6:	MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ve bu kaplamalara silikon yağı (350 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r), temas açısı histerezisi (CAH) ve kayma açısı (SA) değerleri.	65
6.7:	MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ve bu kaplamalara silikon yağı (10 ve 350 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere uygulanan çeşitli dayanıklılık testleri sonrası yüzeylere ait statik denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r) ve temas açısı histerezisi (CAH) değerleri.	70
6.8:	Silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalara uygulanan kimyasal dayanıklılık testleri sonrası yüzeylere ait statik	71

denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r) ve temas açısı histerezisi (CAH) değerleri.

6.9: n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamaya ve bu kaplamaya silikon yağı (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), su kayma açısı (SA_{Su}) ve kan kayma açısı (SA_{Kan}) değerleri. 78

6.10: Kaplanmamış, n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplanmış katater ve burun atellerine ve bu kaplamalara silikon yağı (1000 cSt) emdirilmesi ile katater ve burun atelleri üzerinde elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), su kayma açısı (SA_{Su}) ve kan kayma açısı (SA_{Kan}) değerleri. 87

6.11: Trombin üretimi deneyi sonrasında boş plakalardan veya kaplanmamış kateterler ile burun atelleri içeren ve SLIPS-kateter ile SLIPS-burun ateli içeren plakalardan elde edilen trombin üretimi parametreleri. Değerler en az 12 sonucun ortalamasını temsil etmektedir. 92

1. GİRİŞ

Katı bir yüzeyin ıslanabilirliği; sıvı damlası ile yüzeyin temas etmesi halinde damlanın oluşturduğu şekilden ölçülen temas açısı (θ) ile karakterize edilip, katı yüzeylerin temel özelliklerinden biridir. Temas açısı büyüdükçe yüzeyin ıslanabilirliği azalır ve açı değeri 150°'den büyük olan yüzeyler "süperhidrofobik yüzey" olarak adlandırılır. Temas açısı histerezisi (CAH) ve kayma açısı (SA) değerleri de yüzeylerin ıslanabilirliği hakkında önemli bilgiler verir. CAH ve SA değerleri ne kadar küçükse, yüzeylerin o kadar sıvıyı ittiği ve sıvı tarafından ıslanmadığı söylenebilir. Katı bir yüzeyin veya kaplamanın yüksek sıvı iticiliğine sahip olabilmesi için yüzeyin o sıvıya ait temas açısının yüksek, CAH ve SA değerlerinin ise düşük olması istenir [1]–[3].

Doğada süperhidrofobik, sıvıları itme ve kirlenmeme özelliklerine sahip birçok canlı bulunmakta olup, bu canlıların yüzey özelliklerinin incelenmesi ile biyomimetik bilimi gelişmiş ve böylece canlıların taklit edilmesi ile yapay süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Süperhidrofobik kaplamalar; korozyonu önleme, cam, boya ve kaplamalarda kirlenmeme ve kendi kendini temizleme, tıp ve denizcilik sektörlerinde biyolojik kirlenmeyi önleme gibi özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahip olup, bilim insanları tarafından oldukça ilgi gören bir konudur [1]–[5].

Yapay süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesinde ilham kaynağı olan birçok canlıdan en dikkat çekenleri nilüfer yaprağı ve suibriği bitkisidir. Nilüfer yaprağının yüzey kimyası ve morfolojisi incelendiğinde, yüzeyde mikro ve nano boyutta pürüzlülüğün bulunduğu ve bu yapıların düşük yüzey enerjili balmumu ile kaplı olduğu keşfedilmiştir. Dolayısıyla nilüfer yaprağı gibi süperhidrofobik özellikte yüzeylerin hazırlanabilmesi için; yüzeyin yüksek poroziteye ve düşük yüzey enerjisine sahip olması gerektiği belirlenmiş ve bu doğrultuda çalışmalar yapılıp yapay süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir [1]–[5]. Suibriği bitkisi incelendiğinde ise bu bitkinin poroz bir yüzeye sahip olduğu ve bu poroz yapının kaygan sindirim sıvısıyla kaplı olduğu belirlenmiştir. Poroz yapı kaygan sıvının yüzeye tutunmasını, kaygan sıvı ise yüzeyin kaygan ve sıvı itici özellikte olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla suibriği gibi kaygan yapay yüzeylerin hazırlanabilmesi için ilk olarak gözenekli bir yapıya sahip yüzeyin hazırlanması, daha sonra da bu gözenekli yapıya yağlayıcı sıvıların emdirilmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu yöntemle hazırlanan yüzeyler "sıvı emdirilmiş

kaygan poroz yüzeyler (Slippery Liquid Infused Porous Surfaces; SLIPS)" olarak adlandırılmıştır [6]–[8]. İlk olarak 2011 yılında Wong ve arkadaşları tarafından hazırlanan SLIPS'ler; su tutmama ve buzlanmayı önleme [6], [9]–[11], damlalı yoğuşma [12], [13], kirlenmeyi önleme [14], [15], böcek itme [6], biyofilm oluşumunu engelleme [14], [16] ve korozyon oluşumunu önleme [17], [18] gibi üstün özelliklerinden dolayı bu konuda yapılan çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının amacı; şeffaf, doğaya ve insan sağlığına zararsız, kendi kendini temizleyebilen, su ve yağ bazlı sıvıları itebilen ve biyolojik kirlenmeyi önleyen yüzey kaplamalarının, nilüfer çiçeğinden esinlenerek süperhidrofobik yüzeylerin ve suibriği bitkisinden esinlenerek SLIPS'lerin, kolay ve tüm yüzey çeşitlerine uygulanabilir bir yöntemle hazırlanmasıdır.

Bu tez çalışması kapsamındaki kaplamaların; kolay, ucuz ve zararsız bir yöntem olan polisiloksan nanofilament büyütülmesi ve bu nanofilamentlere silikon yağı emdirilmesi ile hazırlanması planlanmıştır. Bu amaçla gaz fazında gerçekleştirilecek reaksiyonlar için iki farklı deney düzeneğinin geliştirilmesi, bu reaksiyonlar için optimum koşulların belirlenmesi, literatürde daha önce kullanılmamış bir silan (n-propiltriklorosilan) ile polisiloksan nanofilamentlerin yüzeylerde büyütülmesi, polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilerek dayanıklı, şeffaf, yüksek sıvı itici, antitrombotik ve antibakteriyel özellikte SLIPS'lerin literatürde ilk kez başarılı bir şekilde hazırlanması ve bu kaplamaların şeffaflık, kendi kendini temizleyebilme ve biyokirlenmeyi önleme özellikleri sayesinde güneş panelleri ve biyomalzemelerde kullanılması hedeflenmiştir. Bu konularda literatürde bulunan birçok çalışmanın aksine, hazırlanacak kaplamaların zararlı, pahalı ve kolay buharlaşan florlu kimyasallar ve yağlayıcılar içermeyecek olması ve üstün kirlenmeme, kendi kendini temizleme ve biyokirlenmeyi önleme özellikleri sayesinde literatüre ve özellikle güneş enerjisi ile biyomalzeme sektörlerine önemli katkıları olacaktır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında; nilüfer çiçeğinden esinlenilerek süperhidrofobik yüzeyler, cam yüzeyler üzerinde polisiloksan nanofilamentler büyütülerek hazırlanmıştır. Bu amaçla, gaz fazında iki farklı silan (metiltriklorosilan ve n-propiltriklorosilan) kullanılarak polisiloksan nanofilamentler büyütebilmek için

deney düzenekleri tasarlanmış ve bu düzenekler ve kullanılan silanlar için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Hazırlanan polisiloksan nanofilament kaplamaların ıslanabilirlikleri, yüzey morfolojileri, transparanlıkları ve kimyasallara karşı dayanımları sırasıyla temas açısı ölçümleri, taramalı elektrom mikroskobu (SEM) analizleri, görünür ışık geçirgenlik testleri ve kimyasallara daldırma testleri ile belirlenmiştir.

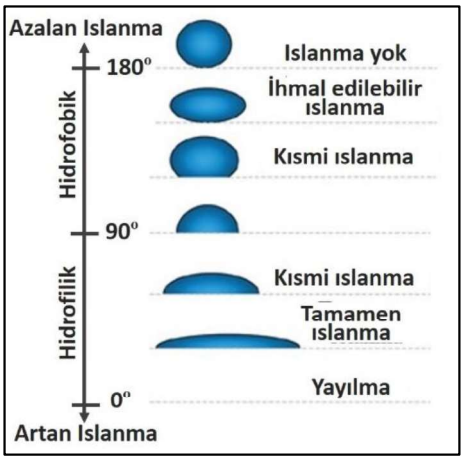
Tez çalışmasının ikinci kısmında ise; suibriği bitkisinden esinlenerek sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeyler (SLIPS), cam yüzeyler üzerinde hazırlanan polisiloksan nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan SLIPS'lerin; ıslanabilirlikleri temas ve kayma açısı ölçümleriyle, yağ ve su bazlı sıvıları itme özellikleri bu sıvılarla akış testleri ile, yüzey morfolojileri SEM analizleri ile, transparanlıkları görünür ışık geçirgenliği testleri ile, kimyasallara, ısıya, yağmur ortamına, zamana ve yerçekimine karşı dayanımları ise çeşitli dayanıklılık testleri ile belirlenmiştir. SLIPS'lerin kan tutmama, antitrombotik ve antibakteriyel özellikleri; çeşitli insan kanı testleri ve bakteri ile biyofilm oluşturma testleri ile analiz edilmiştir. Ayrıca SLIPS'lerin hazırlanmasında kullanılan silikon yağının viskozitesinin, antitrombotik ve antibakteriyel özellikler üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Elde edilen başarılı sonuçlardan sonra bu kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, kateter ve burun atelleri gibi biyomalzemeler üzerinde SLIPS kaplamalar hazırlanmış ve bu malzemelerin kan tutmama, antitrombotik ve antibakteriyel özellikleri çeşitli insan kanı testleri ve bakteri ile biyofilm oluşturma testleri ile analiz edilmiştir. Tüm testlere ve analizlere ait sonuçlar; Bulgular ve Tartışma bölümünde çeşitli tablolar, grafikler ve fotoğraflar ile açıklamalı olarak verilmiştir.

2. YÜZEY ISLANABİLİRLİĞİ ve TEMAS AÇISI

Islanabilirlik, katı yüzeylerin temel özelliklerinden biri olup, katı yüzey ile bir sıvı damlası temas halinde olduğunda, bu arayüzeyde oluşan temas açısının ölçülmesiyle karakterize edilir.

2.1. Temas Açısı Kavramı

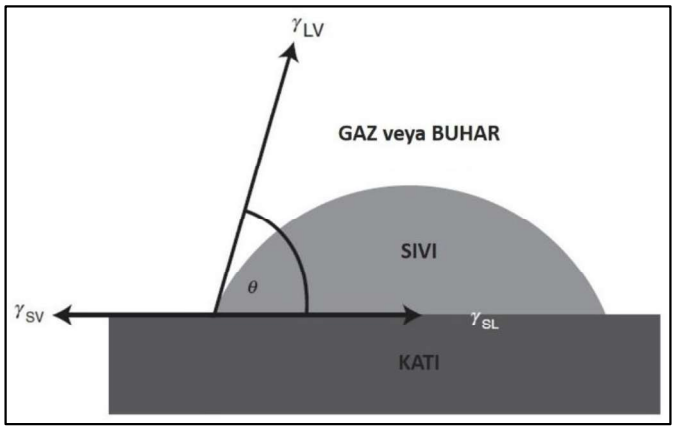
Bir yüzeyin ıslanabilirliği; katı yüzey ile temas halinde olan sıvı damlası arasında oluşan temas açısının ölçülmesiyle karakterize edilir. Yüzey geometrisi ve pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve yüzeyin temizliği, temas açısını dolayısıyla yüzeyin ıslanabilirliğini etkileyen parametrelerdir. Yüzeylerin ıslanma derecesi "hidrofilik" ve "hidrofobik" terimleriyle tanımlanır. Latincede "hidro" kelimesi su, "fil" yani "philia" kelimesi sevgi ve "fobi" yani "phobos" ise korku anlamına gelmektedir. Dolayısıyla hidrofilik bir yüzey suyu seven ve su tarafından ıslatılabilen bir yüzeyken, hidrofobik bir yüzey ise suyun sevmeyen (sudan korkan) ve su tarafından ıslatılamayan bir yüzeydir. Hidrofilik yüzeylerde sıvı damlasının oluşturduğu temas açısı 0^o ile 90^o arasında değişirken, hidrofobik yüzeylerde ise temas açısı 90^o ile 150^o arasında değişir. Temas açısı 150^o'den büyük olan yüzeylere ise "süperhidrofobik" yüzeyler denir ve bu tür yüzeylerde sıvı damlası katı yüzey üzerinde küresel bir şekilde durur [1]–[5]. Katı yüzeylerin sıvı damlası tarafından ıslanmasına ait durumların şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Katı bir yüzeyin ıslanmasına ait durumların şematik gösterimi.

Temas açısı kavramı ilk olarak 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmış olup, geliştirdiği denklem "Young Eşitliği" olarak adlandırılmaktadır ve bu eşitlik denklem 2.1'de verilmiştir [1]. Ayrıca katı bir yüzey ile temas halinde olan bir sıvı damlasına ait temas açısının ve sistemde denge halinde bulunan kuvvetlerin şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir [1].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{2.1}$$



Şekil 2.2: Katı bir yüzeyle temas halinde bulunan bir sıvı damlasına ait temas açısının ve sistemde denge halinde bulunan kuvvetlerin şematik gösterimi.

Young eşitliğinde, "θ" denge temas açısını, "γ_{SV}" katı-buhar, "γ_{SL}" katı-sıvı ve "γ_{LV}" ise sıvı-buhar ara yüzey gerilimlerini ifade etmekte olup, bu üç kuvvet birbiri ile dengededir. Üçlü faz temas noktasında denge halinde bulunan kuvvetlerin vektörel olarak toplamı ile Young Eşitliği elde edilmiştir. Bu eşitlikte yerçekiminden kaynaklanan etkiyi göz ardı edebilmek için, temas açısı ölçümlerinde damla hacminin 5-10 µL gibi küçük değerlerde tutulması gerekmektedir [1].

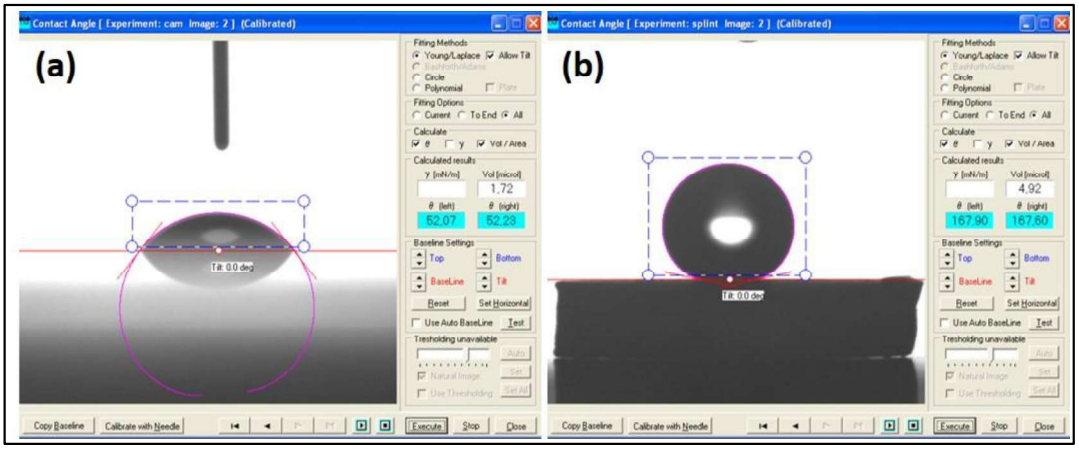
Young eşitliği incelendiğinde, sıcaklık ile temas açısının nasıl değişeceği hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Sıvıların yüzey gerilimleri (γ_{LV}), artan sıcaklık ile azalmaktadırlar. Katıların yüzey gerilimlerinin ise sıcaklıktan çok fazla etkilenmediği ve değişen sıcaklık ile katıların ilişkili olduğu yüzey gerilimlerinin (γ_{SV} ve γ_{SL}) sabit kaldığı kabul edilir. Dolayısıyla (γ_{SV} - γ_{SL}) değeri de değişen sıcaklık ile sabit kalacaktır. Young denkleminden, artan sıcaklık ile γ_{LV} değeri azalırken, cosθ değerinin artacağı, θ değerinin ise azalacağı görülmektedir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça, temas açısı değeri (θ) azalmaktadır [1].

2.2. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

Temas açısı ölçümü için günümüzde en çok kullanılan iki çeşit yöntem bulunmakta olup bunlardan birincisi; pürüzsüz ve düz bir katı yüzey üzerine yerleştirilen numuneye bir sıvı damlatılması sonrası video kamera (veya gonyometre) kullanılarak statik temas açısının ölçülmesidir. İkinci yöntem ise, temas açısı ölçülecek katı yüzeyin test sıvısına daldırılmasıyla meydana gelen etkileşim kuvvetlerini ölçmeye yarayan dinamik temas açısı ölçümüdür [1].

2.2.1. Statik Temas Açısı

Düz bir katı yüzey üzerinde denge halinde duran sıvı damlasının bir video kamera veya gonyometre kullanılarak görüntüsünün belirli aralıklarla kaydedilmesiyle ve bu görüntülerin analizinin yapılması ile elde edilen açıdır. Şekil 2.3'de de gösterildiği gibi, damlanın kaydedilen fotoğrafından damla ile katı yüzey arasındaki sınır çizgisi (tanjant çizgisi) belirlenir ve damlanın bu sınır çizgisi ile yaptığı açı ölçülür. Damlanın sağ tarafta ve sol tarafta oluşturduğu açıların ortalaması alınarak, statik denge temas açısı (θ_e) belirlenir [1].



Şekil 2.3: Statik temas açısı ölçümünde kullanılan gonyometrik yöntemde a) hidrofilik ve b) süperhidrofobik yüzeylerdeki damlanın kaydedilmiş görüntüsü ve temas açısının ölçülmesi.

Statik denge temas açısı ölçüm yöntemi oldukça basit temellere dayanan, kolay ve kullanışlı bir yöntemdir. Ölçüm için oldukça küçük miktarlarda sıvı damlası (5-10

μL) yeterli olup, özellikle pahalı sıvılarla ölçüm alınacağı zaman oldukça avantajlıdır. Damlanın sınır çizgisi ölçüm alan kişi tarafından belirlenmekte olup, bu noktada kullanıcıya bağlı hataları engellemek amacıyla bilgisayar yazılımı ile damla profili incelemesi yapılır ve sonucun tutarlılığı incelenir [1].

Yüzeyin ıslanabilirliğinin analiz edilmesi için sadece denge temas açısının ölçülmesi yeterli olmayıp, iki farklı temas açısı ölçümü daha yapılmalıdır. Bunlar *ilerleyen temas açısı,* θ_a ve *gerileyen temas açısı,* θ_r olup, ayrıntıları sonraki bölümlerde verilmiştir.

2.2.2. İlerleyen Temas Açısı

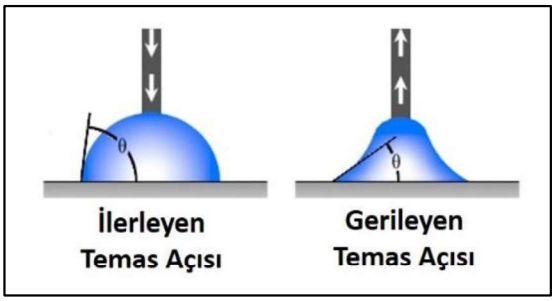
İlerleyen temas açısı, θ_a, adından da anlaşılacağı gibi, damlanın katı yüzey üzerinde ilerlerken ölçülen temas açısıdır. Bu açıyı statik yöntem ile ölçmek için, katı yüzey üzerine küçük bir sıvı damlası (örneğin 3 μL) konulur. Şırıngaya bağlı paslanmaz çelik iğne damlanın içinde ve tam ortasında olacak şekilde yerleştirilir. İğne damlanın içindeyken sıvı miktarı yavaş yavaş arttırılır ve damla artan hacimle birlikte katı yüzey üzerinde ilerlerken fotoğrafları belirli ve sık aralıklarla çekilir. Kaydedilen her bir fotoğraf için temas açısı bilgisayar yazılımı tarafından hesaplanır ve temas açısının zamana veya sıvı hacmine bağlı grafiği çizilir. Bu grafikte temas açısının artan sıvı hacmi ile birlikte arttığı ve bir noktadan sonra ise hemen hemen sabit bir değere ulaşıp bir bant verdiği gözlenmelidir ve bu banta karşılık gelen değer ilerleme temas açısı olarak kabul edilir [1].

İlerleyen temas açısı ölçülürken sıvı miktarı çok yavaş arttırılmalıdır. Damlanın hacminin hızlı ve bir anda arttırılması ölçümün hatalı yapılmasına neden olur. İğne damlanın içindeyken sıvı hacminin arttırılması sırasında damlanın şeklinde deformasyon gözlemleniyorsa, sıvı hacmi arttırılırken iğnenin de çok yavaş bir hızla yukarı doğru çekilmesi ile ölçüm sırasındaki hata minimuma indirilebilir. Doğru bir ölçüm ile elde edilen ilerleyen temas açısı değeri, denge temas açısı değerinden büyük veya bu değere eşit olmalıdır. İlerleyen temas açısı değeri denge temas açısı değerinden küçük olamaz, eğer ki küçük bir değer elde edildiyse ölçüm hatalı yapılmış demektir ve ölçümün tekrarlanması gerekir [1].

2.2.3. Gerileyen Temas Açısı

Gerileyen temas açısı, θ_r, ilerleyen temas açısının tam tersi olup, damlanın katı yüzey üzerinden geri çekilirken ölçülen temas açısıdır. Katı yüzey üzerine sıvı damlası konulur ve iğne damlanın ortasında olacak şekilde yerleştirilir. Sıvı damlası çok küçük miktarlarda geri çekilir ve bu sırada kısa aralıklarla damlanın fotoğrafı çekilir. Damla miktarı azaldıkça, iğne de yavaş yavaş aşağıya doğru itilerek damlanın deformasyonu minimuma indirilir. Ölçüm sonunda kaydedilen fotoğraflardan her biri için temas açısı yazılım aracılığıyla hesaplanır ve bu değerlerin zamana veya sıvı hacmine karşı grafiği çizilir. Grafikte temas açısının zamanla azaldığı, ancak bir noktada temas açısı değerinin anlık olarak arttığı ve ardından tekrar azaldığı gözlenir. Temas açısında meydana gelen bu anlık artıştan bir önceki değer gerileyen temas açısı olarak kabul edilir. Doğru ölçüm ile elde edilen gerileyen temas açısı değeri, denge temas açışı değerinden daima küçük olmalıdır [1].

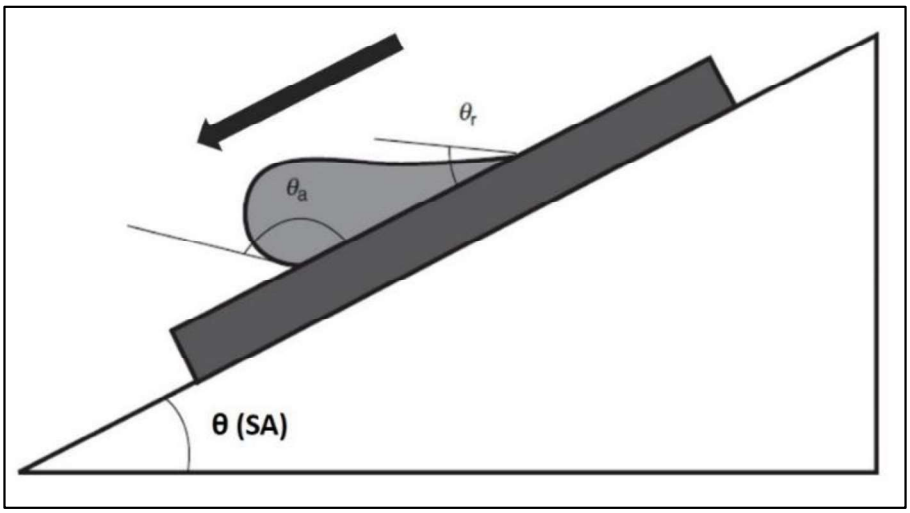
Gerileyen temas açısı ölçümü zor olan ve hassasiyet gerektiren bir yöntemdir. Operatörün deneyimine ve dikkatine bağlı olarak farklı değerler kaydedilebilir. Damlanın geri çekilme hızı, iğnenin aşağıya itilme hızı ve görüntü kaydetme hızına bağlı olarak farklı gerileyen temas açıları ölçülebilir. Ayrıca ölçüm alınırken damlanın buharlaşması da sonucu etkileyen bir faktördür. Sıvı çok yavaş bir hızla geri çekilirken, damla aynı zamanda buharlaşmaktadır ve bu durum da ölçülen değerleri etkilemektedir. Bütün bu etkenleri önlemek ve hataları en aza indirmek için, daha basit ve etkili bir yöntem olan "damla buharlaşması" yöntemi ile de gerileyen temas açısı ölçülebilir. Bu amaçla, kapalı bir hücrede belli bir sıcaklık ve nem değerinde bulunan yüzeye sıvı damlası yerleştirilir ve damlanın zamanla buharlaşması beklenir, bu sırada da kısa aralıklarla damlanın görüntüsü kaydedilir. Elde edilen değerler daha önce bahsedildiği gibi zamana veya sıvı hacmine karşı grafiği çizilir ve bu grafikten gerileyen temas açısı belirlenir [1]. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının ölçümlerine ait ve bu ölçümler sırasında damlanın görüntüsünün şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir [19].



Şekil 2.4: İlerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümünün şematik gösterimi.

2.2.4. Kayma Açısı

Katı ve düz bir yüzey üzerine yerleştirilen bir sıvı damlasının, katı yüzey üzerinden kayabilmesi için gerekli olan minimum eğimi temsil eden açı değeri "kayma açısı, SA" olarak adlandırılmakta olup, Şekil 2.5'de şematik olarak verilmiştir. Bir yüzeyin kayma açısı ne kadar küçükse, yüzeyin sıvıyı itme kabiliyetinin o kadar yüksek olduğu söylenebilir. Ayrıca daha önceki bölümlerde anlatılan ilerleyen ve gerileyen temas açısı ölçüm yöntemlerine ek olarak; damlanın katı yüzey üzerinden kayması sırasında damlanın aşağısında oluşan maksimum açı ile ilerleyen temas açısı (θ_a), damlanın yukarısında oluşan minimum açı ile de gerileyen temas açısı (θ_r) tespit edilebilir (Şekil 2.5) [1].



Şekil 2.5: Kayma açısı (SA), ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açılarının şematik gösterimi.

2.3. Temas Açısı Karmaşası (Histerezisi)

Young denklemi (Eşitlik 2.1); kimyasal olarak homojen ve porozite içermeyip mükemmel düzgünlükte olan ideal katı yüzeyler için geliştirilmiştir. Bu ideal yüzeylerde ölçülen denge temas açısı, yüzeyin ıslanabilirliği hakkında yeterli bilgiyi verir. Ancak gerçekte, ideal olmayan yüzeyler ile çalışılmakta ve bu yüzeylerin ıslanabilirliği incelenmektedir. Kimyasal olarak tamamen homojen olmayan ve belli miktarda porozite içeren bu ideal olmayan yüzeylerde damlanın temas ettiği hat boyunca birden fazla temas açısı değeri okunabilmekte olup, tek bir denge temas açısı değeri ile yüzeyin ıslanabilirliği hakkında doğru bir bilgi edinmek mümkün değildir. Bu nedenle bu yüzeylerin, daha önceki bölümlerde bahsedilen ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açıları ölçülmelidir. İlerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark ise bize "temas açısı karmaşası (histerezisi), CAH" (Eşitlik 2.2) değerini verir ve bu değer ideal halden ne kadar bir sapma olduğunu gösterir [1].

$$CAH = \theta_a - \theta_r \tag{2.2}$$

İdeal yüzeyler tek bir temas açısı değerine sahipken, ideal olmayan yüzeylerde ise mutlaka bir CAH değeri mevcuttur. Bu CAH değeri genellikle 10-50º arasında değişir. İdeal olmayan katı yüzeylerin gerileyen temas açısı, ilerleyen temas açısından küçük olup, denge temas açısı ise bu iki değerin ortasında bir değerdedir. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakınsa, ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerleri birbirine o kadar yakın olur. İdeal yüzeylerde ise ilerleyen, gerileyen ve denge temas açısı değerleri birbirine eşit olup, CAH değeri sıfırdır. Temas açısı karmaşası değeri ne kadar küçükse, damlanın yüzeyden akıp gitmesi o kadar kolay olur. CAH değerini etkileyen başlıca sebepler; yüzey kirliliği, damla boyutu etkisi, yüzeydeki kimyasal heterojenlik, yüzey pürüzlülüğü, yüzeydeki moleküler yer değiştirme ve deformasyondur. Kısacası yüzeyin ideallikten uzaklaşmasına neden olan sebepler, CAH değerinin artmasına da neden olmaktadır [1].

3. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

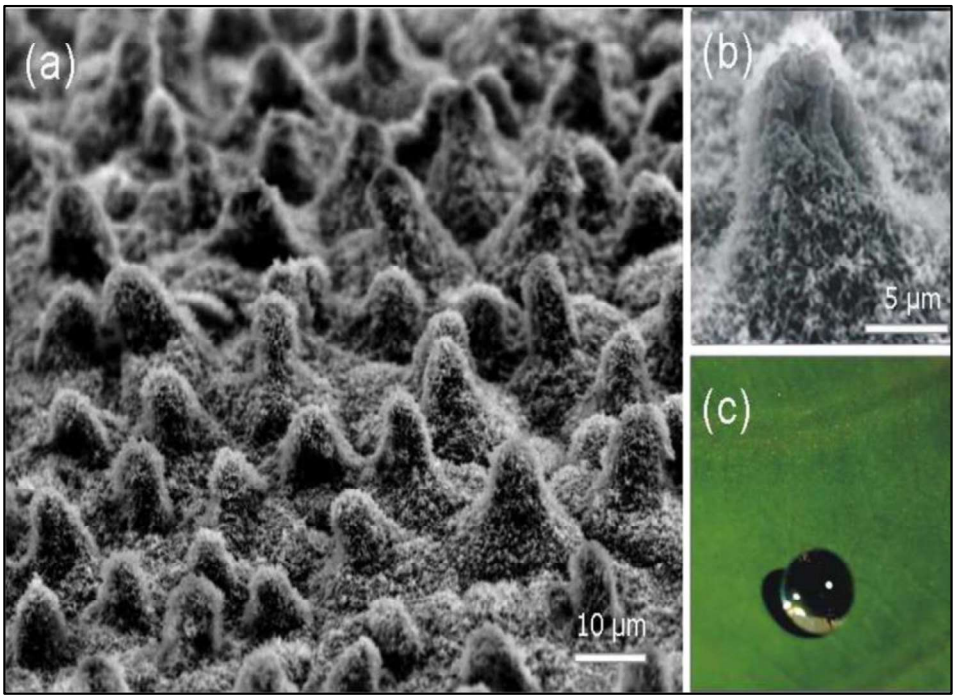
Katı bir yüzeyin su damlası ile yaptığı denge temas açısı 150º'den büyük, temas açısı karmaşası (CAH) 10º'den küçük ve kayma açısı (SA) 5º'den küçük ise bu yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak tanımlanır [1], [3]. Doğada süperhidrofobik özelliğe sahip birçok canlı bulunmasına rağmen bunlardan en çok bilineni nilüfer çiçeğinin (lotus) yapraklarıdır. Nilüfer çiçeğinin bu özelliğinden dolayı hidrofobik özellik literatürde "lotus etkisi" olarak tanımlanmaktadır [20].

Süperhidrofobik yüzeyler ilk kez 1960'lı yıllarda Detter ve Johnson tarafından modellenmiş olup, bu çalışmanın temelleri yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı karmaşasına dayanmaktadır [21].

Su itici, kir tutmama ve kendi kendini temizleyebilme özelliklerinden dolayı süperhidrofobik yüzeyler birçok uygulama alanına sahip olup, oldukça ilgi çekici bir konudur.

3.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğada bulunan birçok bitki ve canlı, bulundukları ortama uyum sağlayabilmelerine yardımcı dış yüzeylere sahiptirler. Pirinç yaprağı, balık derisi (pulu), ağustosböceği kanatları, tavus kuşu tüyü, gül yaprağı ve kelebek kanatları doğada bulunan süperhidrofobik özellik gösteren canlılardan olup, bunlardan en çok bilineni nilüfer (lotus) çiçeğidir. Lotus bitkisi çamurlu, ıslak ve kirli ortamlarda yetişmesine rağmen, sahip olduğu süperhidrofobik yapı sayesinde hep temiz ve kurudur. 1997 yılında Barthlott ve Neinhuis yaptıkları çalışma ile lotus bitkisinin yapraklarını ilk kez SEM ile incelemişler ve doğal olarak düşük yüzey enerjili balmumu ile kaplı yaprakların mikro ve nano boyutta epidermal hücrelerden oluştuğunu ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca yapılan çalışmalarda lotus bitkisine ait su temas açısı değeri 153±1º ve temas açısı histerezisi 4±2º olarak ölçülmüş olup, bu değerler de bitkinin süperhidrofobik özellik gösterdiğini doğrulamıştır [20], [22], [23]. Lotus bitkisine ait SEM görüntüleri ve bu yaprak üzerindeki su damlasının fotoğrafı Şekil 3.1'de verilmiştir [23]. Barthlott ve Neinhuis yaptıkları bu çalışma ile, düşük yüzey enerjili ve mikro-nano boyutta pürüzlülüğe sahip yüzeyler hazırlanarak süperhidrofobik özellik elde edilebileceği fikrini ortaya koymuşlardır [20].

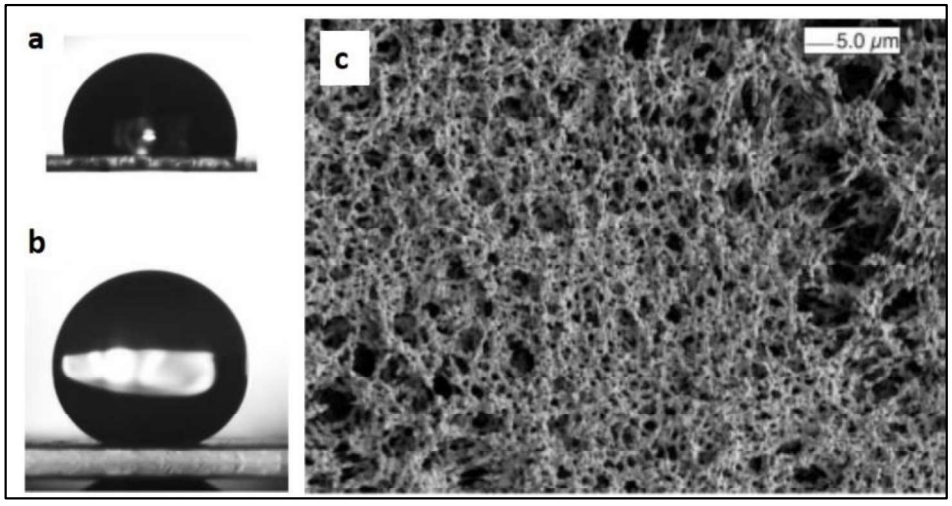


Şekil 3.1: a-b) Nilüfer çiçeği (Lotus) yaprağının SEM görüntüleri, c) nilüfer çiçeği yaprağının üzerindeki su damlasının fotoğrafı. (Elsevier isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

3.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

Biyomimetik; insanların problemini çözmek amacıyla doğayı inceleyen ve daha sonra da doğayı taklit edip benzer modeller oluşturarak çözüm üreten bir bilim dalıdır. 1997 yılında Barthlott ve Neinhuis'un yaptıkları öncü çalışma sonrasında, lotus bitkisinin süperhidrofobik olmasını sağlayan düşük yüzey enerjisi ve mikro-nano boyutta pürüzlülük gibi özelliklerini taklit ederek, yapay süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [22]. Süperhidrofobik özellikte yüzeyler; düşük yüzey enerjili ve doğal olarak hidrofobik özellikte olan malzemenin yüzeyinin pürüzlü bir hale getirilmesiyle veya pürüzlü ama hidrofilik özellikte olan bir malzemenin düşük yüzey enerjili bir kimyasal ile kaplanması veya modifiye edilmesi ile elde edilebilir. Yüzeylerde pürüzlülük oluşturmak için birçok yöntem bulunmakta olup; litografi, plazma/lazer/kimyasal aşındırma (etching), sol-jel, çok tabakalı kaplama (layer-by-layer) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) bunlara örnek olarak verilebilir. Düşük yüzey enerjili malzemeler elde edebilmek için ise çeşitli kovalent bağlı kaplamalar uygulanabilmekte olup, bu amaçla en çok kullanılan kimyasallardan biri silanlardır [2].

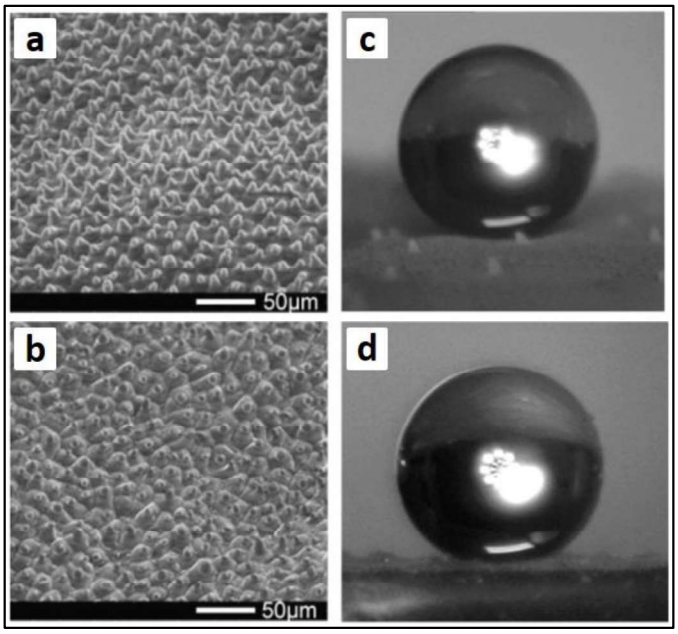
Erbil ve çalışma arkadaşları 2003 yılında, basit ve ucuz bir yolla süperhidrofobik yüzey elde edilmesi üzerine oldukça ilgi çekici bir çalışma yapmışlardır. Ucuz ve basit bir polimer olan polipropileni kullanarak ve uygun sıcaklık-çözücü kullanılarak yüzey pürüzlülüğünün kontrol edilebileceği ve böylece süperhidrofobik kaplamanın elde edilebileceğini rapor etmişlerdir (Şekil 3.2). Bu çalışmada temel olarak; ksilen kullanılarak farklı derişimlerde polipropilen çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler cam yüzeylere damlatılılıp, vakum etüvünde bekletilmiştir. Polimer çözeltisi derişiminin ve etüv sıcaklığının, kaplama kalınlığı ve kaplama pürüzlülüğü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Artan çözelti derişimi ile kaplama kalınlığının ve pürüzlülüğünün arttığını, dolayısıyla da temas açısının arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda hazırlanan kaplamalarda çözücünün daha yavaş buharlaştığını, çekirdeklenme süresinin arttığını ve yüksek kristalinite değerine ulaşıldığını, dolayısıyla da yüksek yüzey pürüzlülüğüne ve yüksek temas açısına sahip kaplamaların elde edildiğini belirtmişlerdir. Kaplama çözeltisinin kaplanacak malzemeyi çözmemesi şartıyla, bu yöntemin birçok farklı yüzeye uygulanabileceğini ve kolay ve ucuz bir şekilde süperhidrofobik özelliğin elde edilebileceğini rapor etmişlerdir [4].



Şekil 3.2: a) Pürüzsüz polipropilen üzerindeki su damlası fotoğrafı (temas açısı 104±2º), b) pürüzlü polipropilen kaplama üzerindeki su damlası profili (temas açısı 160±2º), c) pürüzlü polipropilen kaplamaya ait SEM görüntüsü. (The American Association for the Advancement of Science isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

Sun ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, nilüfer yaprağına birebir benzer yüzeyleri döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Bu amaçla, yaprak üzerine polidimetil

siloksanı (PDMS) döküp, yaprağın kalıbını çıkarmışlar, daha sonra da bu kalıba tekrar PDMS dökerek nilüfer yaprağının yüzey morfolojisine sahip yapay süperhidrofobik yüzeyleri kolay ve ucuz bir yöntemle hazırlamayı başarmışlardır. Şekil 3.3'de nilüfer yaprağına (a) ve nilüfer yaprağına döküm yöntemiyle hazırladıkları yüzeylere (b) ait SEM görüntüleri ve bu yüzeylerdeki su damlalarına ait fotoğraflar (c-d) verilmiş olup, görüldüğü üzere nilüfer yaprağının özelliklerine sahip, yapay süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir [24].

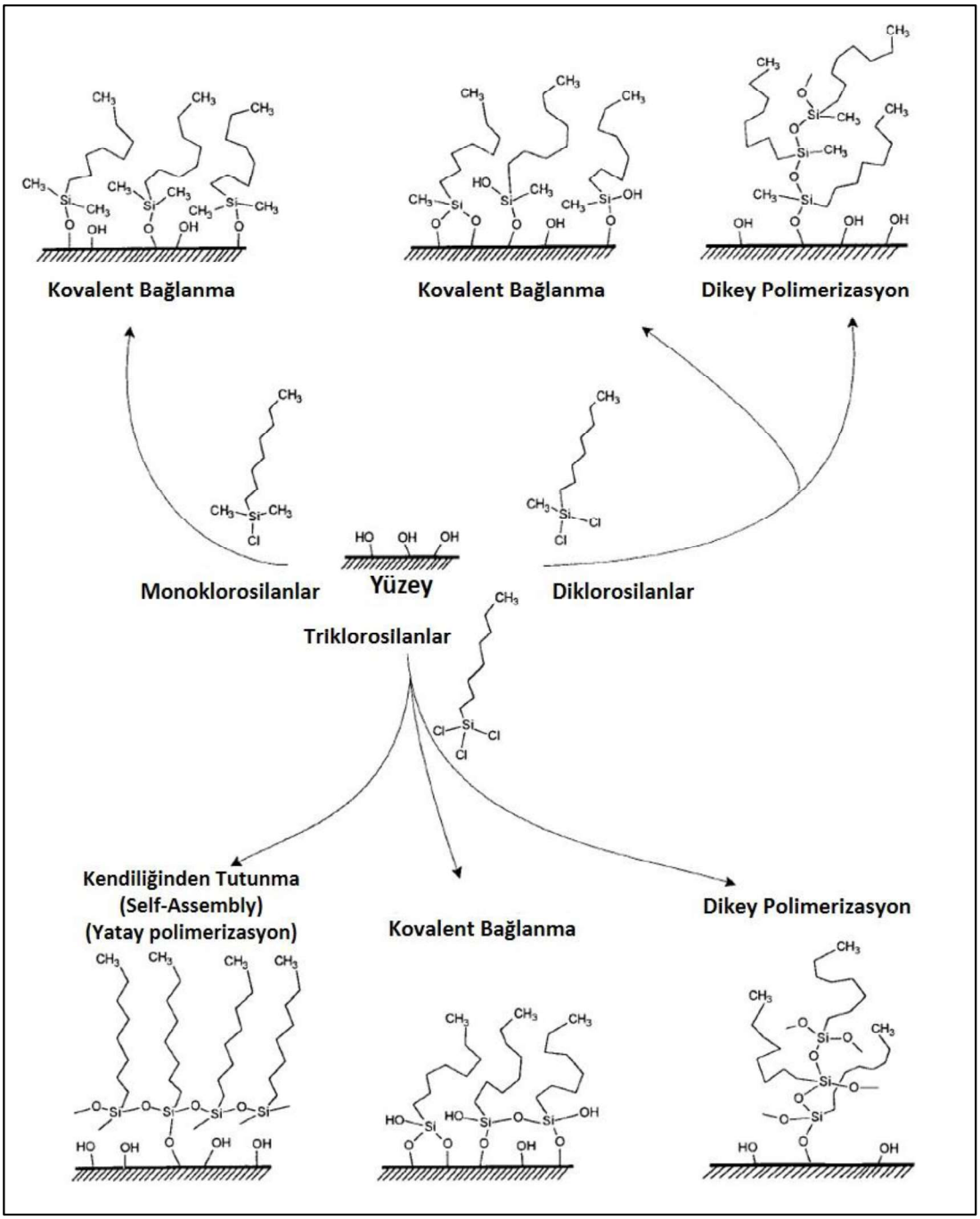


Şekil 3.3: Sun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya ait a) lotus yaprağının, b) döküm yöntemiyle hazırladıkları süperhidrofobik yüzeyin SEM görüntüleri, c) lotus yaprağı üzerindeki ve d) hazırladıkları süperhidrofobik yüzeyin üzerindeki su damlası fotoğrafları. (ACS Publications isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

Yapay süperhidrofobik yüzey hazırlamaya ait son dikkat çekici örnek çalışma ise Bhushan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada mikro-pürüzlü yüzey hazırlamakta en çok tercih edilen yöntemlerden biri olan litografi yöntemi kullanılmıştır. Silikon yüzeyler üzerinde fotolitografi yöntemiyle mikro boyutta sütunlar oluşturmuşlar, daha sonra da bu sütunları florlu bir silan ile (1,1,-2,2,-tetrahidroperflorosilan) kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle modifiye edip yüzeylerin süperhidrofobik özellikte olmasını hem mikro pürüzlülük oluşturarak hem de yüzeyleri hidrofobik özellikte kimyasal ile kaplayarak sağlamışlardır [25]. Bhushan ve arkaşlarının süperhidrofobik yüzeyler hazırlamak için kullandıkları yöntem pahalı, zor ve zaman alıcı bir prosestir.

3.2.1. Si-Filament Büyütme ile Süperhidrofobik Yüzey Elde Edilmesi

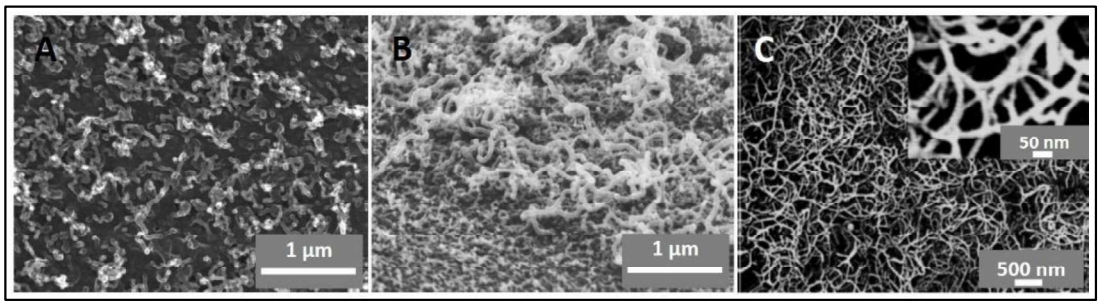
Silikonlar veya diğer bir adıyla polisiloksanlar geniş bir kullanım alanına sahip olmalarına rağmen, tek boyutta filament, fiber ve tüp şeklindeki polisiloksan yapıların oluşumu ve sentezlenmesi son yıllarda keşfedilmeye başlanmıştır. Bu polisiloksan yapılar; cam, metal, silikon ve kumaş yüzeylerde sıvı veya gaz fazında reaksiyonlarla elde edilmiştir ve elde edilen kaplamaların süperhidrofobik özellik gösterdiği belirtilmiştir. Sıvı ve gaz fazında reaksiyonlar ile elde edilen polisiloksan kaplamaların şeffaf olması, doğa ve insan sağlığına zararlı etkileri olan flor içermemesi ve kolay bir proses olması nedeniyle bu alandaki çalışmalar hızlanarak artmıştır. Düşük yüzey enerjili ve kimyasal olarak kararlı olan organosilanların, hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda farklı katı yüzeyler üzerinde nano boyutlu süperhidrofobik polisiloksan yapılar oluşturdukları belirlenmiştir. Reaksiyon koşullarına ve organosilanın yapısındaki hidroliz olabilen grup sayısına (mono-, di- ve tri- gibi) bağlı olarak, organosilanların hidroksil (OH^-) gruplarına sahip yüzeylerle reaksiyona girerek farklı polisiloksan yapıları oluşturdukları belirtilmiştir [26]–[30]. Şekil 3.4'de verildiği gibi, silanın zincir uzunluğuna ve içerdiği aktif grup sayısına bağlı olarak, aktifleştirilmiş yani -OH grubu içeren yüzeylerle reaksiyonu sonucunda çeşitli yapılar oluşturulabilmektedir [30]. Monofonksiyonel organosilanlar (R_3SiX, X:Cl) sadece bir adet hidroliz olabilecek gruba sahip olduğu için, su veya su buharı içeren bir ortamda, sadece tek bir tip bağlanma ile yüzeylere bağlanabilmekte olup, bu bağlanma Şekil 3.4'de de verildiği gibi kovalent bağlanmadır. Difonksiyonel organosilanlar (R_2SiX_2) ise iki adet hidroliz olabilecek gruba sahip olduğu için, ya kovalent bağlanma ile yüzeye tutunabilirler ya da dikey polimerizasyon ile yüzeyden başlayarak büyüme gösterebilirler (Şekil 3.4). Trifonksiyonel organosilanlar ($RSiX_3$) ise üç adet hidroliz olabilen gruba sahip oldukları için oldukça reaktif olup, su veya su buharı içeren ortamlarda aktif yüzey ile reaksiyona girerek iki veya üç boyutlu yapılar oluşturabilmektedirler. Şekil 3.4'de de verildiği gibi bu organosilanlar (triklorosilanlar) ile yüzeye kovalent bağlanma, kendiliğinden tutunma (self assembly) ile yatay polimerizasyon ve yüzeyden başlayarak büyüyen dikey polimerizasyon mekanizmaları mümkündür [30].



Şekil 3.4: Alkilklorosilanların aktifleştirilmiş (-OH grubu içeren) yüzeylerde olası reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin şematik gösterimi. (ACS Publications isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

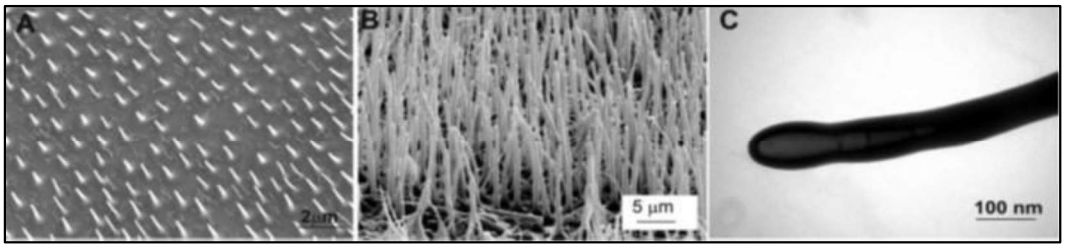
Uygun ortam ve şartlar altında, organosilanların hidroksil grubu içeren yüzeyler ile reaksiyonu sonucunda polisiloksan nanofilament büyütülüp süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanması konusunda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. İlk olarak 2006 yılında iki farklı araştırma grubu birbirinden bağımsız olarak, gaz ve sıvı fazında kontrollü nem ortamında metiltriklorosilan (MTCS) ile aktifleştirilmiş farklı

yüzeyleri reaksiyona sokmuşlar ve polisiloksan nanofilamentleri yüzeylerinde başarılı bir şekilde büyütmeyi başarmışlardır [31], [32]. Hazırladıkları bu kaplamalar, süperhidrofobik ve şeffaf olmaları, ayrıca kolay ve pahalı olmayan bir yöntemle elde edilmeleri nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Artus ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, oksijen plazma ile aktifleştirdikleri cam, silikon, alüminyum, titanyum ve polietilen yüzeylerini, %37 bağıl nem ortamında MTCS ile gaz fazında reaksiyona sokup, polisiloksan nanofilamentleri başarılı şekilde büyütmüşler ve temas açısı 150º'den büyük olan süperhidrofobik yüzeyleri hazırlamayı başarmışlardır [31]. Gao ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada, oksijen plazma ile aktifleştirdikleri silikon yüzeyleri susuz toluen ortamında MTCS ile sıvı fazda reaksiyona sokmuşlar ve süperhidrofobik polisiloksan nanofilamentleri başarılı bir şeklide elde etmişlerdir [32]. Her iki grubun elde ettikleri Si-nanofilamentlere ait SEM görüntüleri Şekil 3.5'de verilmiştir [31], [32]. Sıvı veya gaz ortamında silikon nanofilament büyütme çalışmalarına ait bu öncü iki çalışma oldukça ilgi görmüş ve literatürde birçok atıf alarak bu konuda yapılacak yeni çalışmalara ilham kaynağı olmuştur.



Şekil 3.5: Polisiloksan nanofilament büyütmede öncü iki çalışmaya ait SEM görüntüleri. Artus ve arkadaşlarının; a) silikon yüzeyde, b) cam yüzeyde büyüyen Si-nanofilament kaplamaları, c) Gao ve arkadaşlarının silikon yüzeylerde büyüttükleri Si-nanofilamentler. (John Wiley and Sons ve ACS Publications isimli yayınevlerinin izinleri ile çoğaltılmıştır.)

Stojanovic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, aktifleştirdikleri cam yüzeyleri etiltriklorosilan ile gaz fazında, %62 bağıl nem ortamında reaksiyona sokmuşlar ve "polisiloksan nanotüp" olarak adlandırdıkları yapıları elde etmişlerdir (Şekil 3.6). Ayrıca ortamdaki nem miktarının oluşacak yapılar üzerinde oldukça etkili olduğunu ve nem miktarı değiştikçe nanoyapıların şeklinin ve uzunluklarının değiştiğini belirtmişlerdir [33].



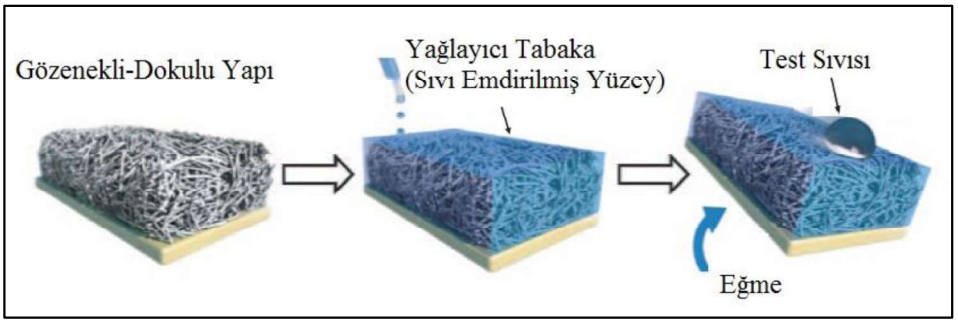
Şekil 3.6: Gaz fazında etiltriklorosilan kullanılarak elde edilen polisiloksan yapılara ait; a-b) SEM görüntüleri, c) tek bir nanotüpü gösteren TEM görüntüsü. (ACS Publications isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

4. SIVI EMDİRİLMİŞ KAYGAN POROZ YÜZEYLER (SLIPS)

Son zamanlarda ıslanmayan ve kirlenmeyen, süper sıvı itici yüzey elde edilmesi için geliştirilen yöntemlerden en dikkat çekeni; sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeylerdir (Slippery Liquid Infused Porous Surfaces, SLIPS). Bu süper sıvı itici yüzeylerin elde edilmesinde yol gösterici özelliği olan ilk çalışma; 2005 yılında Quéré ve arkadaşları tarafından yayınlanmış olup, kaygan bir sıvı emdirilmiş gözenekli bir yapıya, emdirilen sıvı ile karışmayan bir sıvı damlatıldığında, damlanın yüzeye yapışmayacağı ve yüzeyden akıp gideceği belirtilmiştir. Ayrıca bu şekilde hazırlanacak yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olacakları belirtilmiştir [34].

Sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzelerin elde edilmesi için gerçek anlamda yapılan ilk çalışma, 2011 yılında Wong ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada omnifobik yani hem suyu hem de yağı itebilen, kendi kendini onarabilen SLIPS'ler elde etmişlerdir [6].

SLIPS'lerin birçok avantajı olmakla birlikte; su tutmama ve buzlanmayı önleme [6], [9], [11], [35], damlalı yoğuşma [12], [13], kirlenmeyi önleme [14], [15], böcek itme [6], biyofilm oluşumunu engelleme [14], [16] ve korozyon azaltma [17], [18] gibi özellikleri araştırmacılar tarafından incelenmiş ve geliştirilmiştir. SLIPS'lerde; gözenekli-dokulu yapıya sahip yüzey, yağlayıcı sıvı ile kaplanır ve yüzeyin bu sıvıyı emmesi sağlanır. Yüzey yağlayıcı sıvıyı tamamen emdiğinde, yüzeyden akması istenilen sıvı (test sıvısı) yüzeye damlatılır ve yüzey eğildiğinde test sıvısının yüzeye tutunamaması ve yüzeyden akıp gitmesi istenir. Şekil 4.1'de SLIPS'lerin dizaynı şematik olarak verilmiştir [6].

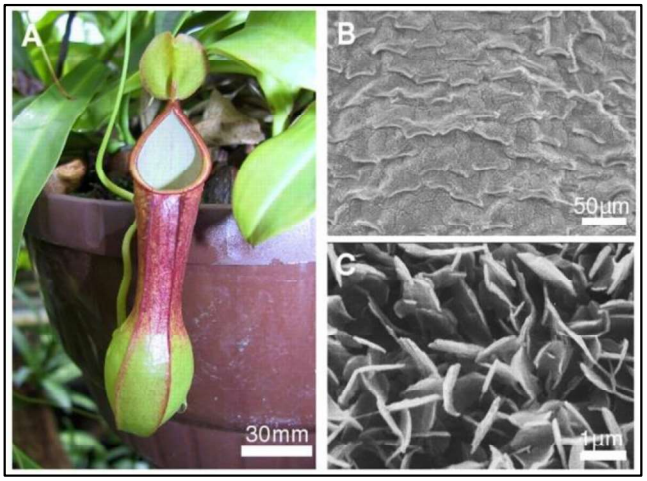


Şekil 4.1: SLIPS'lerin tasarlanmasına ait şematik gösterim. (Springer Nature isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

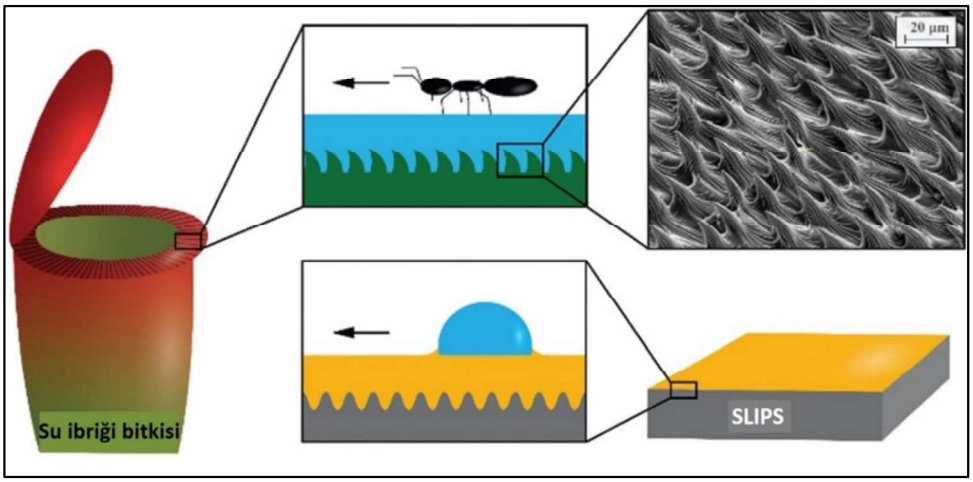
SLIPS'lerin sahip olması gereken ve tasarlanırken dikkat edilmesi gereken üç önemli parametre olup, bunlar:

- Yağlayıcı sıvı, gözenekli yapının içine iyi bir şekilde girmeli, yapıyı tamamen ıslatmalı ve yapının içinde kalmalı,
- Gözenekli yüzey yağlayıcı sıvı tarafından ıslanırken, test sıvısı tarafından ıslatılmamalı,
- Yağlayıcı sıvı ve test sıvıları birbiri ile karışmayan sıvılardan seçilmelidir [6].

SLIPS'ler doğadan ilham alınarak keşfedilmiş olup, böcek yiyen çiçeklerden biri olan suibriği (Nepenthes-Pitcher) bitkisinden esinlenilerek geliştirilmiştir. Suibriği bitkisine ait fotoğraf ve SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiş olup, bitkinin tüp şeklinde bir yapıya sahip olduğu ve tüpün iç kısmının poroz bir yapıya sahip olduğu ve bu poroz yapının kaygan sindirim sıvısıyla kaplı olduğu görülmektedir [8]. Bitkinin üzerine gelen sinek, böcek ve karınca gibi canlılar kaygan iç yüzeye tutunamayıp kayarlar ve bitkinin alt kısmında bulunan sindirim sıvısının içinde boğulurlar ve bitkiye besin kaynağı olurlar. Kaygan sindirim sıvısı omnifobik olup; suyu, yağı ve benzer sıvıları itme özelliğine sahiptir [7], [8]. Şekil 4.3'de şematik olarak gösterildiği gibi; Wong ve arkadaşları, suibriğinin bu özelliklerini taklit ederek SLIPS'ler elde etmişlerdir. Gözenekli yapıdaki katıya yağlayıcı sıvı emdirip, oldukça kaygan ve sıvı itme özelliğine sahip; sıcaklığa, basınca ve hasara dayanıklı transparan yüzeyler elde etmişlerdir [6], [7], [36].

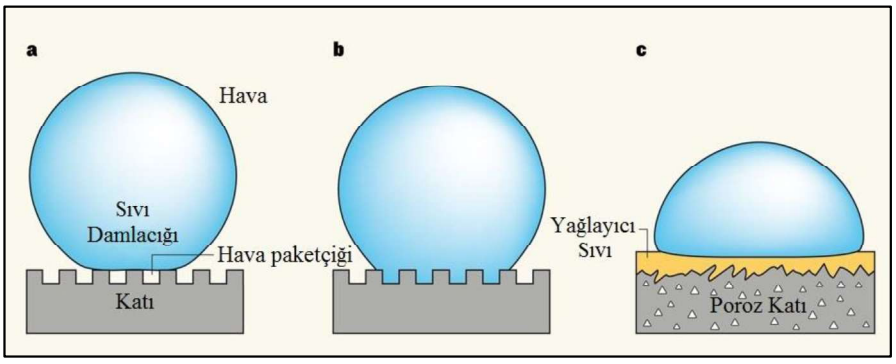


Şekil 4.2: Suibriği bitkisine ait a) fotoğraf, b-c) SEM görüntüleri. (Company of Biologists isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)



Şekil 4.3: Suibriği bitkisinden esinlenilerek SLIPS'lerin tasarlanmasına ait şematik gösterim. (Royal Society of Chemistry isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

SLIPS'lerde gözenekli veya dokulu yüzeylerle çalışıldığı için, pürüzlü yüzeylerdeki ıslanma olayını açıklayan Wenzel ve Cassie-Baxter modellerinin göz önünde bulundurulması gerekir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, Cassie-Baxter modelinde; heterojen pürüzlü yüzey (yani hem mikro hem de nano boyutta pürüzlülük içeren yüzey) ile sıvı damlacığı küresel şekilde yüzey üzerinde durur. Sıvı damlacıkları yüzey üzerinde tutunamadıkları için damlacıklar yüzey üzerinden kolayca akarlar. Wenzel modelinde ise; sıvı pürüzlü yüzeyin boşluklarına girer ve yüzey üzerindeki çukurları doldurur. Böylece sıvı yüzeye tutunur ve kolay akma davranışı gösteremez. SLIPS'lerde ise, Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi, sıvı damlacığı ile pürüzlü yüzey arasında yağlayıcı sıvı katmanı vardır. Sıvı damlacığı ile yağlayıcı sıvı birbirine karışmaz ve bu kaygan katman sayesinde sıvı damlacığı yüzeye tutunamaz ve kolayca akıp gider [6], [37].



Şekil 4.4: a) Cassie-Baxter modelinde, b) Wenzel modelinde ve c) SLIPS'lerde gerçekleşen ıslanma olayının şematik gösterimi. (Springer Nature isimli yayınevinin izni ile çoğaltılmıştır.)

SLIPS'lerin üretilmesi konusunda öncü çalışmalardan biri olan çalışmada Wong ve arkadaşları satın aldıkları teflon membranları ve replika döküm (moulding) yöntemiyle hazırladıkları epoksi bazlı yüzeyleri kullanıp SLIPS'ler elde etmişlerdir. Teflon membranlara başka hiçbir işlem uygulamadan perflorlanmış yağlayıcı sıvı emdirmişlerdir. Hazırladıkları epoksi bazlı yüzeyleri ise önce heptadekafloro 1,1,2,2-tetrahidrodesiltrikloro silan ile kaplamışlar ve hidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Daha sonra bu hidrofobik yüzeye perflorlanmış sıvı emdirip SLIPS'ler elde etmişlerdir. Sonuç olarak, hazırladıkları yüzeylerin su, buz ve böcek itme özelliğine sahip olduklarını belirtmişlerdir [6].

Subramanyam ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, standart fotolitografi yöntemi ile hazırladıkları silikon mikro sütunları, oktadesiltriklorosilan ile reaksiyona sokmuşlar ve hidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Daha sonra bu yüzeylere, yağlayıcı sıvı olarak silikon yağı emdirmişlerdir. Elde ettikleri SLIPS'lerin su ve buz tutma özelliklerini test etmişler ve yüzeylerin su tutmama ve buzlanmayı önleme özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [11].

Boreyko ve arkadaşları da benzer şekilde fotolitografi yöntemiyle silikon nano sütunları elde etmişler ve bu yüzeyleri (tridekafloro-1,1,2,2-tetrahidrooktil) trietoksisilan ile tolüen ortamında reaksiyona sokmuşlar ve süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Daha sonra bu yüzeylere beş farklı yağlayıcı sıvı (hekzedekan, perflorlanmış sıvı, 50 cSt viskoziteli silikon yağı, 350 cSt viskoziteli silikon yağı ve perfloropolieter) emdirmişlerdir. Sonuç olarak yüzeyleri su ile test etmişler ve SLIPS'ler elde etmişlerdir [38].

Solomon ve arkadaşları silikon yüzeyleri lazer ablasyon yöntemi ile işlemişler ve kolona benzer yapılar elde etmişlerdir. Daha sonra bu yüzeyleri oktadesil triklorosilan ile reaksiyona sokmuşlar ve elde ettikleri hidrofobik yüzeyleri değişik viskoziteye sahip silikon yağlarına batırmışlardır. Yüzeyler silikon yağlarını tamamen emince, yüzeyleri su ve gliserol ile test etmişler ve başarılı SLIPS'ler elde etmişlerdir [39].

Xiao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada poroz bütil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat yüzeyler hazırlamışlar ve bu yüzeylere perflorokarbon sıvıları emdirmişlerdir. Daha sonra elde ettikleri SLIPS'leri su ile test etmişler ve bu yüzeylerin deniz ortamında biyofilm oluşumunu ve biyolojik kirlenmeyi engelledeklerini belirtmişlerdir [40].

Zhu ve arkadaşları, silika parçacıkları ile karıştırdıkları PDMS'i, alüminyum ve teflon yüzeyler üzerine kaplamışlar ve daha sonra bu yüzeylere silikon yağı emdirmişlerdir. Hazırladıkları SLIPS'lerin su tutmama ve buzlanmayı önleme özelliğine sahip olduğunu belitmişlerdir [41].

Ozbay ve arkadaşları, hidrofobik polipropilen kağıt ve hidrofilik filtre kağıdını, çeşitli yağlayıcı sıvılarda bekletip, bu malzemelerin sıvıları emmesini sağlamışlardır. Hidrofobik yağlayıcı olarak; florlu alifatikler, polialfaolefin, silikon yağı ve dimetilsiklopentasiloksan, hidrofilik yağlayıcı olarak ise; etilen glikol, formamit ve su-gliserol karışımı kullanmışlardır. Hazırladıkları yüzeylerin buzlanmayı önleme davranışlarını incelemişler ve elde ettikleri sonuçları referans yüzeyler (alüminyum, bakır, polipropilen ve politetrafloroetilen) ile karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, su-gliserol karışımı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin buzlanmayı önleme davranışlarının oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir [42].

Tablo 4.1'de literatürde SLIPS'lerle ilgili yapılmış bazı çalışmalardan özet bilgiler verilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, SLIPS'ler hazırlanırken en çok kullanılan yağlayıcı sıvıların perflorlanmış yağlar (Krytox, Fomblin, perfloro dekalin, Fluorinert FC-70 ve Nascent gibi) olduğu görülmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, florlu bileşiklerin doğada uzun yıllar kalmasından dolayı, insan sağlığına ve doğaya zararlı etkileri görülmüş ve bu bileşiklerin kullanımını azaltma yolları aranmaya başlanmıştır [43]–[45]. SLIPS'lerle ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında, silikon yağının, yağlayıcı sıvı olarak kullanıldığı çalışmalarda da başarılı sonuçların elde edildiği görülmektedir [11], [39], [41], [46], [47]. Silikon yağlarının (polidimetil siloksanlar) polimer zincir uzunlukları değiştikçe, viskoziteleri de değişmektedir. Kimyasal yapılarından dolayı oldukça hidrofobiklerdir, iyi bir yağlayıcıdır ve insan sağlığı ile doğaya herhangi bir zararları yoktur. Ayrıca su ile karışmadıkları için, SLIPS'ler hazırlanırken yağlayıcı olarak kullanıldıklarında, test sıvısı olarak su ve su bazlı sıvılar kullanılabilir [6], [48].

Tablo 4.1: SLIPS'lerle ilgili literatürde yapılan çalışmalardan örnekler.

SLIPS Özellikleri	**Gözenekli (Pürüzlü) Yüzey**	**Üretim Yöntemi**	**Yağlayıcı Sıvı**	**Test Sıvısı**	**Kaynak**
Buz tutmama	Polipirol kaplanmış Al yüzeyler	Elektrokaplama	Krytox 100	Su	[9]
Sıvı itme kabiliyeti	Dağlanmış Al yüzeyler	HCl ile dağlama, silan kaplama	Perflorlanmış polieter (FomblinY)	Su, diiyotmetan, hekzadekan, dodekan, etanol	[49]
Su tutmama	Poli (bütil metakrilat-co-lauril metakrilat) organojel	Polimerizasyon	Silikon yağı	Su	[46]
Sıvı ve buz tutmama	PDMS organojel	Polimerizasyon	Silikon yağı, N-hekzadekan, N-tetradekan	Su, mayonez, ketçap, bal, sıvı yapıştırıcı	[50]
Kir tutmama	PDMS organojel	Polimerizasyon ve çapraz bağlama	Benzin, motorin, n-alkanlar	Parafin mumu	[51]
Kan pıhtısı ve enfeksiyon oluşumunu önleme	Pürüzlü poli (stiren-b-izobütilen-b-stiren) yüzey	Polimerizasyon	Perfloro dekalin	Su ve kan	[52]
Su tutmama	Pürüzlü silikon yüzeyler	Fotolitografi	Silikon yağı	Su	[47]
Buz tutmama	Silikon kauçuk	Yüksek sıcaklıkta vulkanizasyon	Krytox 103	Su	[53]
Korozyon koruma	Çelik yüzey	Çözme-biriktirme	Nascent FX 6200	Su	[54]
Kendi kendini temizleme	Poroz polifenilen oksit (PPO)	Su spreyleme ve buharlaştırma	Krytox 100	Su ve etanol	[55]
Su tutmama	Politetrafloro etilen bant	-	Fomblin YR1800	Su	[56]
Su tutmama	SiO_2 – Perfloroalkil metakrilik kopolimer karışımı	Karışımı yüzeye sürme	Krytox 100	Su, yağ ve etanol	[57]
Sıvı itme kabiliyeti	SiO_2 ve Polidiallildimetil amonyum klorür katmanları	Çok tabakalı kaplama	Krytox 100	Su ve oktan	[58]
Omnifobik yüzey	BPEI-PAA katmanları	Çok tabakalı kaplama kaplama, asitle pürüzleştirme	Krytox 100	Su ve yağ	[59]
Su ve buz tutmama	Kitin nanofiber ve SiO_2 katmanları	Çok tabakalı kaplama	Krytox 103	Su	[60]

4.1. Si-Filamentlere Yağlayıcı Emdirilerek Hazırlanmış SLIPS'ler

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, polisiloksan nanofilament kaplamaların, SLIPS'ler hazırlamak için kullanılabilirliğinin henüz tam olarak keşfedilemediği ve bu konuda sadece iki adet çalışmanın aynı araştırma grubu tarafından yapıldığı görülmüştür [61], [62]. Zhang ve arkadaşları yaptıkları ilk çalışmada, aktive ettikleri cam yüzeyleri MTCS ile sıvı fazda üç kez reaksiyona sokmuşlar ve böylece dallanmış polisiloksan nanofilamentler elde etmişlerdir. Hazırladıkları polisiloksan nanofilamentlerin, yağlayıcı sıvıyı tutabilecek poroz yapıyı oluşturduğunu ancak florlu yağlayıcının poroz yapıda sağlam bir şekilde tutunabilmesi için nanofilament yapılara florlu grupların eklenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu amaçla, polisiloksan nanofilamentleri florlu bir silanla (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perflorodesil-triklorosilan) modifiye etmişlerdir. Daha sonrasında da bu yüzeylere florlu bir yağlayıcı (Krytox 100) emdirip SLIPS'ler elde etmişlerdir ve bu yüzeylerin ıslanma önleyici ve kendi kendini temizleme özelliklerinin oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir [61]. Zhang ve arkadaşları yaptıkları diğer çalışmada ise, ilk çalışmada hazırladıkları SLIPS'leri çeşitli sıcaklıklarda test etmişler ve bu yüzeylerin ısıtma şartlarında SLIPS özelliklerini kaybettiklerini ve florlu yağlayıcının buharlaşıp yapıdan uzaklaştığını rapor etmişlerdir [62]. Bu sorunun temel nedeni, daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi florlu yağlayıcılarda karşılaşılan hızlı buharlaşma problemidir [10], [63], [64].

4.2. SLIPS'lerin Ümit Vaat Eden Uygulama Alanları

SLIPS'ler üstün sıvı ve katı itme, kirlenmeyi önleme, kendi kendini temizleyebilme ve biyolojik kirlenmeyi önleme özellikleri sayesinde; havacılık, otomotiv, gıda, güneş enerjisi, deniz teknolojisi, elektronik, mimari ve tıbbi birçok alandan kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu kaygan yüzeyler; su, buz, yağ, toz ve bakteri gibi kirletici faktörlerden kaynaklanan bir yüzeyin karşılaşabileceği neredeyse her türlü kirlenme sorununu ortadan kaldırabilmektedirler [6], [36], [65]–[67].

SLIPS kaplamaların en dikkat çekici uygulama alanlarından birisi güneş enerjisi sektörüdür. Güneş enerjisi; hiçbir zaman tükenmeyecek yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Güneş enerjisi sektörünün amacı, güneş ışınlarından yayılan

fotonlardan yararlanılarak enerji elde etmek ve güneşi verimli bir güç kaynağı haline getirmektir. Güneş; sınırsız, kolay depolanan ve çevre dostu bir enerji kaynağı olup, güneş enerjisi sistemleri düşük maliyeti ve yüksek verimi nedeniyle en çok tercih edilen enerji sistemlerinden biridir. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesini sağlayan en temel sistem; güneş panelleridir. Sürekli açık alanda bulunan güneş panelleri üzerinde yağmur, toz, kir, polen, kum, böcek ve kuş dışkısı gibi çeşitli çevresel faktörler nedeniyle kirlenme meydana gelir ve enerji verimi bu kirlenme yüzünden büyük oranlarda düşer. Kirlenen güneş panellerini temizlemek zahmetli ve pahalı olup, ayrıca kullanılan temizleyiciler nedeniyle çevreye zararlı ve panele zarar veren bir işlemdir. Özellikle büyük ölçekte kurulan güneş paneli tarlalarında kirlenen panellerin temizlenmesi oldukça zor ve pahalı bir süreçtir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda güneş panellerinin kirlenmesini en baştan engelleyen, böylece enerji verimi düşmesinin ve yüksek temizlik maliyetlerinin önüne geçen kaplamaların geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmakta olup, SLIPS kaplamalar üstün kayganlık ve dayanıklılık özellikleri sayesinde bu konuda ilgi çekmektedir [66], [68]–[70]. Okada ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, cam yüzeyler üzerinde nanoboyutta pürüzlülüğe sahip PVDF-HFP (poliviniliden diflorit hekzafloropropilen) polimer filmleri hazırlamış ve bu kaplamaya florlu bir yağlayıcı (perfloropolieter, PFPE) emdirerek SLIPS hazırlamışlardır. Hazırladıkları kaplamanın yüksek ışık geçirgenliğine sahip olduğunu ve bu sayede güneş panellerine uygulanabileceğini rapor etmişlerdir [68]. Abe ve arkadaşları ise, elektrospun kaplama ile cam yüzeyler üzerine PVDF-HFP fiberleri kaplamışlar, sonrasında ise fiberleri PFPE ile yağlayıp şeffaf SLIPS'ler elde etmişlerdir. Hazırladıkları şeffaf ve kirlenmeyi önleyen SLIPS'lerin güneş panellerine uygulanması ile, panellerde meydana gelen kirlenmenin önlenebileceğini ve kirlenme kaynaklı enerji verimindeki düşüşün engellenebileceğini rapor etmişlerdir [69].

SLIPS kaplamaların en dikkat çekici uygulama alanlarından bir diğeri ise tıp ve biyomalzeme sektörüdür. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte hastaların yaşam kalitesini ve süresini artırmak için, kateter, yapay kalp kapakçığı, vasküler greft (yapay damar) ve stent gibi birçok tıbbi malzeme ve cihazın kullanılması yaygınlaşmıştır. Tıbbi malzeme ve cihazlar kan ve vücut sıvılarıyla sürekli temas halinde olup, pıhtı birikimi ve biyofilm oluşumu için uygun ortam oluşmasına neden olurlar. Oluşan biyofilm ve kan pıhtıları nedeniyle cihazların kullanımı başarısız olmakta, tıbbi cihaz kaynaklı hastalıkların görülme oranı artmakta ve hatta ölümlere neden olmaktadır

[71]–[77]. Tıbbi cihazların yüzeyinde oluşan biyokirlenmenin önlenmesi amacıyla çeşitli antibiyotik kaplamalar veya tedavileri uygulanmakta ancak verimli ve etkin sonuçlar alınamamaktadır. Ayrıca pahalı bir ilaç olan antibiyotiklerin insan sağlığına çeşitli olumsuz etkileri olabilmektedir. Tıbbi malzemelerde oluşan biyokirlenme nedeniyle hastanın tedavisi gecikmekte, ölüm riski artmakta, hastanede kalış süresi ve maliyet artmaktadır [78]. Tıbbi malzeme ve cihazların yüzeylerinde oluşan biyokirlenmenin temizlenmesinde yaşanan sorunlar nedeniyle, araştırmacılar bu kirlenmenin oluşmasını engelleyici yüzey modifikasyonu ve kaplama yöntemleri geliştirmeye başlamışlardır. Bu sayede biyokirlenme yüzeyde oluşmadan engellenmiş olacak ve tıbbi malzeme ve cihazlarda görülen kan, pıhtı ve biyofilm birikmesi kaynaklı problemler ortadan kaldırılacaktır [74]–[78]. Kateter gibi kanla temas halinde bulunan biyomalzemelerde karşılaşılan en temel problem; kanın bu malzemelerin yüzeylerinde pıhtılaşması olup, oluşan kan pıhtıları zamanla yüzeyden kopmakta ve kan dolaşımına katılıp vücudun çeşitli bölgelerinde (akciğer ve beyin gibi) tıkanıklığa ve ölümcül sonuçlara neden olmaktadırlar. Pıhtılaşma; protein ve hücrelerin yüzeye tutunması ile başlayan ve trombosit-fibrin ağının oluşmasıyla sonuçlanan çok adımlı bir prosestir. Dolayısıyla tıbbi cihaz ve malzemelerde pıhtılaşma problemini engellemek için, protein ve hücrelerin yüzeye tutunmasını engelleyecek ve kanın yüzeyden akıp gitmesini sağlayacak kaplamaların geliştirilmesi gerekmektedir. Üstün kayganlık ve sıvı itici özellikleri nedeniyle SLIPS'lerin biyomalzemelere uygulanabilirliği ve bu malzemelerde biyokirlenmeyi önlemeleri oldukça ilgi çekici bir konu olup, son yıllarda araştırmacılar tarafından bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [74].

Yuan ve arkadaşları, poli(stiren-b-izobütilen-b-stiren) yüzeylere floro-karbon (1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perflorooktil metakrilat) bağlayarak pürüzlü bir kaplama hazırlamışlar ve bu kaplamalara yağlayıcı (perflorokarbon) emdirip SLIPS elde etmişlerdir. Hazırladıkları SLIPS'lerin protein bağlanmasını, trombosit tutunmasını ve dolayısıyla pıhtı oluşumunu engellediğini rapor etmişlerdir. Ayrıca hazırladıkları SLIPS'lerin antibakteriyel özellikte olduğunu ve çeşitli bakterilerin (*E. coli* ve *S. aureus*) yüzeye tutunmasını engellediğini belirtmişlerdir. Hazırladıkları antitrombotik ve antibakteriyel kaplamaların biyomedikal malzemelere ve cihazlara uygulanabileceğini ve bu cihazlarda karşılaşın pıhtı ve biyofilm kaynaklı problemlerin çözülebileceğini belirtmişlerdir [52].

Badv ve arkadaşları, kateter yüzeylerinde oluşan kan pıhtılarının tromboembolik kompliasyonlara (kan pıhtısının yüzeyden ayrılıp kan dolaşımıyla başka bir bölgeye gitmesi ve o bölgede tıkanıklığa neden olması) ve cihazın bozulmasına neden olabildiğini belirtmişler ve bu problemleri ortadan kaldırmak için kateter yüzeylerine SLIPS kaplama hazırlayıp pıhtılaşmayı önlemişlerdir. Bu amaçla, polieter amitten yapılmış kateter malzemelerini kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle, florlu bir silan kullanarak modifiye etmişlerdir. Silan yardımıyla pürüzlü hale getirdikleri yüzeylere perflorlanmış yağlayıcı (perfloro dekalin) emdirip kan tutmayan ve pıhtı oluşumunu engelleyen SLIPS'leri kateterler üzerinde hazırlamışlardır [74].

Badv ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada, cam yüzeyleri CVD yöntemiyle florlu bir silan ve aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye etmişlerdir. Böylece yüzeylerinde hem florlu yağlayıcıyı emebilecek (florlu silan yardımıyla), hem de biyofonksiyonlu gruplar (APTES yardımıyla) oluşturmuşlardır. Daha sonra yüzeylerine perflorlu yağlayıcı emdirmiş ve biyofonksiyonal SLIPS'ler elde etmişlerdir. Hazırladıkları bu kaplamaların ayarlanabilir hücre yapışmasına imkan verdiğini, istenilen ve hedeflenen biyolojik grupların yüzeye yapışması sağlanırken, istenmeyen grupların yüzeye tutunmasının engellenebileceğini belirtmişlerdir [79].

Leslie ve arkadaşları, tüp ve kateter gibi çeşitli tıbbi malzemelerin yüzeyini florlu bir silan ile sıvı fazında modifiye etmişler ve ardından bu yüzeylere florlu bir yağlayıcı (perfloro dekalin) emdirip SLIPS hazırlamışlardır. Elde ettikleri SLIPS'lerin kan tutmadığını, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engellediğini belirtmişlerdir. Bu kaplamalar sayesinde, tıbbi cihaz veya malzeme kullanılan hastalarda pıhtı önleyici (antikoagülan) ilaç kullanımının azalacağını, pıhtı kaynaklı tıkanıklıkların ve biyokirlenmenin en alt seviyelere indirebileceğini belirtmişlerdir [80].

Sunny ve arkadaşları, kamera ile görüntüleme prensibine dayalı, kan ve vücut sıvılarıyla temas halindeki tıbbi cihazlarda karşılaşılan kamera camının kirlenmesi ve görüntü kalitesinin düşmesi sorununa odaklanmışlar ve bu amaçla endoskopi cihazının lensini çok tabakalı kaplama yöntemiyle poli(diallildimetilamonyum) ve Ludox-silika kolloidi ile kaplamışlardır. Sonrasında bu kaplamaları florlu veya florsuz silan ile modifiye edip, yüzeylere perflorlanmış yağ veya silikon yağı emdirmişlerdir. Hazırladıkları SLIPS'lerin kan ve mukus gibi çeşitli vücut sıvılarını itici özelliğe sahip olduğunu ve endoskopi lensinin bu sıvılar tarafından kirlenmeyip, temiz kaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca hazırladıkları kaplamaların antibakteriyel özellikte de olduğunu belirtmişlerdir [81].

Manna ve arkadaşları, cam, alüminyum ve polietilen tereftalat (PET) gibi yüzeyler ile polietilenden yapılmış kateter malzemelerini çok tabakalı kaplama yöntemiyle polietilen imin (PEI) ve poli(2-vinil-4,4,dimetilazlakton) (PVDMA) polimerleri ile 35 kat olacak şekilde kaplamışlardır. Daha sonra bu yüzeylere silikon yağı (45-55 cSt) emdirmiş ve SLIPS'ler elde etmişlerdir. Hazırladıkları yüzeylerin bakteri (*C. albicans*) tutunmasını ve biyofilm oluşumunu engellediğini belirtmişlerdir [82]. Manna ve arkadaşları florsuz yağlayıcı (silikon yağı) ile başarılı kaplamalar hazırlamışlardır ancak uyguladıkları yöntem zor ve pahalı bir proses olup, endüstriyel anlamda uygulanabilirliği düşüktür.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, biyokirlenmeyi azaltmak için hazırlanan SLIPS'lerin çoğunda florlu kimyasallar ve yağlayıcıların kullanıldığı görülmektedir. İnsan sağlığına ve çevreye zararlı etkileri bilinen pahalı ve uçucu olan florlu kimyasalların, özellikle tıbbi amaçlı uygulamalarda kullanılması büyük bir tezat oluşturmaktadır. Flor içermeyen, uçucu olmayan ve biyouyumlu silikon yağları ile hazırlanan SLIPS'lerin de biyomedikal uygulamalarda başarılı bir şeklide kullanılabileceği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiş olup [83]–[87], araştırmacıların bu konu üzerinde yoğunlaşması, flor içermeyen yağlayıcılar ve kimyasallar ile biyomalzemelerde uygulanmak üzere kaplamalar geliştirmeleri gerekmektedir.

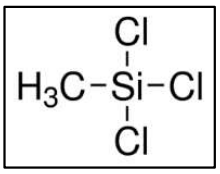
5. MATERYOL ve METOT

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan organosilanlar ve silikon yağlarına ait özellikler aşağıda verilmiştir.

• Metiltriklorosilan (MTCS)

Polisiloksan nanofilamentlerin sentezlenmesinde kullanılan organosilanlardan biri MTCS olup, kimyasal yapısı Şekil 5.1'de, fiziksel özellikleri ise Tablo 5.1'de verilmiştir.



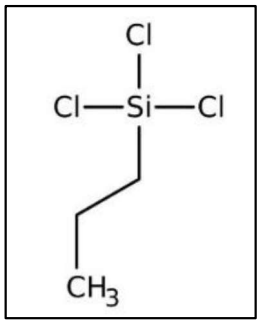
Şekil 5.1: Metiltriklorosilanın (MTCS) kimyasal yapısı.

Tablo 5.1: Metiltriklorosilana ait fiziksel ve teknik özellikler.

Kimyasal Bileşimi	**CH_3SiCl_3**
Molekül Ağırlığı (g/mol)	149,48
Renk ve Görünüş	Renksiz, sıvı
Yoğunluk (g/mL, 25 ºC)	1,273
Kaynama Noktası (ºC, 760 mmHg)	66
Saflık Oranı (%)	99
Üretici Firma	Sigma-Aldrich

• N-propiltriklorosilan (n-PTCS)

Polisiloksan nanofilamentlerin sentezlenmesinde kullanılan organosilanlardan bir diğeri ise n-PTCS olup, kimyasal yapısı Şekil 5.2'de, fiziksel ve teknik özellikleri ise Tablo 5.2'de verilmiştir.



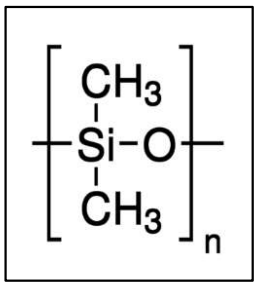
Şekil 5.2: N-propiltriklorosilanın (n-PTCS) kimyasal yapısı.

Tablo 5.2: N-propiltriklorosilana ait fiziksel ve teknik özellikler.

Kimyasal Bileşimi	**$C_3H_7SiCl_3$**
Molekül Ağırlığı (g/mol)	177,53
Renk ve Görünüş	Renksiz, sıvı
Yoğunluk (g/mL, 25 ºC)	1,190
Kaynama Noktası (ºC, 760 mmHg)	123-124
Saflık Oranı (%)	98
Üretici Firma	Acros Organics

- Silikon Yağları

Polisiloksan nanofilamentlerin yağlanıp, SLIPS'lerin elde edilmesi için silikon yağları kullanılmıştır. Silikon yağları; inert ve biyouyumlu malzemeler olup, çok geniş viskozite aralıklarında üretilebilmeleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Deneysel çalışmalarda kullanılan silikon yağlarının kimyasal yapıları Şekil 5.3'de, fiziksel ve teknik özellikleri ise Tablo 5.3'de verilmiştir.



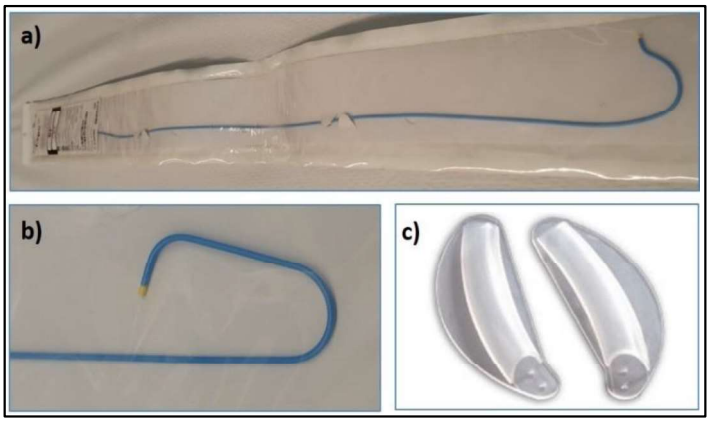
Şekil 5.3: Silikon yağının kimyasal yapısı.

Tablo 5.3: Silikon yağlarına ait fiziksel ve teknik özellikler.

Viskozitesi (cSt, 25 °C)	**10**	**20**	**100**	**350**	**1000**
Kimyasal Bileşimi	$[-Si(CH_3)_2O-]_n$	$[-Si(CH_3)_2O-]_n$	$[-Si(CH_3)_2O-]_n$	$[-Si(CH_3)_2O-]_n$	$[-Si(CH_3)_2O-]_n$
Renk ve Görünüş	Renksiz, sıvı	Renksiz, sıvı	Renksiz, sıvı	Renksiz, sıvı	Renksiz, sıvı
Yoğunluk (g/mL, 25 °C)	0,93	0,95	0,96	0,97	0,97
Kaynama Noktası (°C/0,002 mmHg)	>140	>140	>140	>140	>140
Üretici Firma	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich ChemBio	Sigma-Aldrich

Kullanılan diğer kimyasallar ve malzemeler:

- Sülfürik Asit (H_2SO_4, %95-97, Merck),
- Hidrojen Peroksit (H_2O_2, %30, Merck),
- Etanol (Merck),
- Ultra Saf Su (Merck),
- Koroner kateter (polyester ve poliüretan karışımı, Boston Scientific) (Şekil 5.4),
- Tıbbi silikon bazlı burun ateli (Summit Medical) (Şekil 5.4) [88],
- Trombin tutucu florojenik substrat (Z-Gly-Gly-Arg-AMC, Bachem),
- Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS, VWR),
- Asetik asit (Fisher Scientific),
- Kalsiyum klorür ($CaCl_2$, Fisher Scientific),
- Kristal viyole çözeltisi (Fisher Scientific),
- Triptik soya bakteri besi yeri (BD Bacto tryptic soy broth, Fisher Scientific),
- Sodyum sitrat (Fisher Scientific),
- Maya ekstraktı (VWR),
- Glikoz (VWR),
- *Staphylococcus aureus (S. aureus)* burun izolatı Dr. Michael G. Surette'den temin edilmiştir.



Şekil 5.4: Koroner kateter a-b) ve burun atellerine c) ait fotoğraflar.

5.2. Metot

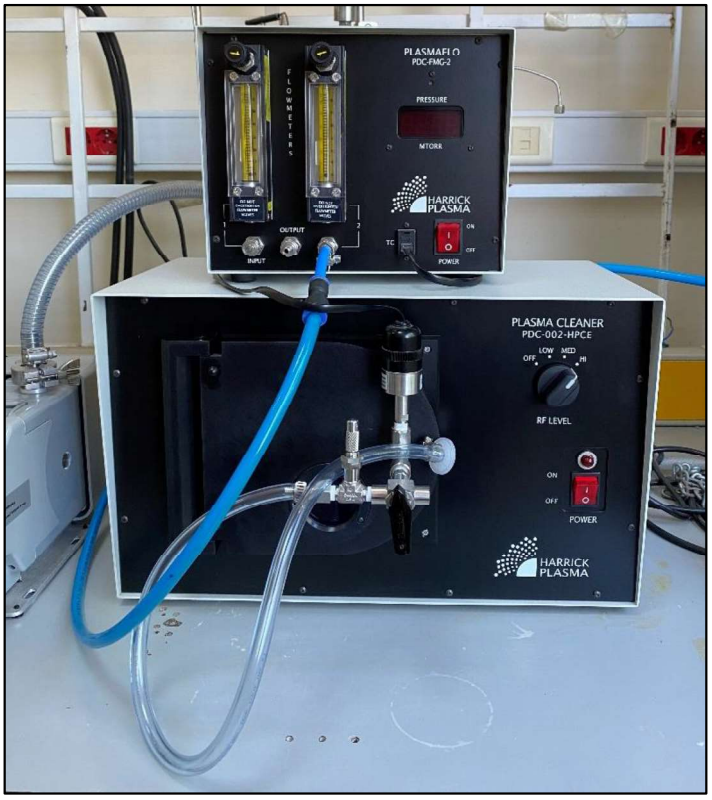
Bu tez çalışması kapsamında, cam yüzeyler piranha çözeltisi veya oksijen plazma cihazı ile aktifleştirilip çeşitli silanlar ile kaplanmış ve yüzeylerde polisiloksan nanofilamentler büyütülmüştür. Hazırlanan kaplamaların ıslanma özellikleri temas açısı ölçümleri ve kayma açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların transparanlıkları ise görünür ışık geçirgenliği ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Cam yüzeylere ek olarak polimerik kateter malzemeleri ve silikon bazlı burun atelleri de silanlar ile modifiye edilerek polisiloksan nanofilamentler ile kaplanmış ve bu kaplamalar da temas açısı ölçümleri, kayma açısı ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Ayrıca bu kaplamaların biyofilm oluşumunu engelleme ve pıhtı oluşumunu önleme özellikleri de test edilmiştir.

5.2.1. Yüzey Aktivasyonu

Cam yüzeyler (ISOLAB marka, 26x76x1 mm boyutlarında cam lamlar); silanlarla reaksiyona sokulmadan önce iki farklı yöntemle aktive edilmiştir. İlk yöntemde, “piranha” çözeltisi ile aktivasyon sağlanmıştır. Bu amaçla; cam lamlar ilk olarak etanol ile temizlenmiş ve ardından cam şale içerisine yerleştirilmiştir. Cam yüzeylerin üzerine dikkatli bir şekilde ilk önce sülfürik asit (H_2SO_4), ardından damla damla hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenmiş ve piranha çözeltisi (hacimce yüzde 7:3; H_2SO_4/ H_2O_2) hazırlanmıştır. Cam yüzeyler iki saat boyunca 80ºC’lik su banyosunda

tutulmuş ve ardından bir gece boyunca çözeltide bırakılıp aktivasyonun tamamlanması beklenmiştir. Ertesi gün cam yüzeyler piranha çözeltisinden çıkartılıp saf su ile iyice yıkanmış ve 125ºC'deki etüvde 30 dakika boyunca tutulup kurutulmuşlardır. 30 dakikalık süre sonunda camlar oda sıcaklığında soğutulup ardından hemen silanlar ile reaksiyona sokulmuşlardır.

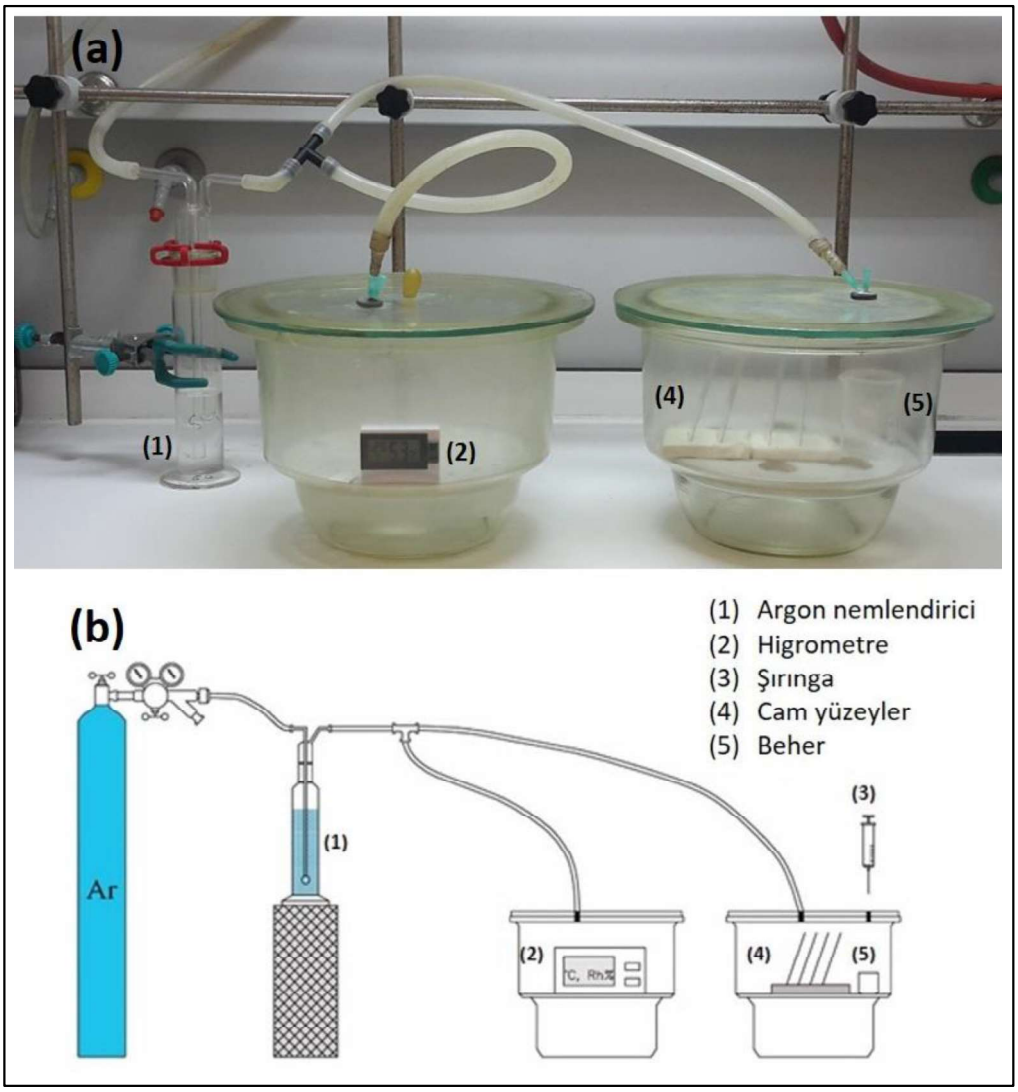
Yüzeylerin aktivasyonunda kullanılan bir diğer yöntem ise; oksijen plazma yöntemidir. Bu yöntemde; Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve McMaster Üniversitesi (Kanada) Makine Mühendisliği bölümlerinde bulunan Harrick marka oksijen plazma temizleyicileri [89] kullanılmıştır (Şekil 5.5). Etanol ile temizlenmiş yüzeyler cihaz içerisine yerleştirilmiştir ve cihazın kapağı kapatılarak vakum pompası çalıştırılıp vakum ortamı oluşturulmuş ve ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra cihaz içine oksijen gazı yollanmış ve cihaz çalıştırılarak yüzeyler yüksek basınçlı oksijen plazma ile 2 dakika boyunca aktifleştirilmiştir. Daha sonra oksijen gazı durdurulmuş, cihaz kapatılmış, cihazın içerisindeki gazlar boşaltılmış ve aktifleştirilmiş yüzeyler cihazdan alınıp, doğrudan silanlar ile reaksiyona sokulmuşlardır. Bu yöntem ile cam lamlar, polimerik kateterler ve silikon bazlı burun atelleri aktifleştirilmiştir.



Şekil 5.5: Oksijen plazma temizleyicisine ait fotoğraf.

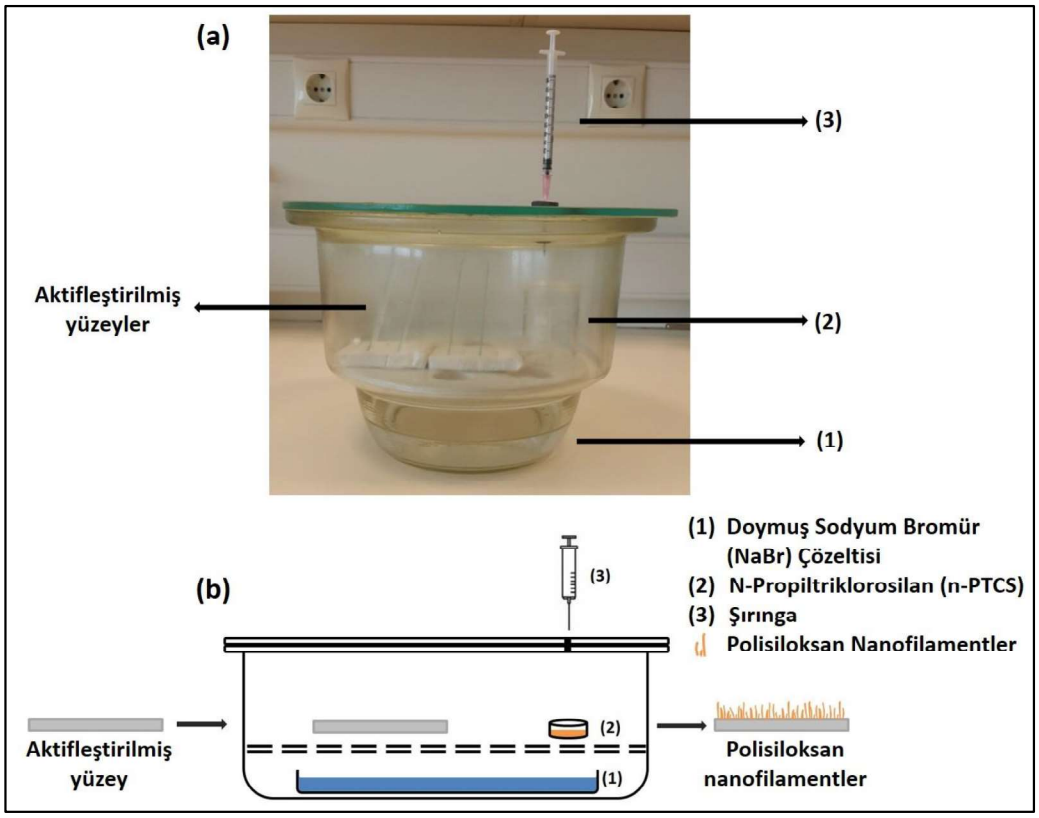
5.2.2. Si-Filamentlerin Yüzeylerde Büyütülmesi

Aktifleştirilmiş yüzeylerin çeşitli silanlar ile reaksiyona sokulup polisiloksan nanofilamentlerin büyütülmesi; gaz fazında reaksiyonlar ile gerçekleştirilmiştir. Gaz fazında Si-filament büyütebilmek için, ortamda belirli miktarda nem bulunmalıdır. Bu nedenle gaz fazındaki reaksiyonlar kontrollü nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla iki farklı reaksiyon düzeneği geliştirilmiştir. İlk düzenek Şekil 5.6'de verilmiş olup, cam yüzeylerin reaksiyonu bu düzenekte gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte, eş iki desikatör (her biri 5 L hacimli) birbirine paralel olarak bağlanmıştır. Birinci desikatörde ortamdaki bağıl nem kontrolü yapılırken ikinci desikatörde ise reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla birinci desikatöre nem değerini ölçmek için higrometre konulmuş, ikinci desikatöre ise aktifleştirilmiş cam yüzeyler ve boş bir beher konulmuştur. İki desikatör birbirine eş olduğu için ve aynı şartlar sağlandığı için, ilk desikatörde ölçülen bağıl nem değerinin, ikinci desikatör için de geçerli olduğu kabul edilmiş ve yapılan eş zamanlı nem ölçümleri ile bu kabulün doğruluğu onaylanmıştır. İki desikatör argon tüpüne eş olarak bağlanmıştır (Şekil 5.6). Bağıl nem değerini düşürmek için sisteme kuru argon gazı, bağıl nem değerini artırmak için ise sisteme nemli argon (su tüpünden geçirilmiş) gönderilmiştir. İstenilen bağıl nem değerine ulaşıldıktan sonra argon akışı durdurulmuş ve ikinci desikatörde bulunan behere istenilen miktarda organosilan (MTCS veya n-PTCS) enjekte edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda, çeker ocak altındaki desikatörler yavaş ve dikkatli bir şekilde açılıp ortamdaki gazların uzaklaşması için 10 dakika beklenmiş ve ardından kaplanmış yüzeyler desikatörden alınıp karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.



Şekil 5.6: Yüzeylerin gaz fazında reaksiyonuna ait birinci deney düzeneğinin a) fotoğrafı ve b) şematik gösterimi.

Gaz fazındaki reaksiyonlar için geliştirilen ikinci düzenek ise Şekil 5.7'da verilmiştir. Bu düzenekte biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanan ve test edilen yüzeyler (cam lamlar, polimerik kateterler ve silikon bazlı burun atelleri) reaksiyona sokulmuştur.



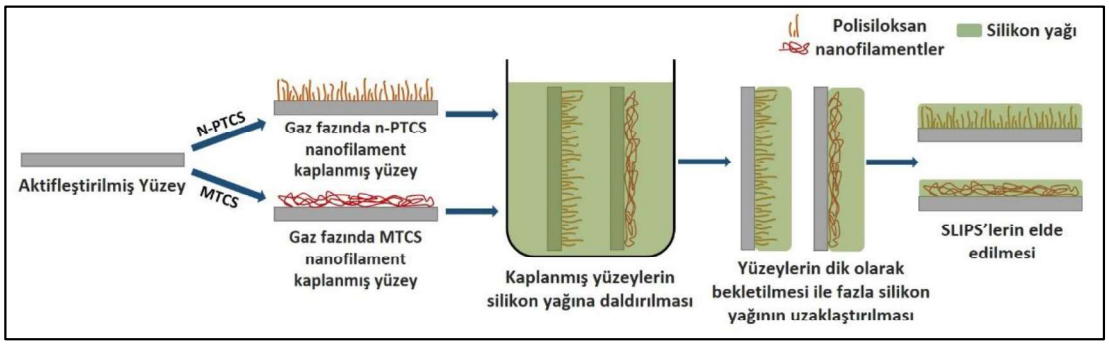
Şekil 5.7: Yüzeylerin gaz fazında reaksiyonuna ait ikinci deney düzeneğinin a) fotoğrafı ve b) şematik gösterimi.

Birinci düzenekte ortamdaki bağıl nem değerini ayarlamak için kuru veya nemli argon gazı kullanılırken, ikinci düzenekte istenilen nem değerini elde etmek için doymuş sodyum bromür (NaBr) çözeltisi kullanılmıştır. Bilindiği üzere her doymuş tuz çözeltisinin, kapalı bir ortama konulduklarında sağladıkları belli bir değerde nem miktarı vardır. Bu konuda literatürde birçok çalışma mevcut olup, her tuz çözeltisine ait nem değeri tablolar halinde verilmiştir [90], [91]. Hazırlanan gaz fazında reaksiyon düzeneğinde (Şekil 5.7), ortamdaki bağıl nem değerini ayarlamak amacıyla doymuş sodyum bromür çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla kapalı bir saklama kabının alt kısmına NaBr çözeltisi, üst kısmına ise higrometre konulmuş ve kabın kapağı kapatılarak ortamdaki nem değeri düzenli olarak okunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, iki saatin sonunda ortamdaki nem değerinin %55±2'ye ulaştığı ve bu değerde sabit kaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla reaksiyonun başlatılabilmesi için iki saatlik beklemenin yeterli olduğu kabul edilmiştir. Reaksiyon için, kabın üst kısmına aktifleştirilmiş yüzeyler ve boş bir beher konulmuştur. Kabın kapağı kapatılıp iki saat beklenmiş ve iki saatin sonunda nem değerinin sabitlenmiş olduğu kabul edilip, boş beherin içine 0,5 ml n-PTCS enjekte edilip reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi

sonunda, çeker ocak altındaki reaksiyon kutusu yavaş ve dikkatli bir şekilde açılıp ortamdaki gazların uzaklaşması için 10 dakika beklenmiş ve ardından kaplanmış yüzeyler kutudan alınıp karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.

5.2.3. Sıvı Emdirilmiş Kaygan Poroz Yüzeylerin (SLIPS) Hazırlanması

Gaz fazında hazırlanan, polisiloksan nanofilament büyütülmüş yüzeylerden sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeylerin (SLIPS) hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 5.8'de verilmiştir. Polisiloksan nanofilament büyütülmüş yüzeyler, farklı viskozitelerdeki (10, 20, 100, 350 ve 1000 cSt) silikon yağlarına 2 saat daldırılmış ve ardından yüzeyler dikey olarak asılarak kaplama tarafından emilemeyen fazla silikon yağının yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Kaplamalar 60 gün süreyle askıda tutulmuş ve kaplamaların günlük ağırlıkları ölçülerek yüzeydeki yağ miktarları belirlenmiştir. Karakterize edilecek SLIPS'ler ise bir gün süreyle askıda tutulmuş ve ardından çeşitli ölçümleri veya görüntüleri alınmıştır.



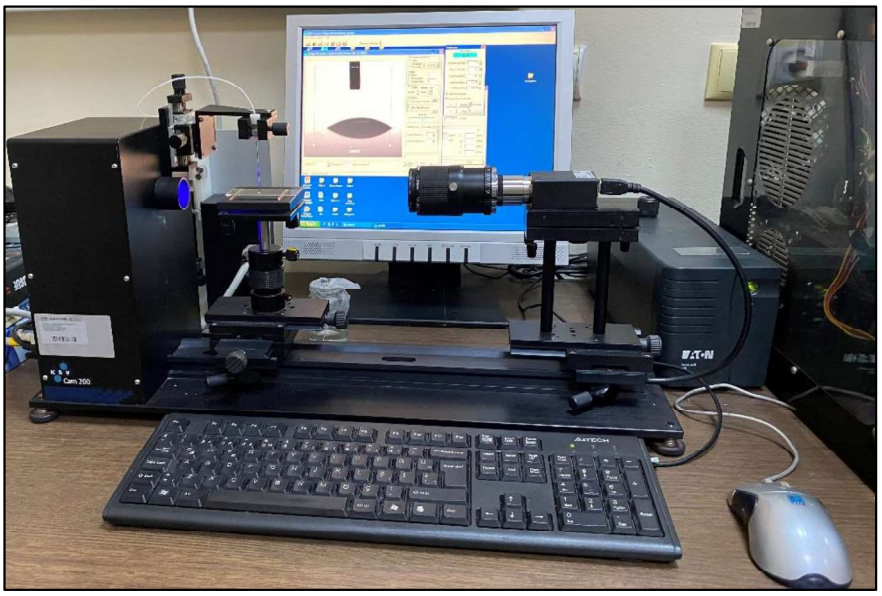
Şekil 5.8: SLIPS'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi.

5.3. Yüzeylerin Karakterizasyonu

Gaz fazında polisiloksan nanofilament büyütülmüş ve ardından silikon yağı emdirilmiş SLIPS'ler çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiş ve bu kaplamaların ıslanabilirlikleri, yüzey morfolojileri, kaplama şeffaflığı, kaplamaların dayanıklılığı, kaplamaların kirlenmeme ve çeşitli sıvıları itme kabiliyetleri ile kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği incelenmiştir.

5.3.1. Temas Açısı Ölçümleri

Gaz fazında MTCS ve n-PTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütülmüş kaplamaların ve bu kaplamalara silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin ıslanabilirlikleri, Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan temas açısı ölçüm cihazı (KSV CAM 200) ile karakterize edilmiştir. Bu cihaz (Şekil 5.9) ile kaplamaların statik denge temas açıları (θ_e), ilerleyen temas açıları (θ_a) ve gerileyen temas açıları (θ_r) ölçülüp, temas açısı histerezisleri (CAH) hesaplanmıştır.



Şekil 5.9: Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazına ait fotoğraf.

Statik denge temas açısı (θ_e) ölçümlerinde; yüzey üzerine 5 µl hacminde ultra saf su cihaza bağlı otomatik iğne (dispenser) ile damlatılmış ve bilgisayardaki yazılım programı yardımıyla su damlasının yüzeyde oluşturduğu temas açısı hesaplanmıştır. Bu ölçüm aynı numunenin beş farklı noktası için tekrarlanmış ve ölçülen açı değerlerinin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak rapor edilmiştir. İlerleyen temas açısı (θ_a) ölçümlerinde; yüzey üzerine 3 µl hacminde ultra saf su damlatılmış ve iğne damlanın tam ortasında olacak şekilde damla içine yerleştirilmiştir. Daha sonra su miktarı çok yavaş bir şekilde (0,2 µl/sn hızla) 3 µl'den 8 µl'ye arttırılmış ve bu esnada da damla fotoğrafları cihaz tarafından kaydedilmiştir. Damla hacmi artışı sırasında kaydedilen damla profillerinden de ilerleyen temas açısı ölçülmüş ve hesaplanmıştır. Gerileyen temas açısı (θ_r) ölçümlerinde ise; yüzey üzerine 10 µl

hacminde su damlatılmış ve iğne damlanın tam ortasında olacak şekilde damla içine yerleştirilmiştir. Daha sonra damla, iğne tarafında geri çekilerek (0,1 µl/s hızla) hacmi 10 µl'den 3µl'ye düşürülmüştür. Damla hacmi azalırken iğne de yavaş yavaş aşağıya doğru itilmiş, böylece damlanın şeklinin bozulmaması ve iğnenin damlanın içinden çıkmaması sağlanmıştır. Damla hacmi azalırken damla fotoğrafları cihaz tarafından kaydedilmiş ve bu damla profillerinden gerileyen temas açısı ölçülmüş ve hesaplanmıştır. İlerleyen ve gerileyen temas açıları, aynı numunenin beş farklı bölgesinde ölçülmüş ve bu açı değerlerinin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak rapor edilmiştir. Yüzeylere ait temas açısı histerezisi (CAH) değerleri ise; ilerleyen temas açısı (θ_a) ile gerileyen temas açısı (θ_r) değerleri arasındaki farktan bulunup, rapor edilmiştir.

5.3.2. Kayma Açısı Ölçümleri

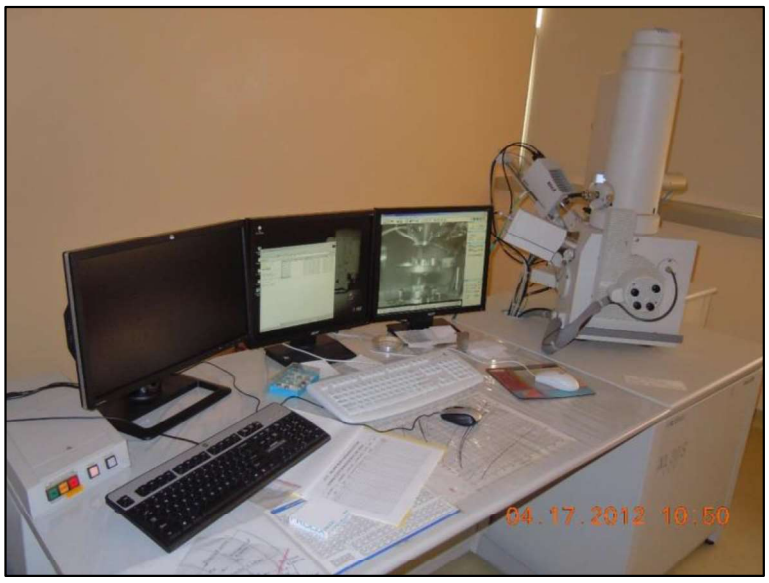
Polisiloksan nanofilament büyütülmüş yüzeylerin ve bu yüzeylere silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin ıslanabilirlik ve suyu itme özelliklerini belirlemek amacıyla, bu yüzeylere ait kayma açıları McMaster Üniversitesi (Kanada) Makine Mühendisliği Bölümü'nde bulunan dijital açı ölçer (ROK marka) yardımıyla ölçülmüş olup, fotoğrafı Şekil 5.10'da verilmiştir. Kayma açısı ölçülecek yüzey, açı ölçer üzerine yerleştirilmiş ve üzerine 5 µl sıvı damlası (su veya kan) damlatılmıştır. Daha sonra cihazın kolu yavaşça yukarıya doğru kaldırılarak numuneye eğim verilmeye başlanmıştır ve sıvı damlasının hareket etmeye başladığı en küçük açı değeri "kayma açısı" olarak belirlenmiştir. Bu ölçüm aynı yüzey için beş kere tekrar edilmiş ve bu kayma açılarının ortalaması ve standart sapması hesaplanarak rapor edilmiştir.



Şekil 5.10: Kayma açısı ölçümlerinde kullanılan dijital açı ölçere ait fotoğraf.

5.3.3. Yüzey Morfolojisi İncelemeleri

Gaz fazında büyütülen polisiloksan nanofilament kaplamaların morfolojileri, filamentlerin büyüklükleri ve kaplama kalınlıkları, Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Şekil 5.11'de verilen taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL 30 SFEG) yardımıyla görüntülenmiş ve incelenmiştir. Numuneler analiz edilmeden önce altın ile kaplanmış ve böylece numuneler iletken hale getirilmiştir. Polimerik kateterlerin, burun atellerinin ve silikon yağı emdirilmiş numunelerin morfolojik incelemeleri ise, McMaster Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü'nde bulunan taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-7000 F) ile incelenmiştir.



Şekil 5.11: Yüzey morfolojisi karakterizasyonunda kullanılan Philips marka XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskobu.

5.3.4. Yüzey Şeffaflığının Belirlenmesi

Gaz fazında polisiloksan nanofilament kaplanan cam yüzeylerin ve bu yüzeylere silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin şeffaflığını belirlemek amacıyla numuneler Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan UV-vis spektrometresi (PG Instruments marka, T-80 model) ile analiz edilmiştir (Şekil 5.12). Numunelerde ölçüm yapılmadan önce numune haznesi boş olarak hava ortamında, 400-700 nm dalga boyu aralığında ölçüm alınarak taban çizgisi (baseline) belirlenmiş

ve cihaz kalibre edilmiştir. Daha sonra cihaza numune yerleştirilerek 400-700 nm dalga boyu aralığında ölçüm alınmış ve elde edilen değerlerle her numune için; dalga boyuna (nm) karşılık görünür ışık geçirgenliği (transmitans, %) grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.12: Numunelerin şeffaflığının belirlenmesinde kullanılan UV-vis spektrometresine ait fotoğraf.

5.3.5. Kaplamaların Dayanıklılığının Belirlenmesi

Gaz fazında polisiloksan nanofilament büyütülmüş cam yüzeylerin çeşitli kimyasallara karşı dayanımları test edilmiştir. Bu amaçla MTCS veya n-PTCS nanofilament büyütülmüş cam yüzeyler çeşitli kimyasal veya çözeltilerde (toluen, aseton, asidik çözelti (pH 3, asetik asit-su çözeltisi) ve bazik çözelti (pH 11, amonyak-su çözeltisi) 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ayrıca kaplamalar 95ºC'deki toluende de 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda yüzeyler saf su ile yıkanıp, argon ile kurutulmuş ve ardından temas açısı ölçümleri ve UV-vis spektrometresi ile karakterize edilmiş ve kaplamaların çeşitli kimyasallara karşı dayanımları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Benzer şekilde n-PTCS filament büyütülmüş ve silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş SLIPS'lerin de çeşitli kimyasallara (asidik (pH 3) çözelti, bazik (pH 11) çözelti, aseton, toluen ve hekzan) karşı dayanımları test edilmiştir. SLIPS'ler kimyasallardan çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanmış ve 80ºC etüvde bir saat kurutulmuştur ve ardından temas açısı ölçümleri ile kaplamaların dayanımları test edilmiştir.

n-PTCS filament büyütülmüş ve silikon yağı (10 ve 350 cSt) emdirilmiş SLIPS'lerin termal dayanıklılıklarının belirlenmesi için; ağırlığı önceden ölçülmüş yüzeyler 80ºC'deki etüve yatay olarak yerleştirilmiş ve 6 gün boyunca numuneler

etüvde tutulmuştur. Her günün sonunda numuneler etüvden alınıp ağırlıkları ölçülmüş ve tekrar etüve konulmuştur. 6 günün sonunda ise yüzeylerin temas açıları ve temas açısı histerezis değerleri ölçülmüş ve kaplamaların sıcaklığa karşı dayanımları belirlenmiştir.

n-PTCS filament büyütülmüş ve silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş SLIPS'ler su ile yıkama testine tabi tutulmuş ve böylece yağmur gibi ortamlardaki dayanımları belirlenmiştir. Bu amaçla; Şekil 5.13'de verildiği gibi numuneler dik olarak ve 45^{o} açı ile tutulmuş ve yüzey üzerine sürekli olarak su damlası 10 ml/dak hızla 2 saat boyunca akıtılmıştır. Kaplamaların ağırlıkları yıkama öncesinde ve yıkama boyunca her 15 dakikada bir ölçülmüştür. Yıkama sonunda ise kaplamalar temas açısı ölçümleri ve ağırlık değişimleri ile devamlı akan su damlasına karşı dayanımları belirlenmiştir.



Şekil 5.13: SLIPS'lerin devamlı akan su damlasına karşı dayanımlarının belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği.

5.3.6. Kaplamaların Kirlenmeme ve Çeşitli Sıvıları İtme Özelliklerinin İncelenmesi

MTCS veya n-PTCS filament büyütülmüş ve silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş SLIPS numunelerin çeşitli sıvıları itme ve yüzeyde tutmama özelliklerini incelemek amacıyla, yüzeylere 30^{o} eğim verilmiş ardından yüzeylere çeşitli polar sıvılar (su ve gliserol), apolar sıvı (zeytin yağı) çeşitli emülsiyonlar (ketçap ve soya sosu)

damlatılmış ve bu sıvıların yüzeylerden akma davranışları video kamera ile kaydedilmiştir. Sıvıların akma hızları ve yüzeyde leke veya iz bırakıp bırakmadıkları incelenmiş ve böylece hazırlanan SLIPS'lerin çeşitli polar, apolar ve emülsiyonları itme kabiliyetleri incelenmiştir.

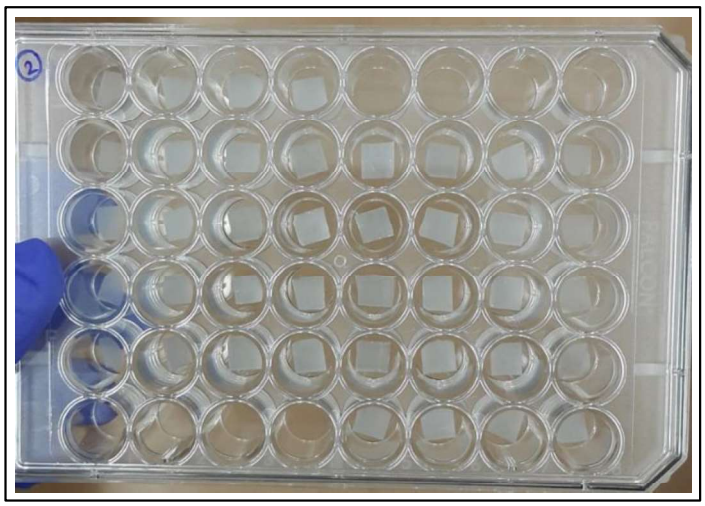
5.3.7. Kaplamaların Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

n-PTCS filament büyütülüp, silikon yağı emdirilerek hazırlanan kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliklerini incelemek amacıyla çeşitli testler; Kanada'daki McMaster Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır. Bu amaçla; cam yüzeyler, polimerik kateter malzemeler ve silikon bazlı burun atelleri n-PTCS filament ile kaplanmış ve ardından silikon yağı emdirilerek SLIPS'ler elde edilmiştir. Daha sonra bu yüzeylerin biyofilm oluşumunu engelleme özellikleri ile kan tutmama ve pıhtı oluşumunu engelleme özellikleri incelenmiştir.

5.3.7.1. Kaplamalarda Biyofilm Oluşumunun İncelenmesi

Yüzeyler (cam, polimerik kateter ve silikon bazlı burun atelli) üzerinde biyofilm oluşum çalışmaları *Staphylococcus aureus (S. aureus)* burun izolatı (nasal isolate) kullanılarak yapılmıştır. Dondurulmuş bir stoktan az miktarda *S. aureus* alınıp, %0,2 sodyum sitrat, %0,6 maya ekstraktı ve %0,5 glikoz ile zenginleştirilmiş triptik soya bakteri besiyerine (TSB) konulmuş ve bir gece bekletilmiştir. Daha sonra bakteriler temiz TSB ile hacimce 1:100 (bakteri:TSB) oranında seyreltilmiştir. Optik yoğunluk mikroplaka okuyucu (BioTek marka Synergy Neo2 model) ile 600 nm'de 0,4 değerinde okunduğunda (OD_{600}=0,4) bakterilerin biyofilm testleri için hazır olduğu kabul edilmiş ve bu bakteriler ile testler yapılmıştır. Kaplamasız yüzeyler, n-PTCS filament büyütülmüş yüzeyler ve n-PTCS filament büyütülmüş ve silikon yağı emdirilmiş yüzeyler 48-kuyucuklu plakaya konulmuş (Şekil 5.14) ve ardından her kuyucukta 350 µl hacminde olacak şekilde bakteri-TSB (hacimce 1:50 oranında) karışımı eklenmiştir. Daha sonra plakalar 5 gün boyunca 37 ºC'de 30 rpm'de inkübe edilmiştir. 5 günün sonunda yüzeyler plakalardan çıkarılmış ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS; phosphate-buffered saline) ile yıkanıp tekrar 48-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiştir. Her kuyucuğa 700 µl hacminde kristal viyole (crystal violet) çözletisi

(%0,05) eklenmiş ve 15 dakika beklenmiştir. Ardından numuneler plakadan çıkarılıp saf su ile yıkanmış ve boş bir plakaya dizilip kurumaları için bir gece beklenmiştir. Numuneler kuruduktan sonra her bir kuyucuğa 700 µl hacminde asetik asit (%30) eklenmiş ve 15 dakika boyunca beklenip mor boyanın çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. 15 dakikanın sonunda her bir kuyucuktan 250 µl hacminde asetik asit alınıp boş bir 96 kuyucuklu plakaya konulmuş ve mikroplaka okuyucu (BioTek marka Synergy Neo2 model) ile plaka 590 nm'de okunmuş ve her yüzey için biyofilm oluşma miktarı belirlenmiştir.



Şekil 5.14: Biyofilm oluşumu testleri için 48-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiş numunelerin örnek gösterimi.

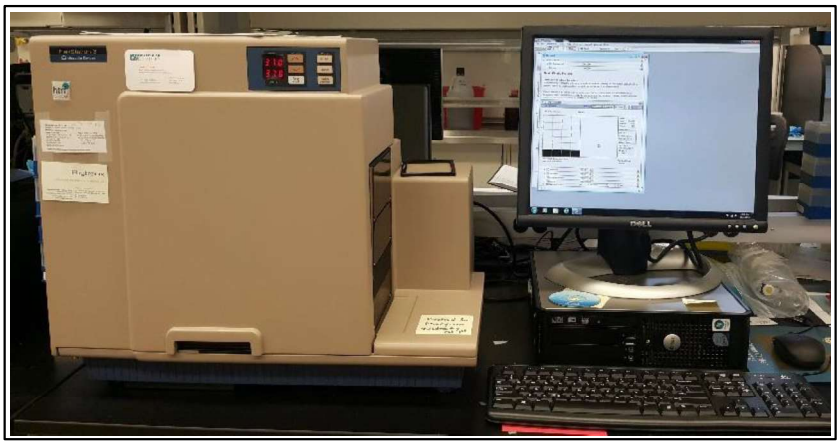
Ayrıca numuneler SEM ile analiz edilip, yüzeylerde oluşan biyofilm miktarı incelenmiştir. Bu amaçla yukarıda anlatıldığı gibi 5 gün boyunca inkübe edilen numuneler plakadan alınıp PBS ile yıkanmış ve glutardialdehitte (%2,5) 1 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra yüzeyler tekrar PBS ile yıkanıp sırasıyla %10, %30, %50, %70, %90 ve %100'lük etanol çözeltilerinde 10'ar dakika bekletilmiştir. Daha sonra numuneler kurutulmuş, altın kaplanmış ve SEM ile incelenmiştir.

5.3.7.2. Kaplamaların Kan Tutmama ve Pıhtı Oluşumunu Engelleme Özelliklerinin İncelenmesi

Kaplamasız yüzeyler (cam, polimerik kateter ve silikon bazlı burun atelli) ve bu yüzeyler üzerinde hazırlanan n-PTCS filament kaplamalar ile SLIPS kaplamaların antitrombotik etkilerini incelemek amacıyla çeşitli kan testleri yapılmıştır. Cam

yüzeylerin antitrombotik özellikleri insan kanı plazması ile yapılan pıhtılaşma deneyleri (plasma clotting assay) ile, kateter ve burun splintlerinin antitrombotik özellikleri ise insan kanı plazması ile yapılan trombin üretim ölçümü (thrombin generation assay) ile belirlenmiştir. Pıhtılaşma ve trombin üretim ölçümü deneylerinde kullanılan mikroplaka okuyucu (Molecular Devices, FlexStation 3) Şekil 5.15'de verilmiştir. Ayrıca cam yüzeylerin, kateterlerin ve burun atellerinin ve bu yüzeylerde hazırlanan SLIPS kaplamaların kan ile olan etkileşimlerini görmek ve kan pıhtısını itme kabiliyetlerini belirlemek amacıyla insan kanı deneyleri (whole blood assay) yapılmıştır.

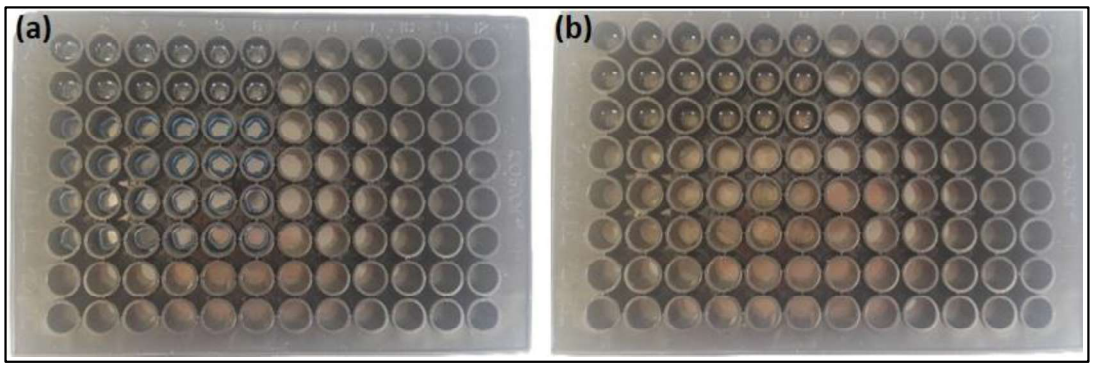
Plazma pıhtılaşma deneyleri için; kaplamasız ve n-PTCS filament kaplanmış cam yüzeyler 0,3 cm'lik kare parçalara kesilmiş ve 96-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiştir. n-PTCS filament kaplanmış cam yüzeylerden bazılarına 200 µl hacminde silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) damlatılmış ve 15 dakika beklenip ardından fazla yağ alınmış ve böylece farklı viskozitelerde silikon yağı emdirilmiş SLIPS'ler elde edilmiştir. 96-kuyucuklu plakalar; bir sıra boş, bir sıra kaplamasız cam yüzey, bir sıra n-PTCS filament kaplanmış cam yüzey ve birer sıra da farklı viskozitelerde silikon yağları ile hazırlanmış SLIPS'ler olacak şekilde hazırlanmıştır. Plakadaki her kuyucuğa 100 µl hacminde sitratlanmış insan plazması konulmuş ve plaka 37 ºC'de 5-7 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Ardından pıhtılaşmanın başlaması için her kuyucuğa $CaCl_2$ (1 M) içeren HEPES (4-(2-hidroksietil)-1-piperazineetansülfonik asit) (100 µl, 20 mM, pH 7,4) tampon çözeltisi eklenmiş ve pıhtı oluşumu mikroplaka okuyucu yardımıyla kinetik modda, 120 dakika boyunca 10 saniyelik aralıklarla, 405 nm'de absorbans okunarak incelenmiştir. Her yüzey için en az dokuz tekrar yapılmıştır. Pıhtılaşma zamanı; bilgisayar yazılımı ile absorbans-zaman grafiğinden hesaplanan yarı-maksimum absorbans (half-maximal absorbance) değerine ulaşma zamanı olarak kaydedilmiştir. Pıhtılaşma deneylerinden sonra numuneler SEM analizi için; PBS ile yıkanmış, formaldehitte (%4) 20 dakika bekletilmiş ve ardından tekrar PBS çözeltisine konulmuş ve SEM analizine kadar bu çözeltide bekletilmiştir. SEM analizinden hemen önce numuneler kurutulmuş, altın kaplanmış ve sonrasında SEM ile incelenmiştir.



Şekil 5.15: Pıhtılaşma ve trombin üretim ölçümü deneylerinde kullanılan mikroplaka okuyucuya ait fotoğraf.

Trombin üretim ölçümü deneyleri için; kaplamasız ve n-PTCS filament kaplanmış kateterler ve burun atelleri 96-kuyucuklu plakalara yerleştirilmek üzere kesilmiştir. Kateterler, 1,7 cm uzunluğunda parçalara kesilmiş ve kuyucukların çeperlerini kaplayacak şekilde halka haline getirilmiş ve plakaya yerleştirilmiştir. Burun atelleri ise, biyopsi delgisi (biopsy punch, Integra Miltex) ile 6 mm çapında disklere bölünmüş ve 96-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiştir (Şekil 5.16). n-PTCS filament kaplanmış yüzeylere 200 µl hacminde silikon yağı damlatılmış, 15 dakika beklenmiş ve ardından fazla yağ geri alınmış ve böylece SLIPS'ler hazırlanmıştır. Plakalar; bir sıra boş, bir sıra kaplamasız ve bir sıra SLIPS'ler olacak şekilde hazırlanmıştır. Her bir kuyucuğa 80 µl insan kanı plazması ve 20 µl HEPES (0,02 M) tampon çözeltisi eklenmiş ve plakalar 37ºC'de 10 dakika inkübe edilmiştir. Ardından her kuyucuğa florojenik substrat (Z-Gly-Gly-Arg-AMC, 1 mM) ve $CaCl_2$ (25 nM) içeren HBS (HEPES tamponlu tuz çözeltisi- HEPES Buffered Saline) çözeltisinden 100 µl hacminde eklenmiştir. Floresan mikroplaka okuyucu yardımıyla trombin üretimi verileri; sırasıyla 360 nm ve 460 nm'lik uyarım (excitation) ve emisyon (emission) dalga boylarında 90 dakika boyunca 1 dakikalık aralıklarla kaydedilmiştir. Trombin üretim ölçümü deneyinde, florojenik substratın hidrolizinin ve moleküllerinin ayrılmasının sürekli ölçülmesi ile trombin üretim eğrisi (trombin miktarına karşılık zaman eğrisi) elde edilmiştir. Pik trombin yüksekliği (nM), pik trombine ulaşma zamanı (dakika), ilk trombin oluşmundan gecikme süresi (lag time to initial thrombin generation, dakika), endojen trombin potansiyeli (ETP, nM x dakika) ve hız indeksi (nM/dakika) gibi trombin üretim parametreleri elde edilen verilerden bilgisayar yazılımı (Technothrombin TGA evaluation software) yardımıyla

hesaplanmıştır. Her yüzey için en az 18 tekrar yapılmıştır. Trombin üretimi ölçümü deneylerinden sonra numuneler SEM analizi için; PBS ile yıkanmış, formaldehitte (%4) 20 dakika bekletilmiş ve ardından tekrar PBS çözeltisine konulmuş ve SEM analizine kadar bu çözeltide bekletilmiştir. SEM analizinden hemen önce numuneler kurutulmuş, altın kaplanmış ve sonrasında SEM ile incelenmiştir.



Şekil 5.16: Trombin ölçümü deneyleri için 96 kuyucuklu plakaya yerleştirilen a) kateter ve b) burun atellerine ait örnek gösterim.

Cam yüzeylerin, kateterlerin ve burun atellerinin ve bu yüzeylerde hazırlanan SLIPS kaplamaların kan ile olan etkileşimlerini görmek ve kan pıhtısını itme kabiliyetlerini belirlemek amacıyla insan kanı deneyleri (whole blood assay) yapılmıştır. Bu amaçla kaplamasız ve n-PTCS filament kaplanıp silikon yağı emdirilmiş yüzeyler ağırlıkları ölçüldükten sonra plakalara yerleştirilmiş ve her birine 400 µl hacminde insan kanı eklenmiştir. Ardından pıhtılaşmanın başlaması için her kuyucuğa $CaCl_2$ (1 M) içeren HEPES (100 µl, 20 mM, pH 7,4) tampon çözeltisi eklenmiş ve plakalar 37ºC'de 3 saat boyunca inkübe edilmiştir. Daha sonra yüzeyler plakadan çıkarılmış, ağırlıkları tekrar ölçülüp yüzeylerde tutunan pıhtı miktarı belirlenmiş, ardından PBS ile yıkanmış, formaldehitte (%4) 20 dakika bekletilmiş ve ardından tekrar PBS çözeltisine konulmuş ve SEM analizine kadar bu çözeltide bekletilmiştir. SEM analizinden hemen önce numuneler kurutulmuş, altın kaplanmış ve sonrasında SEM ile incelenmiştir. Bu deney ile yüzeylerin pıhtıyı tutma, trombosit yapışması ve kan hücresi yapışması özellikleri incelenmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. MTCS İçin Optimum Kaplama Koşullarının Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında, MTCS kullanılarak gaz fazında reaksiyon ile, aktifleştirilmiş cam yüzeyler üzerinde optimum şekilde polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gerekli koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla; farklı miktarda bağıl nem içeren ortamlarda, farklı silan (MTCS) konsantrasyonuyla ve farklı reaksiyon sürelerinde polisiloksan nanofilament büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonunda yüzeylerin temas açıları ölçülerek, oluşan filamentlerin veya yapıların şekli, büyüklüğü ve yoğunluğu incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

6.1.1. Optimum Bağıl Nem Miktarının Belirlenmesi

Literatürde daha önce gerçekleştirilmiş MTCS kullanılarak gaz fazında polisiloksan nanofilament büyütme çalışmaları incelendiğinde, tüm çalışmalardaki reaksiyonların belli bir aralıktaki bağıl nem değerindeki ortamlarda gerçekleştirildiği ve bu nem değerlerinin polisiloksan nanofilament büyütmek için gerekli olduğunun belirtildiği görülmektedir [33], [92]–[94]. Ancak bu çalışmalarda optimum nem değerinin nasıl belirlendiğine dair sistematik ve kapsamlı bir çalışma rapor edilmemiştir. Dolayısıyla bu tez çalışmasının ilk aşamasında MTCS ile gaz fazında polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gerekli olan % bağıl nem değeri belirlenmiştir. Bu amaçla, silan konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi diğer tüm değişkenler sabit tutulup, ortamdaki nem miktarı değiştirilerek gaz fazında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve cam yüzeyler MTCS ile kaplanmıştır. Ardından yüzeylerin temas açıları ölçülmüş (Tablo 6.1) ve yüzeyler üzerinde oluşan polisiloksan yapılar SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.1). Aktifleştirilmiş cam yüzeyler üç farklı bağıl nem ortamında (%27±2, %38±2 ve %50±2) 0,5 ml MTCS ile 24 saat gaz fazında reaksiyona sokulmuş ve elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüş ve temas açısı histerezisleri (CAH) hesaplanmıştır. Tablo 6.1'de görüldüğü gibi; bağıl nem miktarı %27±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 125±2°, temas açısı histerezisi 34° olarak, bağıl nem miktarı %38±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı

167±1º, temas açısı histerezisi 7º olarak ve son olarak bağıl nem miktarı %50±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 91±3º, temas açısı histerezisi 34º olarak belirlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde, %38±2 bağıl nem ortamında gerçekleştirilen reaksiyonla yüksek temas açılı ve düşük temas açısı histerezisli süperhidrofobik kaplamanın elde edildiği görülmektedir. Ayrıca ölçülen temas açısı değerlerinin standart sapmaları incelendiğinde, %38±2 bağıl nem ortamında hazırlanan kaplamanın homojen olup yüzeyin tamamında benzer açıların elde edildiği, diğer nem ortamlarında (%27±2 ve %50±2) ise süperhidrofobik özellikte olmayıp hidrofobik (temas açısı 90º'den büyük, 150º'den küçük) özellikte ve yüksek standart sapmalı heterojen kaplamalar elde edilmiştir. Dolayısıyla süperhidrofobik ve homojen kaplamaların %38±2 bağıl nem ortamında başarılı bir şekilde elde edilebileceği tespit edilmiştir.

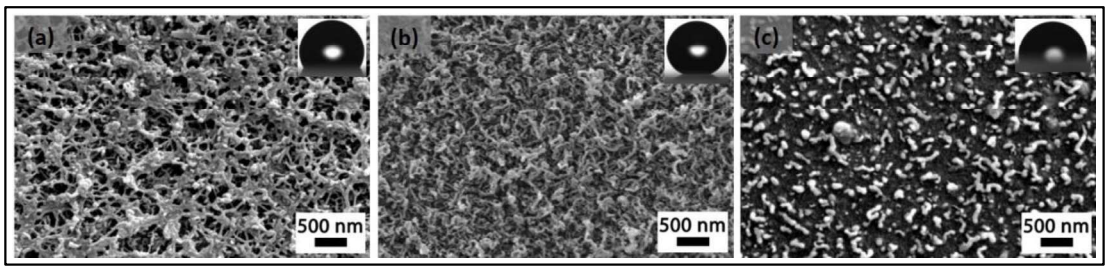
Tablo 6.1: Farklı bağıl nem ortamlarında 24 saatlik reaksiyonlarla elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.

MTCS /desikatör hacmi* (ml/ml)	**Bağıl Nem Miktarı (%)**	**Statik Denge Temas Açısı, θ_e (º)**	**İlerleyen Temas Açısı, θ_a (º)**	**Gerileyen Temas Açısı, θ_r (º)**	**Temas Açısı Histerezisi, CAH (º)**
$1x10^{-4}$	27±2	125±18	151±13	117±1	34
$1x10^{-4}$	38±2	167±1	169±1	162±1	7
$1x10^{-4}$	50±2	91±3	102±6	68±1	34

* MTCS hacmi: 0,5 ml; desikatör hacmi: 5 L

Üç farklı bağıl nem ortamında (%27±2, %38±2 ve %50±2), 0,5 ml MTCS ile 24 saat gaz fazında reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve bu kaplamalara damlatılan su damlası (0,5 µl hacminde) profilleri Şekil 6.1'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, %27±2 bağıl nem ortamında filament ve küreciklerden oluşan polisiloksan nanoyapıların heterojen bir şekilde oluştuğu ve bu yapıların aralarında boşluklar olduğu görülmektedir. Ayrıca su damlası profilinden de yüzeyin temas açısının düşük olduğu görülmekte olup, yüzeydeki heterojen ve boşluklu yapıların temas açısını düşürdüğü gözlenmiştir. Şekil 6.1-c'de görüldüğü üzere, %50±2 bağıl nem ortamında ise filamentlerin oluşmaya başladığı ancak tam olarak uzayamadıkları, kısa ve küresel yapıların yüzeyde oluştukları görülmektedir.

Ayrıca su damlası profilinden de görüldüğü gibi düşük temas açılı bir kaplama elde edilmiştir. %38±2 bağıl nem ortamında ise (Şekil 6.1-b) polisiloksan nanofilamentlerin başarılı ve homojen bir şekilde yüzeyde büyüdükleri, su damlası profilinden de görüldüğü üzere yüksek temas açılı süperhidrofobik kaplamanın, bu nem değerinde elde edilebildiği görülmüştür. Dolayısıyla temas açısı ölçümleri ve SEM analizlerinden elde edilen sonuçlar ışığında; gaz fazında MTCS kullanılarak hazırlanacak kaplamalar için optimum bağıl nem miktarının %38±2 olduğu sonucuna varılmıştır.



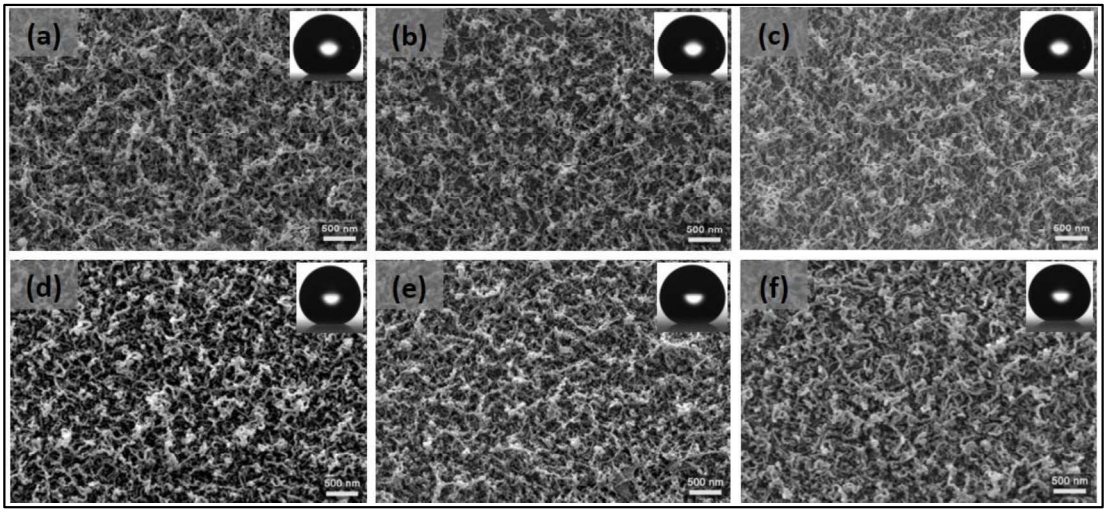
Şekil 6.1: Gaz fazında a) %27±2, b) %38±2 ve c) %50±2 bağıl nem ortamlarında 0,5 ml MTCS kullanılarak 24 saat reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.

6.1.2. Optimum Silan Miktarı ve Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Gaz fazında MTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gerekli olan optimum bağıl nem değeri belirlendikten sonra, bu reaksiyonu en başarılı şekilde gerçekleştirebilmek için kullanılması gereken optimum silan konsantrasyonu ile optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi planlanmıştır. Bu amaçla üç farklı silan konsantrasyonuyla (MTCS/desikatör hacmi: $2x10^{-5}$, $6x10^{-5}$ ve $1x10^{-4}$ ml/ml) ve iki farklı sürede (2 ve 24 saat), %38±2 bağıl nem ortamında gaz fazında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülüp, temas açısı histerezisleri hesaplanmış (Tablo 6.2) ve SEM görüntüleri çekilerek kaplamaların morfolojileri incelenmiştir (Şekil 6.2).

Tablo 6.2: Farklı konsantrasyonlarda MTCS kullanılarak ve farklı sürelerde reaksiyonlarla %38±2 bağıl nem ortamında elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.

MTCS /desikatör hacmi* (ml/ml)	**Reaksiyon Süresi (saat)**	**Statik Denge Temas Açısı, θ_e (°)**	**İlerleyen Temas Açısı, θ_a (°)**	**Gerileyen Temas Açısı, θ_r (°)**	**Temas Açısı Histerezisi, CAH (°)**
$2x10^{-5}$	2	152±2	164±2	150±2	14
$6x10^{-5}$	2	157±2	167±1	150±1	17
$1x10^{-4}$	2	157±2	168±2	154±1	14
$2x10^{-5}$	24	161±2	166±1	152±2	14
$6x10^{-5}$	24	164±1	166±1	159±1	7
$1x10^{-4}$	24	167±1	169±1	162±1	7



Şekil 6.2: Gaz fazında %38±2 bağıl nem ortamında farklı MTCS konsantrasyonları ve farklı reaksiyon sürelerinde; a) $2x10^{-5}$ ml/ml; 2 saat, b) $6x10^{-5}$ ml/ml; 2 saat, c) $1x10^{-4}$ ml/ml; 2 saat, d) $2x10^{-5}$ ml/ml; 24 saat, e) $6x10^{-5}$ ml/ml; 24 saat ve f) $1x10^{-4}$ ml/ml; 24 saat sonunda elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.

Tablo 6.2 incelendiğinde; tüm MTCS konsantrasyonları ile gerçekleştirilen 2 ve 24 saatlik reaksiyonlar sonucunda süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiş olup, MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi arttıkça temas açısı değerleri artmış ve temas açısı histerezisleri düşmüştür. Dolayısıyla en yüksek temas açılı ve en düşük temas açısı histerezisli kaplamanın; en yüksek MTCS konsantrasyonu ($1x10^{-4}$ ml/ml) kullanılarak 24 saatlik reaksiyon sonunda elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil 6.2'deki

SEM görüntüleri incelendiğinde ise tüm kaplamalarda polisiloksan nanofilamentlerin büyüdüğü, yüzey morfolojisi üzerinde reaksiyon süresi ile silan konsantrasyonunun, ortamdaki bağıl nem miktarı kadar önemli bir etkiye sahip olmadıkları tespit edilmiştir. Dolayısıyla en yüksek temas açılı ve en düşük temas açısı histerezisli kaplamanın, diğer bir deyişle süperhidrofobik özelliğe en yakın kaplamanın elde edildiği silan konsantrasyonu ($1x10^{-4}$ ml/ml) ile reaksiyon süresi (24 saat) optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir.

6.2. n-PTCS İçin Optimum Kaplama Koşullarının Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında; n-PTCS kullanılarak gaz fazında reaksiyon ile, aktifleştirilmiş cam yüzeyler üzerinde optimum şekilde polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gerekli koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla; farklı miktarda bağıl nem içeren ortamlarda ve farklı reaksiyon sürelerinde polisiloksan nanofilament büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonunda yüzeylerin temas açıları ölçülerek, oluşan filamentlerin veya yapıların şekli, büyüklüğü ve yoğunluğu incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Literatürde n-PTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütme çalışması bulunmaması ve bu tez çalışması ile ilk kez n-PTCS filamentlerin büyütülmüş olması nedeniyle belirlenen optimum reaksiyon koşulları oldukça önemli olup, bundan sonra n-PTCS kullanılarak yapılacak çalışmalar için yol gösterici özelliktedir.

6.2.1. Optimum Bağıl Nem Miktarının Belirlenmesi

Gaz fazında başarılı bir şekilde polisiloksan nanofilament büyütebilmek için, ortamdaki bağıl nem miktarının oldukça önemli bir etken olduğu bilinmektedir. Bu nedenle n-PTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütebilmek için, öncelikle reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleşebilmesi için reaksiyon ortamının optimum bağıl nem değeri belirlenmelidir. Bu amaçla; silan konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi diğer tüm değişkenler sabit tutulup, ortamdaki nem miktarı değiştirilerek gaz fazında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve cam yüzeyler n-PTCS ile kaplanmıştır. Ardından yüzeylerin temas açıları ölçülmüş (Tablo 6.3) ve yüzeyler üzerinde oluşan polisiloksan yapılar SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.3). Aktifleştirilmiş cam yüzeyler

beş farklı bağıl nem ortamında (%30±2, %38±2, %40±2, %50±2 ve %60±2) 0,5 ml n-PTCS ile 24 saat gaz fazında reaksiyona sokulmuş ve elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüş ve temas açısı histerezisleri (CAH) hesaplanmıştır. Tablo 6.3'de görüldüğü gibi; bağıl nem miktarı %30±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 142±2º, temas açısı histerezisi 39º olarak, bağıl nem miktarı %38±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 153±2º, temas açısı histerezisi 38º olarak, bağıl nem miktarı %40±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 169±1º, temas açısı histerezisi 11º olarak, bağıl nem miktarı %50±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 170±2º, temas açısı histerezisi 7º olarak ve son olarak bağıl nem miktarı %60±2 olan reaksiyonda kaplamanın denge temas açısı 163±2º, temas açısı histerezisi 9º olarak belirlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde, en yüksek temas açısının ve en düşük temas açısı histerezisinin; %50±2 bağıl nem ortamında gerçekleştirilen reaksiyonla elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla süperhidrofobik özelliğe en yakın kaplamanın %50±2 bağıl nem ortamında başarılı bir şekilde elde edilebileceği tespit edilmiştir.

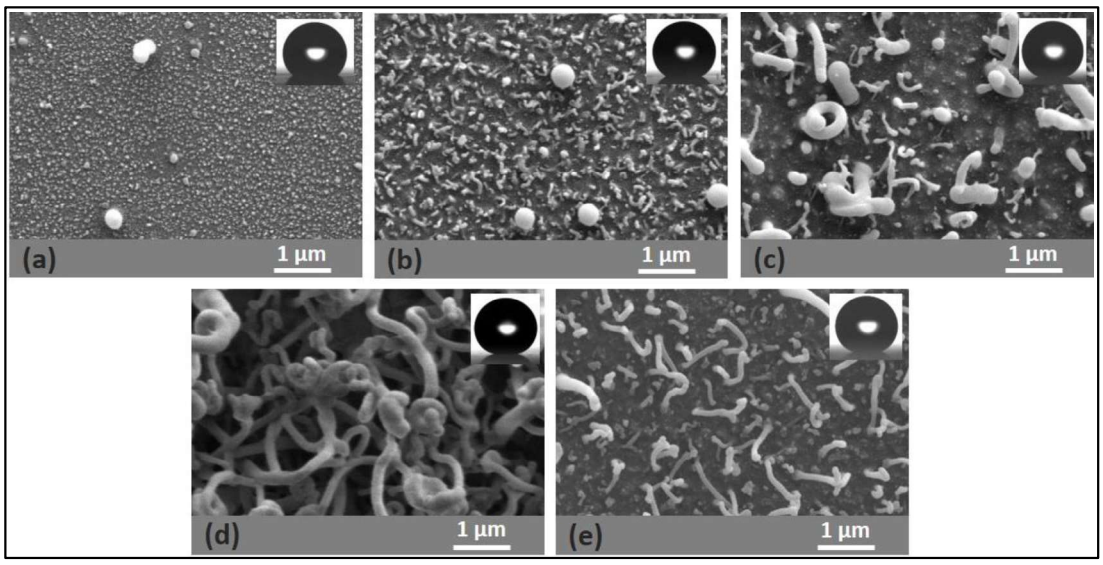
Tablo 6.3: Farklı bağıl nem ortamlarında 24 saatlik reaksiyonlarla elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.

n-PTCS /desikatör hacmi* (ml/ml)	**Bağıl Nem Miktarı (%)**	**Statik Denge Temas Açısı, θ_e (º)**	**İlerleyen Temas Açısı, θ_a (º)**	**Gerileyen Temas Açısı, θ_r (º)**	**Temas Açısı Histerezisi, CAH (º)**
$1x10^{-4}$	30±2	142±2	143±2	104±2	39
$1x10^{-4}$	38±2	153±2	155±1	117±2	38
$1x10^{-4}$	40±2	169±2	171±2	160±1	11
$1x10^{-4}$	50±2	170±2	173±2	166±1	7
$1x10^{-4}$	60±2	163±2	168±2	159±1	9

* n-PTCS hacmi: 0,5 ml; desikatör hacmi: 5 L

Beş farklı bağıl nem ortamında (%30±2, %38±2, %40±2, %50±2 ve %60±2), 0,5 ml MTCS ile 24 saat gaz fazında reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve bu kaplamalara damlatılan su damlası (0,5 µl hacminde) profilleri Şekil 6.3'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, %30±2 ve %38±2 bağıl nem ortamlarında filamentlerin büyüyemediği, kısa boylu ve küresel polisiloksan

nanoyapıların oluştuğu görülmektedir. Bağıl nem miktarı %40±2 ve %60±2 olan reaksiyonlarda ise polisiloksan nanofilamentlerin büyümeye başladıkları ancak gelişimlerini tam olarak tamamlayamayıp heterojen yapılar oluşturdukları görülmektedir. Bağıl nem miktarı %50±2 olan reaksiyonda ise polisiloksan nanofilamentlerin başarılı bir şekilde büyüdüğü ve homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Dolayısıyla Tablo 6.3'deki temas açısı sonuçlarından ve Şekil 6.3'deki SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar ışığında; gaz fazında n-PTCS kullanılarak hazırlanacak kaplamalar için optimum bağıl nem miktarının %50±2 olduğu, bu nem ortamında başarılı bir şekilde süperhidrofobik polisiloksan kaplamaların elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.3: Gaz fazında a) %30±2, b) %38±2, c) %40±2, d) %50±2 ve e) %60±2 bağıl nem ortamlarında 0,5 ml n-PTCS kullanılarak 24 saat reaksiyona sokulan cam yüzeylere ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.

6.2.2. Optimum Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Gaz fazında n-PTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gerekli olan optimum bağıl nem değeri belirlendikten sonra, bu reaksiyonu en başarılı şekilde gerçekleştirebilmek için gereken optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi planlanmıştır. Bu amaçla silan konsantrasyonu sabit tutularak (n-PTCS/desikatör hacmi: $1x10^{-4}$ ml/ml) altı farklı sürede (1, 1,5, 2, 6, 16 ve 24 saat), %50±2 bağıl nem ortamında gaz fazında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen kaplamaların

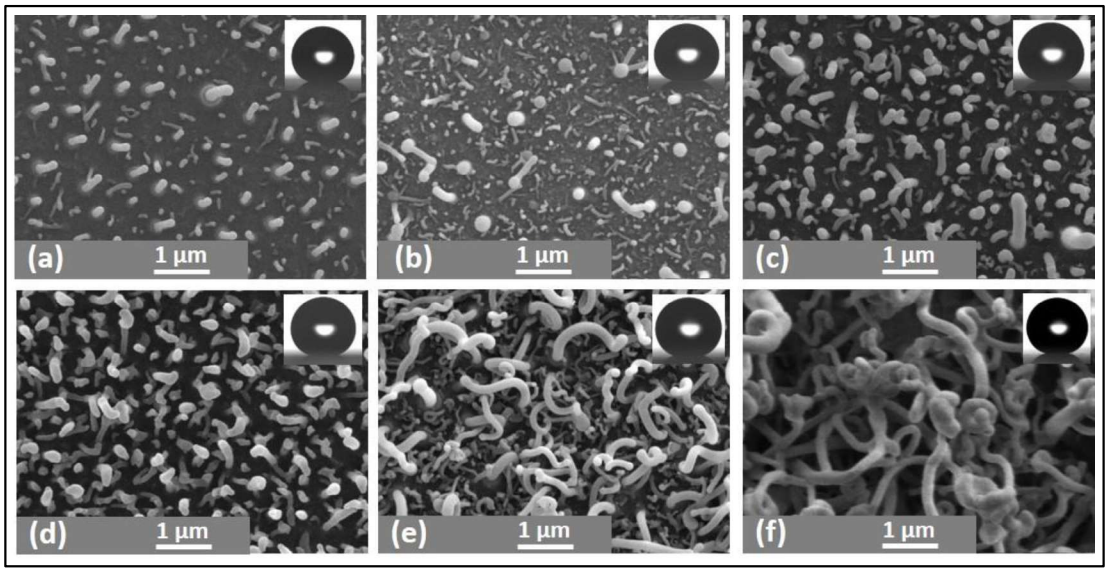
temas açıları ölçülüp, temas açısı histerezisleri hesaplanmış (Tablo 6.4) ve SEM görüntüleri çekilerek kaplamaların morfolojileri incelenmiştir (Şekil 6.4).

Tablo 6.4 incelendiğinde; n-PTCS ile farklı sürelerde gerçekleştirilen tüm reaksiyonlar sonucunda süperhidrofobik kaplamalar elde edilmiş olup, reaksiyon süresi arttıkça temas açısı değerleri artmış ve temas açısı histerezisleri düşmüştür. Dolayısıyla en yüksek temas açılı ve en düşük temas açısı histerezisli kaplamanın; en yüksek reaksiyon süresinde (24 saat) elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil 6.4'deki SEM görüntüleri incelendiğinde ise 1 saatlik reaksiyondan 16 saatlik reaksiyona kadar polisiloksan nanofilamentlerin büyümeye devam ettikleri, 24 saatin sonunda ise büyümelerini tamamladıkları ve homojen bir şekilde büyümüş nanofilamentlerin 24 saatlik reaksiyon sonunda elde edilebildiği görülmüştür. Dolayısıyla en yüksek temas açılı ve en düşük temas açısı histerezisli ve büyümesini tamamlamış polisiloksan nanofilament kaplamanın 24 saatlik reaksiyon ile elde edilebildiği ve bu sürenin optimum reaksiyon süresi olduğu kabul ve rapor edilmiştir.

Tablo 6.4: Farklı konsantrasyonlarda n-PTCS kullanılarak ve farklı sürelerde reaksiyonlarla %50±2 bağıl nem ortamında elde edilen kaplamalara ait temas açısı ve temas açısı histerezisi değerleri.

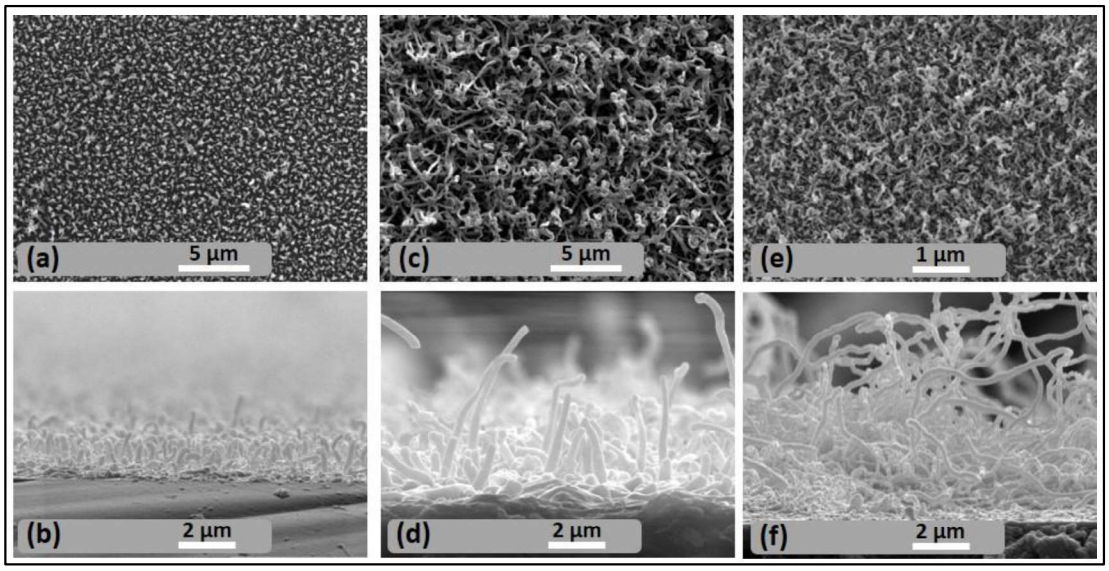
MTCS /desikatör hacmi* (ml/ml)	**Reaksiyon Süresi (saat)**	**Statik Denge Temas Açısı, θ_e (°)**	**İlerleyen Temas Açısı, θ_a (°)**	**Gerileyen Temas Açısı, θ_r (°)**	**Temas Açısı Histerezisi, CAH (°)**
$1x10^{-4}$	1	162±1	167±2	153±2	14
$1x10^{-4}$	1,5	164±2	168±1	155±1	14
$1x10^{-4}$	2	165±2	172±1	163±2	9
$1x10^{-4}$	6	167±1	169±2	160±2	9
$1x10^{-4}$	16	169±1	172±2	164±1	8
$1x10^{-4}$	24	170±2	173±2	166±1	7

* n-PTCS hacmi: 0,5 ml; desikatör hacmi: 5 L



Şekil 6.4: Gaz fazında %50±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml n-PTCS ile; a) 1 saat, b) 1,5 saat, c) 2 saat, d) 6 saat, e) 16 saat ve f) 24 saat reaksiyonlar sonunda elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri ve yüzeylerdeki su damlası profilleri.

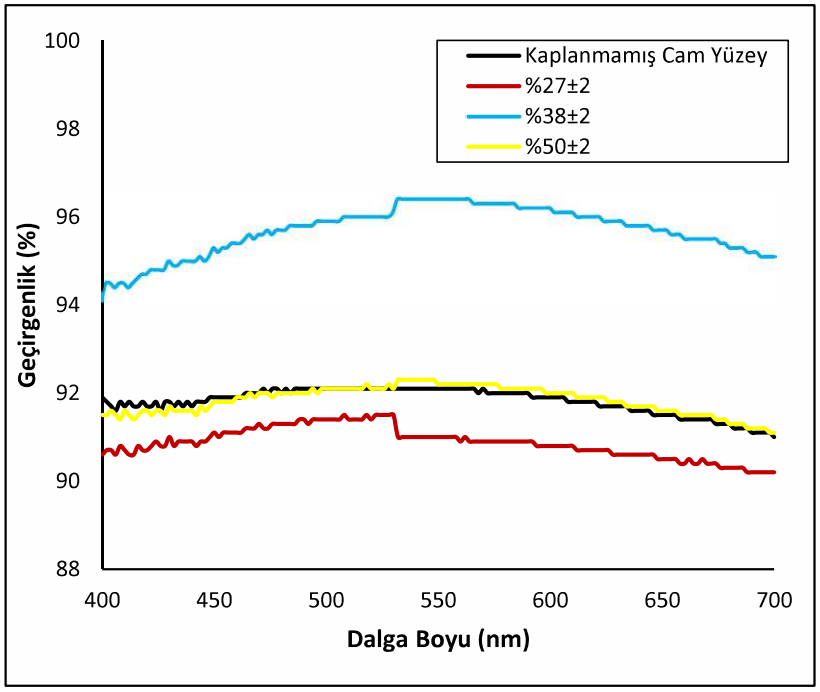
Gaz fazında %50±2 bağıl nem ortamında n-PTCS ile 2 saatlik ve 24 saatlik reaksiyonlar sonrasında elde edilen kaplamaların kesit ve üstten SEM görüntüleri incelenmiş (Şekil 6.5) ve bu görüntüler %38±2 bağıl nem ortamında MTCS ile 24 saatlik reaksiyon sonrası elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.5'teki n-PTCS kaplamalara ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 2 saatlik reaksiyonda filamentlerin büyümeye başladığı, 24 saatlik reaksiyonda ise büyümelerini tamamladıkları görülmektedir. n-PTCS ve MTCS ile 24 saatlik reaksiyonlarla hazırlanan kaplamaların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ise, n-PTCS nanofilamentlerin daha büyük çaplı ve yukarıya doğru büyüyen yapıya sahipken, MTCS nanofilamentlerin daha küçük çaplı ve ağ yapıda oldukları görülmektedir.



Şekil 6.5: Gaz fazında %50±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml n-PTCS ile 2 saat reaksiyon sonrası a) üstten ve b) kesit SEM görüntüleri; 24 saat reaksiyon sonrası c) üstten ve d) kesit SEM görüntüleri; %38±2 bağıl nem ortamında 0,5 ml MTCS ile 24 saat reaksiyon sonrası e) üstten ve f) kesit SEM görüntüleri.

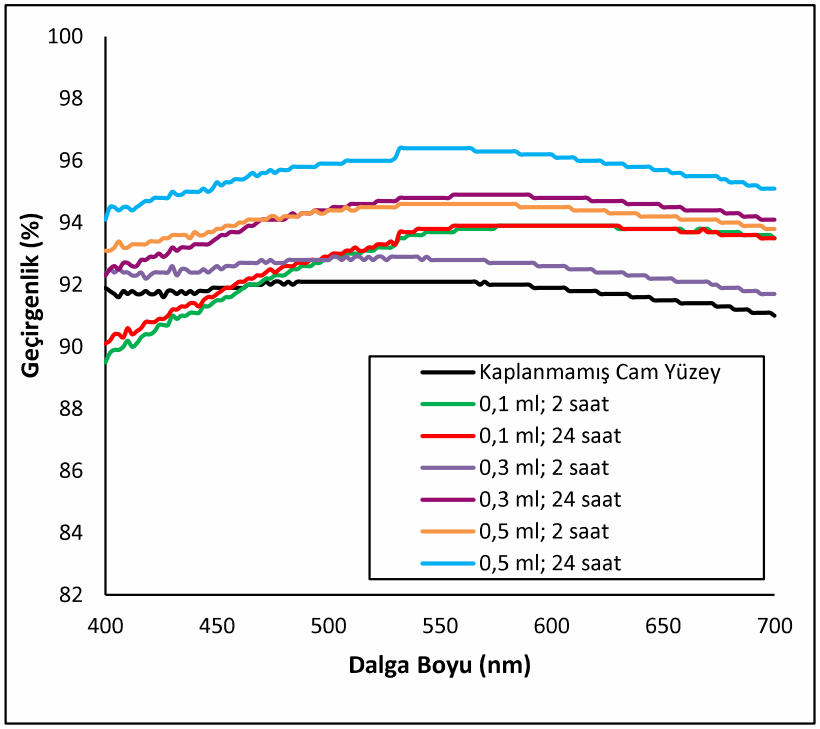
6.3. Kaplamaların Görünür Işık Geçirgenlik Testi Sonuçları

MTCS ile gaz fazında reaksiyonlar ile hazırlanan kaplamaların transparanlıklarını incelemek amacıyla; kaplamaların görünür ışık geçirgenlikleri 400-700 nm dalga boyu aralığında taranmış ve elde edilen veriler kaplamasız cam yüzeylerin değerleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.6'da farklı bağıl nem ortamlarında (%27±2, %38±2 ve %50±2), 0,5 ml MTCS (MTCS/desikatör hacmi: $1x10^{-4}$ ml/ml) ile 24 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen kaplamalara ve herhangi bir kaplama yapılmamış boş cam yüzeye ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri verilmiştir. Şekil 6.6'daki grafiklerden görülebileceği gibi elde edilen tüm kaplamalar oldukça şeffaf olup, %38±2 bağıl nem ortamında hazırlanan kaplamanın ışık geçirgenliği değerleri boş camın değerlerinden bile daha yüksek olup, oldukça şeffaftır. Polisiloksan kaplamanın kalınlığı, görünür ışığın dalga boyundan yeterince küçük olduğu için şeffaf kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca MTCS nanofilament kaplamanın yansıma önleyici (antireflective) özellikte olması sayesinde, boş camdan bile daha fazla görünür ışık geçirgenliği değerleri elde edilmiştir [31].



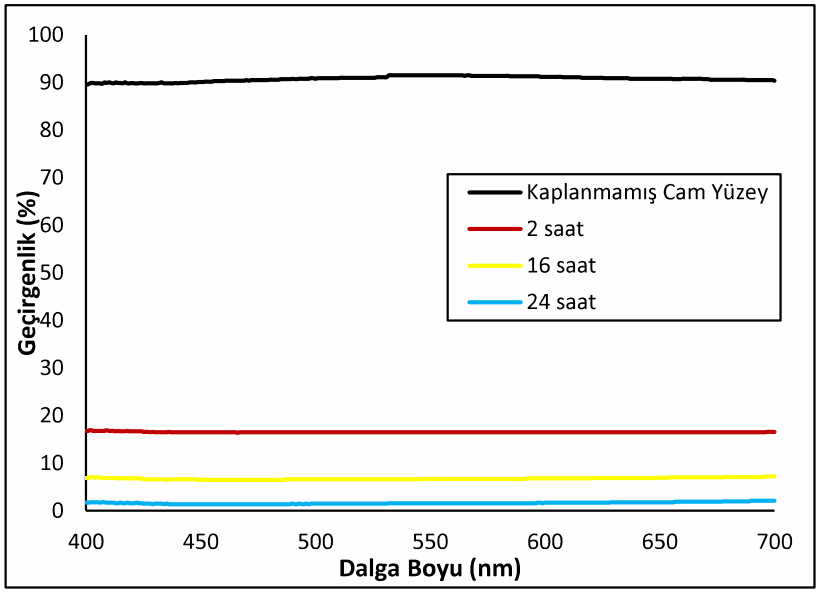
Şekil 6.6: Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı nem ortamlarında (%27±2, %38±2 ve %50±2) 24 saatlik MTCS reaksiyonu ile hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.

MTCS konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin kaplamanın şeffaflığı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla %38 bağıl nem ortamında, farklı silan konsantrasyonları (0,1 ml, 0,3 ml ve 0,5 ml) ve farklı reaksiyon sürelerinde (2 ve 24 saat) kaplamalar hazırlanmış ve bu kaplamalara ve boş cama ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.7). Şekil 6.7'deki grafikler incelendiğinde, tüm konsantrasyonlar ve reaksiyon süreleri için oldukça şeffaf (ışık geçirgenliği> %90) kaplamalar elde edilmiş olup, yine en iyi sonuçlar %38 bağıl nem ortamında, 0,5 ml MTCS kullanılarak 24 saatlik reaksiyon sonunda elde edilmiştir.



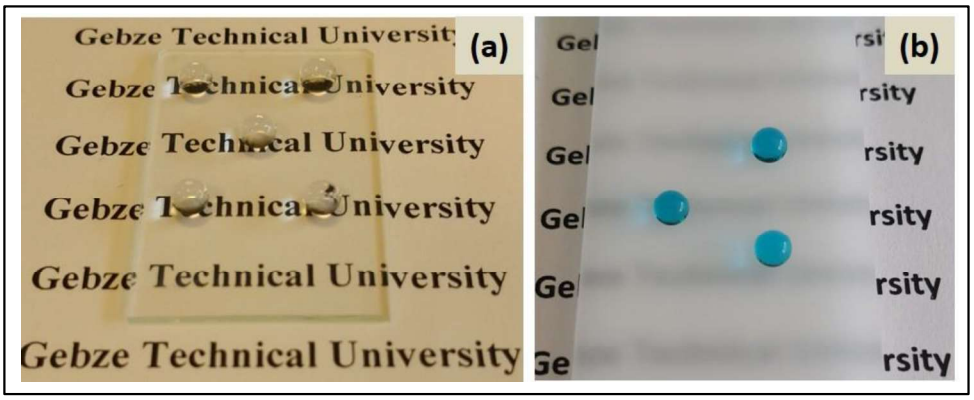
Şekil 6.7: Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı MTCS konsantrasyonları (0,1 ml, 0,3 ml ve 0,5 ml) ve farklı reaksiyon sürelerinde (2 ve 24 saat) hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.

Gaz fazında n-PTCS kullanılarak hazırlanan kaplamaların şeffaflıkları da benzer şekilde; görünür ışık geçirgenlikleri 400-700 nm dalga boyu aralığında taranarak belirlenmiş ve elde edilen veriler kaplamasız boş cama ait veriler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 6.8'de; %50 bağıl nem ortamında, 0,5 ml n-PTCS kullanılarak farklı sürelerde (2, 16 ve 24 saat) reaksiyona sokulmuş cam yüzeylere ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri verilmiştir. Şekil 6.7'deki grafiklerden görülebileceği gibi, n-PTCS kullanılarak hazırlanan kaplamaların ışık geçirgenliği değerleri oldukça düşük olup, transparan olmayan kaplamalar elde edilmiştir. Reaksiyon süresi azaldıkça kaplamaların ışık geçirgenliği değerleri artmıştır ancak 2 saatlik reaksiyon sonunda bile şeffaf kaplamalar elde edilememiştir.



Şekil 6.8: Kaplanmamış cam yüzeye ve farklı reaksiyon sürelerinde (2, 16 ve 24 saat) n-PTCS ile hazırlanmış kaplamalara ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.

Işık geçirgenliği grafiklerinden görüleceği gibi; MTCS kullanılarak oldukça transparan kaplamalar elde edilmiştir. Ancak n-PTCS kullanıldığında ise transparan olmayan kaplamalar elde edilmiştir. Şekil 6.9'da iki farklı silan kullanılarak (her iki silan için belirlenen optimum koşullarda; MTCS için %38 bağıl nem ortamında, 0,5 ml silan ile 24 saat reaksiyonla; n-PTCS için ise %50 bağıl nem ortamında, 0,5 ml silan ile 24 saat reaksiyonla) elde edilen polisiloksan nanofilament kaplamalara ait fotoğraflar verilmiş olup, MTCS ile hazırlanan kaplama boş bir cam kadar şeffaf iken, n-PTCS ile hazırlanan kaplamanın ise tam tersi şekilde opak olduğu görülmektedir. Ayrıca kaplamaların üzerine bırakılan su damlalarından da her iki kaplamanın süperhidrofobik özellikte olduğu görülmektedir.



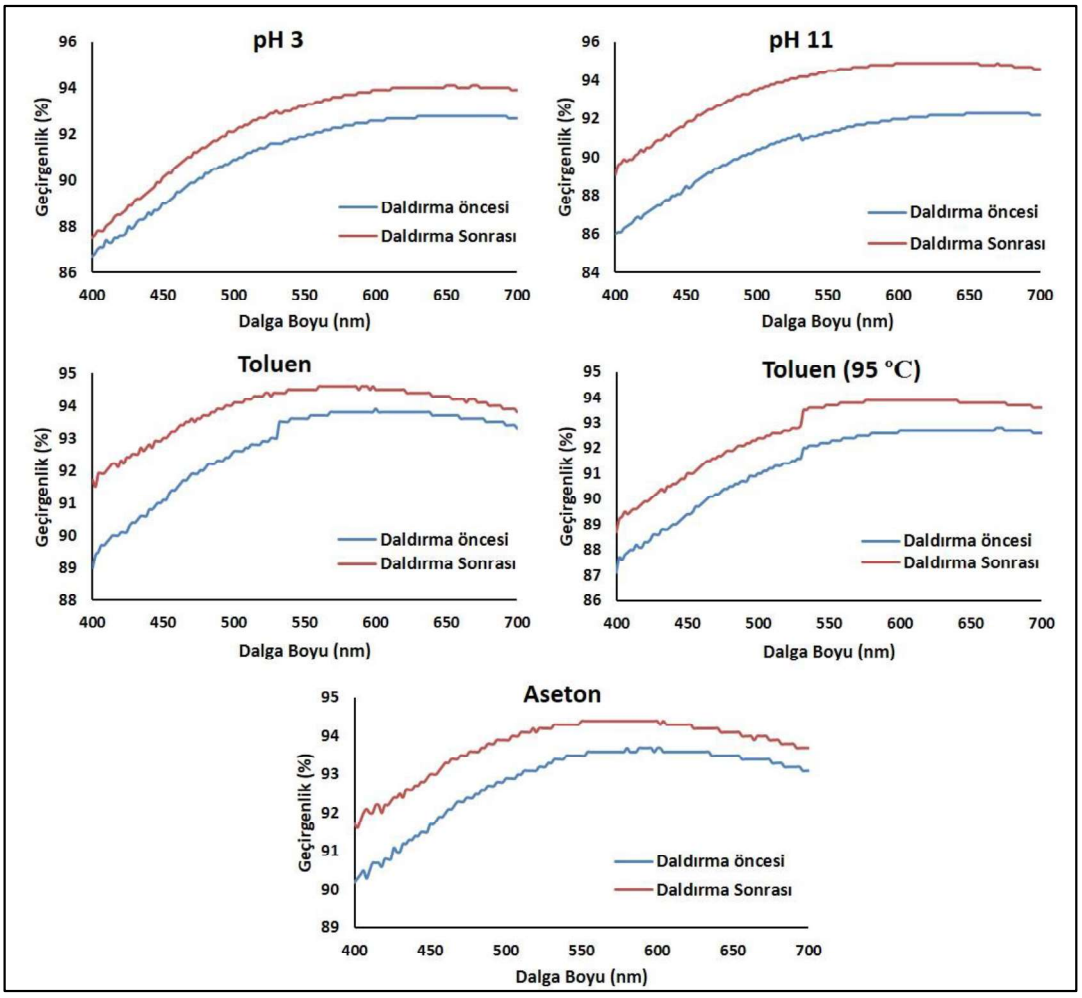
Şekil 6.9: a) MTCS ve b) n-PTCS ile hazırlanmış polisiloksan nanofilament kaplamaların transparanlığını ve süperhidrofobikliğini gösteren fotoğraflar.

6.4. Kaplamaların Dayanıklılık Testi Sonuçları

Gaz fazında MTCS veya n-PTCS kullanılarak polisiloksan nanofilament büyütülmüş cam yüzeylerin çeşitli kimyasallara karşı dayanımları test edilmiştir. Bu amaçla nanofilament büyütülmüş cam yüzeyler çeşitli kimyasal veya çözeltilere (toluen, aseton, asidik çözelti (pH 3, asetik asit-su çözeltisi) ve bazik çözelti (pH 11, amonyak-su çözeltisi) daldırılmış ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ayrıca kaplamalar 95 ºC'deki toluende de 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saatin sonunda yüzeyler saf su ile yıkanıp, argon ile kurutulmuş ve ardından statik denge (θ_e) ve ilerleyen (θ_a) temas açıları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 6.5'de verilmiştir. Tablo 6.5'deki kimyasal dayanıklılık testi öncesi ve sonrası açı değerleri incelendiğinde; kaplamaların test edilen tüm kimyasallara karşı dayanıklı oldukları ve temas açılarında çok büyük değişiklikler olmadığı, kaplamaların süperhidrofobik özelliklerini korudukları görülmektedir. Kaplamaların çeşitli kimyasallara daldırıldıktan sonra transparanlıklarının nasıl değiştiğini görmek amacıyla; polisiloksan nanofilament kaplanmış cam yüzeylerin çeşitli kimyasallara (asidik çözelti (pH 3), bazik çözelti (pH 11), toluen, toluen (95ºC) ve aseton) 24 saat süreyle daldırılmadan önce ve sonrasında UV-vis spektrometresi ile görünür ışık geçirgenlikleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.10'daki görünür ışık geçirgenlik değerleri incelendiğinde; kaplamaların kimyasallara karşı dayanıklı oldukları, bu kimyasallara daldırıldıktan sonra bile şeffaflıklarını korudukları, hatta ışık geçirgenliği değerlerinde; %0,5, %0,6, %1,3, %2,4, ve %1,1'lik artışların sırasıyla; toluen, aseton, asidik çözelti, bazik çözelti ve sıcak toluen (95ºC) için gerçekleştiği görülmektedir. n-PTCS filament kaplamaların ise kimyasallara daldırıldıktan sonra da şeffaflıkları artmamış ve opak özelliklerini korumuşlardır. Dolayısıyla n-PTCS filament kaplanmış camların görünür ışık geçirgenlikleri kimyasal dayanıklılık testi sonrasında incelenmemiştir. Sonuç olarak temas açısı ve görünür ışık geçirgenliği değerleri göz önüne alındığında; MTCS ve n-PTCS filament kaplamaların çeşitli kimyasallara ve asidik-bazik veya yüksek sıcaklık gibi ekstrem koşullara karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 6.5: Kimyasal dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ait statik denge temas açısı (θ_e) ve ilerleyen temas açısı (θ_a) değerleri.

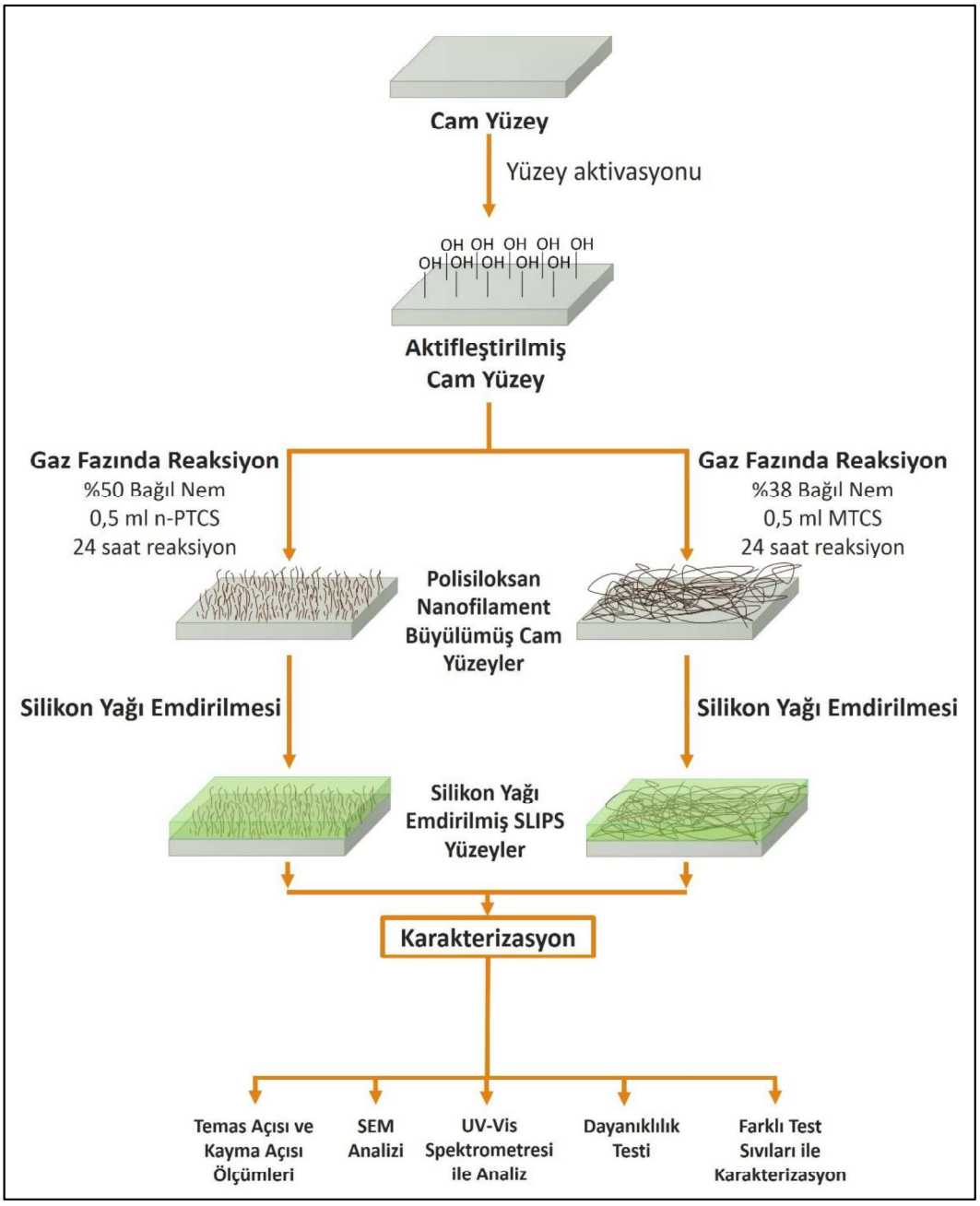
	θ_e (º)	θ_a (º)
MTCS Polisiloksan NanoFilament Kaplama	***167±1***	***169±1***
pH 3	166±2	167±2
pH 11	165±2	167±1
Toluen	167±2	170±2
Toluen (95ºC)	169±2	171±2
Aseton	168±2	170±1
n-PTCS Polisiloksan NanoFilament Kaplama	***170±2***	***173±2***
pH 3	169±2	170±2
pH 11	167±1	171±2
Toluen	169±2	171±2
Toluen (95ºC)	170±1	172±2
Aseton	169±1	171±2



Şekil 6.10: Kimyasal dayanıklılık testleri öncesi ve sonrası MTCS nanofilament kaplamaya ait görünür ışık geçirgenliği grafikleri.

6.5. Kaplamalardan SLIPS'lerin Elde Edilmesi

Gaz fazında MTCS veya n-PTCS kullanılarak hazırlanan polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilmesiyle elde edilen SLIPS'lerin hazırlanmasına ait şematik gösterim Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11: SLIPS'lerin hazırlanmasına ait şematik gösterim.

SLIPS hazırlamak için; daha önceki bölümlerde anlatılan optimum reaksiyon koşulları (MTCS için; %38 bağıl nem ortamında, 0,5 ml silan ile 24 saat reaksiyonla, n-PTCS için ise; %50 bağıl nem ortamında, 0,5 ml silan ile 24 saat reaksiyonla) kullanılarak polisiloksan nanofilament kaplamalar hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplamalar silikon yağlarına 24 saat daldırılmış ve ardından askıya alınıp fazla silikon yağının uzaklaşması sağlanmıştır. Ardından elde edilen SLIPS'ler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

6.5.1. SLIPS'lerin Temas Açısı ve Kayma Açısı Değerleri

Gaz fazında hazırlanan polisiloksan nanofilament kaplamaların silikon yağına (350 cSt) 24 saat daldırılması ve ardından 1 gün boyunca askıda tutulup fazla yağın uzaklaştırılması ile elde edilen SLIPS'lerin temas açıları ve kayma açıları (SA) ölçülmüş, temas açısı histerezisleri (CAH) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi açısından silikon yağı emdirilmemiş kaplamaların da açı değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6: MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ve bu kaplamalara silikon yağı (350 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r), temas açısı histerezisi (CAH) ve kayma açısı (SA) değerleri.

MTCS Filament Kaplanmış Yüzey	**θ_e (°)**	**θ_a (°)**	**θ_r (°)**	**CAH (°)**	**SA (°)**
Silikon Yağsız	167±1	169±1	162±1	7	<5
Silikon Yağı Emdirilmiş (1 gün askı)	107±1	108±1	106±1	2	3±2
n-PTCS Filament Kaplanmış Yüzey	**θ_e (°)**	**θ_a (°)**	**θ_r (°)**	**CAH (°)**	**SA (°)**
Silikon Yağsız	170±2	173±2	166±1	7	<5
Silikon Yağı Emdirilmiş (1 gün askı)	106±1	107±1	105±1	2	3±1

Tablo 6.6'daki sonuçlar karşılaştırıldığında; silikon yağı emdirildiğinde yüzeylerin denge, ilerleyen ve gerileyen temas açılarında bir düşüş olduğu, ancak aynı zamanda temas açısı histerezislerinde de 7°'den 2°'ye düşüşün her iki kaplama için de gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca SLIPS'lerin kayma açılarının da oldukça düşük olduğu (her iki kaplama için de yaklaşık olarak 3°) görülmektedir. SLIPS'lerin temas açısı histerezislerinin ve kayma açılarının bu denli düşük olmaları yüzeylerin ekstrem

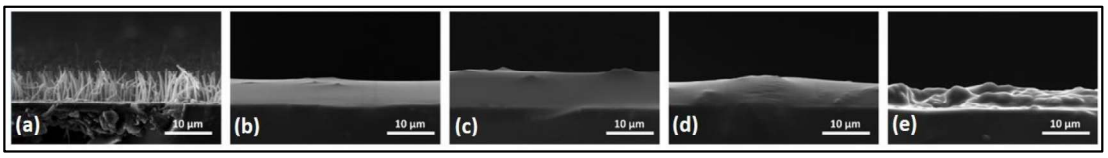
derecede suyu iteceklerini ve yüzeylerinde hiçbir şekilde su tutmayacaklarını göstermektedir. Dolayısıyla polisiloksan nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin istenildiği gibi çok iyi bir su iticilik özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

6.5.2. SLIPS'lerin SEM Görüntüleri

SLIPS'lerin; polisiloksan nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle elde edildiği daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Bu yüzeylerin Tablo 6.6'da verilen temas açısı, temas açısı histerezisi ve kayma açısı değerlerinden; yüzeylerin silikon yağını tuttuğu ve bu sayede SLIPS özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Polisiloksan nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirildiğinde, yağın yüzeyi ve filamentleri nasıl ve ne kadar kalınlıkta kapladığını anlamak amacıyla; silikon yağı emdirilmemiş ve farklı viskozitelerde silikon yağları emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamaların kesit SEM görüntüleri alınmış ve görüntüler Şekil 6.11'de verilmiştir. Bu amaçla n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyler 20, 100, 350 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarına 2 saat daldırılmış ve ardından yüzeyler yağdan çıkarılıp dik konumda asılmış ve fazla yağın uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra yüzeyler altın ile kaplanıp McMaster Üniversitesi bünyesinde bulunan SEM cihazı ile incelenmişlerdir. Şekil 6.12'de görüldüğü üzere; tüm silikon yağları polisiloksan nanofilamentleri başarılı bir şekilde kaplamış olup, yağın kaplama derecesi yağ viskozitesi arttıkça artmıştır. Diğer bir deyişle; 20 cSt silikon yağı kullanılan numunede (Şekil 6.12-e) filamentler yağ tarafından tamamen kaplanmış olmasına rağmen, düzgün bir yağ tabakası yerine girintili çıkıntılı bir yağ tabakası görünmektedir. Yüksek viskoziteli silikon yağı (1000 cSt) kullanıldığında ise; oldukça düzgün ve pürüzsüz bir yağ tabakası görünmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; numuneler kesit görüntülerinin alınabilmesi için SEM cihazına dik konumda yerleştirilmiş ve yüksek vakum altında görüntüleri alınmıştır. Görüntülerden görüldüğü üzere; bu şartlarda dahi kaplamalar silikon yağlarını yüzeylerinde tutabilmişlerdir. Bu durum da silikon yağının sağlam bir şekilde yüzeyde tutunduğunun ve yüksek vakumda bile buharlaşmadığının ve yüzeyden ayrılmadığının ispatıdır. Silikon yağının yüzeyde sağlam bir şekilde tutunması da yüzeyin fiziksel ve kimyasal yapısının silikon yağı ile uyumlu olması sayesinde; silikon yağının polisiloksan nanofilamentler tarafından tutulması ve hapsedilmesi ile

sağlanmaktadır. Silikon yağı; van der Waals kuvvetleri ve kapiler kuvvetler yardımıyla kaplama tarafından güçlü bir şekilde tutulmaktadır [95].

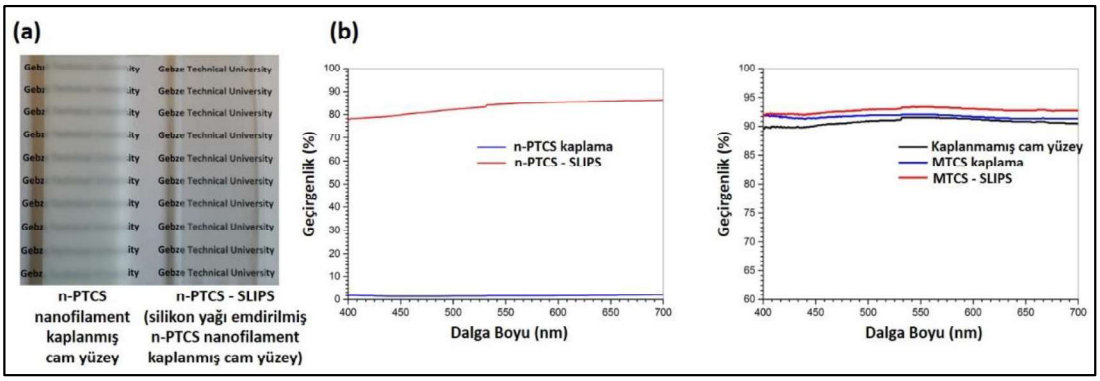
Şekil 6.12'de verilen kesit SEM görüntülerinden ayrıca ortalama kaplama kalınlığı hesaplamaları yapılmış olup; polisiloksan nanofilament kaplamanın kalınlığı 7,5 μm olarak, yağ tabakalarının kalınlıkları ise 1000 cSt için 5,6 μm, 350 cSt için 7,8 μm, 100 cSt için 6,1 μm ve 20 cSt için ise 4,7 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.12: a) Gaz fazında n-PTCS kullanılarak hazırlanan kaplamaya ve farklı viskozitelerde silikon yağları b) 1000 cSt, c) 350 cSt, d) 100 cSt ve e) 20 cSt emdirilen kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri.

6.5.3 SLIPS'lerin Transparanlıkları

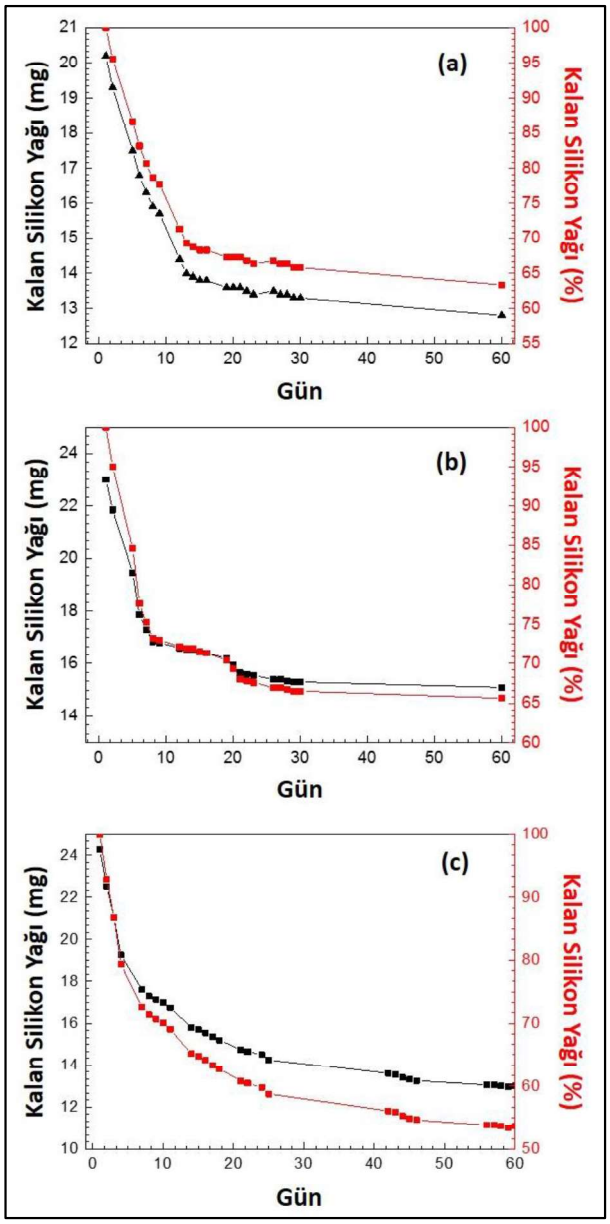
SLIPS'lerin transparanlıklarını incelemek amacıyla; n-PTCS ve MTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyler silikon yağına (350 cSt) 2 saat daldırılmış ve ardından 24 saat askıda tutulup fazla yağ uzaklaştırılmış ve SLIPS'ler elde edilmiştir. Polisiloksan nanofilament kaplamalar ve SLIPS'ler UV-vis spektrometresi ile incelenmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 6.13-b'de verilmiştir. MTCS kullanılarak hazırlanan nanofilament kaplamaların transparanlıklarının kaplama yapılmamış cam kadar yüksek olduğu, bu kaplamaya silikon yağı emdirildiğinde ise transparanlığın biraz daha arttığı görülmektedir. n-PTCS kullanılarak hazırlanan nanofilament kaplamanın ise tamamen opak olduğu ancak bu kaplamaya silikon yağı emdirildiğinde yüzeyin transparan hale geldiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.13'de n-PTCS nanofilament kaplamanın ve bu kaplamaya silikon yağı emdirilmiş SLIPS halinin fotoğrafları verilmiş olup, bu fotoğraflardan da silikon yağı emdirildiğinde n-PTCS nanofilament kaplamanın tamamen şeffaf hale geldiği görülmektedir. Dolayısıyla MTCS veya n-PTCS nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin oldukça yüksek ışık geçirgenliği değerlerine sahip oldukları ve bu kaplamaların yüksek transparanlık özellikleri sayesinde, şeffaflığın ve yüksek ışık geçirgenliğinin önemli olduğu birçok uygulama alanında kullanılabilecekleri ortadadır.



Şekil 6.13: SLIPS'lerin transparanlıkları: a) n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (sol) ve silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (n-PTCS - SLIPS) (sağ) ait fotoğraflar, b) n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye ve n-PTCS – SLIPS'e ait (sol) ve MTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye ve silikon yağı emdirilmiş MTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeye (MTCS - SLIPS) ait (sağ) görünür ışık geçirgenliği grafikleri.

6.5.4. SLIPS'lerin Dayanıklılık Testi Sonuçları

SLIPS'lerin dayanıklılıklarını belirlemek amacıyla çeşitli testler yapılmış olup bunlardan ilki; dik olarak askıda tutulan silikon yağı emdirilmiş kaplamaların 60 gün boyunca ağırlıklarının ölçülmesi olup, elde edilen ağırlık değişimlerinden çizilen grafikler Şekil 6.14'de verilmiştir. Bu test ile; dik olarak asılan yüzeylerin ağırlık değişimlerinden yüzeyde kalan silikon yağı miktarının belirlenmesi ve bu yağ miktarından da SLIPS'lerin zamana ve yerçekimine karşı dayanımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; MTCS ve n-PTCS nanofilament kaplamalara 350 cSt silikon yağı emdirilmiş ve dik olarak askıya alınan kaplamaların 60 gün boyunca ağırlıkları ölçülüp, ağırlık değişimlerinin grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.14-a, b). Ayrıca n-PTCS nanofilament kaplamaya 10 cSt silikon yağı da emdirilmiş ve bu kaplama da 60 gün boyunca askıya alınıp, ağırlık ölçümleri yapılmış ve grafiği çizilmiştir (Şekil 6.14-c). Böylelikle silikon yağı viskozitesinin de SLIPS'in dayanıklılığı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6.14: Silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lerin 60 gün askıda tutulması boyunca ölçülen ağırlık değişimlerinden hesaplanan yüzeylerde kalan silikon yağı miktarlarının grafikleri; a) MTCS nanofilament kaplanmış ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş, b) n-PTCS nanofilament kaplanmış ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş ve c) n-PTCS nanofilament kaplanmış ve 10 cSt silikon yağı emdirilmiş yüzeyler.

Şekil 6.14'deki grafiklerden görüleceği gibi; 350 cSt silikon yağlı kaplamalar başlangıç silikon yağı miktarının yaklaşık olarak %30'unu 10 günün sonunda kaybetmiş olup, bu değer 60 günün sonunda neredeyse sabit kalmıştır. Dolayısıyla kaplamaların ilk 10 gün boyunca yüzeylerindeki fazla yağı kaybettikleri, ancak sonrasındaki günlerde yağı yüzeylerinde tuttukları belirlenmiştir. Bu durum da silikon yağının sağlam ve kararlı bir şekilde yüzeyde tutunduğunun ve SLIPS'lerin zamana ve yerçekimine karşı dayanıklı olduklarının göstergesidir. Ayrıca Şekil 6.14-C'deki

grafikten görülebileceği gibi, düşük viskoziteli silikon yağı (10 cSt) emdirilmiş kaplama da başlangıç silikon yağı miktarının yaklaşık olarak %40'ını 20 günün sonunda kaybetmiş olup, bu değer 60 günün sonunda neredeyse sabit kalmıştır. Dolayısıyla düşük viskoziteli silikon yağları ile hazırlanan SLIPS'lerin de zamana ve yerçekimine karşı kararlı oldukları belirlenmiştir.

SLIPS'lerin 60 günün sonundaki kararlılık ve dayanıklılıkları hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak amacıyla; 1 gün ve 60 gün askıda tutulmuş SLIPS'lerin temas açıları ölçülmüş ve temas açısı histerezisleri hesaplanmış (Tablo 6.7) ve bu değerler birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Tablo 6.7: MTCS ile n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamalara ve bu kaplamalara silikon yağı (10 ve 350 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere uygulanan çeşitli dayanıklılık testleri sonrası yüzeylere ait statik denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r) ve temas açısı histerezisi (CAH) değerleri.

MTCS Filament Kaplanmış Yüzey	**θ_e (°)**	**θ_a (°)**	**θ_r (°)**	**CAH (°)**
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (1 gün askı)	107±1	108±1	106±1	2
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (60 gün askı)	108±1	110±2	107±1	3
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (80°C, 6 gün)	107±1	108±1	106±1	2
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (2 saat su ile yıkama)	107±1	108±1	106±1	2
n-PTCS Filament Kaplanmış Yüzey	**θ_e (°)**	**θ_a (°)**	**θ_r (°)**	**CAH (°)**
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (1 gün askı)	106±1	107±1	105±1	2
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (60 gün askı)	106±1	107±1	105±1	2
Silikon Yağı (10 cSt) Emdirilmiş (60 gün askı)	109±1	110±1	108±1	2
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (80°C, 6 gün)	106±1	107±1	105±1	2
Silikon Yağı (10 cSt) Emdirilmiş (80°C, 6 gün)	109±2	110±1	108±1	2
Silikon Yağı (350 cSt) Emdirilmiş (2 saat su ile yıkama)	106±1	107±1	105±1	2

Tablo 6.7'den görülebileceği gibi, 350 cSt silikon yağı emdirilmiş MTCS nanofilament kaplamanın 1 gün askı sonunda CAH değeri 2° iken 60 günün sonunda bu değer hemen hemen değişmemiş ve 3° olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde 10 cSt veya 350 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamanın 1 gün askı

sonunda da 60 günlük askı sonunda CAH değerleri 2º olarak hesaplanmıştır. Tüm kaplamaların temas açıları hemen hemen değişmemiş ve aynı kalmıştır. Dolayısıyla temas açısı değerlerinden de anlaşıldığı gibi; nanofilament kaplamanın cinsinden (MTCS veya n-PTCS) ve silikon yağı viskozitesinden bağımsız olarak, hazırlanan SLIPS kaplamaların zamana ve yerçekimine karşı dayanıklı oldukları, 60 gün boyunca atmosfere açık bir şekilde asılı kaldıkları zaman bile silikon yağının kaplama tarafında sağlam bir şekilde tutulduğu ve kaplamaların kayganlık ve sıvı itme gibi SLIPS özelliklerini korudukları tespit edilmiştir.

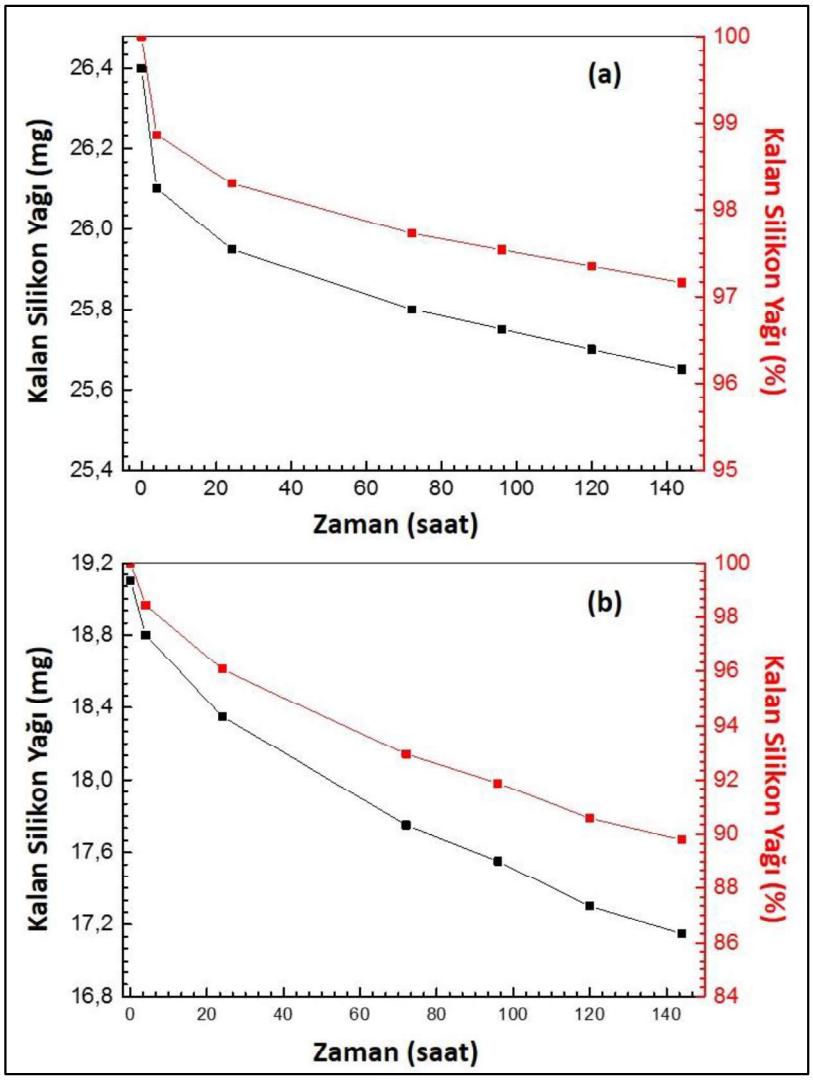
SLIPS'lerin kimyasal dayanımlarını belirlemek amacıyla; silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalar; asidik (pH 3) ve bazik (pH 11) çözeltilere ve toluen, aseton ve hekzan gibi kimyasallara 24 saat boyunca daldırılmış ve ardından temas açıları ölçülüp, CAH değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6.8'de görüldüğü gibi SLIPS'ler; aseton, asidik ve bazik çözeltilerde kararlı olup, CAH değerleri bu kimyasallara daldırıldıktan sonra sabit kalmıştır. Ancak SLIPS'ler toluen ve hekzan gibi silikon yağını çözebilen kimyasallara daldırıldığında, silikon yağı yüzeyden tamamen temizlenmiş, yüzey SLIPS özelliğini kaybetmiş ve Tablo 6.8'deki θ_e, θ_a, θ_r ve CAH değerlerinden (sırasıyla toluen için; 169º, 170º, 163º, 7º ve hekzan için; 167º, 171º, 163º, 8º) anlaşılabileceği gibi süperhidrofobik polisiloksan nanofilament kaplama ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin; silikon yağını çözebilen kimyasallara karşı dayanımlarının düşük olduğu ancak silikon yağını çözemeyen kimyasallara ve hatta yüksek veya düşük pH'lı ekstrem çözeltilere karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 6.8: Silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalara uygulanan kimyasal dayanıklılık testleri sonrası yüzeylere ait statik denge temas açısı (θ_e), ilerleyen temas açısı (θ_a), gerileyen temas açısı (θ_r) ve temas açısı histerezisi (CAH) değerleri.

Yüzeylerin Daldırıldığı Kimyasal (24 saat)	**θ_e (º)**	**θ_a (º)**	**θ_r (º)**	**CAH (º)**
pH 3	106±1	107±1	105±1	2
pH 11	106±1	107±1	105±1	2
Toluen	169±2	170±2	163±2	7
Aseton	107±1	108±2	106±1	2
Hekzan	167±2	171±1	163±2	8

*Referans numunenin kimyasallara daldırılmadan önceki açı değerleri; θ_e=106±1º, θ_a=107±1º, θ_r=105±1º ve CAH=2º).

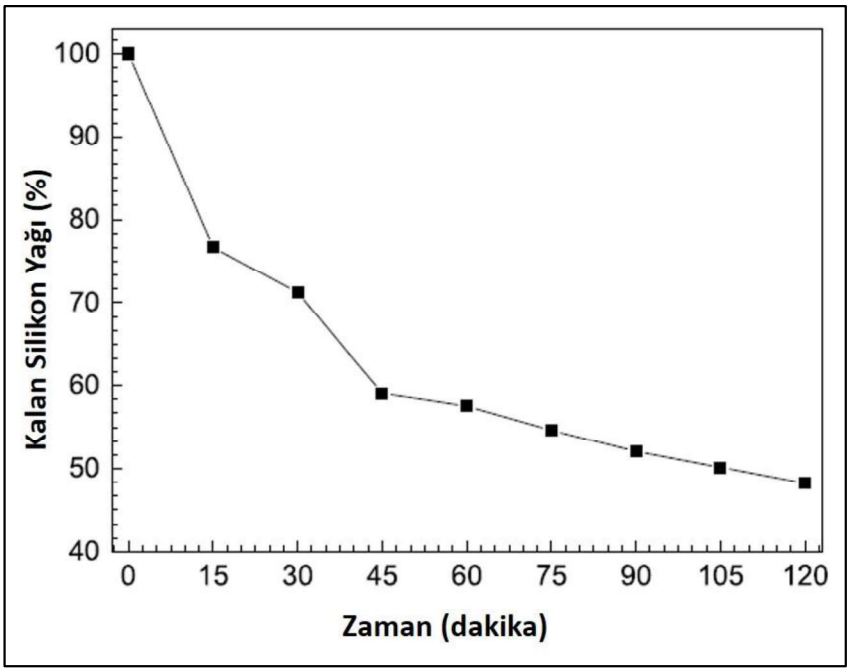
SLIPS'lerin sıcaklığa karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla; n-PTCS nanofilament kaplamalar yüksek (350 cSt) ve düşük (10 cSt) viskoziteli silikon yağlarına 2 saat süreyle daldırılmış ve ardından yüzeyler 24 saat boyunca askıda tutulup fazla yağ uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ağırlıkları ölçülen kaplamalar 80 ºC'deki etüve yatay olarak yerleştirilmiş ve 6 gün boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Her günün sonunda kaplamaların ağırlığı ölçülüp, yüzeyde kalan silikon yağı miktarı ve yüzdesi hesaplanmış ve bu değerlerden oluşturulan grafikler Şekil 6.15'de verilmiştir. Ayrıca kaplamaların termal dayanımları hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak amacıyla, 6 günlük ısıtma sonunda yüzeylerin temas açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.15: a) 350 cSt ve b) 10 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış SLIPS'lerin 80ºC'de 6 günlük ısıtma koşulları boyunca belirlenen yüzeylerde kalan silikon yağı miktarlarının ve yüzdelerinin grafikleri.

Şekil 6.15'deki grafiklerden 6 günlük ısıtma sonunda; 350 cSt ile hazırlanan SLIPS'in başlangıç silikon yağının sadece %3'ünü, 10 cSt ile hazırlanan SLIPS'in ise başlangıç silikon yağının sadece %10'unu kaybettiği görülmektedir. Tablo 6.7'deki değerlerden de 10 cSt ve 350 cSt ile hazırlanan kaplamaların ikisinin de 6 günlük ısıtma sonunda temas açılarının hemen hemen değişmediği ve CAH değerlerinin sabit kaldığı (2º) görülmektedir. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin termal olarak dayanıklı oldukları ve 80ºC'de 6 günlük ısıtma koşullarında bile kayganlık ve sıvı itme gibi SLIPS özelliklerini kaybetmedikleri tespit edilmiştir.

SLIPS'lerin yağmur gibi devamlı akan su damlacığına karşı dayanımlarını incelemek amacıyla; n-PTCS nanofilament kaplanmış yüzeyler silikon yağına (350 cSt) 2 saat süreyle daldırılmış ve ardından yüzeyler 24 saat askıya alınıp fazla yağ uzaklaştırılmıştır. Ardından SLIPS'ler dik olarak ve 45º açı ile tutulmuş ve yüzey üzerine sürekli olarak su damlası 10 ml/dak hızla 2 saat boyunca akıtılmıştır. Kaplamaların ağırlıkları yıkama öncesinde ve yıkama boyunca her 15 dakikada bir ölçülmüş ve elde edilen ağırlık değişimlerinden yüzeyde kalan silikon yağı yüzdesi hesaplanmış ve Şekil 6.16'daki grafik çizilmiştir. Ayrıca 2 saatlik yıkama sonunda yüzeylerin temas açıları ölçülüp, CAH değerleri hesaplanmış ve bu açı değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir.

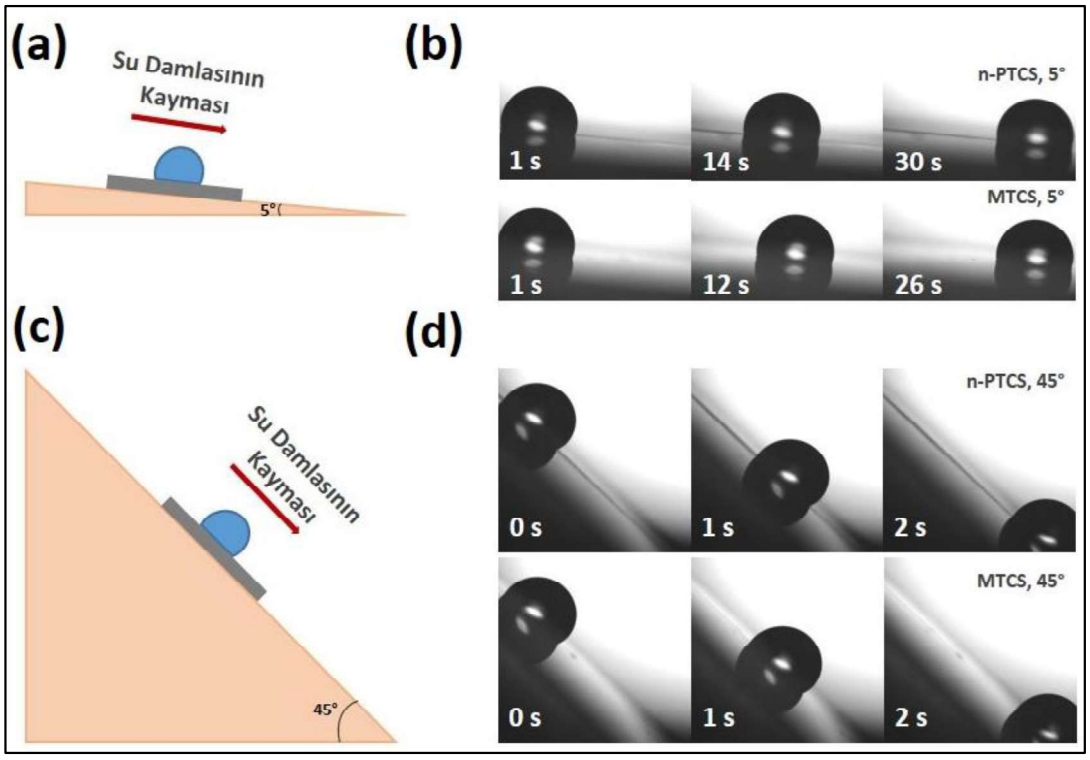


Şekil 6.16: Silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamanın 2 saat boyunca su ile yıkanması boyunca elde edilen ağırlık değişimlerinden hesaplanan yüzeyde kalan silikon yağı yüzdesinin grafiği.

Şekil 6.16'daki grafikten görülebileceği gibi, 45 dakikalık yıkama sonunda başlangıçtaki silikon yağının yaklaşık olarak %40'ı yüzeyden uzaklaşmış olup, 45 dakikadan sonra silikon yağı daha yavaş bir şekilde azalmaya başlamış ve 2 saatin sonunda başlangıçtaki silikon yağının %48'i uzaklaşmıştır. Yağın ilk 45 dakikada yüzeyden hızla uzaklaşmasının nedeninin yüzeyde tutunamayan fazla yağın olması olarak yorumlanmıştır. 45 dakika sonunda fazla yağ yüzeyden uzaklaştığı için yağ yüzeye daha iyi tutunmuş ve yüzeyden uzaklaşan yağ miktarı ve hızı azalmıştır. Ayrıca Tablo 6.7'den görülebileceği gibi, 2 saatlik yıkama sonunda yüzeyin temas açısı ve CAH değerleri sabit kalmış ve kaplama kayganlık ve sıvı iticilik gibi SLIPS özelliklerini korumuştur. Dolayısıyla SLIPS'lerin yağmur suyu gibi sürekli akan su damlası bulunan ortamlara karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

6.5.5. SLIPS'lerin Farklı Sıvıları İtme Özellikleri

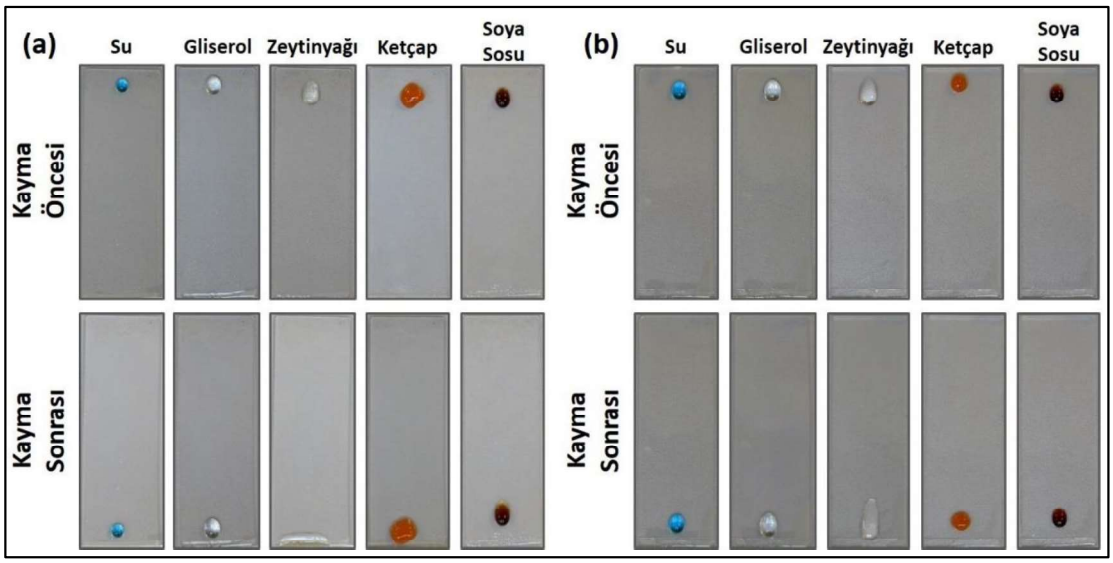
Farklı iki silan kullanılarak (n-PTCS ve MTCS) nanofilament büyütülmüş ve silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş SLIPS'lerin su ve yağ bazlı çeşitli sıvıları itme ve yüzeylerinde tutmama özelliklerini incelemek amacıyla çeşitli akış testleri yapılmıştır. İlk olarak SLIPS'leri su iticiliği özelliklerini belirlemek amacıyla, yüzeylere 5 ve 45º'lik eğimler verilmiş ve üzerlerine 5µL su damlası bırakılıp, suyun yüzeylerden akışı kaydedilmiştir (Şekil 6.17). İki farklı silan (n-PTCS ve MTCS) ile hazırlanan SLIPS'lerin ikisinde de suyun yüzeylerden kolaylıkla kaydığı ve yüzeyde tutunamadığı gözlenmiştir. Yüzeylere verilen eğim 5º olduğunda suyun n-PTCS ve MTCS nanofilament kaplı yüzeylerden sırasıyla 26 ve 30 saniyede kaydığı, eğim 45º'ye çıkarıldığında ise bu sürenin her iki yüzeyde de 2 saniyeye düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu testten de her iki SLIPS'in kayma açılarının 5º'den küçük olduğu görülmekte olup, bu sonuç Tablo 6.6'da verilen sonuçlarla uyumludur.



Şekil 6.17: a-c) Silikon yağı emdirilmiş polisiloksan nanofilament kaplamalara (SLIPS) 5 ve 45º eğim verildiğinde, su damlasının yüzeylerden akışını gösteren şematik gösterim, b-d) SLIPS'lere 5 ve 45º eğim verildiğinde 5 µL hacmindeki su damlasının hareketini gösteren fotoğraflar.

İki farklı silan kullanılarak (n-PTCS ve MTCS) nanofilament büyütülmüş ve silikon yağı (350 cSt) emdirilmiş SLIPS'lerin su ve yağ bazlı çeşitli sıvıları itme özelliklerini belirlemek amacıyla yüzeylere 30º eğim verilmiş ve ardından bu yüzeylere; su (viskozite = 1,0087 mPas (20ºC)) ve gliserol (viskozite = 1500 mPas (20 ºC)) gibi polar sıvılar, zeytinyağı (viskozite = 107,5 mPas (20ºC)) gibi apolar bir sıvı ve ketçap ve soya sosu gibi emülsiyonlar damlatılıp, bu sıvıların yüzeyden akışları kaydedilmiştir (Şekil 6.18). Test edilen tüm sıvıların her iki SLIPS'den de sorunsuzca ve iz bırakmadan aktığı gözlenmiştir. Su, gliserol, zeytinyağı, ketçap ve soya sosunun n-PTCS nanofilament kaplı SLIPS'den kayma hızları sırasıyla; 18,30, 5,48, 0,44, 0,42 ve 24,30 mm/s olup, MTCS nanofilament kaplı SLIPS'den kayma hızları ise sırasıyla; 24,30, 6,36, 0,34, 0,48 ve 24 mm/s olarak belirlenmiştir. Bu akma hızlarındaki farklılıkların nedeninin; yüzey gerilimi, sıvı viskozitesi ve sıvı yoğunluğu olduğu literatürden [61] de yardım alınarak belirlenmiştir. Zeytinyağı ve ketçap gibi yüksek yoğunluğa sahip sıvılar düşük hızda akarken, su ve soya sosu gibi düşük yoğunluğa sahip sıvılar oldukça yüksek hızda akmaktadırlar. Gliserolün polar olması, yüksek yüzey gerilimi ve silikon yağıyla daha az etkileşime girmesi nedeniyle akma hızı her

iki yüzeyde de zeytinyağından daha yüksektir. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin yüksek çoklu sıvı iticiliğine (multi-liquid repellency) sahip oldukları belirlenmiş olup, bu yüzeylerin çok farklı alanlarda kullanılabilme potansiyeli oldukça yüksektir.



Şekil 6.18: Su, gliserol, zeytinyağı, ketçap ve soya sosu gibi çeşitli sıvıların; a) n-PTCS ve b) MTCS nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS 'lerden akışlarını gösteren fotoğraflar (Yüzeylere verilen eğim=30º).

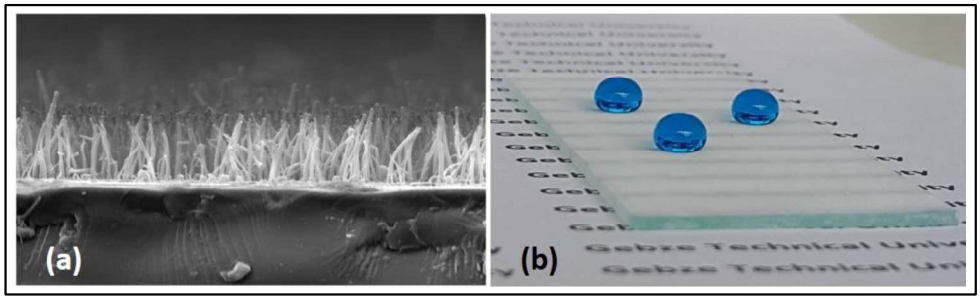
6.5.6. SLIPS'lerin Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi

Nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmış olup, bu kaplamaların kan tutmama, pıhtı oluşumunu ve biyofilm oluşumunu engelleme özellikleri test edilmiştir. Bu amaçla test edilen tüm yüzeyler; n-PTCS nanofilament ile NaBr çözeltisi kullanılarak (Şekil 5.3) kaplanmış ve ardından silikon yağı emdirilmiştir.

Bu bölümdeki testlerde SLIPS kaplamaların özellikleri; boş yüzeylerin ve silikon yağı emdirilmemiş nanofilament kaplamaların özellikleri ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Bu amaçla post-hoc istatistiksel analizi; Tukey testi kullanılarak, tek yönlü Anova analiziyle yapılmıştır. Tüm karşılaştırmalarda gruplar arasındaki fark (*P*) belirlenmiş ve 0,05'den küçük olan tüm "*P*" değerleri istatistiksel olarak anlamlı ve önemli (significant) olarak kabul edilmiştir.

6.5.6.1. Cam Yüzeyler Üzerinde Hazırlanan SLIPS Kaplamaların Kan Tutmama, Pıhtı Oluşumunu ve Biyofilm Oluşumunu Engelleme Özellikleri

Biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği incelenen tüm numuneler, daha önceki bölümlerde anlatılan polisiloksan nanofilament kaplamaların hazırlanmasında kullanılan deney düzeneğinden (Şekil 5.5) farklı ve daha kolay bir düzenek (Şekil 5.6) kullanılarak hazırlanmıştır. Daha önceki bölümlerde, n-PTCS kullanılarak nanofilament kaplama hazırlamak için optimum şartların; %50±2 bağıl nem ortamı ve 24 saat reaksiyon olarak belirlendiği belirtilmiştir. İstenilen bağıl nem miktarını sağlayabilmek amacıyla doymuş NaBr çözeltisi kullanılmış ve ortamın nem değeri 2 saatin sonunda %55±2 olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla bu nem değerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kabul edilmiş ve reaksiyonlar doymuş NaBr çözeltisi varlığında, n-PTCS kullanılarak, 24 saat boyunca sürdürülmüş ve ardından yüzeyler test edilmiştir. Bu düzenek kullanılarak kaplanan cam yüzeyin kesit SEM görüntüsü ve üzerinde su damlacıkları ile olan fotoğrafı Şekil 6.19'da verilmiş olup, polisiloksan nanofilamentlerin başarılı bir şekilde büyütüldüğü, hazırlanan kaplamanın opak ve süperhidrofobik olduğu görülmektedir. Ayrıca hazırlanan kaplamanın ve farklı viskozitelerde silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lerin temas açıları ve kayma açıları (su ve kan için) ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 6.9'da verilmiştir. Tablo 6.9 incelendiğinde, n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyin (yağlanmamış) denge temas açısının 170±2º, su kayma açısının da <5º olduğu görülmekte olup, daha önceki düzenekle hazırlanan kaplamaların sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Dolayısıyla doymuş NaBr çözeltisi kullanılanan deney düzeneği ile süperhidrofobik polisiloksan nanofilament kaplamaların başarılı bir şekilde elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.19: Gaz fazında n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyin; a) kesit SEM görüntüsü, b) üzerine su damlacıkları bırakılmış fotoğrafı.

Farklı viskozitelerde silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmiş SLIPS'lerin temas açısı ve kayma açısı değerleri Tablo 6.9'dan incelendiğinde, nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirildiğinde temas açılarının düştüğü ve farklı viskoziteler için benzer açıların elde edildiği görülmektedir. Su kayma açıları incelendiğinde ise tüm yüzeylerin kayma açısının <10º olduğu ve hepsinin yüksek su iticiliği özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak yüzeyleri kan ile test ettiğimizde, yağlanmamış nanofilament kaplamaların kan kayma açısı >90º iken, yağlanmış (SLIPS) yüzeylerin kan kayma açılarının 3-13º arasında değiştiği ve bu yüzeylerden kan damlasının kolayca aktığı belirlenmiştir. Dolayısıyla nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin kanı yüzeylerinde tutmadığı ve kan damlasının yüzeyden akıp gittiği tespit edilmiştir.

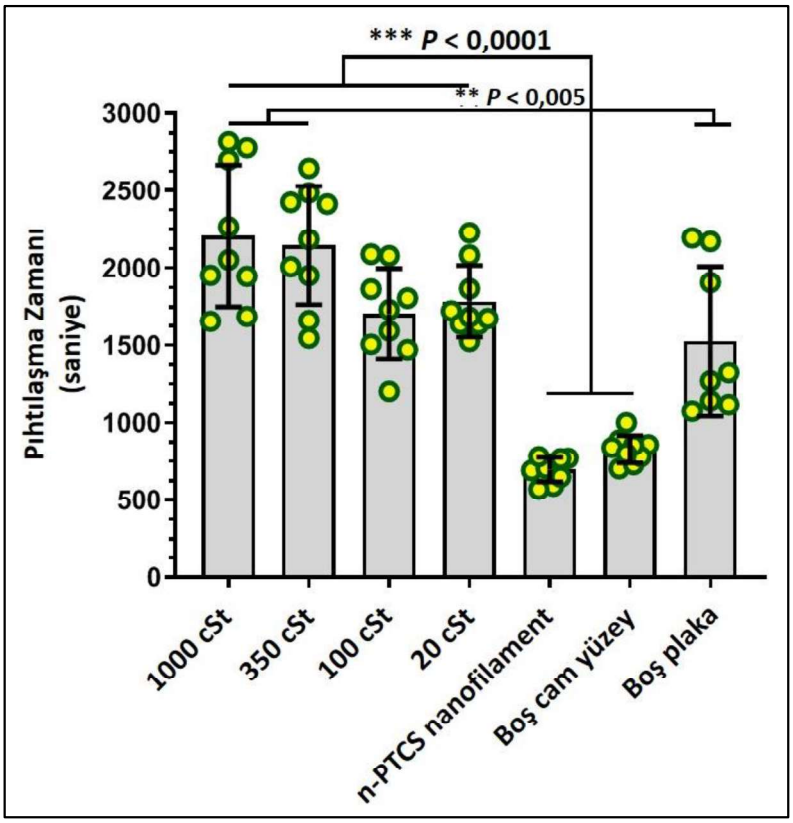
Tablo 6.9: n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplamaya ve bu kaplamaya silikon yağı (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmesi ile elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), su kayma açısı (SA_{Su}) ve kan kayma açısı (SA_{Kan}) değerleri.

n-PTCS Nanofilament Kaplanmış Cam Yüzey	**Su Temas Açısı, θ_e (º)**	**Su Kayma Açısı, SA_{Su} (º)**	**Kan Kayma Açısı, SA_{Kan} (º)**
Yağlanmamış	170±2	<5	>90
Yağlanmış (20 cSt)	106±2	3±1	3±2
Yağlanmış (100 cSt)	103±1	5±2	6±2
Yağlanmış (350 cSt)	105±1	9±3	10±1
Yağlanmış (1000 cSt)	104±1	10±3	13±3

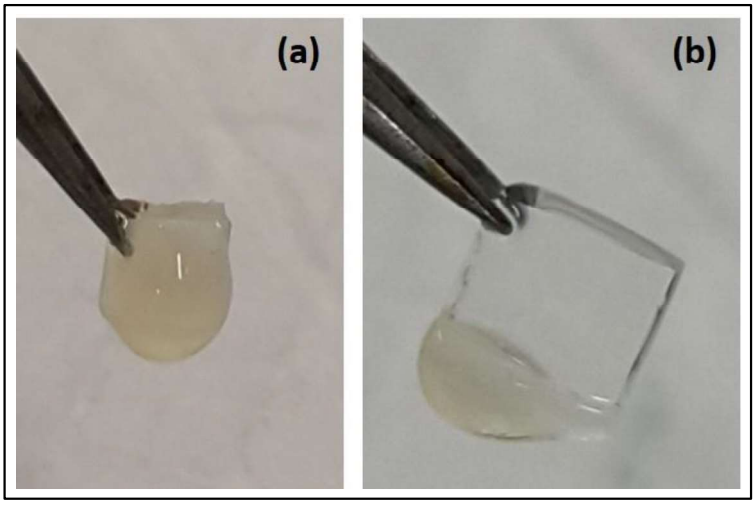
Polisiloksan nanofilament kaplanmış cam yüzeylere silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin pıhtı oluşumunu engelleme (antitrombotik) özelliklerini incelemek amacıyla; insan kanı plazması ile pıhtılaşma deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla numuneler 96-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiştir. Boş plaka, boş cam yüzey, n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzey ve farklı viskozitelerde silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilerek hazırlanmış SLIPS'lerde insan plazması pıhtılaştırılmış ve pıhtı oluşum zamanları mikroplaka okuyucu yardımıyla okunmuş ve Şekil 6.20'de verildiği gibi grafiğe dökülmüştür. Şekil 6.20'deki grafik incelendiğinde; dört farklı viskozitede hazırlanan SLIPS'ler; boş cam ve n-PTCS nanofilament kaplamayla karşılaştırıldığında, hepsinin pıhtılaşmayı anlamlı bir şekilde ($P < 0{,}0001$) geciktirdiği görülmektedir. Dolayısıyla, silikon yağı viskozitesinin düşük

veya yüksek olmasından bağımsız olarak, tüm SLIPS'lerin üstün pıhtılaşma önleyici (antikoagülan) özellikte oldukları belirlenmiştir. Ayrıca 350 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağı ile hazırlanan SLIPS'lerin sonuçları incelendiğinde; bu yüzeylerde pıhtılaşmanın, herhangi bir yüzey bulunmayan boş plakadan bile anlamlı bir şekilde daha geç başladığı ($P < 0,005$) görülmektedir. Pıhtılaşmanın başlayabilmesi için genel olarak bir yüzeye gereksinim vardır [96]. Pıhtılaşma deneylerinde kullanılan plakalar pıhtılaşmayı geciktirici özel bir kaplama ile kaplıdırlar. Dolaysıyla boş plakada herhangi bir yüzey olmadığı kabul edilir ve boş plakalarda pıhtılaşma oldukça geç başlar. 350 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağları ile hazırlanan SLIPS'lerdeki pıhtılaşmanın, boş plakadaki pıhtılaşmadan bile anlamlı bir şekilde geç başlaması ($P < 0,005$) oldukça önemli bir sonuç olup, bu SLIPS'lerin sanki hiçbir yüzey yokmuş gibi davranıp, pıhtılaşmayı önemli bir şekilde geciktirdikleri tespit edilmiştir.

İnsan kanı plazması pıhtılaşması deneylerinden sonra numunelerin fotoğrafları (Şekil 6.21) çekilmiştir. Şekil 6.21-a'da n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeyin üzerinde plazma pıhtısı ile olan fotoğrafı verilmiştir. Yüzeyin pıhtıyı sıkı bir şekilde tutuğu ve pıhtının yüzeyden akıp gidemediği görülmektedir. Şekil 6.21-b'de ise SLIPS'e (1000 cSt silikon yağı emdirilmiş) ait fotoğraf verilmiş olup, pıhtının yüzeyden akıp gittiği, yüzeyin pıhtıyı ittiği görülmektedir. Dolayısıyla SLIPS'lerin pıhtılaşmayı önemli bir şekilde geciktirdiği, uzun süre sonunda oluşan pıhtıyı da yüzeylerinde tutmadıkları ve ittikleri belirlenmiştir.



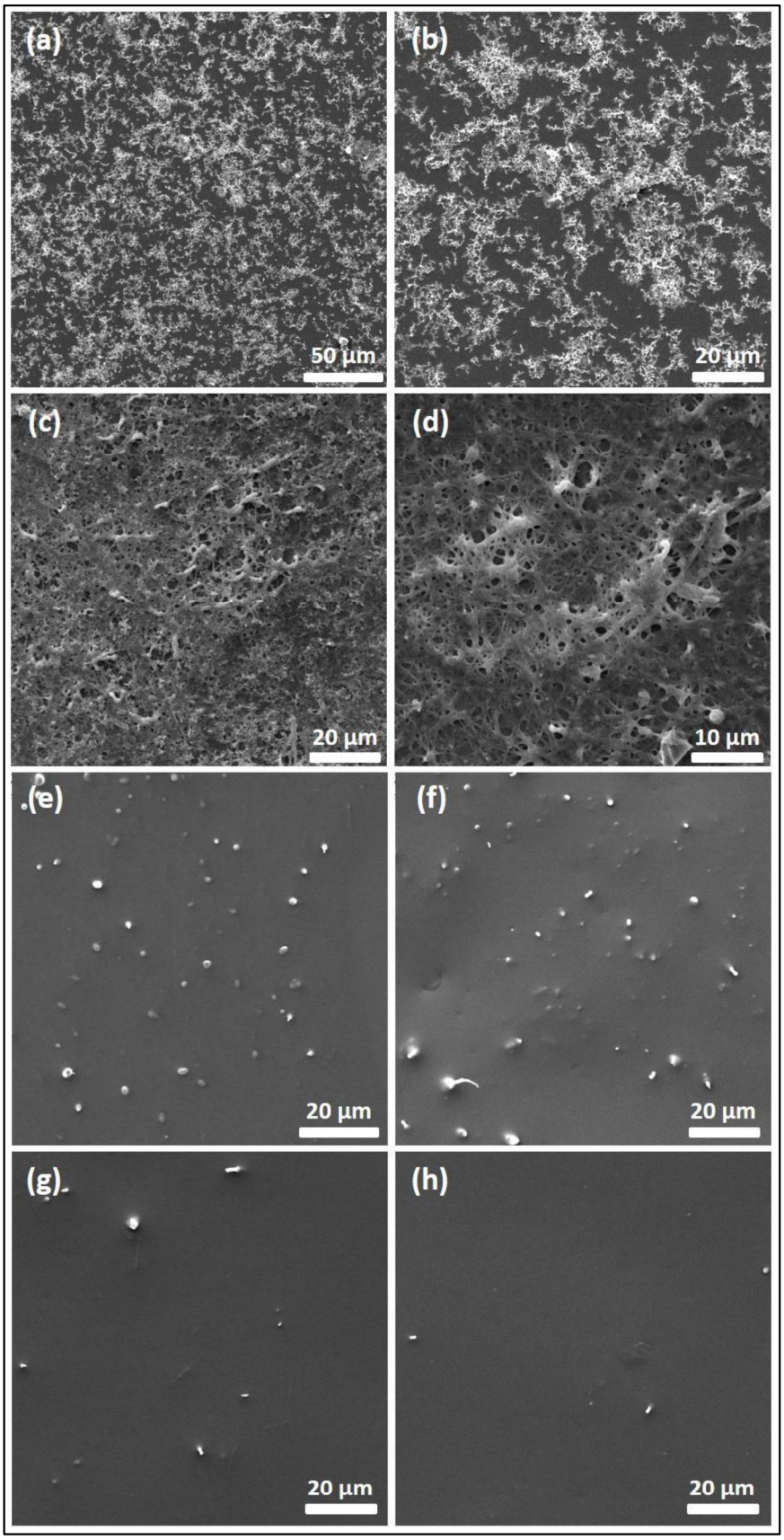
Şekil 6.20: Boş plaka, boş cam yüzey, n-PTCS nanofilament kaplama ve silikon yağı (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmiş polisiloksan nanofilament kaplamalara ait plazma pıhtılaşma zamanı grafikleri. Grafik sütunları her grubun en az dokuz sonucunun ortalamasını temsil etmektedir.



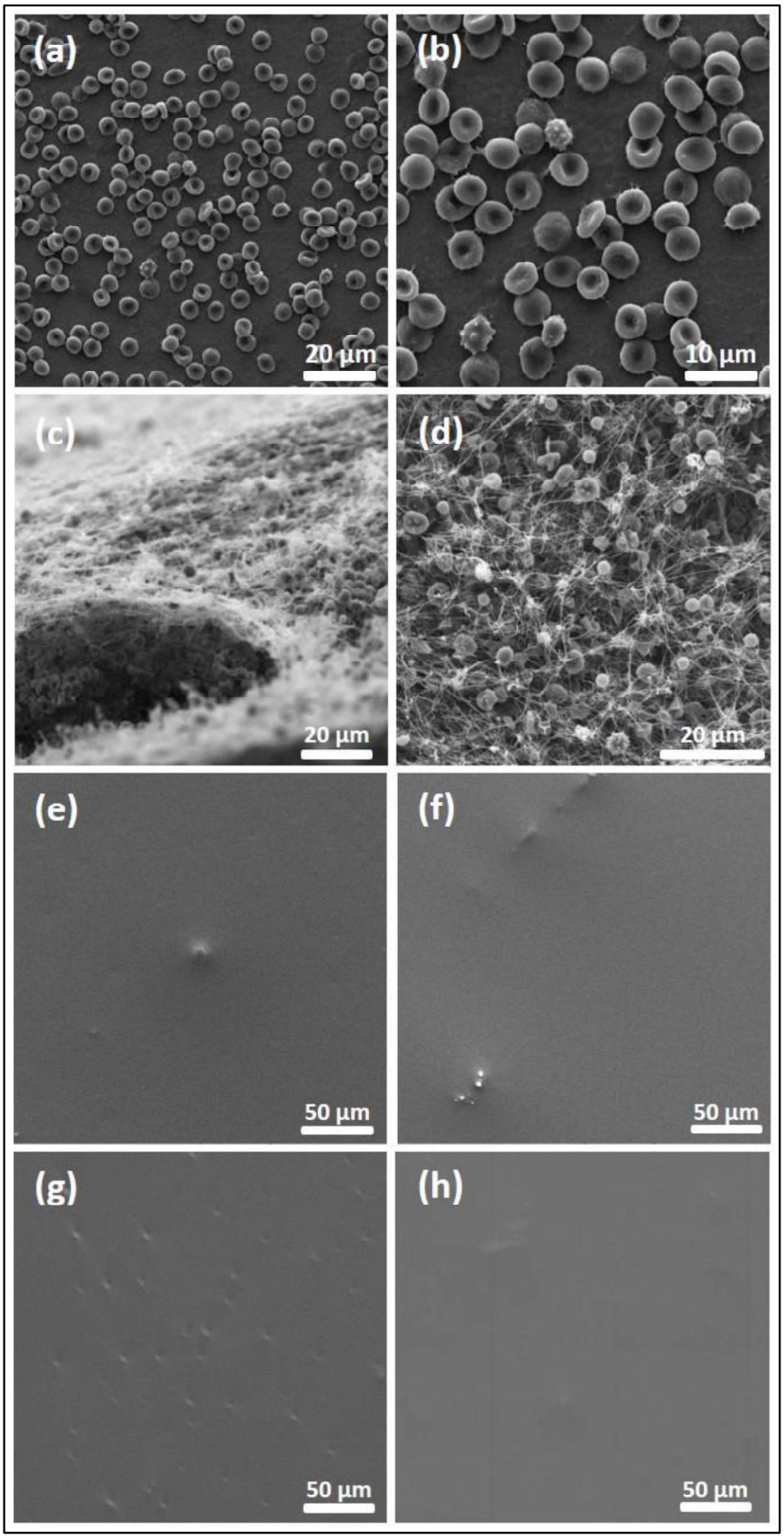
Şekil 6.21: Plazma pıhtılaşma deneyi sonrası; polisiloksan nanofilament kaplanmış cam yüzeye a) ve 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş nanofilament kaplamaya b) ait fotoğraflar.

Plazma pıhtılaşması deneylerinden sonra numunelerin SEM görüntüleri çekilmiş (Şekil 6.22) ve pıhtılaşma testlerinden sonra yüzeylerin morfolojileri incelenmiştir. Şekil 6.22 (a-d) incelendiğinde; boş cam ve polisiloksan nanofilament kaplanmış yüzeylerde kan fibrinlerinin yoğun bir şekilde yüzeyleri kapladıkları görülmektedir. Şekil 6.22 (e-h) incelendiğinde ise; farklı viskozitelerde silikon yağları ile hazırlanan tüm SLIPS'lerde kan fibrinlerinin, kanla ve pıhtıyla ilgili yapıların bulunmadığı görülmektedir. SLIPS'lere ait SEM görüntülerinde, pıhtılaşma testlerine, test sonrasındaki yıkama işlemlerine ve SEM'deki yüksek vakum ortamına maruz kalmalarına rağmen, silikon yağının tüm yüzeyi kapladığı görülmektedir. Silikon yağı viskozitesi azaldıkça, yağdan dışarıya çıkan nanofilametlerin başlarının görülme oranı artmaktadır. Yüksek viskoziteli yağlarda ise, uygulanan tüm kimyasal işlemlere ve yüksek vakuma rağmen, silikon yağı filamentleri tamamen kaplamış ve filamentler hemen hemen görülmemektedir. Bu durum da hazırlanan SLIPS'lerin dayanıklı ve sağlam olduğunu, yağlayıcının yüzeyden kolay kolay uzaklaşmadığını ispatlamaktadır.

SLIPS'lerin kan ile etkileşimi görmek, protein birikmesini, trombosit ve hücre yapışmasını engelleme kabiliyetlerini belirlemek amacıyla tüm insan kanı pıhtılaşması deneyleri (whole blood clotting assay) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla numuneler 96-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiştir. Boş cam yüzey, n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzey ve farklı viskozitelerde silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilerek hazırlanmış SLIPS'lerde tüm insan kanı pıhtılaştırılmıştır. Test sonrasında numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 6.23) ve fotoğrafları (Şekil 6.24) çekilmiştir. Şekil 6.23'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, boş cam ve n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeylerin; kan hücreleri, kan fibrini (diğer bir deyişle kan proteinleri), trombosit ve pıhtı ile kaplanmış oldukları görülmektedir. Farklı viskozitelerde silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lerde ise bunların hiçbiri görülmemekte, kan ve pıhtıyla ilgili hiçbir yapı bu yüzeylerde bulunmamaktadır. Dolayısıyla SLIPS'lerin yüksek kan iticiliğine sahip oldukları, protein birikmesini, trombosit, hücre ve pıhtı yapışmasını başarılı bir şekilde engelledikleri tespit edilmiştir. Şekil 6.24'de 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'in kan pıhtılaşması deneyi sonrasındaki fotoğrafı verilmiş olup, yüzeyin kan pıhtısını ittiği, pıhtının yüzeyden kolayca ayrıldığı ve sonuç olarak yüzeyin test sonrasında temiz ve lekesiz bir şekilde elde edildiği görülmektedir. Bu fotoğraf, Şekil 6.23'de verilen SEM görüntülerinden elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 6.22: Plazma pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) boş cama, c-d) polisiloksan nanofilament kaplamaya, e) 20 cSt, f) 100 cSt, g) 350 cSt ve h) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.

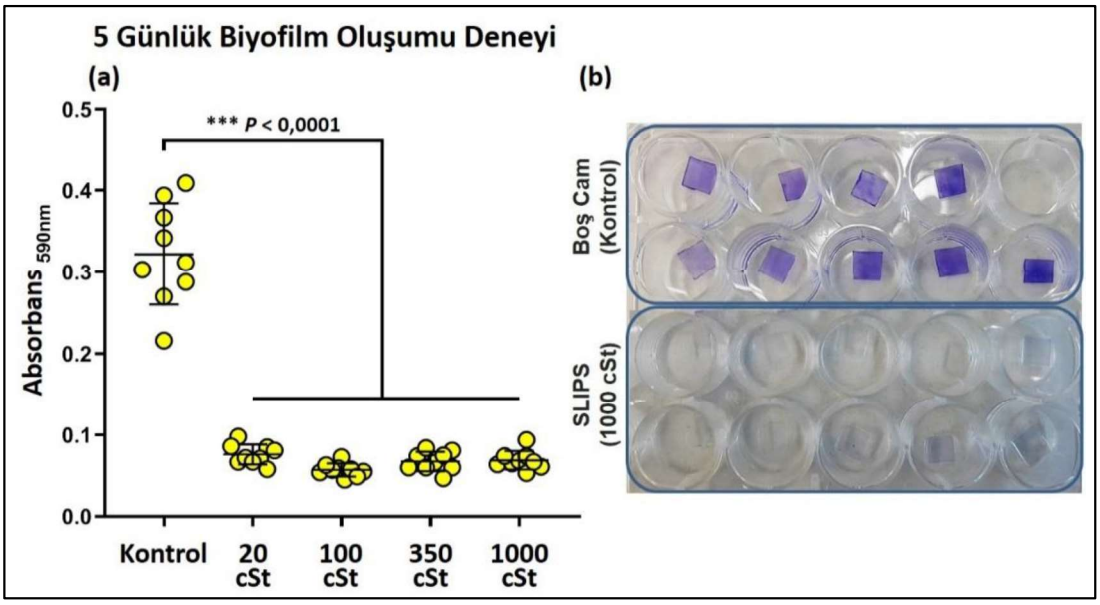


Şekil 6.23: Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) boş cama, c-d) polisiloksan nanofilament kaplamaya, e) 20 cSt, f) 100 cSt, g) 350 cSt ve h) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.



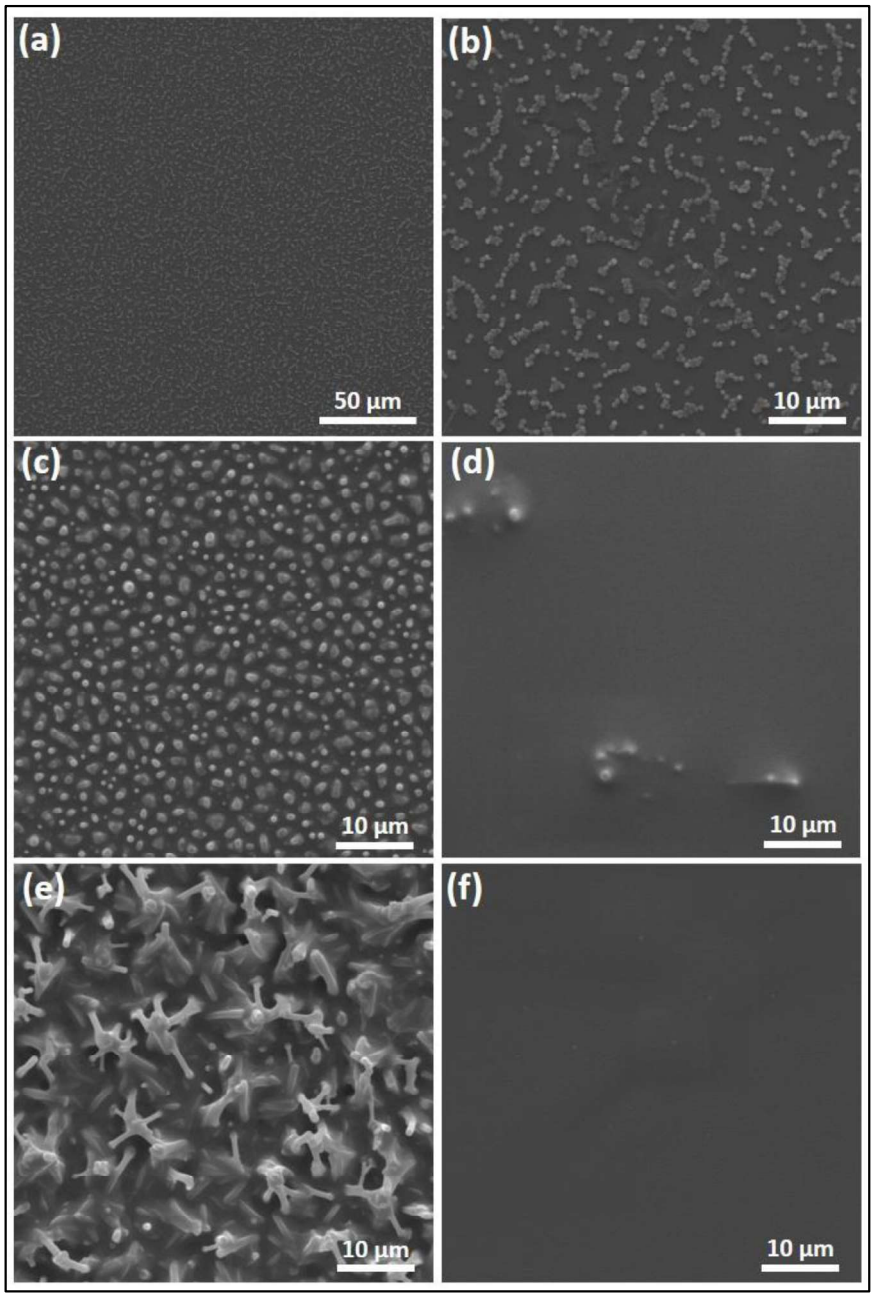
Şekil 6.24: Kan pıhtılaşma deneyi sonrasında 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'e ait fotoğraf.

Polisiloksan nanofilament kaplanmış cam yüzeylere silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin biyofilm oluşumunu engelleme özelliklerini incelemek amacıyla; *S. aureus* bakterisi kullanılarak biyofilm oluşumu deneyleri yapılmıştır. Boş cam yüzeyler ve farklı viskozitelerde silikon yağları (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilerek hazırlanmış SLIPS'ler 48-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiş ve bakteriyle birlikte 5 gün boyunca inkübe edilerek yüzeylerde biyofilm oluşturulmuştur. Bakteriyel yapışma ve biyofilm miktarı kristal viyole boyama yötemiyle, mikroplaka okuyucu yardımıyla değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.25 (a)'da verildiği gibi grafiğe dökülmüştür. Şekil 6.25 (a)'daki grafikten; farklı viskozitelerde silikon yağları emdirilerek hazırlanan SLIPS'ler boş cam yüzey (kontrol) ile kıyaslandığında, biyofilm oluşumunu ve bakteri yapışmasını önemli ve anlamlı bir şekilde ($P < 0{,}0001$) önlediği görülmektedir. Şekil 6.25 (b)'de ise biyofilm oluşumu testi sonrasında boş cam yüzeylere ve SLIPS'lere ait fotoğraflar görülmektedir. Kristal viyole (mor) boyama yöntemi ile bakterilerin tespit edilmesi amaçlanan bu test sonucunda, boş camların yüzeylerinin mor olduğu, dolayısıyla da bakteri ve biyofilm ile tamamen kaplandıkları görülmektedir. SLIPS'lerin yüzeyleri ise şeffaf olup, mor renk görülmemekte dolayısıyla da bu yüzeylerde bakteri ve biyofilm görülmemektedir. Dolayısıyla SLIPS'lerin bakteri yapışmasını ve biyofilm oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği tespit edilmiştir.



Şekil 6.25: Beş günlük biyofilm oluşum deneyi sonucunda elde edilen a) biyofilm oluşumunu gösteren grafik, b) numune fotoğrafları.

Biyofilm oluşumu deneylerinden sonra numunelerin SEM görüntüleri çekilmiş ve bu görüntüler Şekil 6.26'da verilmiştir. Şekil 6.26 (a-b)'de boş cam yüzeylerin biyofilm oluşumu testi sonrasında bakteri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 6.26 (c-f)'de ise farklı viskozitelerde silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lerin, biyofilm oluşum testi sonrası SEM görüntüleri verilmiş olup, bu yüzeylerde bakteri bulunmamaktadır. 20 ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş yüzeylerde test sonrasında bir miktar yağ kaybı olmuş ve bu yüzeylerde yağdan çıkan polisiloksan nanofilamentler görülmektedir. Ancak görülen bu yapıların bakteri olmadığı, boyutlarının bakteriye göre büyük olması nedeniyle açık bir şekilde ortadadır. 100 ve 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş yüzeylerde ise yağ yüzeyleri tamamen kaplamakta ve yüzeylerde bakteri ve biyofilm bulunmamaktadır. Dolayısıyla SEM görüntülerinden de SLIPS'lerin bakteri yapışmasını ve biyofilm oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği tespit edilmiştir.



Şekil 6.26: Beş günlük biyofilm oluşumu deneyi sonrası; a-b) boş cama, c) 20 cSt, d) 100 cSt, e) 350 cSt ve f) 1000 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'lere ait SEM görüntüleri.

6.5.6.2. Kateter ve Burun Atelleri Üzerinde Hazırlanan SLIPS Kaplamaların Kan Tutmama, Pıhtı Oluşumunu ve Biyofilm Oluşumunu Engelleme Özellikleri

Cam yüzeyler üzerinde n-PTCS kullanılarak hazırlanan polisiloksan nanofilament kaplamalara silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin; yüzeylerinde kan tutmadıkları, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelledikleri daha önceki

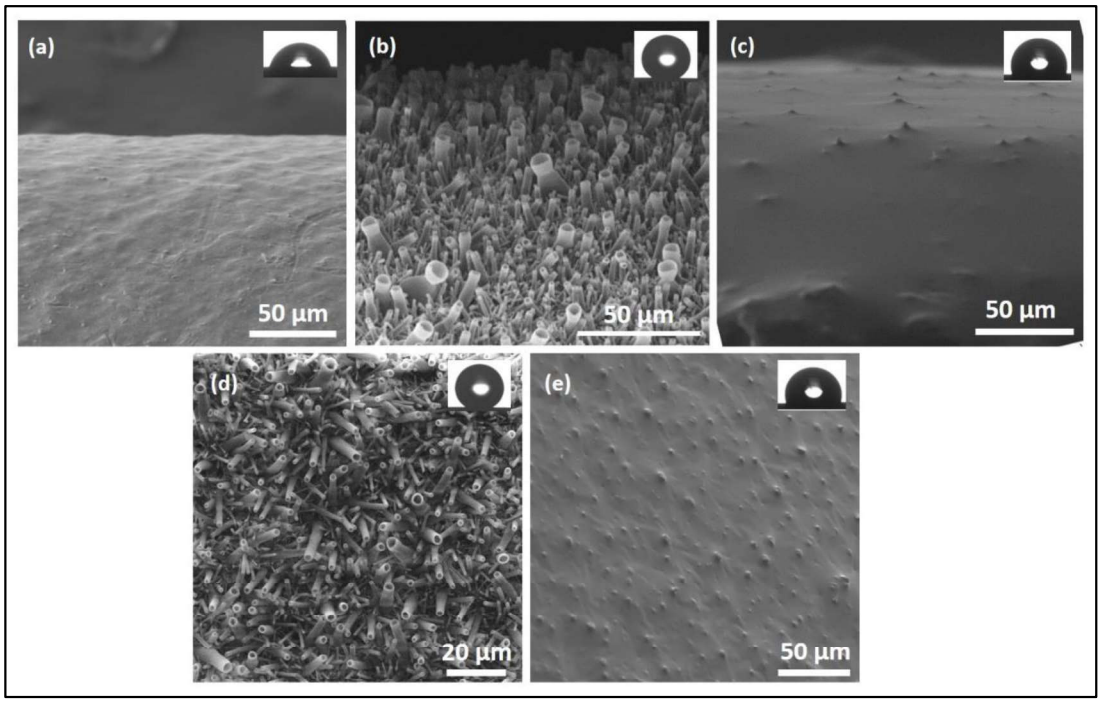
bölümde anlatıldığı gibi belirlenmiştir. Dolayısıyla bu kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği tespit edilmiş ve kateterler ile burun atellerini bu kaplamalar ile kaplayarak bu medikal cihazlarda görülen pıhtılaşma ve biyofilm kaynaklı problemlerin ortadan kaldırılabileceği öngörülmüştür. Bu amaçla oksijen plazma ile aktifleştirilmiş kateterler ve butun atelleri; NaBr çözeltisi varlığında gaz fazında, 24 saat süreyle n-PTCS ile reaksiyona sokulmuş ve yüzeylerde polisiloksan nanofilamentler büyütülmüştür. Cam yüzeylerde hazırlanan SLIPS'lerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kullanılan tüm silikon yağlarının (20, 100, 350 ve 1000 cSt) kan tutmama, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engellemede başarılı sonuçlar verdiği, ancak yüksek viskoziteli yağların yüzeylere daha sağlam bir şekilde tutunduğu ve birçok test, yıkama işleminden sonra ve yüksek vakum ortamında dahi yüzeyi ve filamentleri tamamen kapladıkları tespit edilmiştir. Dolayısıyla kateter ve burun atelleri kullanılarak hazırlanacak SLIPS'lerde yüksek viskoziteli silikon yağının (1000 cSt) kullanılmasına karar verilmiş ve tüm SLIPS'ler (SLIPS-kateter ve SLIPS-burun ateli); n-PTCS nanofilament büyütülmüş kateter ve burun atellerine 1000 cSt viskoziteli silikon yağı emdirilerek hazırlanmıştır.

Tablo 6.10: Kaplanmamış, n-PTCS polisiloksan nanofilament kaplanmış katater ve burun atellerine ve bu kaplamalara silikon yağı (1000 cSt) emdirilmesi ile katater ve burun atelleri üzerinde elde edilen SLIPS'lere ait statik denge temas açısı (θ_e), su kayma açısı (SA_{Su}) ve kan kayma açısı (SA_{Kan}) değerleri.

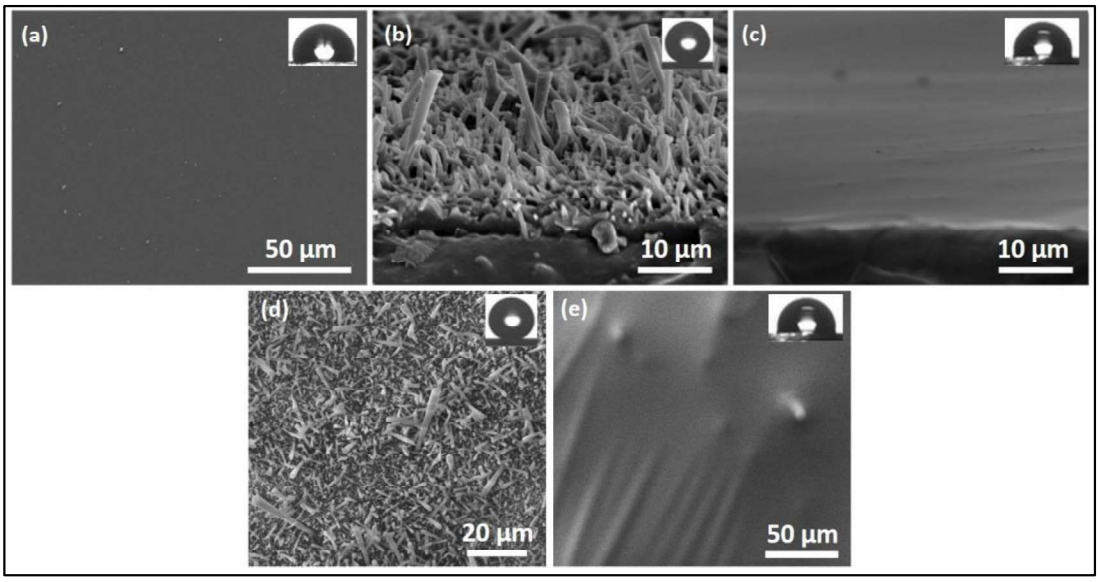
	Su Temas Açısı, θ_e (°)	**Su Kayma Açısı, SA_{su} (°)**	**Kan Kayma Açısı, SA_{kan} (°)**
Kateter			
Kaplanmamış	79±3	>90	>90
n-PTCS nanofilament kaplanmış	166±2	<5	>90
Yağlanmış (1000 cSt)	107±2	9±2	16±2
Burun Ateli			
Kaplanmamış	107±3	>90	>90
n-PTCS nanofilament kaplanmış	167±2	<5	>90
Yağlanmış (1000 cSt)	102±2	10±3	17±2

Kaplanmamış, n-PTCS nanofilament kaplanmış kateterler ve burun atellerinin ve bu yüzeylere silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin denge temas

açıları (θ_e), su ve kan kayma açıları (SA_{su} ve SA_{kan}) ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 6.10'da verilmiştir. Polisiloksan nanofilament kaplanmış kateter ve burun atellerinin açılarının 150º'den büyük oldukları (sırasıyla; 166±2º ve 167±2º), su kayma açılarının ise 5º'den küçük oldukları, dolayısıyla bu yüzeylerde elde edilen kaplamaların süperhidrofobik özellikte oldukları belirlenmiştir. Ancak her iki yüzeyin de kan kayma açıları 90º'den büyük olup, bu kaplamların kan itme ve tutmama özellikleri bulunmamaktadır. Polisiloksan nanofilament büyütülmüş bu yüzeylere (kateter ve burun atelleri) silikon yağı emdirildiğinde, yüzeylerin denge temas açıları düşmekte (sırasıyla; 107±2º ve 102±2º) ve hidrofobik özellikte kaplamalar elde edilmektedir. Ancak bu yüzeylerin su kayma açıları 10º'den düşük ve kan kayma açıları 17º'den düşük olarak ölçülmüş ve bu yüzelerin hem suyu hem de kanı yüzeylerinde tutmadıkları ve su veya kan damlasının bu yüzeylerden kolayca akıp gidecekleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.27: Kaplanmamış katetere ait kesit a), n-PTCS nanofilament kaplanmış katetere ait kesit b) ve üstten d), silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış katetere ait kesit c) ve üstten e) SEM görüntüleri ile bu yüzeylere bırakılan su damlasının fotoğrafları.



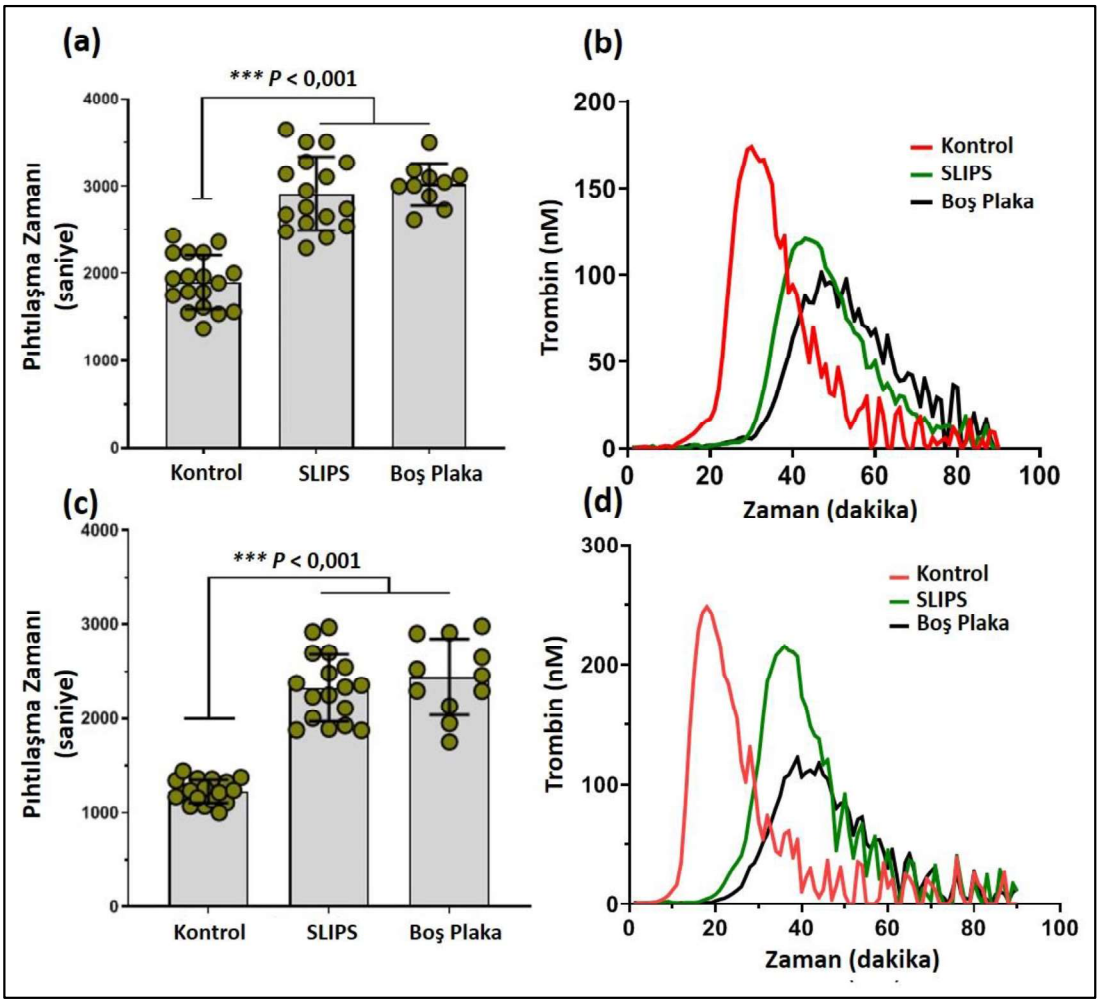
Şekil 6.28: Kaplanmamış burun ateline ait üstten a), n-PTCS nanofilament kaplanmış burun ateline ait kesit b) ve üstten d), silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplanmış burun ateline ait kesit c) ve üstten e) SEM görüntüleri ile bu yüzeylere bırakılan su damlasının fotoğrafları.

Kaplanmamış, n-PTCS nanofilament kaplanmış ve silikon yağı emdirilmesiyle SLIPS hazırlanmış kateter ve burun atellerinin SEM görüntüleri çekilmiş ve bu SEM görüntüleri ile yüzeylerin üzerine damlatılmış su damlacıklarının fotoğrafları Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de verilmiştir. SEM görüntüleri ve su damlası fotoğrafları incelendiğinde hem kateterlerin hem de burun atellerinin yüzeylerinde süperhidrofobik polisiloksan nanofilamentlerin başarılı bir şekilde büyütüldüğü görülmektedir. Bu yüzeylere silikon yağı emdirildiğinde de SLIPS'lerin başarılı bir şekilde elde edildiği, silikon yağının yüzeyleri ve polisiloksan nanofilamentleri sağlam bir şekilde tamamen kapladıkları görülmektedir.

Polisiloksan nanofilament kaplanmış kateter ve burun atellerine silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan SLIPS'lerin antitrombotik özelliklerini incelemek amacıyla; insan kanı plazması ile trombin üretimi deneyleri yapılmış ve bu deneyler sonucunda elde edilen pıhtılaşma zamanı grafikleri (a, c) ve trombin mikarının zamana karşı grafikleri (b, d) Şekil 6.29'da verilmiştir. Şekil 6.29 (a, c)'deki grafikler incelendiğinde, SLIPS-kateterler ve SLIPS-burun atelleri kaplanmamış (kontrol) kateterler ve burun atellerine kıyasla pıhtılaşmayı anlamlı bir şekilde düşürdüğü ($P <$ 0,001) görülmektedir. Ayrıca SLIPS'ler; pıhtılaşma seviyesi ve pıhtılaşma zamanı oldukça düşük olan boş plakalar ile kıyaslandığında, pıhtılaşma zamanlarının çok benzer olduğu ve hem boş plakanın hem de SLIPS'lerin kaplanmamış yüzeylere göre

pıhtılaşmayı anlamlı şekilde engellediği görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.29 (b, d)'deki trombin üretimi grafikleri incelendiğinde, kateter ve burun atelleri yüzeylerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların, kaplanmamış kateter ve burun atellerine göre trombin üretimini geciktirdiği, bu kaplamalarda trombinin çok daha sonradan oluştuğu görülmektedir. Trombin üretimi pıhtılaşmanın adımlarından biri olup, trombin oluşumunun gecikmesi, pıhtılaşmanın gecikmesi anlamına gelmektedir [96] ve SLIPS'lerin trombin üretimini, dolayısıyla da pıhtılaşmayı anlamlı bir şekilde geciktirdikleri sonucuna varılmıştır.

Şekil 6.29 (b, d)'de verilen trombin miktarının zamana karşı grafiklerinden trombin üretimi parametreleri (gecikme süresi (dakika), pik trombin miktarı (nM), pik trombine ulaşma zamanı (dakika), hız endeksi (nM/dakika) ve endojen trombin potansiyeli (ETP, nM.dakika)) belirlenmiş ve bu parametreler Tablo 6.11'de verilmiştir. Trombin üretimi parametreleri incelendiğinde SLIPS-burun atellerinin kaplanmamış burun atellerine kıyasla; gecikme süresinin anlamlı bir şekilde büyük olduğu ($P < 0,0001$) yani trombin oluşumunu anlamlı bir şekilde geciktirdiği, pik trombine ulaşma zamanının anlamlı bir şekilde büyük olduğu ($P < 0,0001$), hız indeksinin ve pik trombin miktarının anlamlı bir şekilde küçük olduğu ($P < 0,0001$) ve endojen trombin potansiyelinin de anlamlı bir şekilde düşük olduğu (ETP, $P < 0,001$) görülmektedir. Ayrıca SLIPS-burun atelleri boş plaka ile kıyaslandığında; ikisinin de benzer değerlere sahip oldukları, yani burun ateli yüzeylerinde hazırlanan kaplamaların, herhangi bir yüzey bulunmayan boş plakalar kadar iyi antitrombotik özelliklere sahip oldukları ve pıhtılaşmayı boş plaka kadar iyi önledikleri görülmektedir. Burun atellerine benzer şekilde, SLIPS-kateterlerin kaplanmamış kateterlere kıyasla; gecikme süresinin anlamlı bir şekilde büyük olduğu ($P < 0,0001$) yani trombin oluşumunu anlamlı bir şekilde geciktirdiği, pik trombine ulaşma zamanının anlamlı bir şekilde büyük olduğu ($P < 0,0001$), hız indeksinin ve pik trombin miktarının anlamlı bir şekilde küçük olduğu ($P < 0,0001$) görülmektedir. Dolayısıyla Şekil 6.29'da ve Tablo 6.11'de verilen trombin üretimi deney sonuçlarından; kateter ve burun atellerinin yüzeylerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların üstün pıhtılaşma önleyici (antikoagülan) özellikte oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 6.29: Trombin üretimi deney sonuçları: a) burun atellerine, c) kateterlere ait pıhtılaşma zamanı grafikleri, b) burun atellerine ve d) kateterlere ait trombin miktarının zamana karşılık grafikleri. Grafik sütunları her grubun en az 12 sonucunun ortalamasını temsil etmektedir.

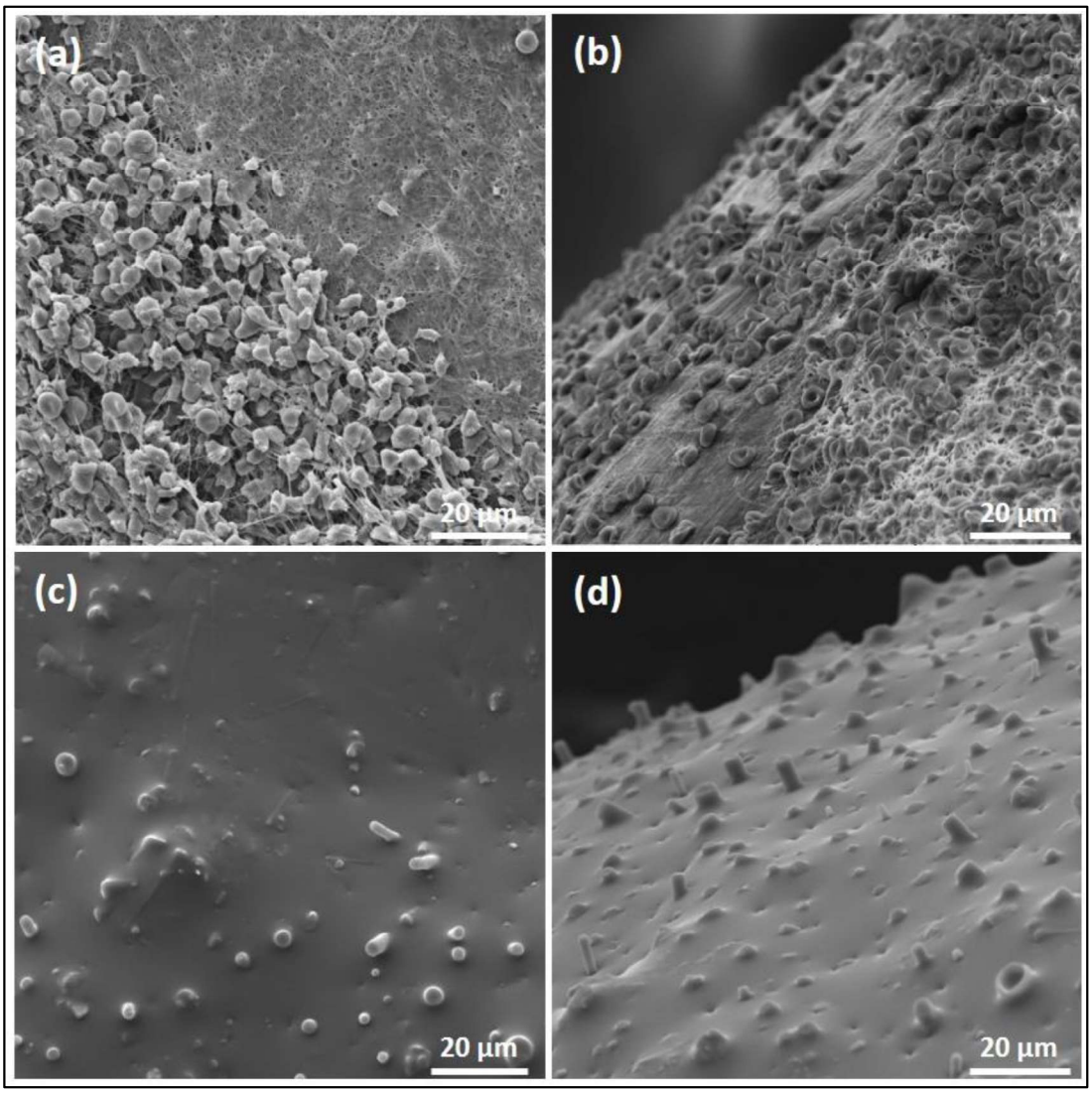
Tablo 6.11: Trombin üretimi deneyi sonrasında boş plakalardan veya kaplanmamış kateterler ile burun atelleri içeren ve SLIPS-kateter ile SLIPS-burun ateli içeren plakalardan elde edilen trombin üretimi parametreleri. Değerler en az 12 sonucun ortalamasını temsil etmektedir.

	Kontrol	**SLIPS**	**Boş Plaka**
Burun Ateli			
Gecikme süresi (dakika)	14±2 *	28±5	25±5
Pik trombin (nM)	174±22*	123±25	108±27
Pik trombine ulaşma zamanı (dakika)	29±5*	46±7	45±9
Hız indeksi (nM/dakika)	13±5*	7±2	7±4
ETP (nM.dakika)	3592±133**	3234±217	2852±214
Kateter			
Gecikme süresi (dakika)	10±1*	20±3	25±5
Pik trombin (nM)	250±15*	214±26	124±25
Pik trombine ulaşma zamanı (dakika)	17±2*	35±7	42±9
Hız indeksi (nM/dakika)	38±9*	17±7	8±5
ETP (nM.dakika)	4152±99	4279±203	2992±216

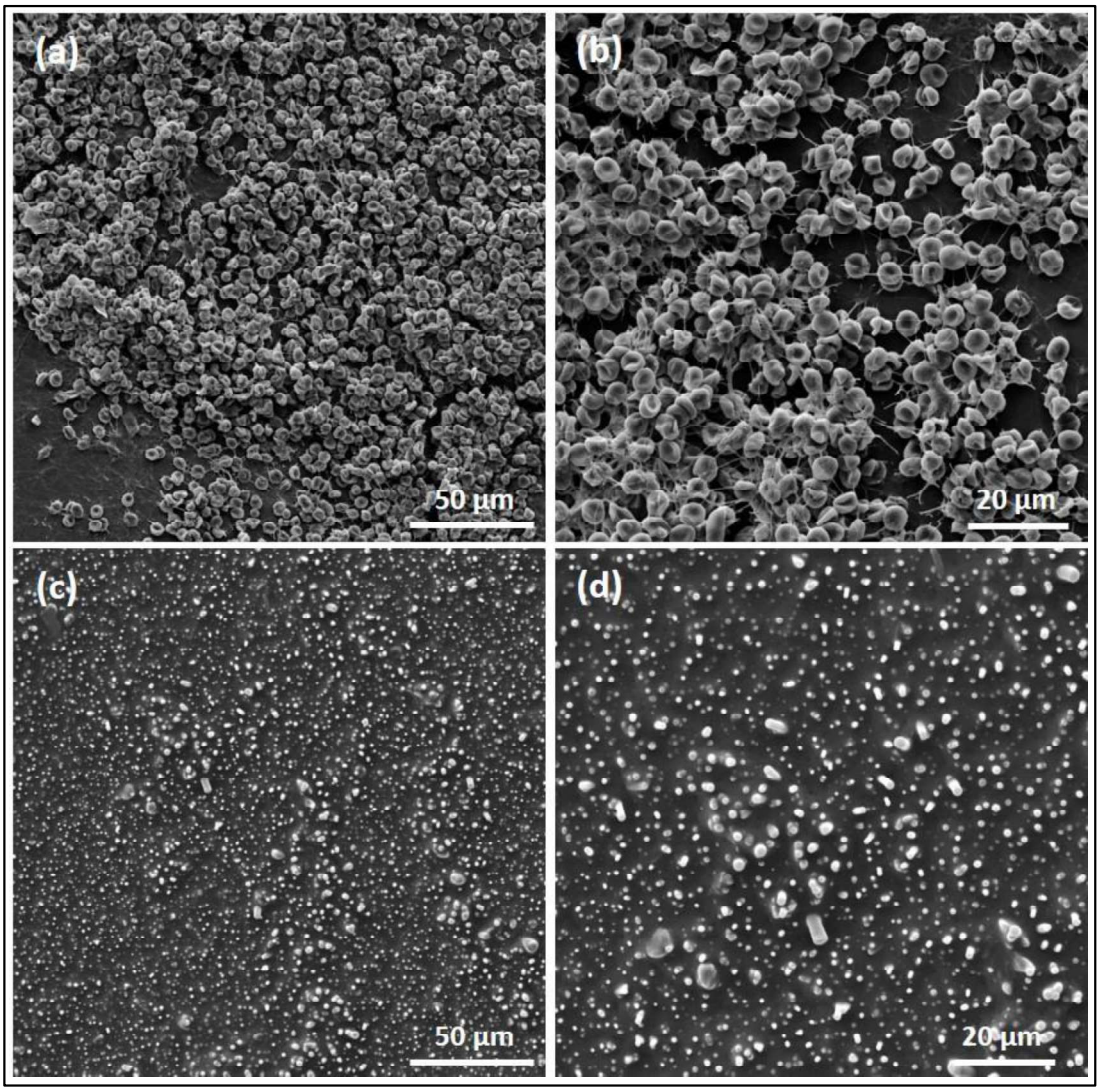
*$P < 0{,}0001$ ve **$P < 0{,}001$ (SLIPS ve boş plaka ile kıyaslandığında)

Kateter ve burun atelleri yüzeylerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların kan ile etkileşimi görmek, protein birikmesini, trombosit ve hücre yapışmasını engelleme kabiliyetlerini belirlemek amacıyla tüm insan kanı pıhtılaşması deneyleri (whole blood clotting assay) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 96-kuyucuklu plakaya; kaplanmamış kateterler ile burun atelleri ve SLIPS-kateterler ile SLIPS-burun atelleri yerleştirilmiş ve bu yüzeylerde tüm insan kanı pıhtılaştırılmıştır. Test sonrasında numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 6.30 ve Şekil 6.31) ve fotoğrafları (Şekil 6.32-(b, d)) çekilmiş, yüzeylere tutunan kan pıhtısı miktarları belirlenmiş ve grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.32-(a, c)). Şekil 6.30'daki SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplanmamış kateter yüzeylerinin; kan hücreleri, kan fibrini (diğer bir deyişle kan proteinleri), trombosit ve pıhtı ile kaplanmış oldukları görülmektedir. SLIPS-kateterlerde ise bu yapıların hiçbiri görülmemekte, sadece silikon yağından dışarı çıkan polisiloksan nanofilamentler görülmekte, kan ve pıhtıyla ilgili hiçbir yapı bu yüzeylerde bulunmamaktadır. Şekil 6.31'deki SEM görüntüleri incelendiğinde de benzer şekilde; kaplanmamış burun ateli yüzeylerinin, kan hücreleri, kan fibrini (diğer bir deyişle kan proteinleri), trombosit ve

pıhtı ile kaplanmış oldukları görülmektedir. SLIPS-burun atellerinde ise bu yapıların hiçbiri görülmemektedir. SLIPS-burun atellerine ait SEM görüntülerinde (Şekil 6.31-(c, d)) görülen yapılar silikon yağından dışarı çıkan polisiloksan nanofilamentler olup, bu yapıların kan ile ilgili yapılar (kan hücresi gibi) olmadıkları, görülen yapıların boyutları ve şekilleri incelendiğinde ve Şekil 6.31-(a, b)'deki yapılarla karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.

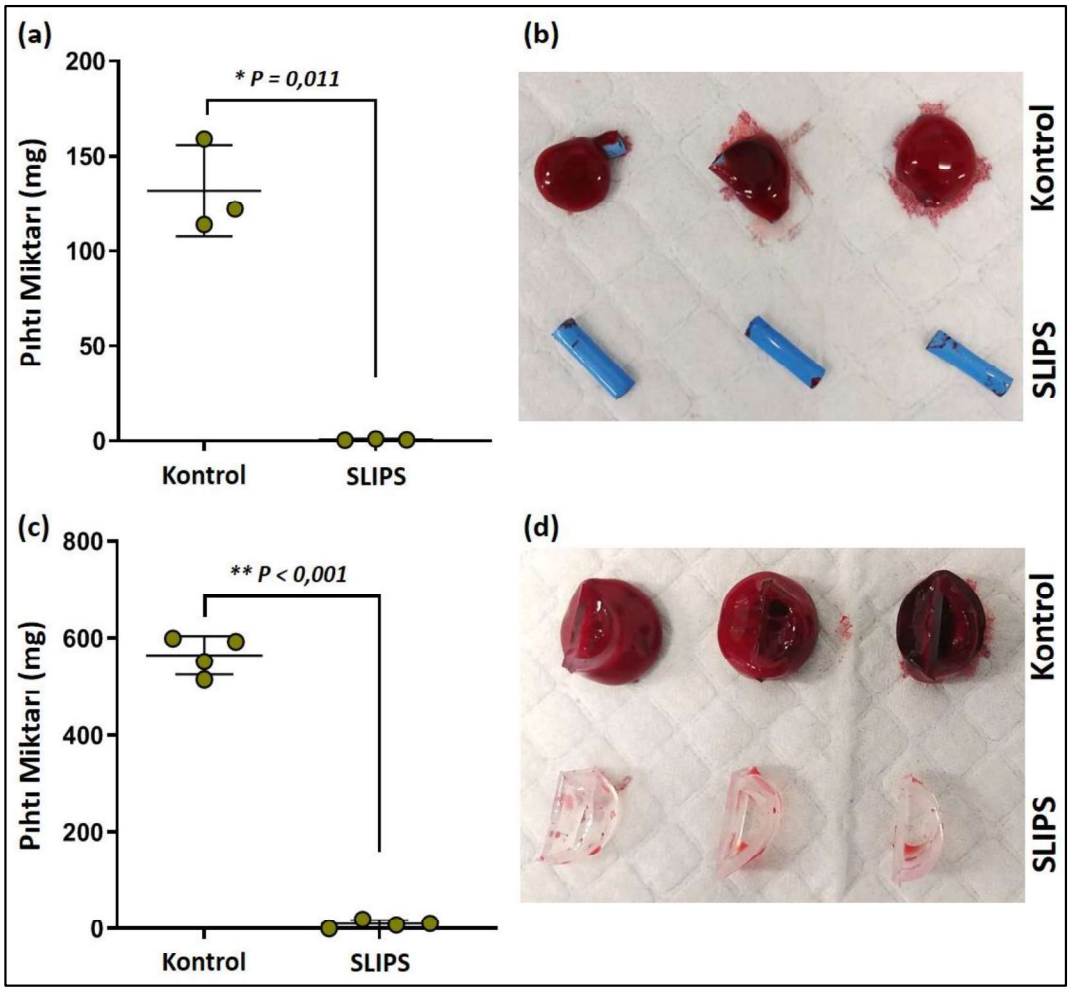


Şekil 6.30: Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış katetere, c-d) SLIPS-katetere ait üstten ve kesit SEM görüntüleri.



Şekil 6.31: Kan pıhtılaşma deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış burun ateline, c-d) SLIPS-burun ateline ait SEM görüntüleri.

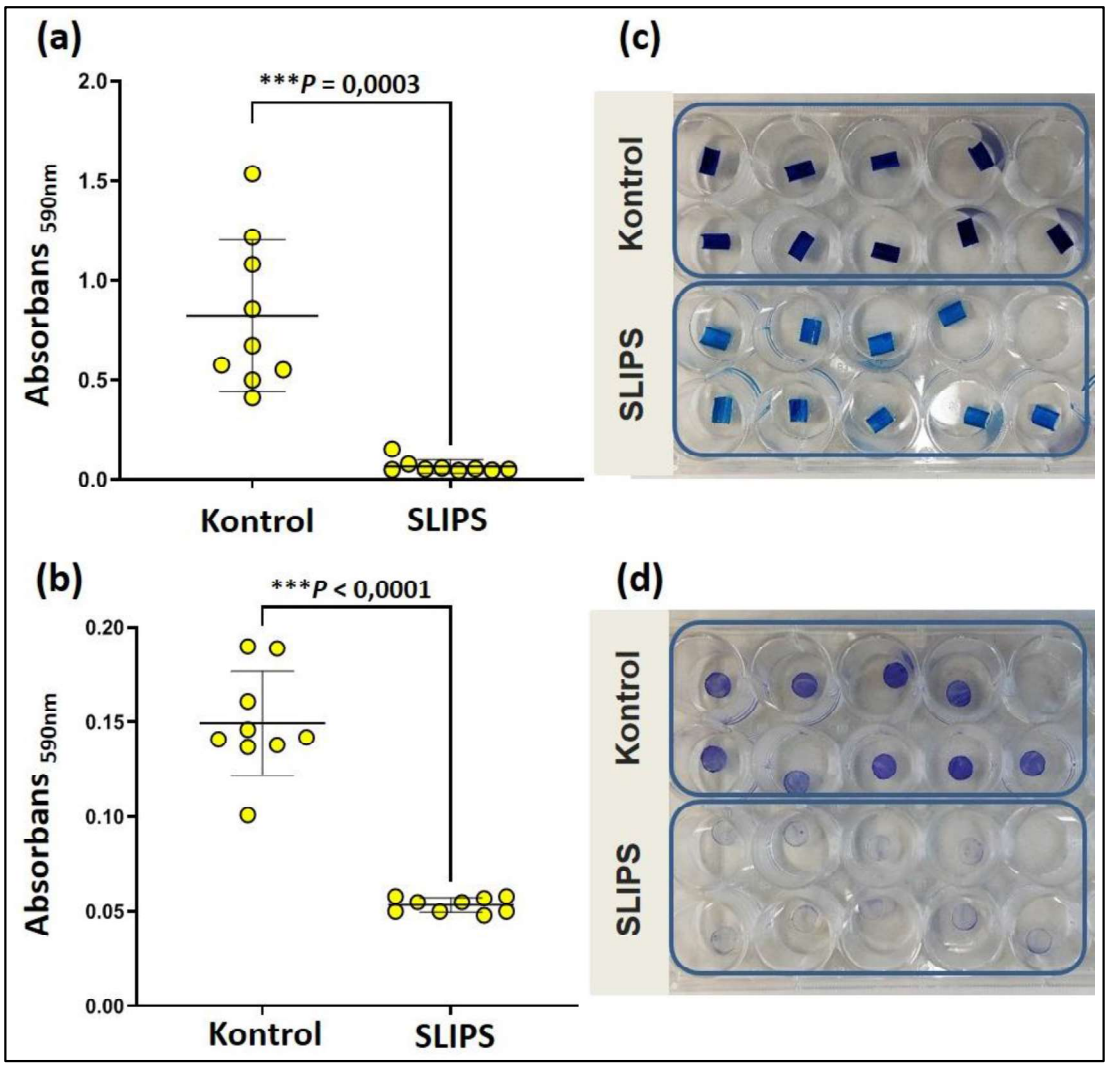
Kan pıhtılaşması deneyi sonrasındaki numunelere ait fotoğraflar ve yüzeye tutunan kan pıhtısı miktarı grafikleri incelendiğinde (Şekil 6.32) SLIPS-kateterler ve SLIPS-burun atellerinin, kaplanmamış kateterler ve burun atellerine göre yüzeyde pıhtı oluşmasını ve tutunmasını anlamlı bir şekilde engelledikleri hem pıhtı miktarı grafiklerinden (sırasıyla $P = 0{,}011$ ve $P < 0{,}001$) hem de numune fotoğraflarından açıkça görülmektedir. Dolayısıyla kateter ve burun ateli yüzeylerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların yüksek kan iticiliğine sahip oldukları, protein birikmesini, trombosit, hücre ve pıhtı yapışmasını başarılı bir şekilde engelledikleri tespit edilmiştir.



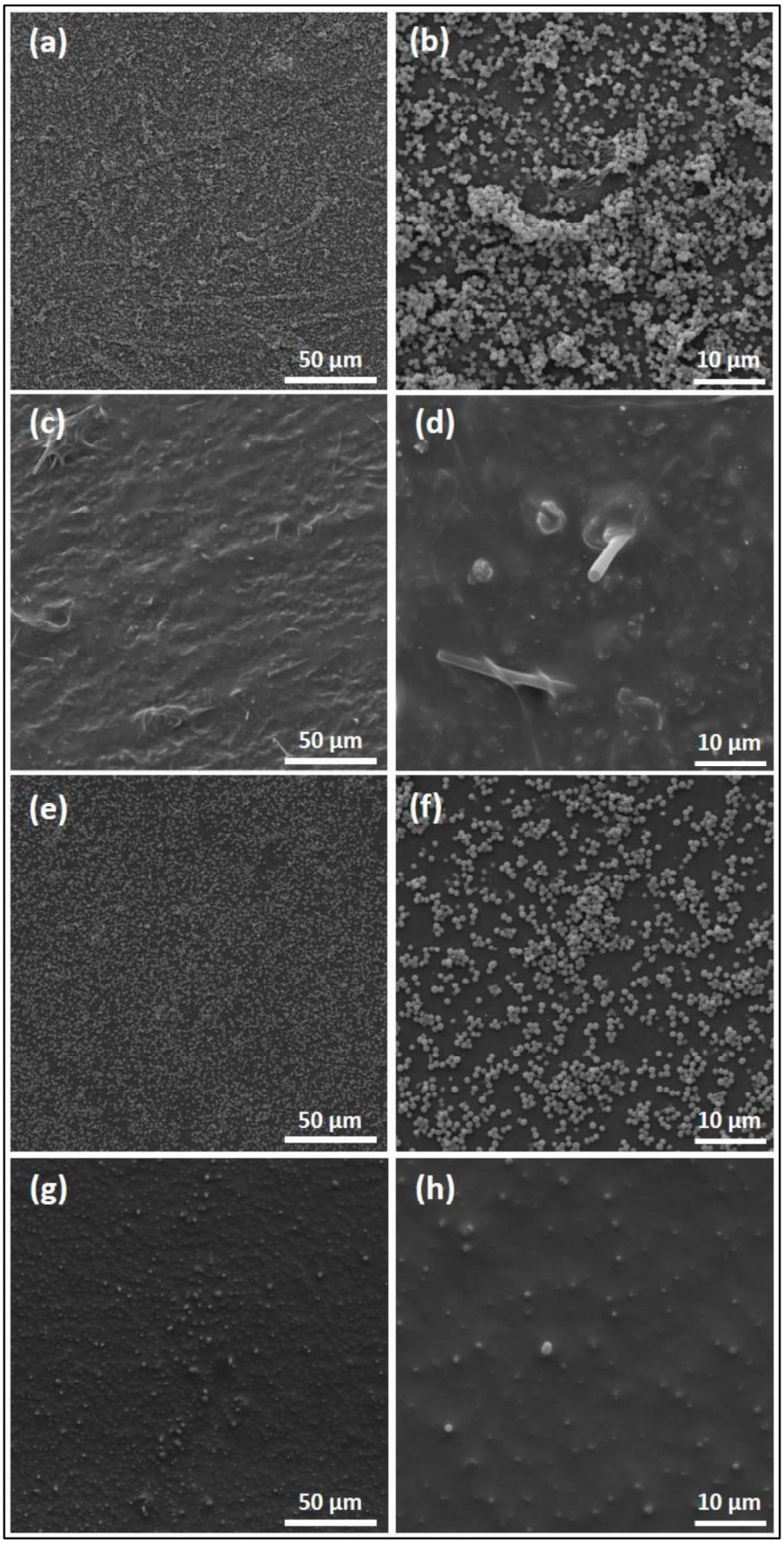
Şekil 6.32: Kan pıhtılaşma deneyi sonrasında elde edilen; a) katetere, c) burun ateline ait yüzeye tutunan kan pıhtısı miktarı grafikleri, b) katetere ve d) burun ateline ait kan pıhtısının yüzeylere tutunmasını gösteren fotoğraflar.

Kateter ve burun ateli yüzeylerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların biyofilm oluşumunu engelleme özelliklerini incelemek amacıyla; *S. aureus* bakterisi kullanılarak biyofilm oluşumu deneyleri yapılmıştır. Kaplanmamış kateter ile burun atelleri (kontrol) ve SLIPS-kateter ile SLIPS-burun atelleri 48-kuyucuklu plakaya yerleştirilmiş ve bakteriyle birlikte 5 gün boyunca inkübe edilerek yüzeylerde biyofilm oluşturulmuştur. Bakteriyel yapışma ve biyofilm miktarı kristal viyole boyama yötemiyle, mikroplaka okuyucu yardımıyla değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.33 (a, b)'de verildiği gibi grafiklere dökülmüştür. Şekil 6.33 (a, b)'deki grafiklerden; kateter ve burun atelleri üzerinde hazırlanan SLIPS'ler kaplanmamış yüzeyler (kontrol) ile kıyaslandığında, biyofilm oluşumunu ve bakteri yapışmasını önemli ve anlamlı bir şekilde (sırasıyla; P = 0,0003 ve P < 0,0001) önlediği görülmektedir. Şekil 6.33 (c, d)'de ise biyofilm oluşumu testi sonrasında kaplanmamış

yüzeylere ve SLIPS'lere ait fotoğraflar verilmiştir. Kristal viyole (mor) boyama yöntemi ile bakterilerin tespit edilmesi amaçlanan bu test sonucunda, kaplanmamış yüzeylerinin mor olduğu, dolayısıyla da bakteri ve biyofilm ile tamamen kaplandıkları görülmektedir. SLIPS'lerin yüzeyleri ise şeffaf (burun ateli) veya kendi ilk renginde (kateter, mavi) olup, mor renk görülmemekte, dolayısıyla da bu yüzeylerde bakteri ve biyofilm görülmemektedir. Dolayısıyla kateter ve burun atelleri üzerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların bakteri yapışmasını ve biyofilm oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği tespit edilmiştir.



Şekil 6.33: Beş günlük biyofilm oluşum deneyi sonucunda elde edilen a) kateterlere, c) burun atellerine ait biyofilm oluşumunu gösteren grafikler; b) kateterlere ve d) burun atellerine ait fotoğraflar. Grafikteki karşılaştırmalar her grubun en az 9 sonucunun ortalamasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.34: Beş günlük biyofilm oluşumu deneyi sonrası; a-b) kaplanmamış katetere, c-d) SLIPS-katetere, e-f) kaplanmamış burun atellerine ve g-h) SLIPS-burun atellerine ait SEM görüntüleri.

Biyofilm oluşumu deneylerinden sonra numunelerin SEM görüntüleri çekilmiş ve bu görüntüler Şekil 6.34'de verilmiştir. Şekil 6.34 (a-b) ve Şekil 6.34 (e-f)'de kaplanmamış (kontrol) kateter ve burun atellerinin yüzeylerinin biyofilm oluşumu testi sonrasında bakteri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 6.34 (c-d) ve Şekil 6.34 (g-h)'de ise SLIPS-kateter ve SLIPS-burun ateli yüzeylerin biyofilm oluşum testi sonrası SEM görüntüleri verilmiş olup, bu yüzeylerde bakteri bulunmamaktadır. Şekil 6.34 (c-d) ve Şekil 6.34 (g-h)'deki SEM görüntülerinde görülen yapılar silikon yağından dışarı çıkan polisiloksan nanofilamentlerin başları olup, bu yapıların bakteri olmadıkları, boyutları bakteri boyutları ile kıyaslandığında anlaşılmaktadır. Dolayısıyla 6.33'deki grafik ve numune fotoğraflarından ve Şekil 6.34'deki SEM görüntülerinden, kateter ve burun atelleri üzerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların bakteri yapışmasını ve biyofilm oluşumunu başarılı bir şekilde engellediği tespit edilmiştir.

6.6. Bulguların Tartışılması

Bu tez çalışmasında; cam yüzeyler üzerinde gaz fazında iki farklı silan (MTCS ve n-PTCS) kullanılarak süperhidrofobik polisiloksan nanofilamentler büyütülmüştür. Polisiloksan nanofilamentleri gaz fazında başarılı bir şekilde büyütebilmek için MTCS ve n-PTCS için optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Hazırlanan kaplamaların temas açıları ölçülmüş, temas açısı histerezisleri (CAH) hesaplanmış ve kaplamaların morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan kaplamaların transparanlıkları ve çeşitli kimyasallara karşı dayanımları test edilmiştir. Cam yüzeylerde büyütülen polisiloksan nanofilamentlere silikon yağları emdirilerek sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeyler (SLIPS) hazırlanmış ve bu kaplamaların temas açıları ve kayma açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmıştır. SLIPS'lerin yüzey morfolojileri ve silikon yağını emme durumları ve silikon yağı kalınlıkları SEM ile analiz edilmiştir. Ayrıca SLIPS'lerin transparanlıkları, dayanıklılıkları (kimyasallara, ısıya, su ile sürekli yıkamaya ve zamana karşı), farklı sıvıları itme özellikleri ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Cam yüzeyler üzerinde hazırlanan SLIPS'lerin üstün antitrombotik ve antibakteriyel özelliklerinin tespit edilmesinden sonra, bu kaplamalar polimerik kateterlere ve silikon bazlı burun atellerine uygulanmış ve bu biyomedikal malzemelerin kan tutmama, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelleme özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlardan iki adet makale basılmış olup [97], [98], bir adet makale de yollanmak üzere hazırlanmıştır.

6.6.1. MTCS ve n-PTCS Nanofilament Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Aktifleştirilmiş cam yüzeylerde MTCS kullanılarak, gaz fazında başarılı bir şeklide süperhidrofobik polisiloksan nanofilament büyütebilmek için reaksiyon ortamının sahip olması gereken optimum nem miktarını belirlemek amacıyla; cam yüzeyler üç farklı nem ortamında (%27±2, %38±2 ve %50±2) diğer tüm değişkenler (silan miktarı ve reaksiyon süresi gibi) sabit tutularak reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmıştır. Süperhidrofobik özelliğe en yakın kaplama yani diğer bir deyişle temas açısı en yüksek (167±1°), CAH değeri en düşük (7°) kaplama; %38±2 bağıl nem ortamında elde edilmiştir. Ayrıca hazırlanan kaplamaların yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiş ve %38±2 bağıl nem ortamında polisiloksan nanofilementlerin tam olarak büyüdüğü, diğer nem değerlerinde ise kürecik ve benzeri yapıların meydana geldiği görülmüştür. Dolayısıyla %38±2 bağıl nem değeri, MTCS kullanıldığında reaksiyon ortamının sahip olması gereken optimum nem değeri olarak belirlenmiştir. MTCS ile başarılı bir şekilde süperhidrofobik polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gereken optimum reaksiyon süresini ve silan miktarını belirleyebilmek için; aktifleştirilmiş cam yüzeyler üç farklı silan miktarı ile (0,1, 0,3 ve 0,5 ml) 2 ve 24 saat süreyle %38±2 nem ortamında reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan kaplamaların temas açıları ölçülmüş, temas açısı histerezisleri hesaplanmış ve yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. Bunun sonucunda en yüksek temas açılı (167±1°) ve en düşük temas açısı histerezisli (7°), tam olarak büyümüş süperhidrofobik polisiloksan nanofilament kaplamalar 0,5 ml MTCS kullanıldığında (MTCS/desikatör hacmi = $1x10^{-4}$ ml/ml), 24 saat reaksiyon sonunda elde edilmiş olup, bu silan konsantrasyonu ve reaksiyon süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

Aktifleştirilmiş cam yüzeylerde n-PTCS kullanılarak, gaz fazında başarılı bir şeklide süperhidrofobik polisiloksan nanofilament büyütebilmek için reaksiyon ortamının sahip olması gereken optimum nem miktarını belirlemek amacıyla; cam yüzeyler beş farklı nem ortamında (%30±2, %38±2, %40±2, %50±2 ve %60±2) diğer tüm değişkenler (silan miktarı ve reaksiyon süresi gibi) sabit tutularak reaksiyona

sokulmuştur. Elde edilen kaplamaların temas açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmıştır. Temas açısı en yüksek (170±2º), temas açısı histerezisi en düşük (7º) kaplama; %50±2 bağıl nem ortamında elde edilmiştir. Ayrıca hazırlanan kaplamaların yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiş ve %50±2 bağıl nem ortamında polisiloksan nanofilementlerin tam olarak büyüdüğü, diğer nem değerlerinde ise nanofilamentlerin büyümelerini tamamlayamadıkları ve kürecik benzeri yapıların meydana geldiği görülmüştür. Dolayısıyla %50±2 bağıl nem değeri, n-PTCS kullanıldığında reaksiyon ortamının sahip olması gereken optimum nem değeri olarak belirlenmiştir. n-PTCS ile başarılı bir şekilde süperhidrofobik polisiloksan nanofilament büyütebilmek için gereken optimum reaksiyon süresini belirleyebilmek için; aktifleştirilmiş cam yüzeyler 0,5 ml n-PTCS ile (n-PTCS/desikatör hacmi = $1x10^{-4}$ ml/ml), %50±2 nem ortamında altı farklı sürede (1, 1,5, 2, 6, 16 ve 24 saat) reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan kaplamaların temas açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmış ve bunun sonucunda en yüksek temas açılı (170±2º) ve en düşük CAH değerli (7º) kaplama; 24 saatlik reaksiyonla elde edilmiştir. Ayrıca kaplamaların yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiş ve 1 saatlik reaksiyondan itibaren polisiloksan nanofilamentlerin büyümeye başladıkları, 24 saatlik reaksiyon sonunda ise büyümelerini tamamladıkları gözlenmiştir. Dolayısıyla n-PTCS ile gaz fazındaki reaksiyonlarda 24 saatlik reaksiyon süresi optimum süre olarak kabul edilmiştir.

MTCS ve n-PTCS ile hazırlanan kaplamaların transparanlıkları görünür ışık geçirgenliği testi ile 400-700 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. MTCS ile hazırlanan kaplamaların, kaplanmamış cam kadar transparan oldukları, hatta optimum koşullarda hazırlanan kaplamanın (geçirgenlik %96) boş camdan (geçirgenlik %91) daha transparan olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ışık geçirgenliğine sahip ve en transparan MTCS nanofilament kaplama; optimum koşullardaki reaksiyonla (%38±2 nem ortamında, 0,5 ml MTCS ile, 24 saatlik reaksiyon ile) elde edilmiş olup, bu şartların optimum şartlar olarak seçilmesinin doğru olduğu bir kez daha ispatlanmıştır. Silan olarak n-PTCS kullanıldığında ise, hazırlanan kaplamaların ışık geçirgenliklerinin oldukça kötü olduğu, 2 saatlik reaksiyon sonunda ışık geçirgenliği yaklaşık olarak %15 iken, 24 saatlik reaksiyon sonunda kaplamanın ışık geçirgenliğinin %2 seviyelerine düştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla MTCS kullanılarak ışık geçirgenliği çok yüksek ve tamamen transparan kaplamalar hazırlanırken, n-PTCS kullanılarak ışık geçirgenliği çok düşük ve opak kaplamalar hazırlanmıştır. Bu durumun yüzey pürüzlülüklerinden kaynaklandığı düşünülmekte olup; MTCS

kullanıldığında çok ince nanofilamentler elde edilirken, n-PTCS kullanıldığında çok daha kalın boyutlu filamentler elde edilmekte, filamentlerin boyutu da ışık geçirgenliğini ve yüzey şeffaflığını etkilemektedir [31].

MTCS ve n-PTCS ile hazırlanan kaplamaların çeşitli kimyasallara karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla; kaplamalar asidik (pH 3) ve bazik (pH 11) çözeltilere, asetona, soğuk ve sıcak toluene (oda sıcaklığında ve 95ºC'de) 24 saat boyunca daldırılmış ve ardından kaplamaların temas açıları ölçülmüş, temas açısı histerezisleri hesaplanmış ve görünür ışık geçirgenlikleri incelenmiştir. Bu testler sonucunda kaplamaların daldırılan tüm kimyasallara karşı dayanıklı oldukları, temas açılarında en falza 3º'lik bir düşüş olduğu ve süperhidrofobik özelliklerini korudukları tespit edilmiştir. MTCS nanofilament kaplamaların kimyasal dayanıklılık testleri sonrasında görünür ışık geçirgenliklerinde çok az bir artış gözlenmiş ve kaplamaların hala çok yüksek transparanlığa sahip oldukları belirlenmiştir.

6.6.2. Kaplamalardan SLIPS'lerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Hazırlanan süperhidrofobik polisiloksan nanofilament kaplamalardan SLIPS'lerin elde edilebilmesi için; kaplamalara silikon yağları emdirilmiş ve elde edilen kaplamaların temas açıları ve kayma açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmıştır. MTCS filament kaplamaya silikon yağı emdirildiğinde temas açısının 167±1º'den 107±1º'ye düştüğü, ancak aynı zamanda CAH değerinin de 7º'den 2º'ye düştüğü belirlenmiştir. Benzer şekilde n-PTCS filament kaplamaya silikon yağı emdirildiğinde temas açısının 170±2º'den 106±1º'ye düştüğü, ancak aynı zamanda CAH değerinin de 7º'den 2º'ye düştüğü tespit edilmiştir. Yağlanmış ve yağlanmamış kaplamaların hepsinin su kayma açıları da 5º'den küçük olarak ölçülmüştür. Polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilmesiyle hazırlanan kaplamalar, SLIPS'lerden beklenildiği gibi, düşük CAH ve kayma açısı değerlerine sahip olup, yüksek su iticiliğine sahiptirler.

Cam yüzeyler üzerinde n-PTCS ile polisiloksan nanofilament büyütülmüş kaplamaların ve bu kaplamalara dört farklı viskozite silikon yağı (20, 100, 350 ve 1000 cSt) emdirilmiş yüzeylerin kesit SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu SEM görüntülerinden filament kaplamanın ve silikon yağı tabakasının kalınlığı ölçülmüş ve nanofilament kaplamanın kalınlığı 7,5 μm olarak, silikon yağı tabakalarının

kalınlıkları ise 1000 cSt için 5,6 μm, 350 cSt için 7,8 μm, 100 cSt için 6,1 μm ve 20 cSt için ise 4,7 olarak hesaplanmıştır. Düşük ve yüksek viskoziteli tüm silikon yağlarının cam yüzeyleri ve nanofilamentleri tamamen ve başarılı bir şekilde kapladıkları, yağın kaplama derecesinin ve dayanıklılığının yağ viskozitesi arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Silikon yağlarının yüzeylerde sağlam bir şekilde tutundukları, uzun süre dik konumda bırakıldıklarında ve yüksek vakum ortamında bile silikon yağlarının yüzey tarafından sıkıca tutulduğu, yağın yüzeyden akıp gitmediği ve buharlaşmadığı görülmüştür. Polisiloksan nanofilamentlerin fiziksel ve kimyasal yapısının silikon yağı ile uyumlu olması, van der Waals ve kapiler kuvvetler ile silikon yağlarını tutması sayesinde yağ tabakası sağlam bir kaplama oluşturmuş ve böylece sağlam ve dayanıklı SLIPS'ler elde edilmiştir.

MTCS ve n-PTCS ile hazırlanan kaplamalara silikon yağı (350 cSt) emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin transparanlıkları görünür ışık geçirgenliği testi ile 400-700 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir. Yağ emdirilmeden önce transparan olan MTCS nanofilament kaplamalar, silikon yağı emdirildikten sonra da transparanlık özelliklerini korumuştur. Yağ emdirilmeden önce opak özellikte olan n-PTCS nanofilament kaplamalar (ışık geçirgenliği yaklaşık olarak %2), silikon yağı emdirildikten sonra yüksek ışık geçirgenliği değerlerine (yaklaşık olarak %90) sahip olmuşlardır. Dolayısıyla silan türünden bağımsız olarak; polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilmesi ile yüksek şeffaflıkta SLIPS'ler başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lere çeşitli dayanıklılık testleri yapılmış ve bu kaplamaların kimyasallara, ısıya, su ile sürekli yıkamaya ve zamana karşı dayanımları incelenmiştir. Kimyasal dayanıklılıklarını belirlemek amacıyla; 350 cSt silikon yağı emdirilmiş SLIPS'ler asidik (pH 3) ve bazik (pH 11) çözeltilere, aseton, toluen ve hekzan gibi kimyasallara 24 saat boyunca daldırılmış ve ardından kaplamaların temas açıları ölçülmüş, temas açısı histerezisleri hesaplanmıştır. Asidik çözeltide, bazik çözeltide ve asetonda bekletilen SLIPS'lerin temas açıları ve CAH değerleri sabit kalırken (sırasıyla; 106±1º, 106±1º ve 107±1º ile 2º, 2º ve 2º), hekzan ve toluen gibi silikon yağını çözebilen kimyasallara daldırılan SLIPS'lerin temas açıları (167±2º ve 169±2º) ve CAH değerleri (8º ve 7º) artmış ve yağlanmamış numunenin açı değerlerine benzer değerlere ulaşmıştır. Diğer bir deyişle, silikon yağı hekzan ve toluen tarafından çözülmüş, yüzeyler SLIPS özelliğini kaybetmiş ve ortaya polisiloksan nanofilament

kaplamalar çıkmıştır. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin; silikon yağını çözebilen kimyasallara karşı dayanımlarının düşük olduğu ancak silikon yağını çözemeyen kimyasallara ve hatta yüksek veya düşük pH'lı ekstrem çözeltilere karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir. SLIPS'lerin ısıya karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla, düşük viskoziteli (10 cSt) ve yüksek viskoziteli (350 cSt) silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalar 80ºC'deki etüvde 6 gün boyunca tutulmuş ve her günün sonunda kaplamaların ağırlıkları ölçülüp buharlaşan silikon yağı miktarı tespit edilmiştir. Ayrıca 6 günlük ısıtma sonrasında yüzeylerin temas açıları ölçülmüş, CAH değerleri hesaplanmıştır. Isıtılan numunelerin silikon yağını sağlam bir şekilde tuttuğu ve silikon yağının kolay kolay buharlaşmadığı tespit edilmiş, 350 cSt ile hazırlanan SLIPS'in başlangıç silikon yağının sadece %3'ünü, 10 cSt ile hazırlanan SLIPS'in ise başlangıç silikon yağının sadece %10'unu kaybettiği belirlenmiştir. Ayrıca 6 günlük ısıtma sonunda kaplamaların temas açılarının hemen hemen değişmediği ve CAH değerlerinin sabit kaldığı (2º) gözlenmiştir. Dolayısıyla silikon yağının viskozitesinden bağımsız olarak, hazırlanan SLIPS'lerin ısıtmaya karşı dayanıklı oldukları ve 80 ºC'de 6 günlük ısıtma koşullarında bile kayganlık ve sıvı itme özelliklerini kaybetmedikleri tespit edilmiştir. Hazırlanan SLIPS'lerin yağmur gibi devamlı su akışına karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla, 350 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalar 45º'lik eğimde tutulmuş ve yüzey üzerine 10 ml/dak hızla 2 saat boyunca su damlatılmıştır. Yıkamanın ilk 45 dakikasında başlangıçtaki silikon yağının yaklaşık olarak %40'ı yüzeyden uzaklaşmış, 45 dakikadan sonra silikon yağı miktarı daha yavaş bir şekilde azalmaya başlamış ve 2 saatin sonunda ise başlangıçtaki silikon yağının %48'i uzaklaşmıştır. Yıkamanın ilk 45 dakikasında yağın yüzeyden hızla uzaklaşmasının nedeni yüzeyde tutunamayan fazla yağın olmasıdır. 45 dakikanın sonunda fazla yağ yüzeyden uzaklaştığı için kalan yağ yüzeye daha iyi tutunmuş ve yüzeyden uzaklaşan yağ miktarı ve hızı azalmıştır. Ayrıca 2 saatlik yıkama sonunda yüzeylerin temas açısı ve CAH değerleri yıkanmamış yüzeylerinki ile aynı olduğu belirlenmiş, kaplama kayganlık ve sıvı iticilik gibi SLIPS özelliklerini korumuştur. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin yağmur suyu gibi sürekli akan su damlası şartlarına karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir. Son olarak SLIPS'lerin zamana ve yerçekimine karşı dayanıklılıklarını belirlemek amacıyla, 350 cSt silikon yağı emdirilmiş MTCS nanofilament, 10 cSt ve 350 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamalar 60 gün boyunca dik olarak asılmış ve numunelerin bu süre boyunca ağırlıkları ölçülmüş, 60 günün sonunda ise temas açıları

ölçülmüştür. 350 cSt silikon yağı emdirilmiş kaplamalar başlangıç silikon yağı miktarının yaklaşık olarak %30'unu 10 günün sonunda kaybetmiş, 60 günün sonundaysa bu değer neredeyse sabit kalmıştır. Dolayısıyla kaplamaların ilk 10 günde yüzeylerindeki fazla yağı kaybettikleri, ancak sonrasındaki günlerde kalan yağı yüzeylerinde tuttukları belirlenmiştir. Bu durum da silikon yağının sağlam ve kararlı bir şekilde yüzeyde tutunduğunun ve SLIPS'lerin zamana ve yerçekimine karşı dayanıklı olduklarının göstergesidir. Ayrıca düşük viskoziteli silikon yağı (10 cSt) ile hazırlanmış SLIPS, başlangıç silikon yağı miktarının yaklaşık olarak %40'ını 20 günün sonunda kaybetmiş olup, bu değer 60 günün sonunda neredeyse sabit kalmıştır. Ağırlık ölçümüne ek olarak yüzeylerin temas açıları ölçülmüş; 350 cSt silikon yağı emdirilmiş MTCS nanofilament kaplamanın 1 gün askı sonunda CAH değeri 2º iken 60 günün sonunda bu değer hemen hemen değişmemiş ve 3º olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde 10 cSt veya 350 cSt silikon yağı emdirilmiş n-PTCS nanofilament kaplamanın 1 gün askı sonunda da 60 günlük askı sonunda CAH değerleri 2º olarak hesaplanmış olup, tüm kaplamaların temas açıları ve CAH değerleri hemen hemen değişmemiş ve aynı kalmıştır. Dolayısıyla silikon yağı viskozitesinden bağımsız olarak, hazırlanan SLIPS'lerin zamana ve yerçekimine karşı kararlı oldukları belirlenmiştir.

MTCS ve n-PTCS ile hazırlanan kaplamalara silikon yağı (350 cSt) emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin su ve yağ bazlı çeşitli sıvıları (su, gliserol, zeytinyağı, ketçap ve soya sosu) itme özelliklerini incelemek amacıyla, SLIPS'lere 30° eğim verilmiş ve ardından bu yüzeylere sıvılar damlatılıp, akışları kaydedilmiştir. Test edilen tüm sıvıların SLIPS'ler üzerinde sorunsuz bir şekilde aktıkları ve yüzeylerde herhangi bir iz veya leke bırakmadıkları gözlenmiştir. Test edilen su ve yağ bazlı sıvıların akış hızlarının; yüzey gerilimi, sıvı viskozitesi ve sıvı yoğunluğu nedeniyle farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Dolayısıyla hazırlanan SLIPS'lerin, kullanılan silan cinsinden bağımsız olarak, yüksek çoklu sıvı iticiliğine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu özellikleri sayesinde hazırlanan SLIPS kaplamaların birçok farklı alanda kullanılma potansiyelleri vardır.

6.6.3. Hazırlanan SLIPS'lerin Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi

Polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliklerini belirlemek amacıyla, n-PTCS nanofilament kaplanmış cam yüzeylere silikon yağı emdirilmiş ve elde edilen SLIPS'lerin kan tutmama, antitrombotik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. SLIPS'lerin özellikleri, post-hoc istatistiksel analizi (Tukey testi) kullanılarak, tek yönlü Anova analiziyle yapılmış ve kaplanmamış yüzeyler ile n-PTCS kaplanmış yüzeylerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Tüm karşılaştırmalarda gruplar arasındaki fark (*P*) belirlenmiş ve 0,05'den küçük olan tüm "*P"* değerleri istatistiksel olarak anlamlı ve önemli (significant) olarak kabul edilmiştir. Yağlanmamış ve yağlanmış polisiloksan nanofilamentlerin kan akma açıları (SA_{kan}) ölçülmüş ve yağlanmamış polisiloksan kaplamaların kan itme özellikleri yokken (SA_{kan} >90°), yağlanmış (20, 100, 350 ve 1000 cSt silikon yağı ile) kaplamaların yüksek kan iticilik özelliğine (3° < SA_{kan} <13°) sahip oldukları ve kanın bu yüzeylerden kolayca akıp gittiği tespit edilmiştir. SLIPS'lerin pıhtı oluşumunu engelleme özelliklerini incelemek amacıyla; insan kanı plazmasıyla ve tüm insan kanıyla pıhtılaşma deneyleri yapılmıştır. İnsan kanı plazması ile yapılan deneylerde pıhtı oluşum zamanları mikroplaka okuyucu yardımıyla okunmuş ve sonuç olarak düşük veya yüksek viskoziteli silikon yağları ile hazırlanan tüm SLIPS'lerin; boş cam ve n-PTCS nanofilament kaplanmış cama göre pıhtılaşmayı anlamlı bir şekilde (P < 0,0001) geciktirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek viskoziteli silikon yağları (350 ve 1000 cSt) ile hazırlanan SLIPS'lerin sonuçları incelendiğinde; bu yüzeylerde pıhtılaşmanın, herhangi bir yüzey bulunmayan boş plakadan bile anlamlı bir şekilde daha geç başladığı (P < 0,005) görülmekte olup, bu durum SLIPS'lerin ortamda hiçbir yüzey yokmuş gibi davrandığını ve pıhtılaşmayı ciddi anlamda geciktirdiğini göstermektedir. Mikroplaka okuyucu ile okunan değerlere ek olarak numunlerin pıhtılaşma testi sonrasında SEM görüntüleri incelenmiş ve bu görüntülerde de SLIPS'lerde kan ve pıhtı bazlı hiçbir yapı görülmemiş ve bu şekilde SLIPS'lerin pıhtı tutmadıkları tekrar tespit edilmiştir. Tüm insan kanı ile yapılan pıhtılaşma deneylerinden sonra numunelerin SEM görüntüleri incelenmiş ve boş cam ile n-PTCS kaplı yüzeylerin kan hücreleri, kan fibrini (diğer bir deyişle kan proteinleri), trombosit ve pıhtı ile kaplı olduğu gözlenirken, SLIPS'lerde kan ile ilgili hiçbir yapı gözlenmemiştir. Dolayısıyla SLIPS'lerin, silikon yağı

viskozitesinden bağımsız olarak, yüksek kan iticilik özelliğine sahip oldukları, protein birikmesini, trombosit, hücre ve pıhtı yapışmasını başarılı bir şekilde engelledikleri tespit edilmiştir. Son olarak SLIPS'lerin antibakteriyel özelliklerini incelemek amacıyla *S. aureus* bakterisi ile 5 günlük biyofilm oluşumu testleri yapılmıştır. Bakteriyel yapışma ve biyofilm miktarı kristal viyole boyama yöntemiyle, mikroplaka okuyucu yardımıyla yapılmış ve silikon yağı viskozitesinden bağımsız olarak hazırlanan tüm SLIPS'lerin, boş cam yüzeylere oranla biyofilm oluşumunu ve bakteri yapışmasını önemli ve anlamlı bir şekilde ($P < 0{,}0001$) önlediği tespit edilmiştir. Ayrıca biyofilm testinden sonra numunelerin SEM görüntüleri incelenmiş ve boş cam yüzeyler bakteri ile kaplanmış iken, SLIPS'lerde bakterinin bulunmadığı görülmüş ve böylece SLIPS'lerin bakterilerin tutunmasını ve biyofilm oluşumunu engelledikleri tespit edilmiştir.

Cam yüzeyler üzerinde hazırlanan SLIPS kaplamaların üstün kan tutmama, antitrombotik ve antibakteriyel özelliklerinin tespit edilmesinden sonra bu kaplamalar (n-PTCS polisiloksan nanofilamentler büyütülüp, 1000 cSt silikon yağı emdirilmesi ile) kateter ve burun ateli gibi biyomedikal malzemelere uygulanmış ve bu malzemelerin kan tutmama, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelleme özellikleri analiz edilmiştir. Kaplanmamış, n-PTCS nanofilament kaplanmış kateter ve burun atelleri ile SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin kan ile kayma açıları ölçülmüştür. Kaplanmamış ve n-PTCS kaplanmış malzemeler kanı yüzeylerinde tutarken ve kan bu yüzeylerden akamazken (SA_{kan} >90°), SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinde kanın yüzeylerden kolayca ve iz bırakmadan aktığı (sırasıyla; $SA_{kan} = 16\pm2$ ve $SA_{kan} = 17\pm2$) tespit edilmiştir. Dolayısıyla kateter ve burun atelleri üzerinde SLIPS kaplama yapıldığında, bu malzemelerin kan tutmadıkları ve kan tarafından kirletilemedikleri tespit edilmiştir. SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin pıhtı oluşumunu engelleme özelliklerini incelemek amacıyla; insan kanı plazmasıyla trombin üretimi ve tüm insan kanıyla pıhtılaşma deneyleri yapılmıştır. İnsan kanı plazması ile yapılan trombin üretimi deneyleri sonucunda; SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin; kaplanmamış kateter ve burun atellerine göre pıhtılaşmayı anlamlı bir şekilde ($P < 0{,}001$) geciktirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin pıhtılaşma zamanlarının, pıhtılaşmanın başlamasını sağlayacak herhangi bir yüzey bulunmayan boş plakaların pıhtılaşma zamanları ile çok benzer olduğu ve SLIPS kaplanmış malzemelerin pıhtılaşmayı, sanki hiçbir yüzey yokmuş gibi, anlamlı bir şekilde geciktirdikleri görülmüştür. SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin,

pıhtılaşmanın adımlarından biri olan trombin üretimini kaplanmamış malzemelere oranla anlamlı bir şekilde geciktirdiği ($P < 0,0001$), yani pıhtılaşmayı geciktirdikleri de tespit edilmiştir. Ayrıca trombin üretimi parametreleri incelendiğinde SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin kaplanmamış malzemelere kıyasla; pik trombine ulaşma zamanlarının anlamlı bir şekilde büyük olduğu ($P < 0,0001$), hız indeksleri ve pik trombin miktarlerının anlamlı bir şekilde küçük olduğu ($P < 0,0001$) ve SLIPS-burun atellerinin endojen trombin potansiyelinin kaplanmamış malzemeye göre anlamlı bir şekilde düşük olduğu (ETP, $P < 0,001$) tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlardan, kateter ve burun atelleri üzerinde hazırlanan SLIPS kaplamalar sayesinde bu malzemelerin üstün pıhtılaşma önleyici (antikoagülan) özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Trombin üretimi deneylerine ek olarak, SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin kan ile etkileşimini görmek, protein birikmesini, trombosit ve hücre yapışmasını engelleme kabiliyetlerini belirlemek amacıyla tüm insan kanı pıhtılaşması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Test sonrasında numunelerin SEM görüntüleri ve fotoğrafları çekilmiş ve yüzeylere tutunan kan pıhtısı miktarları belirlenmiştir. Kaplama uygulanmamış kateter ve burun atellerinin kan pıhtılaşması sonrasında yüzeylerinin kan hücreleri, kan fibrini (diğer bir deyişle kan proteinleri), trombosit ve pıhtı ile kaplı olduğu SEM ile gözlenirken, SLIPS kaplama yapılmış yüzeylerde kan ile ilgili hiçbir yapı gözlenmemiştir. Ayrıca yüzeye tutunan kan pıhtısı miktarı grafiklerinden ve numune fotoğraflarından SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin, kaplanmamış kateter ve burun atellerine göre yüzeyde pıhtı oluşmasını ve tutunmasını anlamlı bir şekilde engelledikleri (sırasıyla $P = 0,011$ ve $P < 0,001$) tespit edilmiştir. Dolayısıyla SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin yüksek kan iticilik özelliğine sahip oldukları, protein birikmesini, trombosit, hücre ve pıhtı yapışmasını başarılı bir şekilde engelledikleri tespit edilmiştir. Son olarak SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin antibakteriyel özelliklerini incelemek amacıyla *S. aureus* bakterisi ile 5 günlük biyofilm oluşumu testleri yapılmıştır. Bakteriyel yapışma ve biyofilm miktarı kristal viyole boyama yöntemiyle, mikroplaka okuyucu yardımıyla yapılmış ve SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin, kaplama yapılmamış malzemelere oranla biyofilm oluşumunu ve bakteri yapışmasını önemli ve anlamlı bir şekilde (sırasıyla; $P = 0,0003$ ve $P < 0,0001$) önlediği tespit edilmiştir. Ayrıca biyofilm testinden sonra numunelerin SEM görüntüleri incelenmiş ve kaplanmamış malzemelerin yüzeyleri bakteri ile kaplanmış iken, SLIPS-kateter ve SLIPS-burun atellerinin yüzeylerinde bakterinin bulunmadığı görülmüş ve böylece SLIPS'lerin bakterilerin tutunmasını ve

biyofilm oluşumunu engelledikleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, insan kanı ile temas halinde bulunan, pıhtılaşma ve biyofilm oluşumuna eğilimli olan kateter ve burun atelleri gibi medikal malzemelere SLIPS kaplamalar hazırlanmış, bu kaplamaların kalıcı ve sağlam oldukları, yüzeylerinde kan tutmadıkları, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelledikleri tespit edilmiştir. Kolay, zararsız ve ucuz bir yöntemle hazırlanan biyouyumlu, kan tutmayan, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelleyen SLIPS kaplamalar sayesinde, biyomedikal malzemelerde ve uygulamalarda karşılaşılan pıhtı ve biyofilm kaynaklı sorunların ve problemlerin engellenmesi beklenmektedir. Ayrıca bu kaplamaların gaz fazında reaksiyonlar ile gerçekleştirilmesi, hazırlanma kolaylığı ve birçok yüzeye uygulanabilirliği (cam, seramik, metal, kumaş, polimer, vb.) sayesinde SLIPS kaplamaları kompleks şekilli malzemeler de dahil birçok malzeme üzerinde hazırlamak ve uygulamak mümkün olup, bu malzemelere antitrombotik ve antibakteriyel, kirlenmeme ve kendini temizleme özelliği kazandırılabilir. Hazırlanan dayanıklı SLIPS kaplamaların aynı zamanda şeffaf olması da bu kaplamaların değerini ve uygulama alanlarını arttırmakta ve endoskopi kamerası camı gibi şeffaf olması, kan veya vücut sıvıları ile kirlenmemesi gereken yüzeylere de uygulama imkanı sağlamaktadır.

Bu tez çalışması sonrasında yapılması planlanan çalışma; Okada ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya [68] benzer şekilde, SLIPS kaplamaların güneş panellerine uygulanması ve kaplama yapılmamış paneller ile SLIPS kaplanmış panellerin enerji dönüşüm oranlarının kıyaslanıp, şeffaf SLIPS kaplamalarımızın güneş panellerine uygulanabilirliğinin incelenmesidir.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında şeffaf, doğaya ve insan sağlığına zararsız, kendi kendini temizleyebilen, su ve yağ bazlı sıvıları itebilen yüzeyler; nilüfer çiçeğinin yaprağından esinlenilerek süperhidrofobik yüzeylerin ve suibriği bitkisinden esinlenerek de sıvı emdirilmiş kaygan poroz yüzeylerin (SLIPS) hazırlanması ile elde edilmiştir.

Nilüfer çiçeğinden esinlenilerek hazırlanacak yüzeylerin düşük yüzey gerilimine ve nano boyutta yüksek pürüzlülüğe sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla gaz fazında reaksiyonlar ile, MTCS ve n-PTCS silanları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde polisiloksan nanofilamentler büyütülmüştür. Bu iki farklı silan için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve reaksiyon düzenekleri geliştirilmiştir. Her iki silan ile, yüksek temas açılı ve düşük CAH ve SA_{su} değerli süperhidrofobik polisiloksan nanofilament kaplamalar başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan polisiloksan kaplamaların kimyasallara karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, MTCS kullanılarak hazırlanan kaplamaların çok yüksek ışık geçirgenliği değerlerine sahip oldukları ve kaplama yapılmamış cam kadar şeffaf oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla; şeffaf, doğaya ve insan sağlığına zararsız, kendi kendini temizleyebilen ve süperhidrofobik kaplamalar kolay ve başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Suibriği bitkisinden esinlenilerek hazırlanacak SLIPS'lerin; poroz bir yapıya sahip olmaları ve bu yapının kaygan bir yağlayıcı sıvıyı emerek kaygan ve sıvı itici özellikte olmaları gerekmektedir. Bu amaçla, cam yüzeyler üzerinde MTCS ve n-PTCS kullanılarak hazırlanan polisiloksan nanofilamentlere silikon yağı emdirilmiş ve SLIPS'ler elde edilmiştir. Hazırlanan SLIPS'lerin çok düşük CAH ve SA değerlerine sahip oldukları belirlenmiş dolayısıyla yüksek su iticilik özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca su ve yağ bazlı sıvıları ve emülsiyonları da başarılı bir şekilde ittikleri ve bu sıvılar tarafından kirlenmedikleri de belirlenmiştir. Her iki silanla da hazırlanan SLIPS'lerin şeffaf oldukları ve yüksek ışık geçirgenliğine sahip oldukları gözlenmiştir. SLIPS'lerin, silikon yağı viskozitesinden bağımsız olarak, kimyasallara (silikon yağını çözmeyen), ısıya, yağmur ortamına, yüksek vakuma, zamana ve yerçekimine karşı dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

Cam yüzeyler üzerinde n-PTCS kullanılarak ve silikon yağı emdirilerek hazırlanan SLIPS'lerin üstün antitrombotik ve antibakteriyel özelliklere sahip oldukları; bu yüzeylerin kan tutmadıkları, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelledikleri

yapılan testler ile tespit edilmiştir. Bu üstün antitrombotik ve antibakteriyel özellikleri sayesinde bu kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecekleri belirlenmiştir. Ayrıca bu kaplamaların insan sağlığına ve çevreye karşı zararlı etkileri bulunmaması ve silikon yağının biyouyumlu olması sayesinde bu kaplamaların biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesinin uygun olacağına karar verilmiştir. Bu amaçla, polimerik kateterler ve silikon bazlı burun atelleri üzerinde SLIPS kaplamalar hazırlanmıştır. SLIPS kaplanmış bu malzemelerin çok düşük CAH ve kayma açısı (su ve kan için) değerlerine sahip oldukları belirlenmiş dolayısıyla yüksek su ve kan iticilik özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir. SLIPS kaplanmış kateter ve burun atellerine trombin üretimi deneyleri ve insan kanı pıhtılaşması deneyleri yapılmış ve bu deneyler sonucunda; kaplanmış malzemelerin yüksek kan iticiliğine, üstün pıhtılaşma önleyici özelliğe, protein birikmesini, trombosit ve hücre yapışmasını önleme özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca kaplanmış kateter ve burun atellerine biyofilm oluşumu testleri yapılmış ve bu testler sonucunda SLIPS kaplamalı kateter ve burun atellerinin bakteri yapışmasını ve biyofilm oluşumunu başarılı bir şekilde engelledikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlara ek olarak; SLIPS kaplamaların bu malzemeler üzerinde dayanıklı bir şekilde kaldıkları, silikon yağının yüzeylerden buharlaşıp veya sıvılar tarafından yıkanıp uzaklaşmadığı dolayısıyla hazırlanan kaplamaların sağlam ve uzun ömürlü oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla hazırlanan biyouyumlu SLIPS kaplamalar sayesinde kateter ve burun atelleri gibi kan ve vücut sıvılarıyla temas halinde bulunan tıbbi malzeme ve cihazlarda karşılaşılan pıhtı ve biyofilm kaynaklı ölüm riski taşıyan problemler kolay ve zararsız bir yöntemle çözülmüştür.

Sonuç olarak bu tez kapsamında; şeffaf, dayanıklı, doğaya ve insan sağlığına zararsız, su ve yağ bazlı sıvıları itebilen, kan tutmayan, pıhtı ve biyofilm oluşumunu engelleyen biyouyumlu yüzeyler başarılı ve kolay bir şekilde hazırlanmıştır. Bu kaplamalar gaz fazında reaksiyonlar ile gerçekleştirilmiş olup; cam, seramik, metal, kumaş ve polimer gibi birçok malzemeye ve kompleks şekilli malzemelere uygulanabilme potansiyelleri vardır. Hazırlanan kaplamaların şeffaf olmaları bu kaplamaların geniş bir uygulama alanına sahip olmalarını sağlamaktadır. Bu kaplamaların; güneş panelleri, ev ve araba camları ve endoskopi kameralarının camları gibi şeffaflığın gerekli olduğu ve kirlenmenin önemli bir problem olduğu yüzeylere uygulanması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Erbil H. Y., (2006), "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces", 1st Edition, Blackwell.

[2] Ma M., Hill R. M., (2006), "Superhydrophobic Surfaces", Current Opinion in Colloid and Interface Science, 11, 193-202.

[3] Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph G. B., Durairaj R. B., Mageshwaran G., (2018), "Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges", J. Coatings Technol. Res., 15 (2), 231-250.

[4] Erbil H. Y., Demirel A. L., Avci Y., Mert O., (2003), "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", Science, 299, 1377-1380.

[5] Erbil H. Y., (2020), "Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives," Langmuir, 36 (10), 2493-2509.

[6] Wong T. S., Kang S. H., Tang S. K. Y., Smythe E. J., Hatton B. D., Grinthal A., Aizenberg J., (2011), "Bioinspired Self-repairing Slippery Surfaces with Pressure-stable Omniphobicity", Nature, 477, 443-447.

[7] Miguel S., Hehn A., Bourgaud F., (2018), "Nepenthes: State of the art of an inspiring plant for biotechnologists", Journal of Biotechnology, 265, 109-115.

[8] Scholz I., Bückins M., Dolge L., Erlinghagen T., Weth A., Hischen F., Mayer J., Hoffmann S., Riederer M., Riedel M., Baumgartner W., (2010), "Slippery Surfaces of Pitcher Plants: Nepenthes Wax Crystals Minimize Insect Attachment via Microscopic Surface Roughness", The Journal of Experimental Biology, 213, 1115-1125.

[9] Kim P., Wong T. S., Alvarenga J., Kreder M. J., Adorno-Martinez W. E., Aizenberg J., (2012), "Liquid-infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-ice and Anti-frost Performance", ACS Nano, 6, 6569-6577.

[10] Rykaczewski K., Anand S., Subramanyam S. B., Varanasi K. K., (2013), "Cryo-FIB/SEM Investigation of Mechanism of Frost Formation on Lubricant-Impregnated Surfaces", Microscopy and Microanalysis Sempozyumu, Indiana, ABD, 4-8 Ağustos 2013.

[11] Subramanyam S. B., Rykaczewski K., Varanasi K. K., (2013), "Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces", Langmuir, 29, 13414-13418.

[12] Lalia B. S., Anand S., Varanasi K. K., Hashaikeh R., (2013), "Fog-Harvesting Potential of Lubricant-Impregnated Electrospun Nanomats", Langmuir, 29, 13081-13088.

[13] Glavan A. C., Martinez R. V., Subramaniam A. B., Yoon H. J., Nunes R. M. D., Lange H., Thuo M. M., Whitesides G. M., (2014), "Omniphobic 'RF Paper' Produced by Silanization of Paper with Fluoroalkyltrichlorosilanes", Advanced Functional Materials, 24, 60-70.

[14] Epstein A. K., Wong T.S., Belisle R. A., Boggs E. M., Aizenberg J., (2012), "Liquid-Infused Structured Surfaces with Exceptional Anti-Biofouling Performance", PNAS, 109 (33), 13182-13187.

[15] Lafuma A., Quéré D., (2011), "Slippery Pre-suffused Surfaces", Europhysics Letters, 96, 56001-56004.

[16] Li J., Kleintschek T., Rieder A., Cheng Y., Baumbach T., Obst U., Schwartz T., Levkin P. A., (2013), "Hydrophobic Liquid-Infused Porous Polymer Surfaces for Antibacterial Applications", ACS Applied Materials and Interfaces, 5, 6704-6711.

[17] Wang P., Lu Z., Zhang D., (2015), "Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces Fabricated on Aluminum as a Barrier to Corrosion Induced by Sulfate Reducing Bacteria", Corrosion Science, 93, 159-166.

[18] Qiu R., Zhang Q., Wang P., Jiang L., Hou J., Guo W., Zhang H., (2014), "Fabrication of Slippery Liquid-Infused Porous Surface Based on Carbon Fiber with Enhanced Corrosion Inhibition Property", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 453, 132-141.

[19] Web 1, (2020), http://www.ramehart.com/newsletters/2008-07_news.htm, (Erişim Tarihi: 02/03/2020).

[20] Barthlott W., Neinhuis C., (1997), "Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces", Planta, 202, 1-8.

[21] Dettre R. H., Johnson R. E., (1964), "Contact Angle, Wettability and Adhesion", American Chemical Society, 43, 136-144.

[22] Özdemir F., Ramazanoğlu D., Tutuş A., (2018), "Akıllı Malzemeler için Biyomimetik Yüzey Tasarımları Biomimetic", 20 (3), 664-676.

[23] Mozumder M. S., Mourad A. H. I., Pervez H., Surkatti R., (2019), "Recent Developments in Multifunctional Coatings for Solar Panel Applications: A Review", Solar Energy Materials and Solar Cells, 189, 75-102.

[24] Sun M., Luo C., Xu L., Ji H., Ouyang Q., Yu D., Chen Y., (2005), "Artificial Lotus Leaf by Nanocasting", Langmuir, 21, 8978-8981.

[25] Bhushan B., Jung Y. C., (2007), "Wetting Study of Patterned Surfaces for Superhydrophobicity", Ultramicroscopy, 107, 1033-1041.

[26] Wasserman S. R., Tao Y. T., Whitesides G. M., (1989), "Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates", Langmuir, 5, 1074-1087.

[27] Silberzan P., Leger L., Ausserre D., Benattar J. J., (1991), "Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers", Langmuir, 7, 1647-1651.

[28] Tripp C. P., Hair M. L., (1995), "Reaction of Methylsilanols with Hydrated Silica Surfaces: The Hydrolysis of Trichloro-, Dichloro-, and Monochloromethylsilanes and the Effects of Curing", Langmuir, 11, 149-155.

[29] Fadeev A. Y., McCarthy T. J., (1999), "Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces: Wettability Studies Indicating That Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis", Langmuir, 15, 3759-3766.

[30] Fadeev A. Y., McCarthy T. J., (2000), "Self-assembly is not the Only Reaction Possible Between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon", Langmuir, 16, 7268-7274.

[31] Artus G. R. J., Jung S., Zimmermann J., Gautschi H. P., Marquardt K., Seeger S., (2006), "Silicone Nanofilaments and Their Application as Superhydrophobic Coatings", Advanced Materials, 18, 2758-2762.

[32] Gao L., McCarthy T. J., (2006), "A Perfectly Hydrophobic Surface (θA/θR = 180°/180°)", Journal of the American Chemical Society, 128 (28), 9052-9053.

[33] Stojanovic A., Olveira S., Fischer M., Seeger S., (2013), "Polysiloxane Nanotubes", Chemistry of Materials, 25, 2787-2792.

[34] Quéré D., (2005), "Non-Sticking Drops", Reports on Progress in Physics, 68, 2495-2532.

[35] Rykaczewski K., Anand S., Subramanyam S. B., Varanasi K. K., (2013), "Mechanism of Frost Formation on Lubricant-Impregnated Surfaces", Langmuir, 29, 5230-5238.

[36] Peppou-Chapman S., Hong J. K., Waterhouse A., Neto C., (2020), "Life and death of liquid-infused surfaces: a review on the choice, analysis and fate of the infused liquid layer", Chemical Society Reviews, 49, 3688-3715.

[37] Nosonovsky M., (2011), "Slippery when wetted", Nature, 477, 412-413.

[38] Boreyko J. B., Polizos G., Datskos P. G., Sarles S. A., Collier C. P., (2014), "Air-stable droplet interface bilayers on oil-infused surfaces", PNAS, 111, 7588-7593.

[39] Solomon B. R., Khalil K. S., Varanasi K. K., (2014), “Drag Reduction using Lubricant-Impregnated Surfaces in Viscous Laminar Flow”, Langmuir, 30, 10970-10976.

[40] Xiao L., Li J., Mieszkin S., Fino A. D., Clare A. S., Callow M. E., Callow J. A., Grunze M., Rosenhahn A., Levkin P. A., (2013), “Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties”, ACS Applied Materials and Interfaces, 5, 10074-10080.

[41] Zhu L., Xue J., Wang Y., Chen Q., Ding J., Wang Q., (2013), “Ice-phobic coatings based on silicon-oil-infused polydimethylsiloxane”, ACS Applied Materials and Interfaces, 5, 4053-4062.

[42] Ozbay S., Yuceel C., Erbil H. Y., (2015), “Improved Icephobic Properties on Surfaces with a Hydrophilic Lubricating Liquid”, ACS Applied Materials and Interfaces, 7, 22067-22077.

[43] Lindstrom A. B., Strynar M. J., Delinsky A. D., Nakayama S. F:, McMillan L., Libelo E. L., Neill M., Thomas L., (2011), “Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA”, Environmental Science and Technology, 45, 8015-8021.

[44] Zaggia A., Ameduri B., (2012), “Recent advances on synthesis of potentially non-bioaccumulable fluorinated surfactants”, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 17, 188-195.

[45] Zushi Y., Hogarh J. N., Masunaga S., (2012), “Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes”, Clean Technologies and Environmental Policy, 14, 9-20.

[46] Liu H., Zhang P., Liu M., Wang S., Jiang L., (2013), “Organogel-based thin films for self-cleaning on various surfaces”, Advanced Materials, 25, 4477-4481.

[47] Guan J. H., Wells G. G., Xu B., McHale G., (2015), “Evaporation of Sessile Droplets on Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPS)”, Langmuir, 31, 11781-11789.

[48] Moretto H. H., Schulze M., Wagner G., (2000), “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 9783527303854, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

[49] Yang J., Song H., Ji H., Chen B., (2014), “Slippery lubricant-infused textured aluminum surfaces”, Journal of Adhesion Science and Technology, 28 (19), 1949-1957.

[50] Urata C., Dunderdale G. J., England M. W., Hozumi A., (2015), “Self-lubricating organogels (SLUGs) with exceptional syneresis-induced anti-sticking properties against viscous emulsions and ices”, Journal of Materials Chemistry A, 3, 12626-12630.

[51] Yao X., Wu S., Chen L., Ju J., Gu Z., Liu M., Wang J., Jiang L., (2015), "Self-Replenishable Anti-Waxing Organogel Materials", Angewandte Chemie, 54, 8975-8979.

[52] Yuan S., Luan S., Yan S., Shi H., Yin J., (2015), "Facile Fabrication of Lubricant-Infused Wrinkling Surface for Preventing Thrombus Formation and Infection", ACS Applied Materials and Interfaces, 7, 19466-19473.

[53] Liu Q., Yang Y., Huang M., Zhou Y., Liu Y., Liang X., (2015), "Durability of a lubricant-infused Electrospray Silicon Rubber surface as an anti-icing coating", Applied Surface Science, 346, 68-76.

[54] Yang S., Qiu R., Song H., Wang P., Shi Z., Wang Y., (2014), "Slippery liquid-infused porous surface based on perfluorinated lubricant/iron tetradecanoate: Preparation and corrosion protection application", Applied Surface Science, 328, 491-500.

[55] Zhang P., Chen H., Zhang L., Ran T., Zhang D., (2015), "Transparent self-cleaning lubricant-infused surfaces made with large-area breath figure patterns", Applied Surface Science, 355, 1083-1090.

[56] Chang C. C., Wu C. J., Sheng Y. J., Tsao H. K., (2016), "Anti-smudge behavior of facilely fabricated liquid-infused surfaces with extremely low contact angle hysteresis property", RSC Advances, 6, 19214-19222.

[57] Wang Y., Zhang H., Liu X., Zhou Z., (2016), "Slippery liquid-infused substrates: A versatile preparation, unique anti-wetting and drag-reduction effect on water", Journal of Materials Chemistry, 4, 2524-2529.

[58] Sunny S., Vogel N., Howell C., Vu T. L., Aizenberg J., (2014), "Lubricant-Infused Nanoparticulate Coatings Assembled by Layer-by-Layer Deposition", Advanced Functional Materials, 24, 6658-6667.

[59] Huang X., Chrisman J. D., Zacharia N. S., (2013), "Omniphobic slippery coatings based on lubricant-infused porous polyelectrolyte multilayers", ACS Macro Letters, 2, 826-829.

[60] Manabe K., Nishizawa S., Kyung K. H., Shiratori S., (2014), "Optical Phenomena and Antifrosting Property on Biomimetics Slippery Fluid-Infused Antireflective Films via Layer-by-Layer Comparison with Superhydrophobic and Antireflective Films", ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 13985-13993.

[61] Zhang J., Wang A., Seeger S., (2014), "Nepenthes pitcher inspired anti-wetting silicone nanofilaments coatings: Preparation, unique anti-wetting and self-cleaning behaviors", Advanced Functional Materials, 24, 1074-1080.

[62] Zhang J., Wu L., Li B., Li L., Seeger S., Wang A., (2014), "Evaporation-induced transition from nepenthes pitcher-inspired slippery surfaces to lotus leaf-inspired superoleophobic surfaces", Langmuir, 30, 14292-14299.

[63] Smith J. D., Dhiman R., Anand S., Reza-Garduno E., Cohen R. E., McKinley G. H., Varanasi K. K., (2013), "Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces", Soft Matter, 9, 1772-1780.

[64] Erbil H. Y., (2016), "Improvement of lubricant-infused surfaces for anti-icing applications", Surface Innovations, 4 (4), 214-217.

[65] Villegas M., Zhang Y., Jarad N. A., Soleymani L., Didar T. F., (2019), "Liquid-Infused Surfaces: A Review of Theory, Design, and Applications", ACS Nano, 13, 8517-8536.

[66] Makhlouf A. S. H., Rodriguez R., (2020), "Bioinspired smart coatings and engineering materials for industrial and biomedical applications", Advances in Smart Coatings and Thin Films, 15, 407-427.

[67] Chen X., Wen G., Guo Z., (2020), "What are the design principles, from the choice of lubricants and structures to the preparation method, for a stable slippery lubricant-infused porous surface?", Materials Horizons, 7, 1697-1726.

[68] Okada I., Shiratori S., (2014), "High-transparency, self-standable Gel-SLIPS fabricated by a facile nanoscale phase separation", ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 1502-1508.

[69] Abe J., Tenjimbayashi M., Shiratori S., (2016), "Electrospun nanofiber SLIPS exhibiting high total transparency and scattering", RSC Advances, 6, 38018-38023.

[70] Sojoudi H., Wang M., Boscher N. D., McKinley G. H., Gleason K. K., (2016), "Durable and scalable icephobic surfaces: Similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces", Soft Matter, 12, 1938-1963.

[71] Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M., (2012), "Polymeric materials with antimicrobial activity", Progress in Polymer Science, 37, 281-339.

[72] Wallace A., Albadawi H., Patel N., Khademhosseini A., Zhang Y. S., Naidu S., Knuttinen G., Oklu R., (2017), "Anti-fouling strategies for central venous catheters", Cardiovascular Diagnosis and Theraphy, 7, 246-257.

[73] Gao Q., Yu M., Su Y., Xie M., Zhao X., Li P., Ma P. X., (2017), "Rationally designed dual functional block copolymers for bottlebrush-like coatings: In vitro and in vivo antimicrobial, antibiofilm, and antifouling properties", Acta Biomaterialia, 51, 112-124.

[74] Badv M., Jaffer I. H., Weitz J. I., Didar T. F., (2017), "An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces", Scientific Reports, 7, 1-10.

[75] Ding X., Yang C., Lim T. P., Hsu L. Y., Engler A. C., Hedrick J. L., Yang Y. Y., (2012), "Antibacterial and antifouling catheter coatings using surface grafted PEG-b-cationic polycarbonate diblock copolymers", Biomaterials, 33, 6593-6603.

[76] Hasan J., Crawford R. J., Ivanova E. P., (2013), "Antibacterial surfaces: The quest for a new generation of biomaterials", Trends in Biotechnology, 31, 295-304.

[77] Utrata-Wesoek A., (2013), "Antifouling surfaces in medical application", Polimery, 58 (9), 685-695.

[78] Aydemir D. H., (2018), "Bakteriyal Biyofilmlerin Biyolojik Önemi ve Etkili Kontrol Stratejileri", Türk Yaşam Bilimleri Dergisi, 3 (1), 218-230.

[79] Badv M., Imani S. M., Weitz J. I., Didar T. F., (2018), "Lubricant-Infused Surfaces with Built-In Functional Biomolecules Exhibit Simultaneous Repellency and Tunable Cell Adhesion", ACS Nano, 12, 10890-10902.

[80] Leslie D. C., Waterhouse A., Berthet J. B., Valentin T. M., Watters A. L., Jain A., Kim P., Hatton B. D., Nedder A., Donovan K., Super E. H., Howell C., Johnson C. P., Vu T. L., Bolgen D. E., Rifai S., Hansen E. H., Aizenberg M., Super M., Aizenberg J., Ingber D. E., (2014), "A bioinspired omniphobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling", Nature Biotechnology, 32, 1134-1140.

[81] Sunny S., Cheng G., Daniel D., Lo P., Ochoa S., Howell C., Vogel N., Majid A., Aizenberg J., (2016), "Transparent antifouling material for improved operative field visibility in endoscopy", PNAS, 113 (42), 11676-11681.

[82] Manna U., Raman N., Welsh M. A., Zayas-Gonzales Y. M., Blackwell H. E., Palecek S. P., Lynn D. M., (2016), "Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces that Prevent Microbial Surface Fouling and Kill Non-Adherent Pathogens in Surrounding Media: A Controlled Release Approach", Advanced Functional Materials, 26, 3599-3611.

[83] Howell C., Vu T. L., Lin J. J., Kolle S., Juthani N., Watson E., Weaver J. C., Alvarenga J., Aizenberg J., (2014), "Self-replenishing vascularized fouling-release surfaces", ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 13299-13307.

[84] Zhang C., Xia Y., Zhang H., Zacharia N. S., (2018), "Surface Functionalization for a Nontextured Liquid-Infused Surface with Enhanced Lifetime", ACS Applied Materials and Interfaces, 10, 5892-5901.

[85] Ware C. S., Smith-Palmer T., Peppou-Chapman S., Scarratt L. R. J., Humphries E. M., Balzer D., Neto C., (2018), "Marine Antifouling Behavior of Lubricant-Infused Nanowrinkled Polymeric Surfaces", ACS Applied Materials and Interfaces, 10, 4173-4182.

[86] Kovalenko Y., Sotiri I., Timonen J. V. I., Overton J. C., Holmes G., Aizenberg J., Howell C., (2017), "Bacterial Interactions with Immobilized Liquid Layers", Advanced Healthcare Materials, 6, 1600948-1600949.

[87] Kratochvil M. J., Welsh M. A., Manna U., Ortiz B. J., Blackwell H. E., Lynn D. M., (2016), "Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces that Prevent Bacterial Surface Fouling and Inhibit Virulence Phenotypes in Surrounding Planktonic Cells", ACS Infectious Diseases, 2, 509-517.

[88] Web 2, (2020), https://summitmedicalusa.com/rhinology/breeze-nasal-splints/, (Erişim Tarihi: 12/02/2020).

[89] Web 3, (2020), https://harrickplasma.com/plasma-cleaners/expanded-plasma-cleaner/, (Erişim Tarihi: 12/02/2020).

[90] Hong T. D., Edgington S., Ellis R. H., Muro M. A. D., Moore D., (2005), "Saturated salt solutions for humidity control and the survival of dry powder and oil formulations of Beauveria bassiana conidia", Journal of Invertebrate Pathology, 89, 136-143.

[91] Vertucci C. W., Roos E. E., (1993), "Theoretical basis of protocols for seed storage II. The influence of temperature on optimal moisture levels", Seed Science Research, 3, 201-213.

[92] Duan B., Gao H., He M., Zhang L., (2014), "Hydrophobic modification on surface of chitin sponges for highly effective separation of oil", ACS Applied Materials and Interfaces, 6, 19933-19942.

[93] Artus G. R. J., Seeger S., (2012), "Scale-up of a reaction chamber for superhydrophobic coatings based on silicone nanofilaments", Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (6), 2631-2636.

[94] Zhang J., Seeger S., (2011), "Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption", Advanced Functional Materials, 21, 4699-4704.

[95] Howell C., Grinthal A., Sunny S., Aizenberg M., Aizenberg J., (2018), "Designing Liquid-Infused Surfaces for Medical Applications: A Review", Advanced Materials, 30, 1-26.

[96] Smith S. A., Travers R. J., J Morrissey. H., (2015), "How it all starts: initiation of clotting cascade", Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, 50 (4), 326-336.

[97] Atici E. G., Kasapgil E., Anac I., Erbil H. Y., (2016), "Methyltrichlorosilane polysiloxane filament growth on glass using low cost solvents and comparison with gas phase reactions", Thin Solid Films, 616, 101-110.

[98] Kasapgil E., Anac I., Erbil H. Y., (2019), “Transparent, fluorine-free, heat-resistant, water repellent coating by infusing slippery silicone oil on polysiloxane nanofilament layers prepared by gas phase reaction of n-propyltrichlorosilane and methyltrichlorosilane”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 560, 223-232.

ÖZGEÇMİŞ

Esra KASAPGİL, 1988 yılında Ankara'da doğdu. 2012 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümlerini bitirdi. 2010 yılında lisans eğitiminin bir dönemini; İspanya'daki Valensiya Üniversitesi'nde 6 aylık Erasmus Öğrenci Değişim Programı Bursu ile tamamladı. 2012 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp, aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2019-2020 yılları arasında ziyaretçi doktora öğrencisi olarak Kanada'daki McMaster Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü'ne gitti ve doktora tezindeki deneysel çalışmalarının bir kısmını orada gerçekleştirdi. 2013 yılından itibaren Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Polimerik Malzemeler Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Atici E. G., Kasapgil E., Anac I., Erbil, H. Y., (2016), "Methyltrichlorosilane Polysiloxane Filament Growth on Glass Using Low Cost Solvent and Comparison with Gas Phase Reactions", Thin Solid Films, 616, 101-110.

Kasapgil E., Anac I., Erbil H. Y., (2019), "Transparent, Fluorine-Free, Heat Resistant, Water Repellent Coating by Infusing Slippery Silicone Oil on Polysiloxane Nanofilament Layers Prepared by Gas Phase Reaction of n-Propyltrichlorosilane and Methyltrichlorosilane", Colloids and Surfaces A, 560, 223-232.

Kasapgil E., Badv M., Alonso-Cantu C., Erbil H. Y., Anac I., Weitz J. I., Hosseini-Doust Z., Didar T., (2020), "Polysiloxane Nanofilaments Infused with Silicone Oil Prevent Bacterial Adhesion and Suppress Thrombosis on Intranasal Splints" ACS Nano (submitted).