

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

DAMLA BUHARLAŞMASI İLE YÜZEYE
KONTROLLÜ NANO ve MİKRO MALZEME
KAPLAMA ve UYGULAMALARI

MERVE DANDAN DOĞANCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

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

DAMLA BUHARLAŞMASI İLE YÜZEYE
KONTROLLÜ NANO ve MİKRO MALZEME
KAPLAMA ve UYGULAMALARI

MERVE DANDAN DOĞANCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. H. YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/01/2014 tarih ve 2014/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/02/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Merve DANDAN DOĞANCI'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Veli DENİZ

ÜYE

: Prof. Dr. Oğuz OKAY

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yüzeyler üzerinde saf sıvı damlaları yanında surfaktanlar, organik-inorganik maddeler, mikro-nanopartiküller vs. gibi çözünen ya da çözünmeyen madde içeren damlaların buharlaşması ve sonrasında elde edilecek kalıntıların morfolojisinin kontrolü nanoteknolojideki uygulama alanlarının artmasıyla önem kazanmıştır. Bu tez çalışmasında, SDS surfaktanı ile dispersiye edilmiş fulleren ve grafitin damla buharlaşması sonunda elde edilen kalıntının geometrisi üzerinde kontrol sağlanarak istenilen çap, yükseklik ve morfolojide homojen tablet veya kubbe şeklinde kalıntıların elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada Teflon-FEP, FS, PP, PS, PMMA, PVOH ve cam gibi serbest yüzey enerjisi ve hidrofobiklikleri birbirinden farklı yüzeyler üzerinde saf su, sadece SDS surfaktanı içeren sulu çözelti damlaları ile fulleren nano-partikülü ve grafit mikro-partiküllerinin sulu SDS çözeltisi içindeki dispersiyon damlaları buharlaştırılmış ve bıraktıkları kalıntılar incelenmiştir. Serbest yüzey enerjisinin yanısıra, surfaktan ve partikül konsantrasyonları değişimi ile kalıntı çapı ve yüksekliklerinin değişmesi saptanmıştır.

SDS konsantrasyonunun artması, damlanın temas açısını düşürürken, temas çapını arttırmakta, dolayısıyla kalıntı çapı da artmaktadır. Grafit ve fulleren içeren SDS çözeltilerinde ise SDS artışı ile dispersan kalıntısının çapı artmaktadır. Kalıntı çapını yüzeylerin serbest yüzey enerjisi de etkilemektedir. Kalıntı çapı serbest yüzey enerjisi değişimi ile lineer olarak artmaktadır. Hidrofilik yüzeylerde daha büyük, hidrofobik yüzeylerde daha küçük çapta kalıntılar elde edilmektedir. Ayrıca grafit içeren dispersiyonlar ile düşük yüzey enerjisine sahip yüzeylerde kubbe şeklinde, kalıntılar oluşmaktadır. Nano büyüklükteki fulleren içeren kalıntılar ise tablet şekline daha yakın ve yükseklikleri daha azdır. SDS adsorpsiyonunun fullerenler üzerinde fazla grafit üzerinde ise nisbeten az olduğu saptanmıştır. Grafit konsantrasyonunun artması kalıntı yüksekliklerini arttırırken, fulleren konsantrasyonunun artmasıyla kalıntıların çap ve yüksekliklerinde önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Damla Buharlaşması, Fulleren, Grafit, SDS, Temas Açısı, Kalıntı.

SUMMARY

The control of morphology of stains obtained after evaporation of droplets containing soluble or insoluble materials such as surfactants, organic-inorganics, micro-nanoparticles becomes an important subject with increase of nanotechnology applications. The aim of this thesis is to control the geometry of stains that formed after evaporation of aqueous SDS containing fullerene and graphite dispersion drops. For this purpose, pure water, SDS solutions; and fulleren nanoparticle or graphite microparticle containing SDS dispersion drops are evaporated on substrates having different surface free energy such as Teflon-FEP, FS, PP, PS, PMMA and glass slide. The effect of surfactant and particle concentration and surface free energy of solids are investigated to control the shape, diameter and heights of the tablet or spherical cap shaped stains.

Contact angles of SDS solution drops decrease, contact diameters increase with the increase of SDS concentration. Correspondingly, stain diameters of graphite and fullerene increase with the increase of SDS concentration. Also, stain diameters increase linearly with the increase of substrate surface free energy. Larger stains are formed on hydrophilic surfaces and smaller stains are obtained on hydrophobic surfaces. When graphite containing dispersion drops are used, spherical cap shaped stains are formed on low surface free energy surfaces whereas tablet shaped stains are formed from fullerene nanoparticles. It was determined that adsorption of SDS on fullerene is larger than on graphite and cause the stain formation differences. The increase of graphite concentration increases the stain heights, but increase of fullerene concentration does not affect the stain diameter and heights.

Key Words: Drop Evaporation, Fullerene, Graphite, SDS, Contact Angle, Stain.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, hedeflenene tek başına çalışarak ulaşmayı öğreten, çok değerli sayın hocam Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Veli Deniz ve Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu ile savunma jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Oğuz Okay ve Prof. Dr. Murat Özdemir'e,

Her daim bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, uzakta olsa da yakınımıdaymış gibi sıkıntılarımı paylaşan arkadaşım Yrd. Doç. Dr. İkrime Orkan Uçar'a; her daim yalnız olmadığımı hissettiren Arş. Grv. Serda Kayman'a, zor anlarımda desteklerini esirgemeyen oda arkadaşlarım Uzman Tansel Kemerli ve Arş. Grv. Meral Yıldırım'a, yoğun çalışma temposunda anlayışlarını ve desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Uzman Başak Temur Ergen, Arş. Grv. Öznur Kayhan, Arş. Grv. Meltem Kasapoğlu, Salih Özbay, Arş. Grv. Melik Öksüz, Arş. Grv. Bekir Aydın ve bu dönemde bana karşı anlayış ve sabır gösteren ismini yazamadığım tüm arkadaşlarıma ve tüm sevdiklerime,

Sadece tez sürecinde değil hayatımın her bölümünde her türlü desteklerini yanımda hissettiren, bana her türlü sabır ve anlayışı gösteren sevgili ailemin ve eşimin ailesinin tüm fertlerine bana inandıkları ve samimiyetle desteklerinden ötürü binlerce kez teşekkür ederim.

Ve teşekkürlerimin en özelini bu zorlu sürecimin tüm aşamalarında ve tüm hayatımda benimle olan, sabırla her türlü özveride bulunan, sıkıntılarımı paylaşan ve sonsuz desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Erdinç DOĞANCI ile tüm stresli zamanlarımda her daim bana moral bulmayı sağlayan, tüm sıkıntılarımı unutturan, varlığıyla her şeye anlam katan, yaşam kaynağım, oğlum Arda DOĞANCI'ya sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEMAS AÇISI	3
2.1. Temas Açısı Tanımı	3
2.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları	4
2.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü (Gonyometrik Metot)	5
2.2.2 Dinamik Temas Açısı Ölçümü (Tensiyometrik Metot)	7
2.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)	8
3. YÜZEY GERİLİMİ	9
3.1. Yüzey Gerilimi ve Sıvıların Serbest Yüzey Enerjisi Tayini	9
3.2. Katıların Yüzey Gerilimi Tayin Metotları	12
3.2.1. Zisman Metodu ile Yüzey Gerilimi Tayini	12
3.2.2. Geometrik Ortalama Metodu (Fowkes ve Owens & Wendt)	14
3.2.3 Asit-Baz Metodu (van Oss-Good)	16
4. DİFÜZYON ve DAMLA BUHARLAŞMASI	19
4.1. Difüzyon ve Buharlaşma	19
4.2. Fick Difüzyon Kanunları	20
4.2.1. Fick'in 1. Difüzyon Kanunu	20
4.2.2. Fick'in 2. Difüzyon Kanunu	21
4.3. Difüzyon Denklemlerinin Damla Buharlaşmasında Kullanılması	21
5. NEMLİ HAVA ve ÖZELLİKLERİ	33
5.1. Su Buharı ve Buhar Basıncı	33

5.2. Bağlı Nem ve Mutlak Nem	34
5.3. Hava Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar	35
5.3.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu (Psikrometre)	35
5.3.2. Çiğ Noktası Higrometresi	37
5.3.3 Saçlı Higrometre	37
5.4. Bağlı Nemin Sabitlenmesi	38
6. KATI DİSPERSİYON İÇEREN DAMLALARIN BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR	40
6.1. Kahve Lekesi (Coffee- Stain) Oluşumu	40
6.1.1. Kahve Lekesi Oluşumunun Engellenmesi	42
6.2. Dispersiyon Damlası Buharlaşmasının Modellenmesi ve Enerji Engeli Modeli	48
7. SURFAKTAN İÇEREN DAMLALARIN BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR	54
7.1. Yüzey Aktif Madde (Surfaktan) ve Çeşitleri	54
7.2. Sadece Surfaktan İçeren Damla Buharlaşması ve Oluşan Surfaktan Kalıntıları	58
7.3. Surfaktan ve Katı Dispersiyon İçeren Damla Buharlaşması Sonucu Oluşan Katı Kalıntılar	64
8. SAF KARBON PARTİKÜLLER	72
8.1. Fulleren	73
8.1.1. Fulleren Yapısı ve Genel Özellikleri	73
8.1.2. Fulleren Üzerine SDS ve Diğer Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu	74
8.2. Grafit	79
8.2.1. Grafit Yapısı ve Genel Özellikleri	79
8.2.2. Grafit Üzerine SDS ve Diğer Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu	82
8.3. Diğer Saf Karbon Partikülleri	86
8.3.1. Karbon Nanotüpler (CNT)	86
8.3.2. Exfoliated Grafit (Grafen)	88
9. MATERYAL METOT	90
9.1. Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri	90

9.2. Yüzeylerin Hazırlanması	90
9.3. Yüzeyler Temas Açılarının Ölçülmesi ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Belirlenmesi	92
9.4. Fulleren ve Grafit İçeren Surfaktan Dispersiyonların Hazırlanması	94
9.4.1. SDS Surfaktan Çözeltilerinin Hazırlanması	94
9.4.2. SDS ve Fulleren (C ₆₀) İçeren Dispersiyonların Hazırlanması	94
9.4.3. SDS ve Grafit İçeren Dispersiyonların Hazırlanması	95
9.5. Buharlaşma Denemeleri	95
9.5.1. Bağlı Nemin Kontrol Edilmesi	95
9.5.2. KSV CAM 200 Cihazı ile Buharlaştırma Denemeleri	96
9.6. Kalıntıların Optik Mikroskop ve Profilometre Görüntülenmesi	97
10. BULGULAR	100
10.1. Saf Su Damlası Buharlaşması Sonuçları	101
10.1.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	102
10.1.2. FS Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	103
10.1.3. PP Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	105
10.1.4. PS Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	106
10.1.5. PMMA Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	108
10.1.6. PVOH Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	109
10.1.7. Cam Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri	111
10.1.8. Tüm Yüzeylerde Saf Su Buharlaşma Denemelerinin Karşılaştırılması	112
10.2. Katı İçermeyen SDS Çözeltisi Damlası Buharlaşma Sonuçları	114
10.2.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde SDS Çözeltisi Buharlaşması ve Elde Edilen Kalıntılar	116
10.2.1.1. Hava/su ve Katı/su Ara yüzeylerine SDS Adsorpsiyonu	116
10.2.1.2. SDS'nin Su Damlası Buharlaşması ve Kalıntı Oluşumuna Etkisi	120
10.2.1.3. Saf Su Buharlaşması ile SDS Çözeltisi Buharlaşması Karşılaştırılması	134
10.2.2. FS Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	137
10.2.3. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	142
10.2.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	147

10.2.5. Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS Kalıntılarının Karşılaştırılması	151
10.3. SDS ve Fulleren (C ₆₀) İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaşma Sonuçları	154
10.3.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	156
10.3.2. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	158
10.3.3. PS Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	160
10.3.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	162
10.3.5. Cam Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	164
10.3.6. Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren Kalıntılarının Karşılaştırılması	166
10.4. SDS ve Grafit içeren Dispersiyon Damlası Buharlaşma Sonuçları	171
10.4.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	172
10.4.1.1. Saf Su Buharlaşması ile Karşılaştırma	182
10.4.2. FS Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	184
10.4.3. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	188
10.4.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	196
10.4.5. PVOH Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar	200
10.4.6. Farklı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Grafit Kalıntılarının Çap ve Yüksekliklerinin Karşılaştırılması	204
10.4.7. Aynı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren ve SDS/Grafit Kalıntılarının Çaplarının Karşılaştırılması	211
11. TARTIŞMALAR	214
11.1.Saf Su Damlası ve Katı İçermeyen SDS Çözeltisi Damlası Buharlaşması Sonuçları	214
11.2.Katı İçermeyen SDS Çözeltisi Damlası Buharlaşması Sonucu Elde Edilen Kalıntı Çapı Sonuçları	216
11.3.SDS ve Fulleren (C ₆₀) İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaşma Sonuçları	217
11.4.SDS ve Grafit içeren Dispersiyon Damlası Buharlaşma Sonuçları	219
11.5.Aynı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren ve SDS/Grafit Kalıntılarının Çaplarının Karşılaştırılması	221
12. SONUÇLAR	224

12.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar	226
KAYNAKLAR	227
ÖZGEÇMİŞ	241
EKLER	241

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
$\theta_a - \theta_r$	: İlerleyen- gerileyen temas açısı
θ_e	: Denge temas açısı
δR	: Temas yarıçapları arasındaki fark
$\delta \theta$	: Temas açıları arasındaki fark
$\delta \bar{G}$	: Serbest enerji aşırısı
γ_{SL}	: Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	: Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
Γ_{SA}	: Katı/hava ara yüzeylerinin yüzey aşırısı
Γ_{SW}	: Katı/su ara yüzeylerinin yüzey aşırısı
Γ_{WA}	: Su/hava ara yüzeylerinin yüzey aşırısı
C	: Konsantrasyon
CAH	: Temas açısı karmaşası
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
D_{ort}	: Ortalama kalıntı çapı
FS	: Florosilan, tridekaflorooktiltrietoksisilan
h	: Yükseklik
L	: Temas çapı
mM	: Milimolar
PMMA	: Polimetil metakrilat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVOH	: Polivinil alkol
RH	: Bağlı nem
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
Teflon-FEP	: Politetrafloroetilen-ko-hekzafloropropilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının temas açısı ve damla üzerine etki eden kuvvetler.	3
2.2: Farklı hidrofobikliklere sahip katı yüzeyler üzerinde temas açısı değerleri ve damlanın aldığı şekiller.	4
2.3: Temas açısı ölçüm cihazı ile kaydedilmiş damlanın görüntüsü.	5
2.4: İlerleme ve gerileme temas açısının şematik gösterimi ve grafik üzerinde tespiti.	6
3.1: a) Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi, b) Pond Skater (Gerris Lacustris) böceği balmumuyla kaplı bacaklarıyla yüzey geriliminden faydalanarak su üzerinde rahatlıkla yürüyebilmektedir.	10
3.2: Polietilen ince filminin Zisman grafiği ile yüzey enerji ölçümü.	12
4.1: Küresel damlaya ait parametreler.	22
4.2: Katı bir yüzey üzerinde buharlaşan bir sıvı damlasına ait iki tip buharlaşma modeli.	27
4.3: PTFE üzerinde damla buharlaşma modellerinin şematik gösterimi.	31
5.1: Kuru- yaş psikrometre.	36
5.2: Saçlı higrometre.	38
6.1: a) Kahve lekesi, b) su içinde floresan polistiren kürelerin dispersiyonlarının mikroskop görüntüsü.	41
6.2: Buharlaşma esnasında dışı doğru olan akış mekanizması.	41
6.3: Buharlaşma süresince temas çizgisinin hareketinin şematik gösterimi a) temas çizgisi takılma yapmadan damla hacminin azalmasıyla hareket etmesi, b) temas çizgisinde takılma.	42
6.4: a) Elipsoid, b) küresel partiküllerin buharlaşma sonunda bıraktığı kalıntılar.	44
6.5: a) Marangoni çevriminin şematik gösterimi, b) oluşan kalıntı.	44
6.6: a) Standart buharlaşma koşulları altında buharlaşan damla içindeki partiküllerin hareketi ve kahve lekesi kalıntı oluşumu b) Marangoni akışı etkisinde damla içindeki sıvı akışı ve homojen kalıntı	46

	oluşumu.	
6.7:	a, b) 2 g/L ve c, d) 5 g/L grafit dispersiyonunun buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar e, f) 2 g/L ve g, h) 5 g/L grafit+ CTAB dispersiyonunun buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar.	47
6.8:	Elektroislanma yöntemi kullanılarak şematik bir damla buharlaşma prosesi.	47
6.9:	Farklı frekanslarda çeşitli malzemelere ait kalıntılar (a-p).	48
6.10:	a) Yüzeye takılı bir damlanın şematik gösterimi, b) üçlü temas çizgisindeki atlama.	49
6.11:	Birbirini takip eden kayma- yapışma hareketi sırasında yarıçapı ve temas açısındaki atlamaların şematik gösterimi.	50
6.12:	a) 750 mbar b) 250 mbar da buharlaşan damlaya ait kalıntı görüntüleri ve buharlaşma süresince temas açısı ve serbest enerjinin zamanla değişimi.	52
6.13:	a) % 0.125 SiO ₂ nanopartikül içeren dispersiyon damlasının buharlaşma sonucunda oluşturduğu kahve lekesi kalıntısı b) temas açısı ve temas yarıçapının zamanla değişimi.	53
7.1:	Yüzey aktif madde ve miselin şematik gösterimi.	54
7.2:	Yüzey geriliminin konsantrasyonla değişim grafiği ve kritik misel konsantrasyonu.	57
7.3:	Bir katı üzerindeki damlanın a) ilk hali, b) damla buharlaşmasından sonra katı üzerinde kuruyan kalıntının şematik görünümü.	58
7.4:	a) Sabit temas açısı ve b) sabit temas yarıçapı mekanizması c) temas çizgisinde takılma-takılmama ile “kahve lekesi” yerleşiminin oluşması d) damla sabit temas yarıçapı ile buharlaşır ve temas çizgisi hareket halinde olduğundan dağılmış bir yerleşme olur.	59
7.5:	Surfaktan içeren damlaların buharlaşmasının şematik gösterimi. a) $c < c_{mc}$ olduğunda surfaktan tercihen sıvı-buhar ara yüzeyinde salınım ve titreşim yapar, b) suyun buharlaşması süresince bazı moleküller sıvı-buhar ara fazından sıvı içine taşınır, c) $c < c_{mc}$, daha fazla molekül ara yüzeyde salınım ve titreşim yapar, d) $c > c_{mc}$ sistemin yoğunlaşmasına bağlı olarak her iki hareket de her iki modda hapsedilir.	60

7.6:	Starov'a göre hidrofobik yüzeyler üzerine sulu surfaktan çözeltisinin yayılma mekanizması.	60
7.7:	Mika yüzeyi üzerinde surfaktanların olası adsorpsiyon mekanizmaları a) DTAB b) SDS.	63
7.8:	100 nl'lik farklı SDS konsantrasyonundaki damlaların silikon wafer üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri (a) % 0.05, (b) % 0.1 (c) % 0.2 (d) % 0.25 (e) % 0.5 (f) % 1.0 SDS konsantrasyonu.	65
7.9:	Farklı yüzey gerilimlerine sahip yüzeyler üzerinde % 0.25 wt. SDS-SWNT dispersiyonlarının buharlaşmasından elde edilen kalıntılar a) damlanın yüzeye yerleştirildiği andan itibaren b) direk hazırlanan çözeltiden elde edilen kalıntılar c) santrifüjlenmiş çözeltiden elde edilen kalıntılar.	66
7.10:	a) Yüzeye yerleştirilmiş SDS-SWNT damlasının b) yüzey üzerinde buharlaşma ile kendiliğinden oluşmuş SWNT dizilerinin şematik gösterimi.	67
7.11:	a) Oda sıcaklığında 0.2 mg/ml SWNT, b) % 0.04'lük MWNT çözeltisinin damla buharlaşması sonucunda elde edilen halkanın optik mikroskop görüntüsü.	67
7.12:	a) Kırık desen, b) halka desen c) ince uzantılı desen oluşturmuş SWNT damlası kalıntıları.	69
7.13:	Sıcaklık değişimi SWNT ağı oluşumu a) oda sıcaklığında kahve lekesi şeklinde homojen olmayan kalıntıların optik mikroskop görüntüsü b) yüzey 60 °C ye ısıtıldığında homojen dağılmış SWNT ağı elde edilmiştir.	70
7.14:	TEM teli üzerinde buharlaşma prosesinin şematik gösterimi a) çözeltinin eklenmesi b) yatay bir hava akışında damlanın kuruması c) buharlaşmanın sonunda elde edilen SWNT-surfaktan filmi d) Cu telin digital fotoğrafı e, f) yan kesit bir telin SEM görüntüsü.	71
8.1:	Karbonun bazı allotropları: a) elmas b) grafit c) altıgen elmas d-f) fullerenerler (C_{60} , C_{540} , C_{70}) g) amorf karbon h) tek duvarlı karbon nanotüp.	72
8.2:	Fullerenerlere bazı örnekler.	73

8.3:	Fulleren surfaktan etkileşimi.	75
8.4:	Fulleren C ₆₀ çözünme mekanizması.	76
8.5:	Damla buharlaşması sonucunda farklı solventlerde elde edilen fulleren yapıları.	78
8.6:	C ₆₀ /toluen damlalarının cam yüzeyi üzerinde damla buharlaşması sonucunda oluşturdıkları kalıntılar a) üçlü faz çizgisinde yapışma-kayma hareketi sonucu oluşan kalıntı, b) ve c) yapışma-kayma hareketi olmadan kahve lekesi benzer kalıntılar (T= 27.7 °C, RH= % 67.3).	78
8.7:	Cam ve polistiren yüzeyleri üzerinde C ₆₀ /SDS dispersiyon damlası kalıntısı.	79
8.8:	a) Elmas, b) elmasın yapısı.	80
8.9:	a) Kurşun kalemdeki grafit, b) grafitin yapısı.	81
8.10:	Grafitin-sulu surfaktan çözeltisi arayüzeyindeki iyonik surfaktan moleküllerinin yönelimleri a) konsantrasyon artışı ile surfaktan moleküllerinin paralel yerleşimden cmc yakınında dikey konuma gelmesi b) yarı misel oluşumu.	83
8.11:	Grafit yüzeyi üzerindeki yarı silindirik misel oluşumun şematik gösterimi.	84
8.12:	Grafit yüzey üzerinde sodyum dodesil sülfat yüzey aktif maddesi a)yüksek yüzey kaplaması (tam-silindir) b) düşük yüzey kaplaması (yarı-silindir).	85
8.13:	Grafen yaprağından tek duvarlı karbon nanotüp oluşumu.	86
8.14:	a) Tek duvarlı ve b) çok duvarlı karbon nanotüpler.	87
8.15:	Grafen diğer tüm boyutlardaki karbon materyalleri için 2D bir yapı malzemesidir. Sarmalanarak 0D fullerenlere, yuvarlanarak 1D karbon nanotüplere veya yığılınarak 3D grafitte dönüştürülebilir.	88
9.1:	KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.	93
9.2:	Hücre içerisindeki bağıl nem ve sıcaklık kontrolü için kullanılan TFA marka termo-higrometre.	96
9.3:	Pleksiglass Hücre.	96
9.4:	KSV CAM 200 cihazı yandan görüntüleme sistemi.	97
9.5:	NİKON SMZ-1500 Optik Mikroskop.	97

9.6:	a) Teflon-FEP b) PMMA yüzeyleri üzerinde 300 mM SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri ve çaplarının hesaplanması.	98
9.7:	Optik Profilometre.	99
10.1:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	103
10.2:	FS yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	104
10.3:	PP film yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	106
10.4:	PS yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	107
10.5:	PMMA yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	109
10.6:	PVOH film yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	110
10.7:	Cam yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	111
10.8:	Tüm yüzeyler üzerinde 2 µl saf su damlalarına ait a) temas çapının, L b) temas açısının, θ c) damla yüksekliklerinin, h zamanla değişimi.	113
10.9:	SDS çözeltilerinin sarkan damla metodu ile ölçülmüş yüzey gerilimi değerlerinin SDS konsantrasyonu ile değişimi.	115
10.10:	SDS çözeltilerinin Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki başlangıç temas açılarının SDS konsantrasyonu ile değişimi.	117
10.11:	Teflon-FEP/hava/SDS sistemi için yüzey gerilimine karşı $\gamma_{WA} \cos \theta$ grafiği.	119
10.12:	Hesaplanan γ_{SW} değerlerinin SDS konsantrasyonuna karşı logaritmik ölçekte değişimi grafiği.	119
10.13:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 2 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	124
10.14:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 4 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla	125

	değişimi.	
10.15:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 8 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	125
10.16:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 16 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	126
10.17:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	126
10.18:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 50 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	127
10.19:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 80 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	127
10.20:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 150 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	128
10.21:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 300 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	128
10.22:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 500 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	129
10.23:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 600 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	129
10.24:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	130
10.25:	SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.	132
10.26:	SDS konsantrasyonu değişimi ile ($L-D_{ort}$) değişimi grafiği.	133

10.27:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2, 8, 50, 150 ve 500 mM SDS dispersiyon damlalarının a) temas çapı, b) temas açısı, c) yüksekliğin zamanla değişimi.	135
10.28:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2, 8, 50, 150 ve 500 mM SDS dispersiyon damlalarının buharlaşma süresince konsantrasyon değişimi.	137
10.29:	FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas açısı değişimi grafiği.	138
10.30:	FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.	139
10.31:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	140
10.32:	FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi.	141
10.33:	FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.	142
10.34:	PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas açısı değişimi grafiği.	143
10.35:	PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.	143
10.36:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	144
10.37:	PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.	146
10.38:	PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.	146
10.39:	PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.	147
10.40:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	148

10.41:	PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.	150
10.42:	PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.	150
10.43:	Farklı yüzeylerde farklı konsantrasyonlarda SDS çözeltilerinin buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	152
10.44:	Teflon-FEP, FS, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde a) konsantrasyon değişimine karşı kalıntı çapı değişimi b) yüzey gerilimine karşı kalıntı çapı değişimi.	153
10.45:	1mg/ml konsantrasyonunda toluen içerisinde hazırlanmış fulleren çözeltilerinin Cam ve Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 10X büyütmedeki görüntüleri.	154
10.46:	Farklı konsantrasyonlarda ksilen içerisinde hazırlanmış fulleren çözeltilerinin cam ve PMMA yüzeyi üzerinde 10X büyütmedeki görüntüleri.	155
10.47	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	157
10.48:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri (sağda).	159
10.49:	PS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri (sağda).	161
10.50:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik	163

	görüntüleri (sağda).	
10.51:	Cam yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	165
10.52:	2 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	166
10.53:	4 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	167
10.54:	20 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	168
10.55:	Kalıntı çapının farklı konsantrasyonlarda fulleren içeren a) 2 mM SDS/C ₆₀ , b) 4 mM SDS/C ₆₀ , c) 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyonu için yüzey gerilimi değişimine karşı değişim grafiği.	169
10.56:	Grafit tabakası üzerinde SDS damlalarının temas açısının konsantrasyon ile değişimi.	171
10.57:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip sulu dispersiyonlara ait a) temas çapı, L b) temas açısının, θ zamanla değişimi.	174
10.58:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde a) 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit ve b) 2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonlara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	176
10.59:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	178
10.60:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri.	179
10.61:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit	180

	dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların Optik Profilometre ile çekilmiş indikatif 3D görüntüleri.	
10.62:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi.	182
10.63:	Teflon-FEP üzerinde a) temas açısının, θ b) temas çapının, L c) damla yüksekliklerinin, h zamanla değişimi.	183
10.64:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	186
10.65:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.	187
10.66:	PP film yüzeyi üzerinde a) 10 mg/ml b) 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip sulu dispersiyonlara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.	190
10.67:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	193
10.68:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.	194
10.69:	PP yüzeyi üzerinde farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi.	196
10.70:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	198
10.71:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.	199
10.72:	PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen	202

	kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	
10.73:	PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.	203
10.74:	20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	205
10.75:	20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.	207
10.76:	Tüm yüzeyler için farklı grafit konsantrasyonlarına sahip a) su/ grafit, b) 2 mM SDS/ grafit, c) 4 mM SDS/ grafit dispersiyonlarına ait kalıntı çapının grafit konsantrasyonu ile değişimi.	208
10.77:	10 ve 110 mg/ml grafit içeren a) su/grafit, b) 2 mM SDS/grafit, c) 4 mM SDS/grafit dispersiyonlarına ait kalıntı çapının yüzeylerin serbest yüzey enerjisi ile değişimi.	210
10.78:	Teflon-FEP, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde 2 mM veya 4 mM SDS içeren 20 ve 40 mg/ml grafit veya fulleren dispersiyonlarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılar.	213
11.1:	Fulleren SDS etkileşimi.	221

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m).	18
4.1: 2 parametrelili hacim ve alan denklemleri.	26
5.1: Bazı doygun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki bağıl nem değerleri.	39
7.1: Sürfaktan türlerine örnekler.	55
9.1: Tez çalışması kapsamında kullanılan polimer yüzeyleri ve yapıları.	91
9.2: Farklı SDS konsantrasyonlarını hazırlamak için gerekli SDS miktarları (g).	94
9.3: Teflon-FEP ve PMMA yüzeyleri üzerinde elde edilen 300 mM SDS kalıntılarının ortalama çap değerleri.	98
10.1: Yüzeyler ait denge, ilerleme ve gerileme temas açısı değerleri.	100
10.2: Test sıvılarının polimer yüzeyler üzerinde verdiği denge temas açısı (θ_e) değerleri ve van Oss-Good metoduna göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri.	101
10.3: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	102
10.4: FS yüzeyi üzerinde 22°C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	104
10.5: PP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	105
10.6: PS yüzeyi üzerinde 25 °C- % 55 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	107
10.7: PMMA yüzeyi üzerinde 24 °C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	108
10.8: PVOH film yüzeyi üzerinde 23 °C- % 53 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	110
10.9: Cam yüzeyi üzerinde 24 °C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	111

10.10:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 21 °C- % 55 bağıl nemdeki 2 mM SDS damlasının ve 21 °C- % 54 bağıl nemdeki 4 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	121
10.11:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 21 °C- % 55 bağıl nemdeki 8 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	122
10.12:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 54 bağıl nemdeki 16 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 24 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	122
10.13:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 22 °C- % 55 bağıl nemdeki 50 mM SDS damlasının ve 22 °C- % 55 bağıl nemdeki 80 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	123
10.14:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 150 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 53 bağıl nemdeki 300 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	123
10.15:	Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 52 bağıl nemdeki 500 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 53 bağıl nemdeki 600 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	124
10.16:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas açısı, temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.	131
10.17:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas açısı, temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.	141
10.18:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait ortalama başlangıç temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.	145
10.19:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.	149
10.20:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.	156

10.21:	PP yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.	158
10.22:	PS yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.	160
10.23:	PMMA yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.	162
10.24:	Cam yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C ₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.	164
10.25:	Teflon- FEP yüzeyi üzerinde 23 °C- % 54 bağıl nemdeki 10 mg/ml grafit ve 24 °C- % 55 bağıl nemdeki 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	173
10.26:	Teflon- FEP yüzeyi üzerinde 22 °C- % 54 bağıl nemdeki 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit ve 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit içeren dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	175
10.27:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.	177
10.28:	Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.	181
10.29:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas	185

	çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.	
10.30:	FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.	188
10.31:	PP yüzeyinde 23 °C- % 52 bağıl nemdeki 10 mg/ml grafit ve 24 °C- % 52 bağıl nemdeki 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.	189
10.32:	PP yüzeyinde 10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası buharlaşmasına ait atlama sayısı, kayma- yapışmanın olduğu zaman (s), atlama noktalarındaki temas yarıçapı (δR) ve temas açıları arasındaki farklar ($\delta\theta$) ile serbest enerji aşırısı ($\delta\bar{G}$) değerleri.	191
10.33:	PP yüzeyinde 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası buharlaşmasına ait atlama sayısı, kayma- yapışmanın olduğu zaman (s), atlama noktalarındaki temas yarıçapı (δR) ve temas açıları arasındaki farklar ($\delta\theta$) ile serbest enerji aşırısı ($\delta\bar{G}$) değerleri.	191
10.34:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.	192
10.35:	PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.	195
10.36:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.	197
10.37:	PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.	200
10.38:	PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve	201

% azalma değerleri.

- 10.39: PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit 204
dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen
kalıntılara ait yükseklik değerleri.
- 10.40: Teflon-FEP, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde farklı 211
konsantrasyonlardaki SDS/grafit ve SDS/fulleren dispersiyon
damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve
buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

1. GİRİŞ

Sıvı damlası buharlaşması doğadaki temel olaydan biridir. Bulut ve sislerin oluşumu, okyanus ve göl bilimleri, meteoroloji, hava şartlarını etkileyen etmenler ve iklimsel modelleme çalışmaları gibi birçok karmaşık sistemdeki önemli rolünden dolayı son yıllarda çok çalışılan konular arasındadır. Ayrıca katı yüzeyler üzerindeki damla buharlaşması yüzey özelliklerinin belirlenmesinde de önemli bir parametredir.

Saf sıvı damlaları yanında surfaktanlar, organik-inorganik tuzlar, pigmentler vs. gibi çözünen ve ya çözünmeyen-dispersiye halde katı içeren damlaların buharlaşması ve sonrasında bunların yüzeyler üzerinde bıraktıkları kalıntıların morfolojisinin kontrolü son yıllarda uygulama alanlarının artması ile daha da önem kazanmıştır. Bu konuda özellikle 1990'dan sonra yayınlanan makalelerin sayısında önemli bir artış olmuştur. Çözünen madde içeren damlanın katı üzerinde buharlaşması sonucunda desenlenmiş kalıntı oluşturmaları DNA/RNA mikro dizilerinde [Dugas et al., 2005], mikro lenslerde, tarımsal ilaçlamada, mürekkep püskürtmeli baskılama metodu ile üretilmiş elektronik cihazlarda [Calvert, 2001], [Soltman and Subramanian, 2008], protein kristallendirilmesi gibi biyoteknoloji ve biyomedikal alanlarında [Sefiane, 2010], [Chen and Mohamed, 2010] vb. endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Bu gibi birçok uygulama alanı olmasından dolayı buharlaşan damlalardaki mikro sıvının hareketi teorik ve deneysel olarak araştırılmaktadır. Mikro sıvının hareketi, buharlaşmadan sonra oluşan kalıntının morfolojisini anlamamıza olanak sağlar. Ayrıca damla buharlaşması ve kalıntı arasındaki ilişkiyi belirlemek için damla içindeki katının davranışı ve dağılımı da incelenmelidir. Katının dağılımının kontrol edilmesi birçok endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda önemlidir. Örneğin boya üreticileri pigmenti dispersiye etmek ve kuruma sırasında homojen bir şekilde dispersiye kalmasını sağlamak için çeşitli katkı maddeleri kullanırlar. Buharlaşmadan sonra bu katkı maddelerinin vereceği morfoloji bu aşamada önemlidir. Protein kristallerini inceleyen bilim adamları iki boyutlu protein kristali kurmak için konveksiyonla buharlaşma üzerine çalışmaktadırlar. Mürekkep püskürtmeli baskılama teknolojisi leke oluşumu prosesinin yaygın kullanılan uygulama alanlarından birisidir. Bilgisayar sayfasının kâğıda yazdırılmasında olduğu gibi endüstride konserve kutuları ve şişelerin üzerine tarih yazılması işlemi için çok kullanılır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında damla buharlaşması ile elde edilecek partikül kalıntısı geometrisinin kontrolünün sağlanarak istenilen çap, yükseklik ve morfolojide homojen tablet veya benzeri geometrik şekillerde kalıntıların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bunu sağlamak üzere yüzeyler üzerinde “kahve lekesi” kalıntısı oluşumunun önlenmesi ve homojen kalıntı oluşumu sağlanması istenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar;

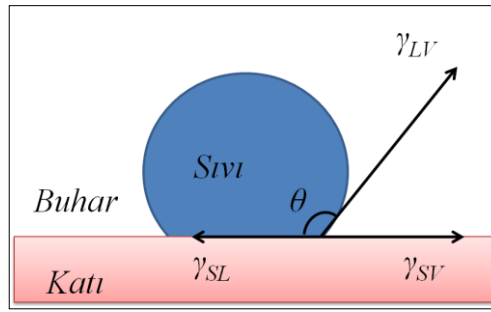
- i) Saf su damlalarının buharlaştırılması,
- ii) Farklı konsantrasyonlarda sadece SDS içeren sulu çözelti damlalarının buharlaştırılması,
- iii) Farklı konsantrasyonlarda fulleren ve SDS içeren ve
- iv) Farklı konsantrasyonlarda grafit ve SDS içeren sulu dispersiyon damlalarının buharlaştırılması ve buharlaşma sonrasında elde edilen kalıntıların incelenmesi

şeklinde 4 ana başlık altında toplanmıştır. Buharlaşma denemeleri bağıl nemi kontrol edilen bir hücre içinde, KSV Cam 200 Temas açısı ölçme cihazı ile takip edilmiştir. Yüzeye damlatılan damla ilk andan itibaren tamamen kaybolana kadar istenilen saniye aralıklarıyla video görüntüleri kayıt altına alınmıştır. Buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılar optik mikroskop ile incelenerek çapları ve yükseklikleri tespit edilmiştir. Kalıntı oluşumuna SDS surfaktan konsantrasyonu, dispersant olarak katılan fulleren ve grafit konsantrasyonlarının etkisi ile katı yüzeylerin serbest yüzey enerjilerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular bölümünde verilmiş, Tartışma bölümünde ise karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

2. TEMAS AÇISI

2.1. Temas Açısı Tanımı

Bir sıvı damlası katı bir yüzey üzerine yerleştirildiğinde katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği üçlü faz sınırında meydana gelen açıya “Temas açısı” denir. Katı üzerindeki sıvı damlası Şekil 2.1’de gösterildiği gibi 3 farklı kuvvetin etkisi altındadır. Bu kuvvetler katı-sıvı ara yüzey gerilimi, γ_{SL} katı-buhar ara yüzey gerilimi, γ_{SV} ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimidir, γ_{LV} .



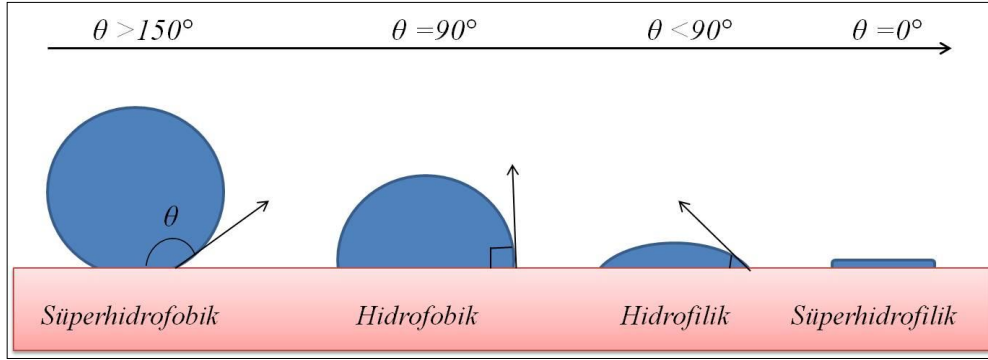
Şekil 2.1: Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının temas açısı ve damla üzerine etki eden kuvvetler.

Temas açısı ilk olarak 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (eşitlik 2.1). Buna göre ideal olarak kabul edilen sert, pürüzsüz ve kimyasal homojen bir katı yüzeyi üzerindeki sıvının denge temas açısı, üçlü faz temas çizgisindeki yüzeyler arası gerilim kuvvetlerinin vektörel toplamıdır. Burada yukarı doğru olan kuvvet bileşeni $(\gamma_{LV} \sin \theta)$, aşağı doğru olan kuvvet bileşeni $-(\gamma_{LV} \sin \theta)$ ile dengelenmektedir. Young eşitliğine göre temas açısı değeri, $\theta = 0$ ise $\cos \theta = 1$ olur ve bu durumda sıvı, katı üzerinde tamamen yayılır [Young, 1805].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_0 \text{ (Young Eşitliği)} \quad (2.1)$$

Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ne derece ıslatılabildiğinin nicel bir ölçümüdür. Sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne göre değer alır. Adezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerinden ne denli

büyük ise, katı ile sıvı arasındaki oluşan temas açısı da o denli küçük olacaktır. Bu durumda katının sıvı ile teması çok fazla olacağından yüzey sıvı tarafından ıslatılacaktır. Temas açısı 90° 'den küçük olan bu yüzeyler ıslanan ya da hidrofilik (suyu seven) yüzeyler olarak tanımlanır. Eğer su damlası yüzey üzerinde tamamen yayılıyorsa ve açısı $5^\circ < \theta \leq 0^\circ$ şeklinde ise süperhidrofilik yüzey denir. Temas açısı 90° veya daha büyük olan bir yüzey ise ıslanmayan ya da hidrofobik (suyu sevmeyen) yüzeylerdir. Bu durumda ise kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden daha büyüktür. Temas açısı 150° 'den büyük olan yüzeyler ise süperhidrofobik yüzey olarak adlandırılır ve damla neredeyse yüzeyle temas etmeyecek kadar küresel yapıdadır. Farklı yüzeyler üzerinde damlanın aldığı şekiller ve temas açıları Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



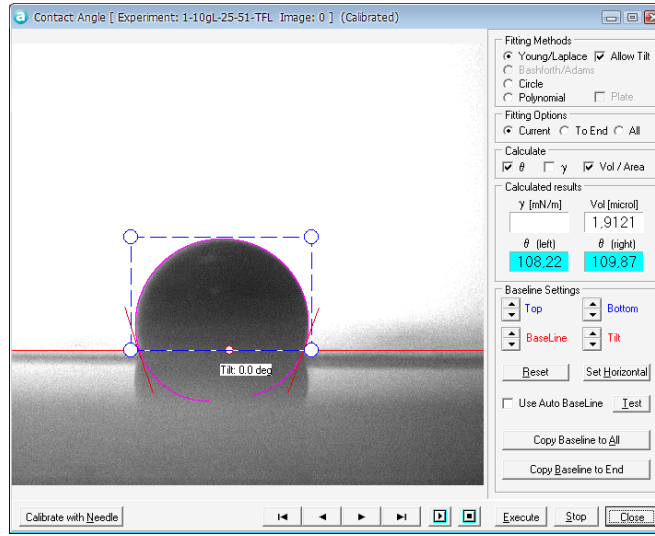
Şekil 2.2: Farklı hidrofofobikliklere sahip katı yüzeyler üzerinde temas açısı değerleri ve damlanın aldığı şekiller.

2.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları

Temas açısının ölçülmesinde birçok metot geliştirilmiş olmasına rağmen günümüzde en sık kullanılan iki yöntem statik ve dinamik temas açısı ölçümleridir. Temas açısı ölçümleri ilk bakışta kolay gibi görünse de termodinamik açıdan ölçüm doğruluğunu sağlamak için çok dikkatli olunması gerekmektedir. Ölçüm yapılacak yüzeyin temizliği, kullanılacak sıvının saf olması, ölçümler sırasında damla buharlaşması, iğnenin damla ile temas edip etmemesi ve iğnenin doğru yerleştirilmesi gibi birçok faktör ölçüm kalitesini etkileyebilmektedir.

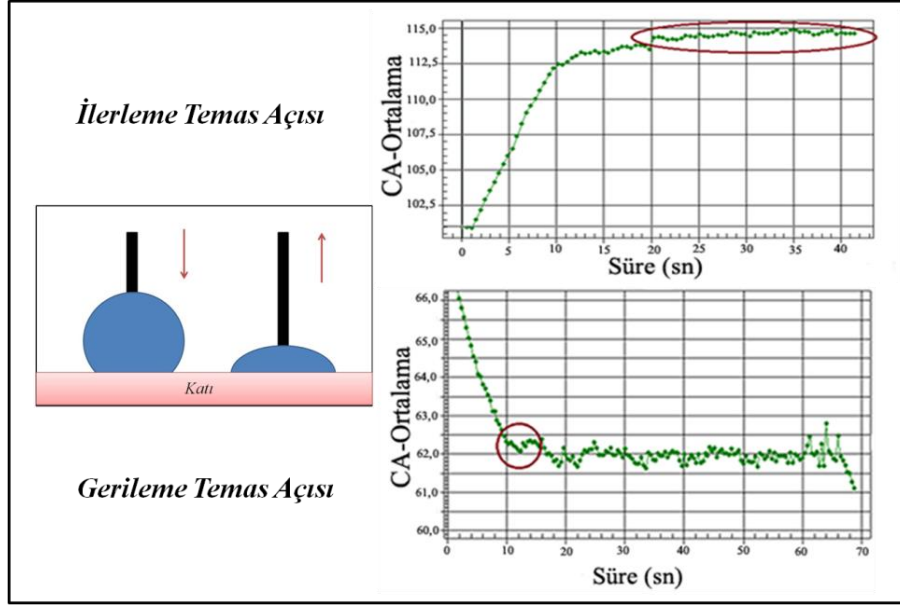
2.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü (Gonyometrik Metot)

Statik temas açısı ölçümlerinde kullanılan gonyometre cihazı, video kamera kullanarak katı yüzey üzerinde duran denge halindeki damlayı belirli zaman aralıklarıyla kaydederek damlanın profilinden ölçüm yapan bir sistemdir. Cihaz raylı sistem üzerine monte edilmiş video kamera, netliği kalibre edilebilen lens, örnek standı, ışık kaynağı (mavi ya da kırmızı ışık), istenilen sıvı hacmini verebilen dispansır ve görüntü analiz programından oluşmaktadır.



Şekil 2.3: Temas açısı ölçüm cihazı ile kaydedilmiş damlanın görüntüsü.

Bu yöntemin temeli, katı üzerine damlatılan damlanın görüntü analizine dayanmaktadır. Cihazın içeriğindeki program sayesinde kaydedilen damlanın üçlü faz temas çizgisindeki tanjantı alınarak denge temas açısı, θ_e hesaplanır (Şekil 2.3). Denge temas açısı doğrudan Young Denkleminin (eşitlik 2.1) sonucudur. Young denklemi kimyasal olarak homojen, katı, tam olarak düz (pürüzsüz) ve buhar veya sıvı tutunmasıyla kimyasal etkileşmelere uğramayan kusursuz ideal katı yüzeyleri için tanımlanmıştır. Teorik olarak tüm bu koşulların sağlandığı bir yüzeyde sadece θ_e ölçülebilir. Bunun yanında iki çeşit temas açısı daha bulunmaktadır: kuru bir yüzey üzerinde sıvı ilerlerken elde edilen “ilerleme temas açısı”, θ_{adv} , ve ıslanmış yüzey üzerinde damla geri çekilirken ölçülen “gerileme temas açısı”, θ_{rec} .



Şekil 2.4: İlerleme ve gerileme temas açısının şematik gösterimi ve grafik üzerinde tespiti.

İlerleme temas açısı tayininde öncelikle yaklaşık 3-4 µl sıvı damlası temiz yüzeye yerleştirilir. Paslanmaz çelik iğne damlanın içinde ve tam ortada olacak şekilde yeri belirlenerek programda çekilecek fotoğraf sayısı ve hangi saniye aralıklarla ölçüm alınacağı veri girişi olarak girilir. Daha sonra damla hacmi 10-12 µl olarak artırılır. Bu artma sırasında damlanın yüzeyde ilerlerken kaydedilen her bir fotoğrafı analiz edilerek ilerleme temas açısı tespit edilir. Zamana karşı temas açısı grafiği çizildiğinde, Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, temas açısı değerinin zamanla damla hacmi arttıkça arttığı ve belli bir süreden sonra bir bant verecek şekilde sabitlendiği gözlenir ($\pm 1^\circ$). Temas açısının bant verdiği bölgede okunan değer ilerleme temas açısıdır. Ölçüm sırasında iğne damla şeklini bozmaması için çok fazla batırılmamalıdır. Ayrıca bir diğer husus kullanılan iğne hidrofobik özellikte olmalıdır. Aksi takdirde damla hacminin artması ile sıvı iğne üzerine tırmanarak damlanın şeklinin bozulmasına sebep olacaktır. Bunu önlemek için hidrofobik özellikte bir iğne kullanılmalı ya da ucunda tıkanıklığa sebep olmadan içerisinden hava geçirilmek suretiyle iğne parafin ile kaplanmalıdır [Erbil, 2006].

Gerileme temas açısı ölçümü ise ilerleme temas açısı yapılan damlanın üzerinden sıvı çekilmesi ile ölçülür (Şekil 2.4). 10 µl hacmindeki damlanın üzerinden 2-3 µl kalana kadar sıvı geri çekilir. Ölçüm yapılmadan önce iğne damlanın içinde ve daha aşağı bir bölgede tutulmalıdır. Böylelikle daha küçük temas açısı değerleri okunabilir. Damlanın hacmi azaldıkça temas açısı değeri azalacak ve bir noktada

damla toparlanacaktır. Bu noktadan sonra temas açısı değerinde bir artış gözlenir ancak bu artış denge temas açısı değerine ulaşmaz. Yine zamana karşı temas açısındaki azalma grafiği çizilir. Temas açısında düşüşte meydana gelen anlık yükselmeden bir önceki değer veya yüzeye bağlı olarak bir süre sabit kaldığı değer gerileme temas açısı olarak rapor edilir.

Ölçüm tekniği pek de zor olmayan bu yöntem ayrıca az miktarda sıvı kullanımı sağladığı için özellikle pahalı sıvılarla çalışılması gerektiğinde oldukça avantaj sağlamaktadır. Tek dezavantajı damla profilinde temas çizgisinin (tanjant çizgisinin) yerinin belirlenmesinin manüel olarak yapılmasıdır ki bu dikkatli yapılmadığı takdirde temas açısının belirlenmesinde büyük hatalar oluşturabilir [Erbil, 2006].

2.2.2. Dinamik Temas Açısı Ölçümü (Tensiyometrik Metot)

Tensiyometrik metot, katı yüzey test sıvısı ile temas haline getirildiğinde hareketli üçlü faz sınırındaki (katı/sıvı/gaz) mevcut olan kuvvetleri ölçer. Daha sonra temas açısı, yüzey gerilimi ve katının geometrisi bilinmek suretiyle etkileşim kuvvetlerinden hesaplanabilir. Bu metotta Wilhelmy plakası adı verilen metot kullanılır. Uygun ebatlarda hazırlanmış katı yüzeyi cihazdaki elektronik teraziye bağlı kancaya dikey olarak asılarak salınım yapmayacak şekilde sabitlenir. Örnek kabı ölçümü yapılacak sıvı ile doldurulur ve bilgisayar kontrollü motorize sistem sayesinde aşağı yukarı hareket ettirilerek katı yüzey kabın içine daldırılır. Bu esnada sıvı katı yüzey üzerine tırmanarak yükselir. Katı sıvıya daldırıldığı sırada elde edilen açı ilerleme temas açısı, θ_a ve katı sıvıdan ayrıldığında elde edilen açı ise gerileme temas açısı, θ_r 'dir. Tensiyometrik ölçümlerin iki büyük kısıtlaması vardır. İlk olarak katı örneği içine daldıracak miktarda fazla sıvı gereklidir. İkinci olarak, katı örneğin sabit bir uzunluğu ve çevresi olması gereklidir. Ayrıca söz konusu sıvıya temas eden her kenarında aynı yüzeye sahip olması ve terazinin kaldırabileceği ağırlıkta olması gereklidir. Ancak diğer statik yöntemle temas açısının ölçümü mümkün olmayan fiber gibi yüzeylerin temas açısının ölçümü yapılabildiği için avantaj da sağlamaktadır [Erbil, 2006].

2.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Temas açısı karmaşası terimi ideal halden sapmanın bir göstergesidir ve ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak tanımlanır.

$$CAH = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (2.2)$$

İdeal yüzeylerde $\theta_a = \theta_e = \theta_r$ dir. Ancak pratikte hiç bir yüzey tamamıyla homojen ve düz, yani ideal değildir. İdeal olmayan her bir yüzey bir histeresis değerine sahiptir. İlerleme temas açısı değeri gerçek yüzeylerde her zaman denge temas açısı değerinden büyük ya da nispeten az pürüzlü yüzeyler için bu değere eşit olabilir. Ancak asla denge temas açısından küçük olamaz. Aynı şekilde gerileme temas açısı değeri ise her zaman denge temas açısı değerinden küçüktür. Literatürde gerçek yüzeylerdeki histeresis değeri 10- 50° olarak rapor edilmiştir [Good, 1993]. Yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik histeresisi etkileyen en önemli iki faktördür. Bunun yanında yüzeydeki grupların moleküler yer değiştirmesi, katı yüzey üzerindeki deformasyon ve yarıklar, gözenekler arasına giren sıvı moleküllerinin boyutu, kirlilik, damla boyutu vb. etmenlerde histeresi etkileyen diğer faktörlerdir.

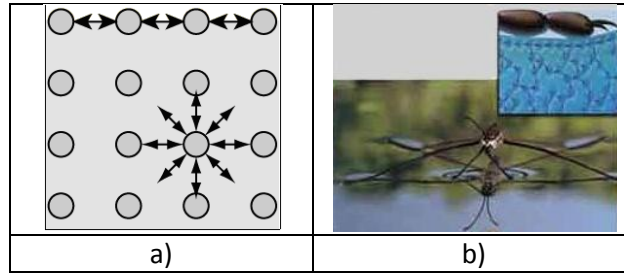
Katı yüzeyin en üst katmanı aynı kimyasal gruplarından meydana gelmişse yüzey kimyasal olarak homojen olarak adlandırılır, ancak yüzeyde farklı kimyasal gruplar mevcut ise yüzey kimyasal olarak heterojen olarak ifade edilir. Yüzeyde bir kimyasal heterojenlik olup olmadığı, yüzeydeki temas açısı karmaşası bakılarak tespit edilebilir. Atomik olarak düz olan katı yüzeylerde temas açısı karmaşası, yüzeyin kimyasal heterojenliğinden kaynaklanmaktadır. Heterojen yüzeylerde üçlü faz temas çizgisinin hareketine bariyer olan bazı bölgeler vardır. Bu yüzden bu bölgelerde farklı temas açıları ölçülürler. Örneğin, heterojen bir yüzeyde su damlası oluşturulduğu zaman, hidrofobik bölge sıvı ilerlerken temas çizgisinin hareketine takılır ve temas açısı artar. Su gerilerken ise, hidrofilik bölgelerde temas çizgisinin akan hareketini geri çeker ve temas açısı azalır. Böylece yüzeyde bir temas açısı karmaşası oluşur ve yüzeyde heterojenlik arttıkça temas açısı karmaşası artar.

3. YÜZEY GERİLİMİ

3.1. Yüzey Gerilimi ve Sıvıların Serbest Yüzey Enerjisi Tayini

Yüzey gerilimi sıvı ve katılara has bir olgudur. Termodinamik olarak sıvının kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini minimuma indirmeye çalışması yani, sıvının yüzey alanını minimize etmeye çalışması olarak tanımlanır. Sıvı içerisindeki moleküller, etrafındaki moleküllerle sürekli bir etkileşim içerisindeyler. Sıvı molekülleri arasındaki bu etkileşimler kohesif etkileşimler olarak adlandırılmakta olup etkileşimin derecesi maddenin özelliklerine bağlıdır. Etrafını çevreleyen sıvı molekülleri ile çekim etkileşimleri içerisinde olan tek bir sıvı molekülü kendisine komşu moleküller tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir ve bu molekülü çevreleyen moleküller de genelde simetrik olduklarından moleküle etkileyen moleküler kuvvetlerin bileşkesi sıfır kabul edilir. Ancak bu durum maddenin yüzeyinde değişir. Sıvı yüzeyinde bulunan moleküller ise buhar fazındaki moleküller tarafından daha az çekildikleri için sadece aşağıya doğru dengelenmemiş çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu kuvvet yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına sebep olur. Sıvı içerisindeki moleküllerin potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Bunun sebebi yüzeydeki moleküllere göre daha fazla çekim kuvveti altında bulunmalarındır [Gönül, 2000]. Bunun sonucunda yüzeydeki moleküllerle içerdeki komşu moleküller arasında mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkarak sıvı yüzeyi sanki gözle görülmeyen bir membranla kaplıymış gibi davranır. Bu olaya “yüzey gerilmesi” adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir (Şekil 3.1.a).

Termodinamik açıdan inceleyecek olursak yüzey geriliminin temel sebebi sıvının kendi yüzeyinin potansiyel enerjisini, yani dolayısıyla sıvının yüzey alanını minimuma indirmeye çalışmasıdır. Dengelenmemiş kuvvetlerden doğan yüzey geriliminin canlı ve cansız varlıklar için önemi büyüktür. Verilen bir hacim için en küçük yüzey alanına sahip geometrik şekil küre olduğundan, yağmur damlaları yüzey geriliminin etkisiyle küresel geometriye sahiptirler. Şekil 3.1.b)’de görüldüğü gibi bir örümceğin su üzerinde rahatlıkla yürüyebilmesi, sıvı damlalarının küre şeklini almak istemesi yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.1: a) Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi, b) Pond Skater (*Gerris Lacustris*) böceği balmumuyla kaplı bacaklarıyla yüzey geriliminden faydalanarak su üzerinde rahatlıkla yürüyebilmektedir.

Sıvı yüzeyinde alınan birim uzunluğu gergin tutan ve tek bir molekülü sıvı içine doğru çekmek için harcanması gereken kuvvete yüzey gerilimi denir. Sıvı yüzeyini birim miktar arttırmak, yani bir yüzeyde yeni yüzey alanı yaratmak için gerekli olan işe de yüzey enerjisi denir. Başka bir deyişle serbest yüzey enerjisi, sabit sıcaklık koşulları altında sıvı yüzeyini 1 m^2 genişletebilmek için tüketilmesi gereken enerjidir. Sıvılar söz konusu olduğunda yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur ancak birimleri farklıdır. Yüzey gerilimi sıvıların yüzeyleri dışında, hem katıların yüzeyinde hem de çeşitli fazların ara yüzeyleri içinde söz konusudur. Örneğin A ve B sıvıları birbirleriyle temas halindeyken, eğer A ve B moleküllerinin çekimi A ile A veya B ile B arasındaki çekim kuvvetinden daha küçük ise o zaman bu iki sıvı karşılıklı bulunabilecektir. Bu durumda bir ara yüzey ve ara yüzey gerilimi söz konusu olacaktır.

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

Bir A sıvısı, içerisinde çözünmeyen bir B sıvısı üzerinde kendiliğinden yayılırsa bu işlem sonucunda serbest enerji azalması vardır. Moleküller birbiri

içerisine karışıkça ara yüzey gerilimi düşer. Yüzeyler arası gerilim sıfır iken iki sıvının molekülleri her oranda birbiri içerisine girer [Erbil, 1997]. Katı yüzeylerde de aynı sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest enerji meydana gelir. Katı yüzeyindeki bu serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Sıvılarda yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan, her noktada serbest yüzey enerjisi aynı değerdedir.

Sıvıların yüzey gerilimleri doğrudan ölçülebilir ve bu ölçüm yöntemleri statik ve dinamik ölçümler olmak üzere ikiye ayrılır. Belirli bir zaman aralığında değişmeden kalan yüzeylerin yüzey gerilimini ölçmeye yarayan yöntemler statik yöntemler olup, kapiler boruda sıvı yükselmesi, damla ağırlığı ve maksimum baloncuk basıncı yöntemleri statik ölçüm yöntemlerine örnektir. Genişlemekte ya da daralmakta olan henüz dengeye gelmemiş yüzeylerin yüzey gerilimini ölçmekte kullanılan yöntemler dinamik ölçüm yöntemleri olup, sıvı yüzeyinden halka (Du Nouy) ve plaka (Wilhelmy Plate) koparma direncinin ölçümüne dayanan yöntemlerde dinamik ölçüm yöntemlerine örnektir.

Polimerlerin serbest yüzey enerjisi, bulk fazın elastik ve viskoz özellikleri yüzünden doğrudan ölçülemez. Bu nedenle ancak dolaylı ölçümler yapılabilir. Polimerlerdeki yüzey moleküllerin hareketi sıvılara oranla daha küçük olduğu için, sıvıların kapiler kanunları katı polimerlere uygulanamaz. Dahası, katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini minimize edebilecek makroskopik özellikleri genellikle göstermezler. Katıların çoğu dengeye gelmemiş durumdadır ve pratik olarak yüzey yapıları bazı eksiklik, engebeli ve yüzey dalgalarından ötürü geniş ölçüde “donmuş” olarak nitelendirilir. Bu nedenle katıların yüzey enerjilerini belirlemek için teorik bir metot yoktur. Bunun için katıların yüzey geriliminin tespitinde temas açısı ölçümlerine dayalı dolaylı metotlar kullanılır [Erbil, 2006]. Kullanışlı ve aynı zamanda ıslanabilirlik, yağlama, yapışma, emülsiyon gibi katı-sıvı ara yüzeyi ile ilgili yüzey kimyasının en önemli uygulamalarının pek çok pratik sonuçları da vardır.

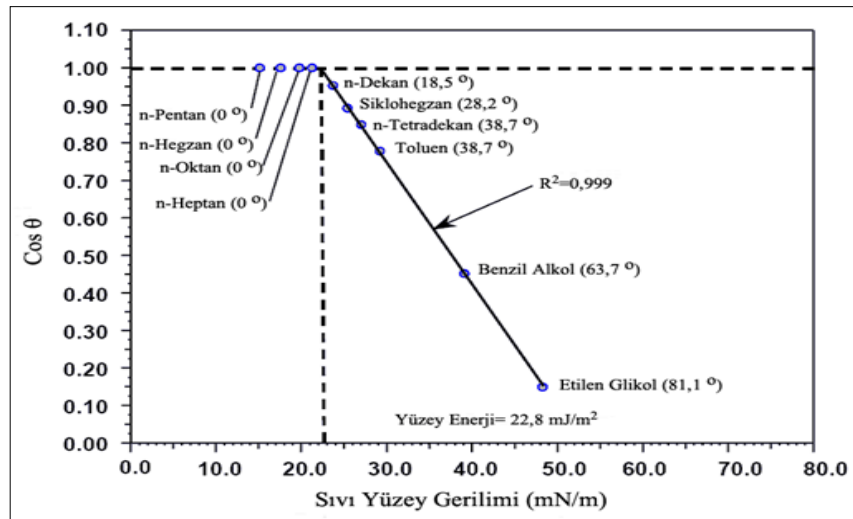
3.2. Katıların Yüzey Gerilimi Tayin Metotları

3.2.1. Zisman Metodu ile Yüzey Gerilimi Tayini

Yüksek doğrulukta katı yüzeylerin kritik yüzey gerilimini (γ_c) hesaplamak için, Zisman tarafından 1952 yılında herhangi bir denklem kullanmadan çok iyi tasarlanmış, deneysel bir yöntemdir. Bu yöntemde, yaptıkları denemede basitçe aynı polimer yüzey için farklı sıvı damlalarının temas açısı değerleri ölçülerek, x eksenine ölçtükleri sıvıların yüzey gerilimlerini, y eksenine ise ölçülen temas açısı değerlerinin $\cos \theta$ değerlerini koymuşlar ve eşitlik (3.1)'e göre sıvıların yüzey gerilimine karşı grafiğe geçirmişlerdir.

$$\cos \theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_s) \quad (3.1)$$

Burada b, korelasyon çizgisinin eğimidir. Verilerin, verilen γ_c değerinde, $\cos \theta = 1$ 'e yaklaşan bir doğru verdiği bulunmuştur. Bu çoğunlukla, bir sıvının, katı yüzeyini tamamen ıslatan, en yüksek yüzey gerilimi değeri olarak tanımlanır. Bu teorik sıvı yüzey gerilimi, γ_c 'a eşittir ve katının yüzeyini karakterize etmek için kullanılır. Şekil 3.2'de düşük yoğunluklu polietilen (PE) ince filmin bu şekilde çizilmiş Zisman grafiği görülmektedir.



Şekil 3.2: Polietilen ince filminin Zisman grafiği ile yüzey enerji ölçümü.

Şekilde de görüldüğü gibi, PE ince filmin kritik yüzey enerjisi 22.8 mN/m olarak bulunmuştur. Maddelerin yüzey gerilimlerini elde etmek için Zisman metodunun temeli, analiz edilecek yüzeyde serbestçe yayılan bir sıvının yüzey gerilimi değerinin, yayıldığı yüzeydeki gerilime eşit veya daha az olduğu varsayımına dayanır. Diğer bir deyişle, bir katı yüzeyi tamamen ıslatan bir sıvının yüzey gerilimi değerinin, katının yüzey enerjisine eşit olduğu varsayımına dayanır.

Bir katı yüzeyin ıslanabilirliği sıvının katı yüzeydeki moleküllerin adezyon kuvvetine karşısında katı yüzey üzerinde yayılması ile olur. Eğer sıvı molekülleri bu adezyon kuvvetine karşı koyarsa sıvı belli bir temas açısı ile yüzeyde durur. Ancak sıvı yüzeye tamamen yayılırsa, bu durumda ya katının yüzey enerjisi sıvının yüzey enerjisinde daha fazladır, ya da her ikisi de eşittir. Zisman, sıvının katı yüzey üzerinde tamamen yayılmaya başladığı ilk anı yani $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) olduğu andaki sıvının yüzey enerjisini, katının kritik yüzey enerjisi olarak kabul etmiştir. Pratik olarak bir katının kritik yüzey enerjisi onun serbest yüzey enerjisine eşit değildir ($\gamma_C \neq \gamma_{sv}$), çünkü γ_C , deneysel bir sonuç iken, γ_{sv} termodinamik bir niceliktir. Zisman metodu 1952 yılında çıkarılmış iyi bir çalışma olmasına karşın, $\cos \theta = 1$ noktasına ekstrapole edilen çizginin genelde çok uzun olması ve temas açısı değerleri 0'dan farklı çok fazla sıvı olması yüzünden deneysel noktalarda düz bir doğru yerine bir eğri vermesi, deneysel γ_C değerinin doğruluğunda bazı tartışmalara neden olmuştur. Zisman grafiğinde kullanılan test sıvıları, yüzey ile ne birbirlerini etkilemeli ne de birbirlerine tepki göstermelidir. Ayrıca bu test sıvıları, geometrik etkileri bertaraf edebilmek için homolog bir seri oluşturmaları gerekmektedir. Bu durum Zisman ölçümlerine bir sınır koyabilmelidir. Zisman grafik yaklaşımının diğer bir sınırlaması ise serbest yüzey enerjisinin polar ve dispersif bileşenlerinin tahminini imkânsız kılmasıdır. İlâveten, van der Waals etkileşimlerinin kuvvetli olduğu sıvılarda polimer yüzeyinin γ_C değeri sıvıdan daha çok polimer yüzeyin doğasından etkilenmektedir. Ancak, polimer yüzeyinde polimer-sıvı etkileşimlerine neden olan H-bağı ve polar etkileşimlerin olduğu kimyasal gruplar varsa, bu durumda γ_C değeri, hem yüzeyde oluşturulan sıvıdan hem de polimer yüzeyinden etkilenir.

3.2.2. Geometrik Ortalama Metodu (Fowkes ve Owens & Wendt)

Yüzey gerilim verilerini kullanarak ara yüzey geriliminin hesaplanması ilk kez Fowkes tarafından yapılmıştır. 1964 yılında Fowkes kohezyon (W_c) ve adezyon (W_a) işlerinin dispersiyon, d , polar, p , indüksiyon, i ve hidrojen bağı, h bileşenlerine ayrılabilceğini önermiştir [Fowkes, 1964]. Bir sıvı ile katı arasındaki adezyon işinin dispersiyon bileşeni aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$W_a^d = \sqrt{(W_c^d)_s + (W_c^d)_{LV}} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} \quad (3.2)$$

Katı-sıvı sistemi için sadece London dispersiyon kuvvetleri ile etkileşen ara yüzey gerilimi:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s^0 + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} \quad (3.3)$$

şeklindedir. Bu eşitlik Young eşitliği (eşitlik 2.1) birleştirilerek Fowkes-Young eşitliği türetilmiştir.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} - \gamma_{SV} \quad (3.4)$$

Fowkes fazlar arasında yalnızca aynı tür etkileşimler olduğu varsayarak katı ve sıvı arasındaki etkileşimleri açıklamıştır. Örneğin, polar olmayan yani apolar maddeler çevredeki ikinci fazın yalnızca apolar kısmı ile etkileşirler.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} \quad (3.5)$$

Etkileşimlerin apolar karakterini gösteren dispersiyon kuvvetleri D ile gösterilmiştir. Burada γ_1 sıvı fazı, γ_2 katı fazı, γ_{12} ise katı-sıvı ara yüzey gerilimlerini belirtmektedir [Fowkes, 1964].

Fowkes eşitliğinden 5 yıl sonra, 1969 yılında, Owens ve Wendt, Fowkes eşitliğini temel alarak, yüzey gerilimini dispersiyon, γ_i^d ve polar, γ_i^p olmak üzere 2 bileşene ayırmışlardır. Dispersiyon kuvvetleri tüm atom ve moleküllerde bulunurken, polar kuvvetler yalnızca belirli moleküllerde bulunur. Polar kuvvetler, moleküldeki farklı atomların etrafında oluşan elektronegatiflik farkıyla oluşurlar. Owens-Wendt, sıvı ile temas halindeki bir polimerin adezyon kuvvetinin serbest enerjisini aşağıdaki eşitlikle ifade edilebileceğini kabul etmişlerdir [Owens and Wendt, 1969].

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (3.6)$$

Bu eşitlik Young eşitliği (eşitlik 2.1) ile birleştirilirse,

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta_e) = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (3.7) ile bir polimerin yüzeyine sadece 2 sıvı (su ve metilen iyodür) kullanılarak oluşturulan damlaların denge θ değerleri ile polimer yüzeyin serbest yüzey enerji değeri hesaplanabilir. Hesaplamalarda su için $\gamma_{LV}^d = 21.8$ ve $\gamma_{LV}^p = 51.0$, metilen iyodür için $\gamma_{LV}^d = 49.5$ ve $\gamma_{LV}^p = 1.3$ mJ/m² olarak kullanılmaktadır. Bu değerler ile eşitlik çözülür ve γ_{SV}^d ve γ_{SV}^p değerleri hesaplanır. Polimerin toplam yüzey gerilimini ise bu iki değer toplamı alınarak hesaplanır:

$$(\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p) \quad (3.8)$$

Geometrik ortalama yaklaşımı ile birçok polimer yüzeyi için yüzey enerji değerleri rapor edilmiştir. Ancak, bu yaklaşım sistemin doğasından kaynaklı bir hata barındırmaktadır. Owens ve Wendt eşitliğindeki ana problem, “tüm polar materyallerin diğer polar materyallerle kendi iç polar koheziv kuvvetlerinin bir fonksiyonu olarak etkileşir” kabulünden dolayı polar moleküller için hatalı sonuçlar vermektedir. Polar etkileşimler çoğunlukla elektron verici-alıcı (asit-baz) etkileşimleri ve kuvvetli ara yüzey etkileşimleri şeklindedir. Böyle bir durumda, geometrik ortalama yönteminin polar etkileşimlere uygulanması anlamsızdır.

3.2.3. Asit-Baz Metodu (van Oss-Good)

van Oss-Good metoduyla serbest yüzey enerji hesabı asit-baz yaklaşımına dayanır. Bu nedenle van Oss–Good metodu asit-baz metodu olarak da bilinir. 1988 yılında van Oss, Good ve Chaudhury iki fazın arasındaki adezyon serbest enerjisinin tayini için makroskopik sistemler arasındaki etkileşimi anlatan Lifshitz teorisi temel olarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [van Oss et al., 1988], [Good, 1993]. Bu yaklaşıma göre bir katı yüzey, Lifshitz-van der Waals etkileşimleri, γ^{LW} , ve asit-baz etkileşimleri, γ^{AB} , olmak üzere iki tip etkileşme içermektedir. Lifshitz-van der Waals etkileşimleri dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerini; asit-baz etkileşimleri ise hidrojen bağlarındaki gibi tüm donör-akseptör elektron etkileşimlerini içermektedir. Bir katı yüzeye ait toplam serbest yüzey enerjisi ise Lifshitz-van der Waals ve asit-baz etkileşmelerine ait serbest yüzey enerjisi parametrelerinin toplamına eşittir:

$$\gamma_i^{Tot} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (3.9)$$

Burada Lifshitz-van der Waals etkileşimleri, γ_{SL}^{LW}

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (3.10)$$

olarak verilir. van Oss ve Good asit-baz etkileşimleri için geometrik ortalamayı kuralını kullanmamışlardır. H bağları asit-baz etkileşimlerinin kapsamında yer alır ve birçok sıvının yüzeyi sadece elektron verici özelliktedir, elektron alıcı özelliğe sahip değildir. Buradan, γ_{SL}^{AB} terimi :

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_s^-}\right)\left(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_L^-}\right) \quad (3.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada AB asit-baz etkileşmelerini, γ_i^+ ve γ_i^- yüzey geriliminin sırasıyla Lewis asidi ve Lewis bazı parametrelerini içermektedir. γ_i^{AB} yüzey geriliminin komponentleri cinsinden;

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.12)$$

ile ifade edilir. Havada sıvı damla buharının katı yüzey üzerindeki yayılma basıncı ihmal edilebilecek kadar küçük olacağından genel temas açısı denklemi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad (3.13)$$

halini alır. Burada V buharı, γ_{LV} ise sıvının yüzey gerilimini simgelemektedir. γ_S^{AB} terimi eşitlik (3.13)'ten γ_S^+ ve γ_S^- değerleri belirlendikten sonra hesaplanabilir. γ_i^+ ve γ_i^- terimlerinin her ikisi de yüzeyle etkileşme halinde ise yüzey bipolar, sadece bir tanesi yoksa (yani sadece bir tanesi sıfır değeri alıyorsa) yüzey monopolar, şayet her ikisi de yoksa (yani her iki değerde sıfıra eşitse) yüzey nonpolar olarak tabir edilir. Bu nedenle γ_i^{AB} değeri nonpolar ve monopolar yüzeyler için sıfıra eşittir ($\gamma_i^{AB} = 0$). γ_i^{AB} değeri yalnızca bipolar yüzeyler için söz konusudur.

Eşitlik (3.13)'ü temas açısı verilerine uygulayabilmemiz için birtakım referans sıvılara ait γ_L^{LW} , γ_L^+ ve γ_L^- değerlerine ihtiyacımız olacaktır. Nonpolar sıvılar için $\gamma_{LV}^{LW} = \gamma_{LV}$ olacağından, burada problem dipolar ya da monopolar sıvılara ait γ_L^+ ve γ_L^- değerlerini belirlemektir. van Oss ve Good su için keyfi bir ilişki tanımlamışlar ve diğer tüm sıvıları bu tanımlamayı temel alarak türetmişlerdir. van Oss- Good su için γ_L^+ ve γ_L^- değerlerinin birbirine eşit olduğunu kabul ederek ($\gamma_w^+ = \gamma_w^-$) ve su için $\gamma^{AB} = 51.0 \text{ mJ/m}^2$ olduğundan γ_L^+ ve γ_L^- değerlerini eşitlik (3.9) ve (3.13)'ten yararlanarak $\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25.5 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuşlardır ve sonunda yüzey gerilimi dataları ile birlikte bir seri sıvı için bu değerleri hesaplamışlardır (Tablo 3.1).

Referans sıvı yüzey gerilim bileşenlerini bulduktan sonra, polimer yüzeylerin γ_S^{LW} , γ_S^+ ve γ_S^- değerlerini hesaplamak için iki metot vardır. İlk metotta eşitlik (3.13)'te iki tanesi polar sıvı olmak üzere üç farklı sıvı değeri kullanılarak çözülür. γ_S^{LW} değeri metilen iyodür ve α -bromonaftalen gibi bir non-polar sıvı kullanılarak hesaplanabilir. Diğer iki polar sıvıda γ_S^+ ve γ_S^- değerlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. Ancak bazen γ_S^+ ve/veya γ_S^- değerleri negatif kök vermektedir. Böyle durumlarda eğer polar sıvılar kullanılmış ise su mutlaka kullanılmalıdır ve ayrıca sudan başka iki polar sıvı olarak etilen glikol ve formamid kullanılırsa oldukça değişken γ_S^+ ve γ_S^- değerleri elde edilebilir. Su-etilen glikol ve su-formamid sistemlerinden elde edilen γ_S^+ ve γ_S^- değerlerinin ortalaması rapor edilir. İkinci yol olarak eşitlik (3.13) ikisi polar üç farklı sıvının temas açısı değeri için üçlü denklem olarak aynı anda çözülür [Good, 1993], [Erbil, 2006].

Tablo 3.1: van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m).

Sıvı	γ^{LV}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ_{LV}^+	γ_{LV}^-
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Gliserol	64.0	34.0	30.0	3.9	57.4
Etilen Glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Formamid	58.0	39.5	19.0	2.28	39.6
Metilen iyodür	50.8	50.8	0	0	0
Dimetil sülfoksit	44.0	36.0	8.0	0.5	32.0
Kloroform	27.2	27.2	0	3.8	0
1-Bromonaftalen	44.4	44.4	0	0	0

van-Oss-Good metodu sadece dispersif ve polar etkileşimleri dikkate alan Owens-Wendt metoduna göre hidrojen bağı etkileşimlerini de dikkate aldığından katıların serbest yüzey enerjisi değerleri rapor edilirken kullanılması gereken daha doğru ve daha gelişmiş bir metottur [van Oss et al., 1988], [Good, 1993], [Erbil, 2006].

4.DİFÜZYON ve DAMLA BUHARLAŞMASI

4.1. Difüzyon ve Buharlaşma

Difüzyon molekül, atom ve iyonların her yerde aynı konsantrasyonu meydana getirmek üzere çok yoğun olduğu yerden az yoğun olduğu yere doğru hareket etmesi olayıdır. Difüzyon bir konsantrasyon gradientinden hareket eder ve her iki ortamdaki madde yoğunluğu eşitleninceye kadar geçiş devam eder. Madde yoğunluğundaki fark fazla ise difüzyon çok daha hızlı gerçekleşir. En basit şekliyle bir etkin maddenin herhangi bir ortamda örneğin suda çözünbilmesi için moleküllerin bu ortamda difüzenmesi gerekir. Su buharının, değişik gazların veya etkin maddelerin ambalaj malzemelerinden geçmeleri, ilaç moleküllerinin biyolojik zarlardan geçerek organizmaya dağılması, emilim bölgesine ulaşması difüzyon ile meydana gelen olaylara örneklerdir.

En hızlı difüzyon gazlarda olurken sıvılarda çok daha yavaştır. Gaz molekülleri, aralarındaki çekim kuvvetlerinden kurtulmuş olduklarından kolaylıkla ve hızla difüze olurlar. Sıvılarda ise, moleküller birbirleri üzerinde serbestçe kayıp yuvarlanabilirler. Fakat aralarındaki çekim kuvvetleri onları birbirine yakın tutar ve difüzyonları orta hızda sayılır. Difüzyon katılarda da meydana gelebilir. Katılarda moleküller, katı bir yapı içinde büyük ölçüde titreşim hareketi yaparlar ve moleküllerin difüzyonları oldukça yavaştır. Bu oran o kadar küçüktür ki sıkı temas halindeki iki katı cisimde yıllar sonra bile bir karışma gözlenmez. Gazlar için difüzyon hızı 0,16 cm/sn, sıvılarda ise 8×10^{-4} cm/sn, katılarda ise; $1,6 \times 10^{-7}$ cm/sn dir. Bu değerler sıcaklık ve moleküllerin cinsiyle değişen değerlerdir.

Moleküllerin hareket veya kinetik enerjileri mutlak sıcaklıkla doğru orantılıdır. Sıcaklık yükseldikçe hareket artar. Dolayısıyla sıcaklık yükseldikçe difüzyon hızı artar. Sıcaklığın yanı sıra difüzyon tipi, hacim, tane sınırları, yüzey difüzyonu, süre, atomlar arası bağın türü ve kafes yapısı, çözünen konsantrasyonu ve çözünenin kompozisyonu difüzyonu etkileyen etmenlerdir.

Sıvı buharlaşmasında sıvı içerisindeki moleküller buharlaşmak için gerekli enerjiyi kendi içlerinden veya dışarıdan alarak sıvı yüzeyini buhar olarak terk edip gaz fazına geçerler. Bu olay sıvı yüzeyinin hemen üzerindeki gaz ortamında meydana geldiğinden, ancak o ortamda mevcut su buharı difüzyonla uzaklaştıktan

sonra yeni sıvı moleküllerinin buharlaşması mümkün olabileceğinden, buharlaşma difüzyon temelli bir faz geçiştir. Difüzyon kinetik bir olaydır ve matematiksel olarak Fick kanunları ile ifade edilir.

4.2. Fick Difüzyon Kanunları

Fick'in difüzyonla alakalı iki temel kanunu vardır. 1. Fick kanunu difüzyonun tanımı ve difüzyon katsayısının belirlenmesi ile ilişkilidir. 2. Fick kanunu ise değişken koşullardaki difüzyonun belirlenmesi ile ilişkilidir. Örnek olarak difüzyonun yer ve zamana bağlı değişimi verilebilir.

4.2.1. Fick'in 1. Difüzyon Kanunu

Moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızına akı (J , flux) denir ve bu değer birim zamanda birim alandan geçen madde miktarını gösterir. Moleküler difüzyon herhangi bir maddenin moleküllerinin tek tek, bireysel ve rastgele hareketlerle derişim farkına bağlı olarak bir yerden başka bir yere taşınması veya difüzlenmesi olarak tanımlanır. B molekülleri içinden difüze olan A molekülünü Fick kanunu ile genel olarak ifade edecek olursak [Geankoplis, 2003];

$$J_A^* = -cD_{AB} \frac{dX_A}{dz} \quad (4.1)$$

Burada “ J ” toplam gaz debisi (kg/s), “ c ” A ve B'nin kg mol (A+B)/m³ cinsinden toplam konsantrasyonu, “ z ” molekülün yüzeye paralel olarak katettiği mesafe (m), “ X_A ” ise A ve B karışımındaki A'nın mol fraksiyonudur. “ D_{AB} ” olarak verilen difüzyon sabiti olup maddenin cinsine bağlıdır (m²/s), molekülün bulunduğu ortamda birim zamanda ne kadarlık bir alanı geçebildiğini veya ortamdan uzaklaşma yeteneğini gösterir. “ D_{AB} ” aynı sıcaklık ve basınç için sabit değer alır. “ c ” sabit olarak kabul edilirse; $c_A = c.X_A$ olduğundan;

$$cdX_A = d(cX_A) = dc_A \quad (4.2)$$

$$J_A^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (4.3)$$

Buradaki “ dc_A/dz ” konsantrasyon gradienti olup zamandan bağımsız bir değerdir ve sabit değildir, zaten sabit konsantrasyon koşulları altında difüzyonu belirlemek mümkün değildir. Molekül hareketi iki bölge arasındaki konsantrasyon gradienti sıfır oluncaya kadar devam eder. Bu kanun, difüzyonun denge durumu koşullarında gerçekleşmesi durumunda geçerlidir. Eşitlikteki “-” işareti, molekül hareketinin daha az yoğun bölgeye doğru olduğunu, yoğun bölgeden uzaklaştıkça derişimin azaldığını ve bu nedenle akı değerinin her zaman “+” olacağını ifade eder.

4.2.2. Fick’in 2. Difüzyon Kanunu

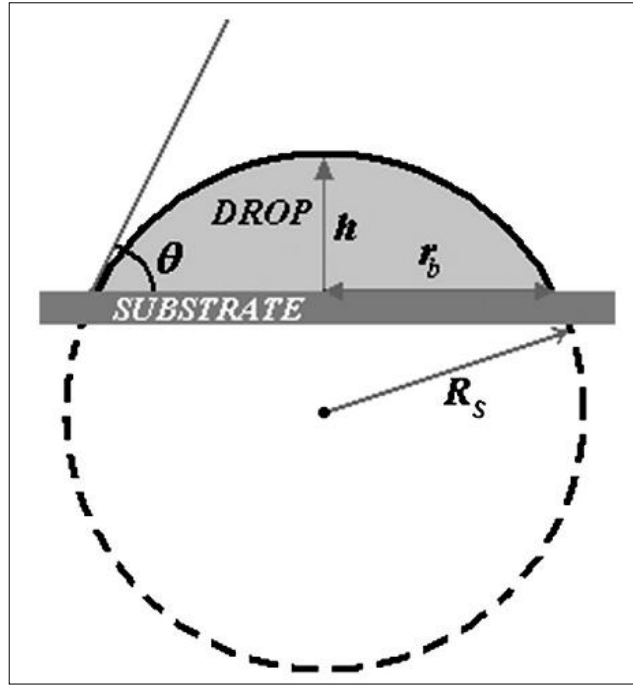
Fick’in birinci kanununa göre derişimin z mesafesi ile değişimi zamandan bağımsız iken, Fick’in 2. kanununa göre ise, derişim ve akı hem zaman, hem de mesafeye bağlıdır. Kısaca derişim ve akı, zaman ve mesafenin bir fonksiyonudur:

$$\frac{dc}{dt} = D_{AB} \left(\frac{d^2c}{dz^2} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dz} \frac{dc}{dz} \right) \quad (4.4)$$

Burada molekül hareketinin sadece bir yöne doğru olduğu kabul edilir. Difüzyon bölgesinde, zamanla derişimin değişim hızı (dc/dt), katedilen mesafedeki derişim farkının değişim hızı ile orantılıdır. İkinci Fick kanununun anlamı, zamanın fonksiyonu olarak konsantrasyon değişmesinin, z yönünde konsantrasyon değişme hızıyla orantılı olduğudur.

4.3. Difüzyon Denklemlerinin Damla Buharlaşmasında Kullanılması

Katı bir yüzey üzerine damlatılan ve yerçekiminden etkilenmeyecek kadar küçük olan bir sıvı damlası küresel kabul edilir ve dört farklı parametre ile tanımlanır. Bunlar; damlanın yüksekliği (h), temas yarıçapı (r_b), küresel damlanın yarıçapı (R_s) ve damlanın katı yüzey ile yaptığı temas açısıdır (θ) (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Küresel damlaya ait parametreler.

Damla yeterince küçük ve küresel ise, bu damla üzerine etkili olacak ve onu küresellikten saptıracak yerçekimi kuvveti damlanın yeterince küçük olmasından dolayı ihmal edilebilir ve sıvı damlası küresel kep denilen şekli alır. r_b , R_s , θ ve h arasındaki ilişki üç boyutlu geometriden yararlanılarak aşağıdaki denklemlerle verilir [Picknett and Bexon, 1977], [Birdi et al., 1989], [Shanahan and Bourges, 1994], [Rowan et al., 1995], [Bourges and Shanahan, 1995], [Erbil and Meric, 1997], [Erbil, 1998], [Meriç and Erbil, 1998], [McHale et al., 1998], [Hu and Larson, 2002], [Erbil and Avcı, 2002], [Erbil et al., 2002], [Panwar et al., 2003], [Fang et al., 2005], [McHale et al., 2005], [Kim et al., 2007], [Erbil, 2012]:

$$r_b = R_s \sin \theta \text{ ve } R_s = \left(\frac{3V_{sph}}{\pi\beta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.5)$$

$$\beta = 2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta = (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (4.6)$$

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

$$h = R_s (1 - \cos \theta) \text{ ve } h = r_b \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.7)$$

$$A_{SL} = \pi r_b^2 \text{ ve } A_{LV} = 2\pi R_s^2 (1 - \cos \theta) \quad (4.8)$$

Böylelikle küresel kep şeklindeki bir damla yukarıdaki eşitlikler kullanılarak karakterize edilebilir. Damla kütesinin zamanla azalması Fick Kanununa dayanır ve

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = 4\pi R_s^2 D \frac{\partial c}{\partial R} \quad (4.9)$$

denklemleriyle ifade edilir. Bu denklemlerde;

$$\left(\frac{\partial c}{\partial R}\right) = \left(\frac{c_0 - c_v}{R_s}\right) \quad (4.10)$$

olduğundan (4.9) numaralı eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-\frac{\partial m}{\partial t} = -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right) \rho_L = 4R_s D \pi (c_0 - c_v) \text{ veya } -\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right) = \frac{4\pi R_s D (c_0 - c_v)}{\rho_L} \quad (4.11)$$

bu ifadede yer alan c_0 damlanın hemen üzerindeki buhar konsantrasyonudur. Damlanın yüzey sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı kullanılarak bulunur. İdeal gaz kanununda;

$$PV = nRT \text{ ve } c_0 = \frac{W}{V} \text{ alınarak} \quad (4.12)$$

$$c_0 = \frac{P_{vs} M_w}{RT} \text{ eşitliğinden bulunur.} \quad (4.13)$$

c_v ise ortamın buhar konsantrasyonudur. Çalışılan sıvının su olmasından dolayı ortamın bağıl neminin bilinmesi ile c_v değerine geçilir.

$$P_v = RH \times P_{vs} \text{ ve } RH = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (4.14)$$

eşitliğinden bulunur. Buradan

$$c_v = \frac{P_v M_w}{RT} \text{ olarak bulunur.} \quad (4.15)$$

$$V_{sph} = V_3 = \frac{\pi r_b}{3} \frac{(1 - \cos \theta^2)(2 + \cos \theta^2)}{\sin^3 \theta} \quad (4.16)$$

Üç boyutlu geometriden yazılan (4.16) eşitlik (4.5) ve (4.6) ile birleştirilerek;

$$\frac{\partial V_3}{\partial t} = \frac{4\pi D}{\rho_L} \left(\frac{3V_3}{\pi \beta} \right)^{1/3} (c_o - c_v) = K_1 V_3^{1/3} \quad (4.17)$$

denkleminde tüm sabitler K_1 altında birleştirilerek yazılırsa;

$$K_1 = \frac{4\pi^{2/3} 3^{1/3} D (c_o - c_v)}{\rho_L \beta^{1/3}} \quad (4.18)$$

Ancak, katının varlığı nedeniyle damla sadece yukarıya doğru buharlaşabildiğinden $f(\theta)$ faktörünün de hesaba katılması gerekmektedir. Bu durumda;

$$\frac{\partial V_3}{\partial t} = K_1 V_3^{1/3} f(\theta) \quad (4.19)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadenin integrali alınırsa,

$$V_3^{2/3} = V_{3i}^{2/3} - \frac{2}{3} K f(\theta) t \quad (4.20)$$

şeklini alır. Grafiğindeki eğim $= -\frac{2}{3} K_1 f(\theta)$ eşit olur.

V_3 değeri [Meriç and Erbil, 1998];

$$V_3 = \frac{\pi r_b^2 h (2 + \cos\theta)}{3 (1 + \cos\theta)} \text{ olarak da ifade edilir.} \quad (4.21)$$

Picknett ve Bexon tarafından [Picknet and Bexon, 1977];

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{C}{R_s} \right] \quad (4.22)$$

olarak verilir. 10°C- 180°C arasındaki sıcaklıklar için;

$$\frac{C}{R_s} = 0,00008957 + 0,6333 \theta_{rad} + 0,1160 \theta_{rad}^2 - 0,08878 \theta_{rad}^3 + 0,01033 \theta_{rad}^4 \quad (4.23)$$

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

$$D = \frac{K \rho_L \beta^{1/3}}{4\pi^{2/3} 3^{1/3} D (c_o - c_v)} \quad (4.24)$$

Küresel geometri kullanılarak h , θ , r_b parametreleri ile elde edilmiş olan hacim ve aynı zamanda yüzey alanı denklemleri sadece ikişer parametre kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Tablo 4.1 de iki parametrelili denklemler verilmiştir [Meriç and Erbil, 1999].

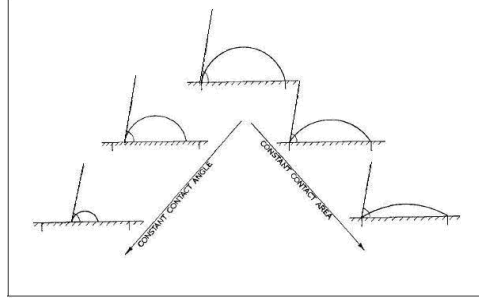
Tablo 4.1: 2 parametrelili hacim ve alan denklemleri.

Kullanılan parametreler	Hacim	Yüzey Alanı
r_b, θ	$V_{\theta, r_b} = \frac{\pi r_b^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{3 \sin^3 \theta}$	$A_{\theta, r_b} = \frac{2\pi r_b^2}{1 + \cos \theta}$
r_b, h	$V_{h, r_b} = \frac{\pi h}{6} (3r_b^2 + h^2)$	$A_{h, r_b} = \pi (r_b^2 + h^2)$
θ, h	$V_{\theta, h} = \pi h^3 \left[\frac{1}{1 - \cos \theta} - \frac{1}{3} \right]$	$A_{\theta, h} = \frac{2\pi h^2}{1 - \cos \theta}$

Birçok çalışma sıvı damlasının küresel olduğu varsayımına dayanılarak yapılmıştır. Küresellikten sapan damlalar için, elipsoit gibi, çeşitli düzeltme faktörleri hesaba katılarak yeni modeller yapılmıştır [Erbil and Meric, 1997], [Meric and Erbil, 1998], [Erbil et al., 1999], [Erbil et al., 2001].

Damla buharlaşması her geçen gün artan ilgi ve kullanım alanı çeşitliliği sebebiyle araştırmacılar tarafından geçmişten günümüzde çokça incelenen bir konu olmuştur. Sıvı damlalarının buharlaşmasının modellenmesi ve bu modellerin teorik ve matematiksel ifadesi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. 1977 yılında ilk kez bu işin öncülerinden Picknett ve Bexon, organik sıvılardan oluşturulmuş damlaların (metil asetoasetat) kütlelerindeki değişimlerini ve damla profillerini düz bir yüzey üzerinde takip ederek, buharlaşmada iki temel modelin varlığını hem teorik hem de deneysel olarak kanıtlamışlardır. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi bu modellerden birincisi sabit temas açısı modelidir. Sabit temas açısı modelinde buharlaşma sırasında temas açısı değişmemekte, damla şekli küresel kalarak sıvıyla katı arasındaki temas alanı ve yüksekliği azalmaktadır. Sabit temas açısı modeli ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında fark olmayan; sıvı, katı ve gaz fazlarının dengede bulunduğu ideal sistemlerde beklenen bir davranıştır. İkinci model ise sabit temas alanı modelidir. Bu modelde yüzey ve sıvı arasındaki temas alanı (yarıçapı) değişmemekte, buharlaşma sırasında temas açısı azalırken damla küreselliğini korumaktadır. Sabit temas yarıçapı modeli temas açısı karmaşasının var olduğu durumda beklenmektedir ve buharlaşma gerileyen temas açısına ulaşana kadar bu modelde devam etmektedir. Sonrasında ise sabit temas açısı modelinde buharlaşma

devam etmektedir. Buharlaşma tek başına iki modelden oluşan bir şekilde gerçekleşebildiği gibi iki modelin karışımından oluşan ve karışık (mixed) model olarak adlandırılan şekilde de gerçekleşebilmektedir [Picknett and Bexon, 1977].



Şekil 4.2: Katı bir yüzey üzerinde buharlaşan bir sıvı damlasına ait iki tip buharlaşma modeli.

Birdi ve arkadaşları camlar üzerinde farklı hacimlerdeki su damlalarının kütle değişimlerini tartarak ölçmüş ve buharlaşma süresince damlanın profilini görüntülemişlerdir. Buharlaşma hızının sıvı-gaz ara yüzeyleri arasındaki alan ile değil de katı-sıvı ara yüzeyindeki yarıçap arasında lineer bağlantı olduğunu göstermişlerdir. $\theta < 90^\circ$ olduğu durumlarda buharlaşma süresince temas yarıçapının sabit kaldığını, temas açısının ise azaldığını gözlemlemişlerdir [Birdi, 1989]. Diğer bir çalışmada ise Birdi ve arkadaşları düz ve pürüzlü yüzeyler üzerinde yaptığı denemelerle damlaların buharlaşma hızlarının yüzeylerin ıslanabilirliği ile farklılıklar gösterdiğini bulmuşlardır. $\theta < 90^\circ$ olduğu durumda buharlaşma hızlarının lineer olduğu ve temas açısı azalırken katı ile sıvı arasındaki alanında sabit kaldığını göstermişler. Diğer taraftan $\theta > 90^\circ$ olduğu durumlarda ise buharlaşma hızlarının lineer olmadığını ve damla küçülürken temas açısının sabit kaldığını göstermişlerdir [Birdi et al., 1993].

Bourges ve Shanahan polimer ve cam yüzeyler üzerinde sıvı damlalarının temas açılarının buharlaşma üzerine etkisini çalışmışlardır. Su ve n-dekan damlalarının polietilen, epoksi reçine ve PTFE yüzeyleri üzerinde buharlaşmasını takip etmişler ve açık hava şartlarında buharlaşma prosesinde üç basamağın var olduğunu göstermişlerdir. Birinci basamakta; temas açısı, θ ve damla yüksekliği, h , azalırken temas yarıçapı, r_b sabit kalır. İkinci basamakta; h ve r_b eş zamanlı olarak azalırken θ yüzeyin düzgünlüğüne bağlı olarak daha uzun veya daha kısa olacak şekilde sabit kalır. Pürüzlü yüzeylerde bu basamak gözlenmez. Son basamakta; h , r_b

ve θ 'nın sıfıra yönelmesiyle damla şeklinin gittikçe bozulmasıyla yok olur. Ayrıca, çevre atmosferinin buharlaştırılan sıvı buharı ile doyurulmasıyla temas açısının sabit kaldığını göstermişlerdir. Damla menisküsünü kaplayan durgun tabakanın üzerindeki doygun buhar konsantrasyonunun sıfıra yönelme eğiliminden damla modeli ile hava içerisine sıvı buharının difüzyon katsayısını hesaplayabilmek için bir teori önermişlerdir [Shanahan and Bourges, 1994], [Shanahan and Bourges, 1995].

Rowan ve arkadaşları polimetilmetakrilat (PMMA) yüzeyinde küçük su damlalarının buharlaşmasına bağlı olarak geometrisindeki ve kütesindeki değişimleri incelemişlerdir. Zamanla kütle azalış hızının, damlanın yüksekliği, h ve temas yarıçapı, r_b ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Su temas açısı, $\theta < 90^\circ$ geçerli olduğu durumda buharlaşma hızı ile damlanın yüksekliği ve temas yarıçapı arasında lineer bağlantı olduğunu fakat küresel yarıçap ile orantılı olmadığını göstermişlerdir [Rowan et al., 1995]. 1997 yılında Erbil ve Meriç, Rowan ve arkadaşlarının yayınladığı PMMA yüzeyi üzerindeki su damlası buharlaşmasına ait θ , r_b ve h verilerini kullanarak elips şeklinde buharlaşan damlalar için buharlaşma denklemlerini geliştirmişlerdir [Erbil and Meriç, 1997]. Aynı yaklaşımı daha sonra damla buharlaşmasını damlanın başlangıç çevre temas açısını bulmak ve “Pseudospherical Cap Model” olarak adlandırılan gerçekte küresel olmayan yüzeylere uygulanan modeli geliştirilmek üzere kullanmışlardır [Meriç and Erbil, 1998], [Erbil, 1998]. Schönfeld ve arkadaşları başlangıç temas açısı 90° nin altında olan yüzeylerde sabit temas yarıçapı modelini matematiksel olarak incelemişlerdir [Schönfeld, 2008]. Daha sonra McHale ve arkadaşları benzer çalışmayı $\theta > 90^\circ$ olduğu durumlar için uygulamışlardır [McHale et al., 1998]. Başlangıç temas açısının 90° den büyük olduğu Teflon yüzeyi üzerinde çalışmışlardır. Buharlaşma süresince gözlenen temas açısı çoğunlukla bir değerde sabit kalmıştır. Buharlaşma modeli daha önce tanımlanan iki modelin bir kombinasyonu şeklinde olmuştur. Buharlaşabilen sıvıların bir katı yüzey üzerinde küçük damlalarının buharlaşmaları, sıvının katıyı ıslatabilirliğine göre farklılık gösterir. Başlangıç temas açısı 90° 'den küçük olduğunda, temas yarıçapında bir değişme olmazken temas açısı zamanla azalacak şekilde buharlaşma başlar. Buharlaşma sürecinin geneline bakıldığında daha önce difüzyon modeli ile açıklanan sabit temas yarıçapı basamağının baskın basamak olduğu görülür. Başlangıç temas açısı 90° 'den büyük olduğu durumda ise; baskın olan basamak temas açısından ziyade temas yarıçapındaki azalmanın görüldüğü basamaktır. Erbil ve arkadaşları azalan temas açısı ölçümleri [Erbil et al., 1999a], su

ve toluen gibi solventlerde difüzyon katsayısı hesabı [Erbil and Doğan, 2000], [Erbil and Avcı, 2002], buharlaşma sırasında damla şeklinin bozulması [McHale et al., 2001] gibi birçok durumda damla buharlaşması üzerine çalışmışlardır. Ayrıca PTFE yüzeyi üzerinde n-nonan, n-bütanol, n-oktan, ve toluen gibi sıvıların buharlaşmasını takip ederek sabit temas açısı modeli üzerinde çalışmalar yapmışlardır [Erbil et al., 2002]. Başlangıç temas açılarının 90°'den küçük olduğu durumda buharlaşmanın sabit temas açısıyla gerçekleştiğini video kameralarla gözlemlemişlerdir. Temas yarıçapının karesinin zamanla lineer bir şekilde azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca tüm sıvılar için $V^{2/3}$ -zaman grafiklerinin yüksek regresyon vererek lineer olduklarını tespit etmişlerdir.

Hu ve Larson hidrofilik yüzeylerde difüzyon kontrollü buharlaşan damlaların teorisi üzerine çalışmışlar ve yayınları 150'nin üzerinde atıf almıştır. Takılı temas çizgisi buharlaşma modu için matematik model geliştirmişlerdir. Başlangıç temas açısı 40° den düşük olduğunda buharlaşma hızı tüm buharlaşma periyodu boyunca sabit kalmaktadır [Hu and Larson, 2002], [Hu and Larson, 2005a], [Hu and Larson, 2005b].

2003 yılında Panwar ve arkadaşları farklı başlangıç temas açlarına sahip cam ve polikarbonat yüzeyleri üzerinde buharlaşma takip ederek başlangıç temas açısının buharlaşmayı nasıl etkilediğini tespit etmişler. Cam üzerinde temas açısındaki azalma lineer iken, polikarbonat yüzeyi üzerinde dış bükey eğri verecek şekilde değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Temas yarıçapı her iki durumda da sabit kalmaktadır. Açının zamanla değişiminin lineer olmasının başlangıç temas açısı değerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir [Panwar et al., 2003].

Belli bir sıcaklıktaki damlanın morfolojisi molekül ağırlığı, yoğunluk, difüzyon katsayısı veya buharlaşma ısısı gibi sıvının kendi fiziksel özellikleri tarafından kontrol edilmektedir. 2005 yılında Fang ve arkadaşları aseton, metanol, etanol, deiyonize su ve 1-bütanol gibi farklı sıvıları kullanarak OTS kaplı silikon yüzey, PTFE, Parafilm ve polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeyleri yüzeylerinde buharlaşmalarını takip etmişlerdir [Fang et al., 2005]. Damla buharlaşmasına etki eden faktörler incelenmiş, belirli bir sıcaklıktaki damla morfolojisinin moleküler ağırlık, yoğunluk, difüzyon sabiti ve buharlaşma ısısı gibi sıvının fiziksel özellikleri tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Damla buharlaşmasının iki aşamadan oluştuğu ortaya konmuştur. Bunlardan ilki sıvı moleküllerinin havaya difüzyonu iken (difüzyon fazı); ikincisi sıvı moleküllerinin damla içerisinden sıvı-buhar ara

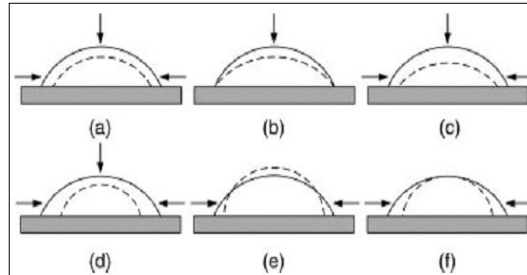
yüzeyindeki serbest sıvı tabakasına akışıdır (buharlaşma fazı). Buharlaşma sırasındaki difüzyon aşaması kuruma boyunca sabit kalmakta ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemektedir. Buharlaşma kısmı ise buharlaşma davranışlarını belirleyen asıl faktörleri kontrol etmektedir. Yüzeyler üzerinde farklı sıcaklıklarda oluşturulan damlalarının buharlaştırılmasıyla difüzyon olayının sıvının difüzyon sabiti ile kontrol edildiği ve sıvı kompozisyonu ile sıcaklık değişimlerinden etkilenmediği saptanmıştır. Damla hacmi ve yüzey özellikleri buharlaşmayı etkilemektedir. Damla boyutunun değişmesi temas yarıçapını değiştirir. Aynı sıvı ve yüzey için, daha büyük damlalar başlangıç temas açıları benzer olmasına rağmen daha büyük temas yarıçapı verirler. Ayrıca sabit temas açısı modelinin sürekliliği damla hacmi arttıkça daha uzun sürede sonlanır [Fang et al., 2005], [Fang et al., 2010].

McHale ve arkadaşları 2005 yılında 5- 15 µm aralığında çaplara sahip silindir desenlenmiş süperhidrofobik yüzeyler üzerinde su damlalarının buharlaşmasını incelemişler ve denemelerin sonucunda bu yüzeyler üzerinde sabit temas yarıçapı modeline göre buharlaştığını tespit etmişlerdir [McHale et al., 2005]. Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları da doğal lotus ve lotusa benzetilmiş süperhidrofobik polimer yüzeyler üzerinde damla buharlaşmasını incelemişler ve tüm buharlaşma sürecinde üçlü fazın takılı kaldığını tespit etmişlerdir [Zhang et al., 2006]. Furuta ve arkadaşları fluoroalkilsilan kaplı nano ölçekte pürüzlü ve pürüzsüz hidrofobik yüzeylerde mikrolitre ve nanolitre hacimli su damlalarının buharlaşması incelemişlerdir [Furuta et al., 2009a]. Mikrolitre hacimli damlaların buharlaşmasının pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyler üzerinde aynı olduğu ve buharlaşma sırasında temas açısının sabit kaldığı tespit etmişlerdir. Nanolitre su damlasının buharlaşmasında ise pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyler üzerinde farklı olduğunu görmüşlerdir. Buharlaşma davranışlarındaki bu farklılıkların damlaların hacimlerindeki farklılıktan ve doğrusal gerilimdeki farklılıktan kaynaklandığı saptanmıştır. Furuta'nın aynı yıl yaptığı diğer çalışmada yine fluoroalkilsilan kaplı yüzeyler kullanılmıştır. Pürüzsüz yüzeyler üzerinde temas açısında üç bölge oluşurken, r^2 'nin zamanla değişiminde lineer değişim görülmüştür. Pürüzlü yüzey üzerindeki nanolitre hacimli damlanın buharlaşması ise temas açısı buharlaşma süresince sürekli olarak azalmakta olduğunu ve temas açısının 90° altına düşmesi nedeni ile de r^2 'nin zamanla azalarak lineerlikten saptığı analiz edilmiştir. Nano ölçekte yüzey heterojenliğinin nanolitre suyun buharlaşmasını etkilediği sonucuna ulaşılmıştır [Furuta et al., 2009b].

2009 yılında Anantharaju ve arkadaşları düz ve farklı pürüzlülöklere sahip yüzeyler üzerinde buharlaşma çalışmaları yaparak yüzey karakteristiğinin damla buharlaşmasına etkisini incelemişlerdir. Tüm yüzeyler üzerinde, takılı temas çizgisi fazının ve hareketli temas çizgisi fazının gözlemlendiğini, temas çizgisi topografisinin buharlaşma hız sabitine etkisi olmadığını tespit etmişlerdir [Anantharaju et al., 2009].

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

PTFE yüzeyi üzerinde su-etanol karışımından oluşan damlaların buharlaşma ve ıslatabilme davranışları Shi ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu davranışların aynı yüzey üzerinde saf su ve saf etanoldan farklı olduğu gözlemlenmiştir. Islatabilme davranışının, damla karışımının kompozisyonuna bağılı olduğu ve PTFE üzerinde buharlaşan etanol-su karışımı damlasının ıslatabilme davranışı Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 6 tipik davranışla tanımlanmıştır. Buharlaşmanın başlarında buharlaşma ve ıslatabilme özellikleri saf etanol ile benzerlik gösterirken son kısımlarda bu davranışlar saf su ile benzerlik göstermiştir. En belirgin farklılıklar ise buharlaşmanın orta kısımlarında ortaya çıkmıştır [Shi et al., 2009].



Şekil 4.3. PTFE üzerinde damla buharlaşma modellerinin şematik gösterimi.

2009 yılında Shin ve arkadaşları farklı hidrofobisiteye sahip yüzeyler üzerinde damla buharlaşması üzerine çalışmalar yapmıştır [Shin et al., 2009]. Temas açısı 150° den yüksek süperhidrofobik yüzeyler üzerinde yapılan buharlaşma sonuçlarına göre bu yüzeylerde takılma olmadığı ve üç farklı buharlaşma bölgesinin oluşmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca yüzeyin hidrofobikliği artıkça takılma süresinin daha kısa olduğu ve toplam buharlaşma süresinin daha uzun sürede sonlandığı tespit edilmiştir.

Yüzeylerde buharlaşmalar kütle değişiminden yola çıkarak AFM uygulamalarında da kullanılmaktadır. Burada da kantilever üzerinde buharlaşmanın varlığından dolayı meydana gelen kütle azalışı kantilever de meydana gelen titreşimden yararlanarak ölçülmüş ve buharlaşma analizleri hidrofobik yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuç olarak diğer buharlaşma çalışmaları ile uygun sonuçlara ulaşılmıştır [Golovko et al., 2009], [Li et al., 2009].

5. NEMLİ HAVA ve ÖZELLİKLERİ

Hava, dünyamızın çevresini saran bir gaz kitlesidir. Hava bir bileşim değil, azot, oksijen ve küçük miktarlardaki başka gazlardan oluşan bir karışımdır. Ortalama molekül ağırlığı 28.966 g/mol olan hava % 78 azot, % 21 oksijen ve % 1 argon, karbondioksit, neon, ozon, helyum vb. gazları içerir. Atmosfer içindeki hava bu gazlar yanında bir miktar su buharı da (veya nem) içerir ve bu nedenle “atmosferik hava” olarak adlandırılır. İçinde su buharı bulunmayan hava ise “kuru hava” olarak tanımlanır. Hava aslında su buharı ve kuru havanın bir karışımıdır ve kuru havanın bileşimi genelde sabit kalırken, su buharının miktarı denizlerden, göllerden, duşlardan ve hatta insan vücudundan oluşan buharlaşma ve yoğunlaşma ile değişir. Her sıcaklıkta buharlaşabilen su sayesinde havada her zaman su buharı bulunur [Çengel and Boles, 1998]. Nemli havanın özelliklerinin incelenmesi “psikrometri” adı verilen termodinamiğin özel bir dalının konusu olmaktadır.

5.1. Su Buharı ve Buhar Basıncı

Kapalı bir kap içerisinde bir sıvıyı oluşturan taneciklerin bir kısmı, enerjileri yeterince büyük olduğu zaman gaz haline geçerek sıvının yüzeyinde ve kabın çeperlerinde basınç oluşturur. Yüzeyden buharlaşan sıvı moleküllerinin uyguladığı bu basınca “sıvı buhar basıncı” denir. Buhar basıncı sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık değişmediği sürece buhar basıncı değişmez. Herhangi bir sıvının sıcaklığı arttırılırsa, gaz fazına geçen moleküllerin sayısı artacağından, sıcaklığa bağlı olarak buhar basıncıda artar. Sıvının buhar basıncının dış basınca eşitlendiği anda bu artış durur. Bir sıvının buhar basıncının dış buhar basıncına eşit olduğu anda kaynama olayı başlar. Buhar basıncı madde miktarına bağlı değildir. Belli bir sıcaklıkta sıvısı ile dengede bulunan buharın yaptığı basınç ise “doymuş buhar basıncı” olarak tanımlanır.

5.2. Bağıl Nem ve Mutlak Nem

Havanın içerdiği su buharı miktarı olan nem “bağıl nem” ve “mutlak nem” olmak üzere iki kavramla ifade edilir. Hava sadece belirli miktardaki nemi tutabilir ve verilen bir sıcaklıkta havadaki su buharı miktarının aynı sıcaklıktaki havada

bulunabilecek en fazla su buharı miktarına oranı “bağıl nem” olarak adlandırılır. Bağıl nem yüzde değer (%) olarak ifade edilir ve kuru hava için % 0 ve doymuş hava için (daha fazla su buharı tutamayacağından) % 100 değerlerini alır. Bağıl nemin % 100 olması, havanın artık suyla doyurulmuş olması demektir. Bu durumda hava daha fazla su alamayacak ve katılan buhar yoğunlaşarak sıvı haline dönüşecektir. Bağıl nem % 100’den küçük bir değerdeyse buharlaşma gözlenir.

Bağıl nem havadaki nemin mutlak miktarını göstermez. Havanın neme ne oranda doymuş olduğunu gösterir. Bağıl nem, herhangi bir sıcaklıkta havanın buharlaşma ile yoğunlaşmanın ne kadar dengede olduğunu gösterir. Diğer bir deyişle havanın denge buhar basıncına olan uzaklığı veya yakınlığı hakkında fikir verir.

Havadaki su buharının miktarı tamamen sıcaklık ve bağıl nem ile belirlenir. Hava daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla nem içerir. Çünkü ısınan havanın hacmi genişler ve alabileceği nem miktarı artar. Sıcaklık azaldıkça, havanın hacmi daralır ve taşıyabileceği nem azalır.

Termodinamik tanım olarak bağıl nem (% RH), havada mevcut su buharının kısmi basıncının (P_v), aynı sıcaklık ve basınçta doymuş durumdaki havanın kısmi buhar basıncına (P_{vs}) oranıdır.

$$RH = \frac{P_v}{P_{vs}} \times 100 \quad (4.14)$$

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

Havanın hacim birimi başına (m^3) içerdiği su buharının gram cinsinden kütesine “mutlak nem” denir. Diğer bir deyişle $1 m^3$ nemli havanın gram olarak içerdiği su buharı miktarının (m_v) kuru hava miktarına (m_a) oranına denir. En basit ifade tarzı olmasına rağmen bağıl neme nazaran daha az kullanılır.

$$w = \frac{m_v}{m_a} \quad (5.1)$$

Spesifik nem olarak ta adlandırılan mutlak nem, kuru hava ve su buharının kısmi basınçları ve moleköl ağırlıkları cinsinden de yazılabilir:

$$m_v = \frac{P_v V}{R_v T} = \frac{P_v M_v}{\bar{R} T} \quad (5.2)$$

$$m_a = \frac{P_a V}{R_a T} = \frac{P_a M_a}{\bar{R} T} \quad (5.3)$$

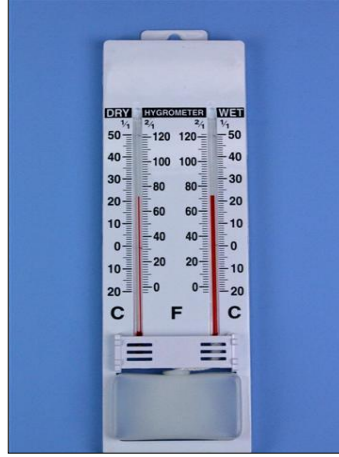
$$w = \frac{P_v V / R_v T}{P_a V / R_a T} = \frac{R_a P_v}{R_v P_a} = \frac{M_v P_v}{M_a P_a} \quad (5.4)$$

5.3. Hava Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar

Atmosferdeki hava nemini ölçmede kullanılan cihazlara “higrometre” denir. Bu cihazların her biri, belirli koşullar altında ve belirli sınırlar içinde doğru ölçüm yapabilme kabiliyetine sahiptir ve nemi tespit etme metotlarına göre farklılık gösterirler [Agarval, 2006], [Green, 2009], [Dyer, 2012]. Bunlardan en sık kullanılan metotlar ele alınacaktır.

5.3.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu (Psikrometre)

Psikrometrik yöntem bağıl nemi doğrudan ölçer. Bu yöntem ısı değişimi prensibine bağlıdır. İki bağımsız sıcaklık probundan oluşur (Şekil 5.1; <http://www.nevzatturken.net/img/islak1.jpg>). Bir tanesi basit bir cıvalı termometre (kuru termometre) ile haznesi damıtık suyla ıslatılmış bir fitille kaplı bir sıvılı termometredir (yaş termometre). Küçük bir ıslatma haznesi fitili sürekli ıslatır. Bu metotta kuru termometre ile nemli havanın sıcaklığı ölçülürken yaş termometre ile doygunluk anındaki sıcaklık ölçülmektedir [Agarval, 2006].



Şekil 5.1: Kuru-yaş psikrometre.

Hava akışı yaş termometre probunun üzerinden geçmelidir ve belli miktarda su buharı hava sıcaklığı ve neme bağlı olarak havada buharlaşır. Bu yaş termometrenin yüzeyinde soğuk etki yapar, o anda okunan sıcaklık “yaş termometre sıcaklığı”dır. Aynı zamanda direk hava ile temas eden ikinci sıcaklık probu ortam hava sıcaklığını yani “kuru termometre sıcaklığı” ölçer. Bu şekilde belirlenen psikrometrik sıcaklık farkı çevreleyen havanın bağıl nemi için bir ölçüm ifade eder.

Hava doygun halde değilse, yaş termometrenin ıslak haznesindeki fitilin suyu buharlaşır ve hava içine difüze olur. Fitilin içinde kalan suyun sıcaklığı, sudan havaya doğru ısı iletimi meydana geldiği için soğur ve yaş termometrenin gösterdiği sıcaklık kuru termometrenin gösterdiği sıcaklığın altına düşer. Isı iletimi hava ve suyun sıcaklıkları eşitlendiğinde sona erer. Ancak hava su buharı ile doygun hale gelmemiş ise buharlaşma devam eder ve böylece suyun sıcaklığı havanın sıcaklığının altına düşer. Bu durumda ise havadan suya ısı iletimi başlar ve bu iletim hava ve nemli fitil arasında bir sıcaklık dengesi kuruluncaya dek devam eder.

Denge anındaki sıcaklık atmosferik şartlara ve fitilin üzerinden geçen gaz akış hızına bağlıdır. Yaş termometrenin sıcaklığı nemli fitil ve hava arasındaki kütle ve ısı transferi oranlarına dayanır. Su üzerinden hava cereyanı geçirmek suretiyle su en fazla bu sıcaklığa kadar soğutulabilir. Hava su buharına doyduğunda ise ıslak fitilden daha fazla su buharlaşmaz. Bu durumda kuru ve yaş termometre sıcaklıkları birbirine eşittir ($t_k=t_s$). Buradan yola çıkarak doymamış nemli hava için her durumda yaş termometre sıcaklığının, kuru termometre sıcaklığından daha düşük olup buharlaşma hızının havanın kuruluğuna bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Nem yüksek olduğunda buharlaşma oranı düşüktür ve iki termometre sıcaklıkları arasındaki fark da düşüktür.

Her iki termometrenin gösterdiği sıcaklık değerleri arasındaki fark ne kadar fazlaysa hava o kadar kuru, ne kadar azsa hava o kadar nemli olur. Yaş ve kuru termometre sıcaklıklarına göre havanın bağıl nemini tespit etmek için özel çizelgeler (psikrometrik diyagramlar) hazırlanmıştır. Bu çizelgelerle kuru termometre sıcaklığı ile kuru ve yaş termometre sıcaklıkları arasındaki farktan faydalanılarak ve basınç değerleri de dikkate alınarak bağıl nem tespit edilebilir [Bindon, 1965].

0 °C değerinin altındaki hava sıcaklıklarında fitil üzerinde su donabilir veya fitil aşırı soğuyabilir. Islak termometre sıcaklığı su ve buz için farklı olacağından, hal durumu kesin olarak bilinmeli ve bu hal için uygun olan grafik veya çizelge kullanılmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda psikrometre cihazı kullanılabilir, ancak ıslak hazne sıcaklığının çok azalması halinde fitil ıslak kalmalıdır ve ıslak haznenin fitil suyundan olan taşınımıyla ısı geçişinden etkilenmemesi için fitile verilen su soğutulmalıdır.

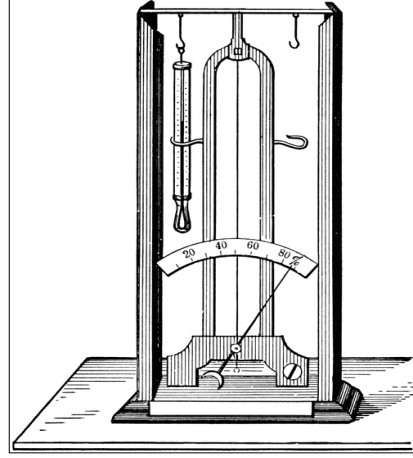
5.3.2. Çiğ Noktası Higrometresi

Bağıl nemi belirlemede kullanılan metotlardan biride havanın çiğ noktası sıcaklığını bulmaktır. Hava soğudukça su buharından yeterli enerji serbest bırakılarak yoğunlaşma yani sıvılaşma başlar. Bu işlem buharlaşmanın tersidir. Suyun buhar halinden tekrar sıvı hale dönüştüğü sıcaklık derecesi “Çiğ Noktası Derecesi”dir. Çiğ noktası artıyorsa havadaki nem miktarı artmaktadır. Çiğ noktası sıcaklığı, hava sabit basınçta soğutulduğu zaman yoğunlaşmanın başladığı sıcaklık olarak belirlenir. Diğer bir deyişle, çiğ noktası sıcaklığı suyun buhar basıncındaki doyma sıcaklığıdır. Çiğ noktası sıcaklığı bulunduğunda, buhar basıncı (P_v) ve buna bağlı olarak bağıl nem hesaplanabilir. Bu yaklaşım basittir, fakat pratik değildir. [Çengel and Boles, 1998].

5.3.3. Saçlı Higrometre

Duyarlılığı az olmakla beraber içinde bir insan saç bulunan saçlı higrometre yaygın olarak kullanılır. Saç telinin havadaki bağıl nem oranına göre uzayıp kısalması esasına dayanarak yapılmıştır. Bu tür higrometrelerde havadaki bağıl nem arttıkça içindeki saç orantılı olarak uzar. Bu uzama mekanik bir biçimde büyütülerek

gösterge üzerinde ibreyi saptırır. Göstergenin ucu kalibre edilmiş bölmelerden oluşur ve göstergenin durduğu yerden bağıl nem okunur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Saçlı higrometre.

5.4. Bağıl Nemin Sabitlenmesi

Bağıl nemin sıcaklıkla doğrudan değişir durumda olması bilimsel çalışmalarda bağıl nemin sabitlenmesini de gerekli hale getirir. Bu amaçla doymuş tuz çözeltilerinden yararlanılmaktadır. Herhangi bir sıcaklıkta, belirli bir hacimdeki çözücü içerisinde belirli miktarlarda madde çözünür ve limit değeri vardır. Bu limite geldiğinde çözeltiliye daha fazla madde eklenirse maddenin fazlası çözünmeden kalır. Bu haldeki çözeltili doymuş çözeltilidir. Böyle bir çözeltilide, katı madde o maddenin doymuş çözeltilisi ile temas halindedir ve aralarında bir dinamik denge söz konusudur. Özel doymuş tuz çözeltileri üstlerindeki alanın nemini hep aynı değerde tutarlar. Nem sadece sıcaklıktan etkilenir [Carr, 1949], [Stokes, 1948]. Bağıl nem sıcaklık ilişkisini Tablo 5.1 de gösterilmektedir [Winston and Bates, 1960], [Greenspan, 1977].

Bir katı madde su içerisinde çözündüğünde su moleküllerinin sıvı fazdan buhar fazına geçmesi zorlaşır yani buhar basıncı ve ortamın entropisi düşer. Buhar basıncının düşmesi, kaynama noktası sıcaklığında artmaya ve donma noktası sıcaklığında azalmaya neden olur (koligatif özellikler). İdeal çözeltililerdeki konsantrasyonla buhar basıncı arasındaki ilişki Raoult yasası ile ifade edilir. Buna göre karışımdaki bir bileşen için bileşenin kısmi buhar basıncının (P_A), bileşenin denge buhar basıncına (P_A^*) oranı, sıvı karışımındaki ilgili bileşenin mol kesrine

yaklaşık olarak eşittir ($X_A = P_A/P_A^*$). Rault yasasına uyan çözeltiler ideal çözeltilerdir.

Tablo 5.1: Bazı doygun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki bağıl nem değerleri.

Doygun Tuz Çözeltileri	10°C	20°C	25°C	30°C	50°C
LiCl	11.3	11.3	11.3	11.3	11.1
CH ₃ CO ₂ K	23.7	23.1	22.5	21.6	...
MgCl ₂ .6H ₂ O	34	33	32.5	32.5	31.5
K ₂ CO ₃	43.1	43.2	43.2	43.2	...
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	...	55.5	50.5	47	...
NH ₄ NO ₃	75	65.5	62.5	59.5	48
NaNO ₃	77.5	76	74	72.5	67.5
NaCl	75.7	75.5	75.3	75.1	74.4
KCl	88	85	85	84.5	80.5
KH ₂ PO ₄	98	96.5	96	93.5	92.5

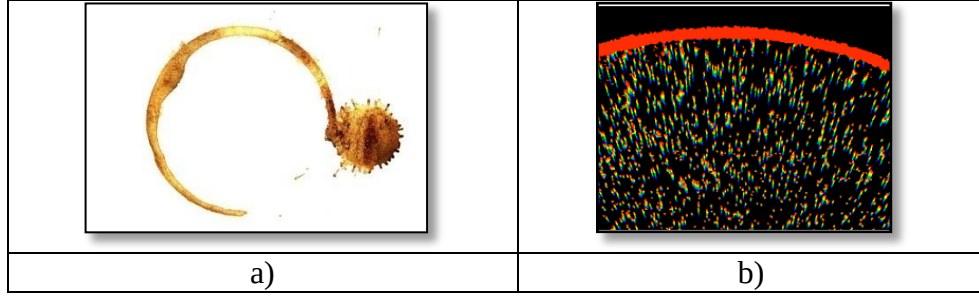
Havayla temas halindeki doygun tuz çözeltileri üstlerindeki atmosferin bağıl nemini sabit tutarlar. Çünkü verilen sıcaklıkta uçucu olmayan herhangi bir maddenin sulu çözeltisi buhar fazı ile dengede olduğunda belirli bir su buharı basıncına sahip olacaktır. İçinde aşırı katı olan doygun çözeltiler değişen nem koşulları altında sabit buhar basıncı değerini koruyabilir. Çünkü suyun fazlası bir miktar katının çözeltiye geçmesine sebep olur ve sudaki kayıp çözünmeyen katının çökmesini sağlar. Katı üzerinde fazla sıvı kalmadığı zaman sıvı içine difüzyon çok yavaştır ve koşulları değişmeden kalacaktır. Böylelikle, buhar basıncını değiştirmeksizin önemli miktarda su kazanılıp kaybedilebilir. Uçucu olmayan katı bir maddenin sulu çözeltisinin belirli bir sıcaklıktaki buhar basıncı saf suyunkinden daha düşüktür. Buhar basıncındaki bu düşüş çözelti konsantrasyonunun artmasıyla daha büyük hale gelir. Doygun bir tuz çözeltisi hava ile temas halinde bırakıldığında havanın nemi katının yüzeyinde yoğunlaşır. Bu buharlaşma ortamın buhar basıncı doygun tuz çözeltisinin buhar basıncının altına düşene kadar devam eder. Doygun tuz çözeltisinin buhar basıncı suyunkinden daha düşük olduğundan doygun tuz çözeltisinin yüzeyinde toplanan su ancak ortamın sıcaklığında doygun çözeltinin buhar basıncına uygun düşen bağıl nem değerinde buharlaşır [Adams, 1929], [O'Brien, 1948].

6. KATI DİSPERSİYON İÇEREN DAMLALARIN BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR

Damla buharlaşması sprey kaplama, organik, inorganik malzemeler ve ya DNA gibi biyolojik malzemelerin katı yüzeyler üzerine kontrollü yerleşimi, yakıt enjeksiyonu, damla tipi ısı değıştircilerinde hızlı kurutma gibi endüstriyel alanda ve ayrıca sis, çiğ, yağmur, kar gibi doğal olayların oluşumunda oldukça önemli bir rol oynamaktadır [Erbil, 2012]. Uygulama ve kullanım alanlarının çok olması sebebi ile geçmişten günümüze oldukça çok çalışılan ve her geçen gün ilginin arttığını bir çalışma alanı olmuştur. Mürekkep püskürtmeli yazıcı teknolojilerinde [Lim et al., 2009], [Liu et al, 2012], elektronik cihaz ve sensörlerin yapımında [Heo et al., 2010], DNA/RNA mikroçiplerde [Dugas et al., 2005] gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

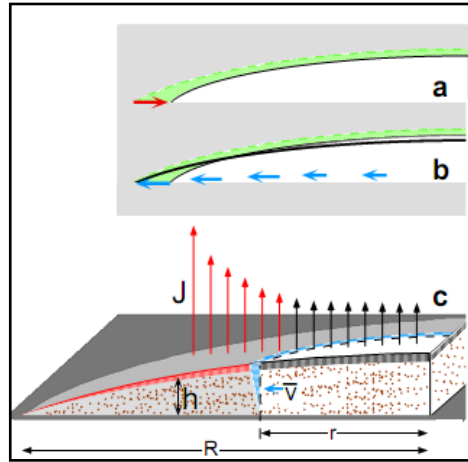
6.1. Kahve Lekesi (Coffee-Stain) Oluşumu

Bir bardak kahve katı yüzey üzerine döküldüğünde damlanın çevresi boyunca kalın halka şeklinde bir kalıntı bırakır (Şekil 6.1.a). Damlanın içerisinde dispersiye halde bulunan kahve sıvının buharlaşmasıyla konsantre hale gelir. Bu halka şeklindeki kalıntı baskılama, yıkama ve kaplama işlemlerinde oldukça önemlidir. Buharlaşma süresince kenarlardaki su damlanın çevresi boyunca takılı kalır ve damlanın merkezine doğru gerileyemez. Sonuç olarak buharlaşma süresince ortadan kenarlara doğru akım olur ve dispersiyon damlasının içinde bulunan herhangi katı partiküllerde ortadan kenarlara doğru sürüklenir. Kahve lekesi etkisi ilk olarak 1997 yılında Deegan ve arkadaşları tarafından Nature dergisinde yayınlanan bilimsel makale ile tanımlanmıştır ve günümüze kadar 1.754 kez kaynak olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1: a) Kahve lekesi, b) su içinde floresan polistiren kürelerin dispersiyonlarının mikroskop görüntüsü.

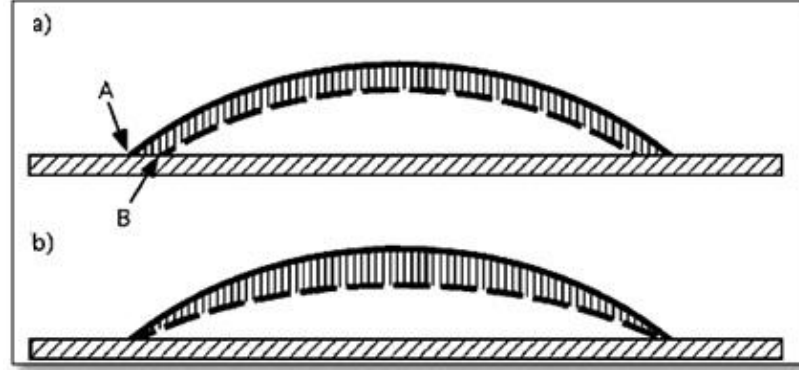
Deegan ve arkadaşları damla boyunca farklı buharlaşma hızlarının neden olduğu kapiler akışın damla çevresi boyunca buharlaşırken damlanın iç bölümündeki sıvıyı damla çevresine taşıdığını göstererek bu konunun öncüsü olmuşlardır. Bu akış sonucu damla içindeki dağılmış olan neredeyse tüm partiküller damla çevresine taşınır. Şekil 6.1’de genel bir kahve lekesinin ve su içinde 1 mikron floresan polistiren kürelerin dispersiyonlarının buharlaşma esnasındaki mikroskop görüntüsündeki halka oluşumu gösterilmiştir. Şekil 6.2’de ise buharlaşma esnasında dışa doğru akımın mekanizması verilmiştir. a) Sıvı akışı olmazsa damlanın çekileceği, b) ise temas çizgisinin sabitlenmesi için sıvı akışının devamlılığının gerekliliği ve c) akış da sorumlu parametreler tanımlanmaktadır [Deegan, 1997], [Deegan, 2000], [Deegan et al., 2000].



Şekil 6.2: Buharlaşma esnasında dışa doğru olan akış mekanizması.

Deegan ve arkadaşları ayrıca buharlaşma süresince temas çizgisinin hareketini incelemiştir. Şekil 6.3.a’da gösterildiği gibi temas çizgisinin hareketli olduğu durumda, damla hacminin azalmasıyla damla geri çekilir. Bu durumda uniform

buharlaşma meydana gelir ve kahve lekesi oluşumu gözlenmez. Diğer durumda ise damla temas çizgisi damlanın çevresi boyunca takılı kalır ve tüm katı partiküller temas çizgisi boyunca birikme yaparak kahve lekesi şeklinde kalıntı oluştururlar.



Şekil 6.3: Buharlaşma süresince temas çizgisinin hareketinin şematik gösterimi a) temas çizgisi takılma yapmadan damla hacminin azalmasıyla hareket etmesi b) temas çizgisinde takılma.

Takip eden zamanda Hu ve Larson tarafından yapılan çalışmada buharlaşma esnasında damla içerisinde Marangoni akış olduğunu ileri sürülmüştür. Eğer bu akış çok güçlü olursa partikülleri tekrar damlanın merkezine doğru dağıtmaktadır. Dolayısıyla partiküllerin kenarlara toplanabilmesi için zayıf Marangoni etkisi veya bu akışı bozan başka bir şey olmaması gerekmektedir. Örneğin, yüzey gerilimi farklılıklarını azaltmak için yüzey aktif maddeleri eklenebilir ve akış engellenebilir [Hu and Larson, 2006].

6.1.1. Kahve Lekesi Oluşumunun Engellenmesi

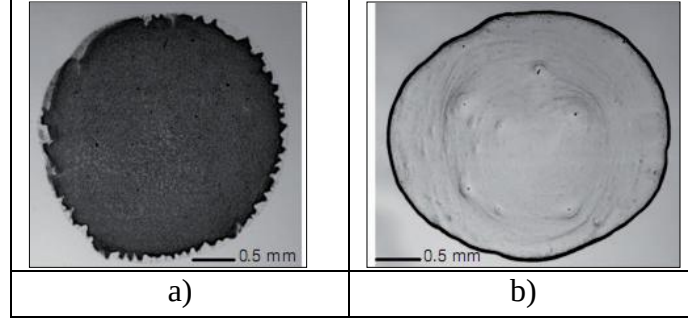
Buharlaşma sırasında oluşan halka genelde “kahve lekesi” (coffee stain) şeklinde, katının üzerinde buharlaşma ile solventte geri çekilme olurken temas çizgisi takıldığı zaman damlanın çevresi boyunca yoğun halka şeklinde yerleşme olur. Deegan ve arkadaşları koloidal dispersiyonların buharlaşma ile oluşturdukları kahve lekesi yapılarını ve oluşum şartlarını incelemişlerdir. Tüm sıvı buharlaştıktan sonra yüzey üzerinde oluşan halka şeklindeki kalıntı hemen hemen tüm katıyı içerir. Halka oluşumu için 2 şey gereklidir: temas çizgisinde takılma ve damlanın kenarlarından buharlaşması. Bu iki koşul olmazsa son yerleşme uniformdur. Halka, temas çizgisi takılı kalıp hareket edemediği için oluşur. Kahve lekesi şeklindeki

kalıntı oluşumunun önüne geçilmesi ve homojen kalıntıların elde edilmesi biyolojide, püskürtmeli yazıcılarda, ince film oluşumu, böcek ilaçlama, kaplama ve boyama gibi birçok endüstriyel alanda önemlidir. Bu konuda literatürde farklı yöntemler kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır: elektrikle ıslatma yöntemi [Eral et al., 2011], yüzeyin ıslatılabilirliğinin kontrol edilmesi ile [Ko et al., 2004], sprey püskürtmeli yazıcı teknolojisi ile [Liu et al., 2012], farklı temas açısı histeresise sahip yüzeylerin kullanılması ile [Li et al., 2013], temas çizgisi boyunca kapiler kuvvetlerden yararlanarak [Weon and Je, 2010], mikro partiküllerin şeklini değiştirerek [Yunker et al., 2011], SDS surfaktanı [Still et al., 2012] veya suda çözünür polimerlerin kullanılması ile [Cui et al., 2012], Marangoni akışı yardımıyla damla buharlaşması yapılarak [Hu and Larson, 2006], [Majumder et al., 2012], grafit nano çözeltilerinin kullanılması [Crivoi and Duan, 2013] vb.

Ko ve arkadaşları (2004) düşük ve yüksek farklı temas açısı değerlerine sahip yüzeyler üzerine püskürtmeli yazıcı kullanarak oluşturulan silika mikro kürelerini içeren koloidal mürekkep desenlerini incelemişlerdir. Tek bir mürekkep damlası tarafından oluşturulan nokta şeklindeki kalıntıların şekil ve boyutları yüzeyin tipine bağlıdır. Hidrofilik yüzeyler üzerinde halka şeklinde kalıntılar elde edilirken, daha küçük çaplı yarıküresel kalıntılar hidrofobik yüzeyler üzerinde elde edilmiştir [Ko et al., 2004]. Liu ve arkadaşları (2012) sprey püskürtmeli baskı tekniği ile kahve lekesini elimine edip SWNT kullanarak hidrojen gaz sensörü üretmişlerdir. Bu teknik sayesinde çok az miktarda karbon nanotüp içeren 0.0001–0.0005 pL gibi çok küçük hacimde damlalar elde etmişler ve buharlaşma çok kısa sürede olmuştur [Liu et al., 2012]. Li ve arkadaşları yüzeylerin temas açısı histeresisini ($\Delta\theta$) kontrol ederek kahve lekesi oluşumunu engellemişlerdir. Buna göre yüksek histeresise sahip polimer yüzeylerinde ($\Delta\theta \approx 50^\circ$) halka şeklinde kalıntılar oluşurken, düşük histeresise ($\Delta\theta \approx 20^\circ$) sahip yüzeylerde daha yoğun kalıntılar elde edilmiştir [Li et al., 2013].

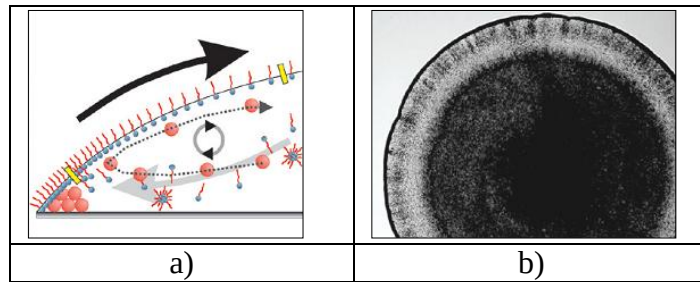
Yunker ve arkadaşları (2011) partiküllerin şeklinin önemli olduğunu ve kahve lekesini elimine etmede kullanılabileceğini göstermişlerdir. Aynı kompozisyon ve solvent kullanıldığında küresel PS partikülleri Şekil 6.4’de soldaki fotoğrafta olduğu gibi kahve lekesi şeklinde kalıntı oluştururken, elipsoid PS partikülleri homojen yerleşim göstererek sağdaki kalıntıyı verirler. Ayrıca küresel partiküllerin bulunduğu çözeltiye bir miktar elipsoidal partikül ilavesiyle de kahve lekesi elimine edilebilir. Sadece küresel partiküller olduğunda sık istiflenmiş agregalar oluşur, fakat elipsoid

partiküllerin varlığında agregalar daha gevşek istiflenerek kahve lekesi elimine edilmiş olur. Homojen kalıntı oluşumu çözeltiye elipsoid partiküllerin ilavesiyle sağlanabilmektedir [Yunker et al., 2011].



Şekil 6.4: a) Elipsoid, b) küresel partiküllerin buharlaşma sonunda bıraktığı kalıntılar.

Yunker ve arkadaşları (2012) daha sonraki bir çalışmada küresel PS partikülleri içeren dispersiyona SDS surfaktanı ilave ederek homojen kalıntılar elde etmişlerdir. Temas çizgisi takılı kaldığı zaman, kahve lekesi oluşumuna sebep olan dışa doğru akış küresel partikülleri ve SDS moleküllerini damlanın kenarlarına taşır. SDS moleküllerinin temas çizgisi boyunca hava/su ara yüzeyinde konsantrasyonu artarak yüzey gerilimini, γ düşürür. Hava/su ara yüzeyi boyunca oluşan yüzey gerilimi değişimi, $\Delta\gamma$, ara yüzeyde düşükten yüksek yüzey gerilimine doğru Marangoni akışını oluşturur. Bu akış çoğu koloidal partikülü damlanın merkezine doğru taşır ve homojen kalıntı oluşumunu sağlar [Still et al., 2012].

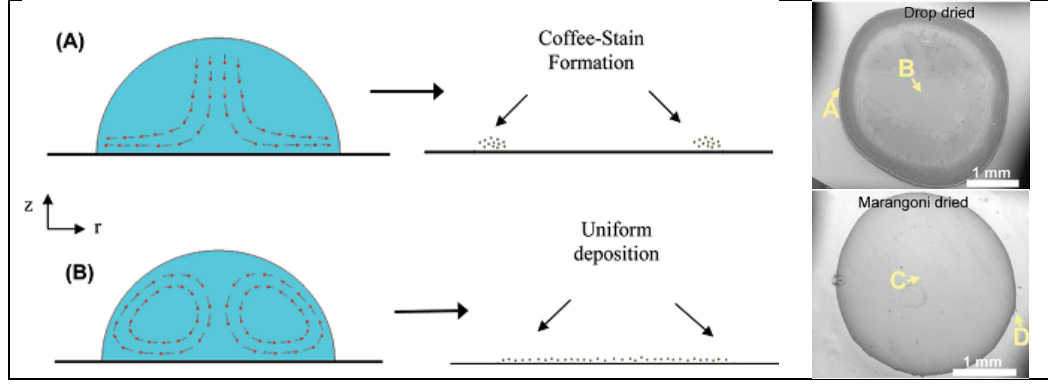


Şekil 6.5: a) Marangoni çevriminin şematik gösterimi, b) oluşan kalıntı.

Buharlaşan bir damlanın içindeki merkezden kenarlara doğru olan radyal kapiler akış, damlanın yüzeyi boyunca düşükten yüksek yüzey gerilimi bölgesine doğru olan, yüzey gerilimi gradienti tarafından oluşturulan Marangoni akışı yüzündendir. 2 tip Marangoni akışı vardır: Termal ve çözünen madde kaynaklı

[Larson, 2012], [Hu and Larson, 2006], [Majumder et al., 2012]. Sıcaklık kaynaklı Marangoni akışı homojen olmayan ara yüzey sıcaklıkları tarafından oluşturulan evaporatif soğutmadan dolayı oluşur. Damlanın içinden yüzeye doğru olan buharlaşma hızı ve ısı transfer oranı homojen değildir ve damlanın şeklinden etkilenir. Yassı damlalar damlanın kenarlarında merkezdekinden daha hızlı buharlaşır. Termal Marangoni akışı partikülleri damla buharlaşma hızı ve ısı iletim hızları arasındaki dengeye göre kenarlara veya merkeze doğru taşınır. Hu ve Larson kuvvetli Marangoni akışının kahve lekesi oluşumunu değiştirdiğini ve hidrokarbon damlanın buharlaşmasından sonra homojen kalıntı oluşturacak şekilde kenarlardan ziyade damlanın merkezinde yerleşme yaptığını belirtmişlerdir [Hu and Larson, 2006]. Bunun için su ve oktan içerisindeki PS ve PMMA partikülleri ile çalışarak oktan damlaları içerisinde Marangoni akışı oluşturmuşlardır. Oktan damlası içinde damlanın yüzeyi boyunca geniş bir Marangoni baskısı oluşturan kuvvetli bir devir daim akışı olduğunu tespit etmişlerdir. Su içerisindeki Marangoni akışı teorik olarak beklenenden çok daha zayıftır. Güçlü Marangoni akışının kahve lekesi oluşumunu tersine çevirdiğini ve damlanın ortasına toplanan homojen kalıntıları oluşturduğunu göstermişlerdir [Hu and Larson, 2006].

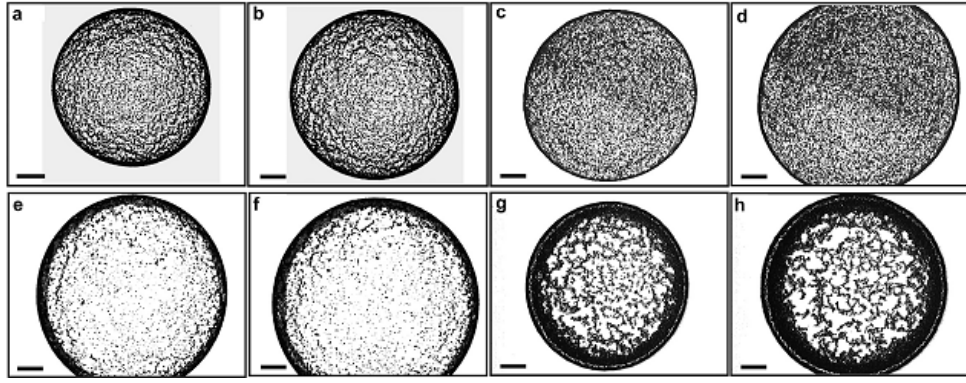
Truskett ve Stebe (2003) Deegan'dan sonra ikinci olarak amid ile fonksiyonlandırılmış PS mikrokürelerin kontrollü yerleştirilmesine surfaktan etkisini incelemişlerdir. Yüzey gerilimi gradienti, kalıntı yerleşmesini kontrol eden çözünen madde kaynaklı Marangoni akışına sebep olan, damlanın yüzeyi boyunca değişen katı konsantrasyonu tarafından oluşturulur. Hava/su ara yüzeyinde surfaktan mono tabakasının oluşması partikül tipi ve surfaktan fazına bağlıdır [Truskett and Stebe, 2003]. Majumder ve arkadaşları (2012) farklı yüzeyler üzerinde düşük yüzey gerilimli alkol buharı atmosferinde buharlaşan damlanın partikülleri için Marangoni akışının kahve lekesi oluşumunu azalttığını göstermişlerdir. Mika, cam, silikon, polietilen, polidimetilsiloksan ve teflon yüzeyleri kullanılmıştır. Damlanın yayılması ve kuruması sırasında yüzey gerilimi değişimlerinden oluşan Marangoni çevrimi partiküllerin damlanın kenarlarından ortasına doğru geri akışını sağlar ve böylelikle Şekil 6.6 da gösterildiği gibi kahve lekesi kalıntısı oluşumunun önüne geçilebilir.



Şekil 6.6: a) Standart buharlaşma koşulları altında buharlaşan damla içindeki partiküllerin hareketi ve kahve lekesi kalıntı oluşumu b) Marangoni akışı etkisinde damla içindeki sıvı akışı ve homojen kalıntı oluşumu.

Weon ve Je (2010) buharlaşan damlaların ortada toplanmasını ve kahve lekesi etkisini tersine çeviren kapiler kuvvetleri incelemişlerdir. Tersine çevrilme, kapiler kuvvetler kahve lekesi oluşumundan sorumlu dışa doğru olan akımı yendiği zaman olur [Weon et al, 2010]. Cui ve arkadaşları (2012a) özel topografik yapıya sahip yüzey kullanarak damla buharlaşması ile kahve lekesi etkisini yok etmişler ve homojen kalıntı elde etmişlerdir. Bunun için hidrofobik silikon sütunlara sahip (pillar) yüzeyler üzerinde silika (SiO_2) mikro küreleri içeren lateks buharlaştırılmıştır. Homojen yerleşme yüksek temas açısı histeresinin olduğu Wenzel durumunda ve içe doğru kütle taşınmasında gerçeklemiştir [Cui et al., 2012a]. Aynı zamanda Cui ve arkadaşları (2012b) farklı bir yöntem kullanarak kahve lekesi etkisini elimine etmeyi başarmışlardır. Bunun için SiO_2 mikroküreleri içerisine suda çözünebilir polimer katkı maddesi ilave etmişler ve buharlaşma sonunda cam yüzeyi üzerinde partikül veya solventin yapısında değişiklik yapmadan vizkozite ve Marangoni etkisi ile homojen kalıntılar elde etmişlerdir [Cui et al., 2012b].

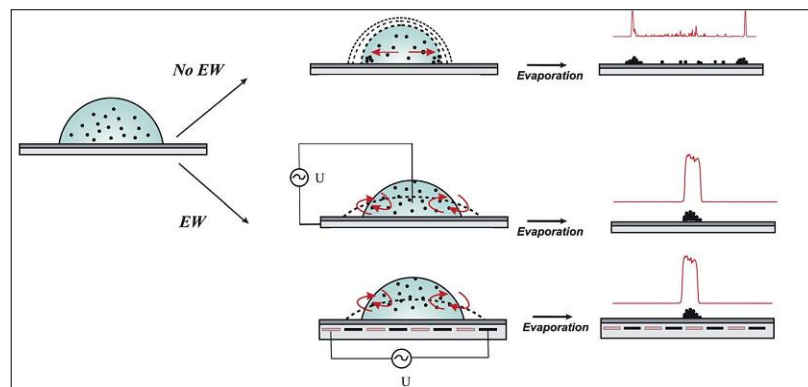
Crivo ve Duan (2013a) 2-3 nm boyutunda grafit nanopartikülleri ile çalışmışlar ve silikon wafer üzerinde nanopartikül konsantrasyonunun arttırarak homojen kalıntılar elde etmişlerdir. Aynı çözeltiler cetiltrimetilamonyum (CTAB) surfaktanı eklenerek buharlaştırıldığında ise Şekil 6.7’de görüldüğü gibi kahve lekesi şeklinde kalıntılar elde edilmiştir. Aynı zamanda matematik modelleme ile deneysel sonuçların teorik sonuçlar ile uyumluluğunu göstermişlerdir.



Şekil 6.7: a, b) 2 g/L ve c, d) 5 g/L grafit dispersiyonunun buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar e, f) 2 g/L ve g, h) 5 g/L grafit+ CTAB dispersiyonunun buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılar.

Crivoi ve Duan alüminyum oksit nanopartikülleri ile de çalışarak kahve lekesinden ziyade homojen kalıntı oluşumunu göstermişler, deneysel sonuçları teorik modeller ile desteklemişlerdir [Crivoi and Duan, 2013b], [Crivoi and Duan, 2013c].

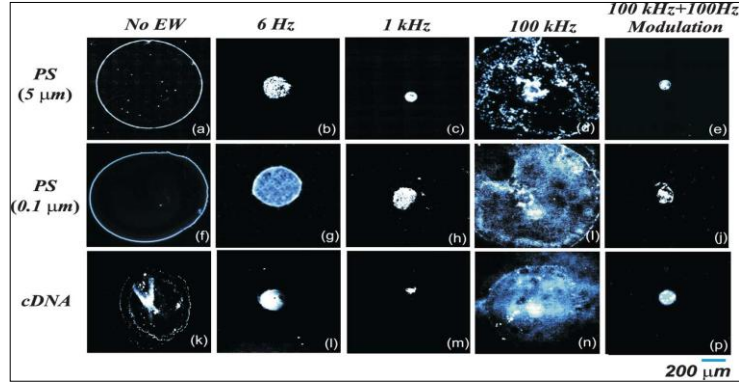
Eral ve arkadaşları (2011) farklı bir yöntemle uçucu olmayan katı içeren damlaların buharlaşması sırasında istenmeyen kahve lekesi oluşumunu engellemek ve daha homojen damlalar elde etmek üzere elektroislanma (elektrowetting) yöntemini kullanmışlardır. Çeşitli büyüklüklerde koloidal parçacıklar (PS) ve DNA içeren çözeltilerde elektroislanma voltajını değiştirerek yüzey aktif maddelerine ihtiyaç duymadan, buharlaşan damlanın (PS ve DNA'ların) kahve lekesi oluşturmasını bastırmışlardır.



Şekil 6.8: Elektroislanma yöntemi kullanılarak şematik bir damla buharlaşma prosesi.

Şekil 6.8'de üst sırada elektroislanma olmadığı durumda buharlaşma sırasında temas çizgisindeki takılma görülmektedir. Altta ise elektroislanma uygulandığında

temas çizgisinin hareket ettiği ve homojen kalıntı oluştuğu gösterilmektedir. Şekil 6.9'da verilen kalıntılar deneysel datanın şematik gösterimi şeklindedir.

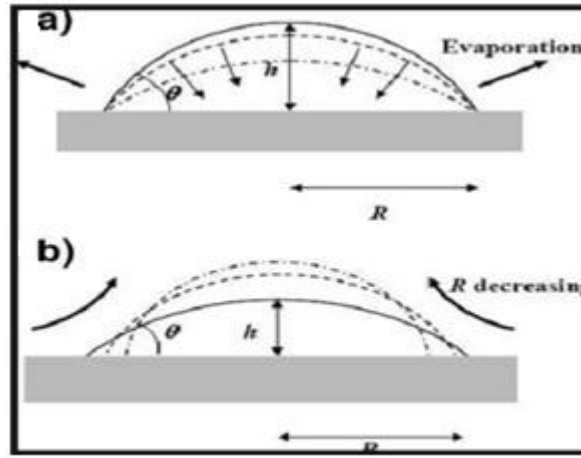


Şekil 6.9: Farklı frekanslarda çeşitli malzemelere ait kalıntılar (a–p).

6.2. Dispersiyon Damlası Buharlaşmasının Modellenmesi ve Enerji Engeli Modeli

Partikül içeren bir dispersiyonun bir yüzey üzerinde buharlaşması sırasında, dispersiyon içerisindeki partiküllerin damlanın çevresinde birikerek halka (kahve lekesi) şeklinde patternler verdiği önceki bölümlerde anlatılmıştır. Deegan kahve lekesi denilen, koloidal parçacıklar içeren damlaların buharlaşma sırasında takılması olayını inceleyen ilk kişidir. Deegan ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar ile mikroküreler içeren süspansiyon damlalarının buharlaşmalarını inceleyerek, halka oluşumunun sebebini temas çizgisine takılmış (pinning) damlanın buharlaşmasından ortaya çıkan kapiler akımdan kaynaklandığını açıklamışlardır [Deegan, 1997], [Deegan, 2000], [Deegan et al., 2000]. Damla buharlaşmaya devam ederken en çok buharlaşma damlanın yüzey ile temas ettiği damlanın çevresi etrafında gerçekleşir ve buralarda buharlaşan sıvıyı takviye etmek amacıyla dışa doğru bir sıvı akışı olur. Bu kapiler akışın temas çizgisine daha fazla partikül taşımasından dolayı artan takılma etkisi sonucunda, buharlaşma tamamlandıktan sonra halka şeklinde yapılar ortaya çıkmaktadır. Shanahan ise kayma-yapışma hareketi olarak tanımladığı takılma-takılmama (pinning- depinning) davranışı için basit teorik model geliştiren ilk kişidir [Shanahan, 1995]. Shanahan, buharlaşma esnasında birbirini takip eden iki modun varlığını ortaya koymuştur:

- i) Yapışma modu (Stick mode- pinning): Yüzey üzerinde damla buharlaşmasıyla temas yarıçapı sabit kalırken, temas açısı ve yükseklik Şekil 6.10'da gösterildiği gibi zamanla azalır. Damla yüzeye ilk yerleştiğinde buharlaşma bu modda başlar.
- ii) Kayma modu (Slip mode- depinning): Yapışma fazında buharlaşma devam ederken, θ azalır ve gerileme açısına ulaştığında damla enerji olarak daha uygun bir konuma geçmek ister ve bundan dolayı çok hızlı bir şekilde temas açısını ve yüksekliğini artıracak, temas yarıçapını azaltacak yeni denge noktasına atlar (Şekil 6.10).



Şekil 6.10: a) Yüzeye takılı bir damlanın şematik gösterimi, b) üçlü temas çizgisindeki atlama.

Buharlaşma tamamlanana kadar bu modlar birbirini takip eder. Shanahan damlanın yapışma- kayma hareketini enerji bariyerleri üzerinden açıklamış ve damlanın serbest Gibbs enerjisini aşağıdaki denklem (6.1) ile tanımlamıştır:

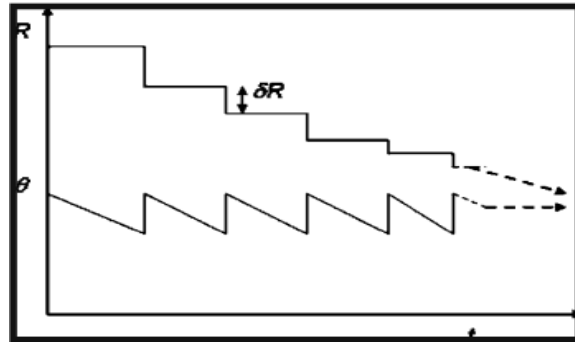
$$G = \gamma A + \pi R^2 (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = \gamma \pi R^2 \left[\frac{2}{(1 + \cos \theta)} - \cos \theta_0 \right] \quad (6.1)$$

γ_{SL} ve γ_{SV} sırasıyla katı/sıvı ve katı/buhar arasındaki yüzeyler arası serbest enerjidir. $\gamma = \gamma_{LV}$ ise sıvı/buhar serbest enerjisidir. $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$ ifadesi eşitlik (2.1) deki Young denkleminde $-\gamma_{LV} \cos \theta_0$ e eşit olur. A damlanın yüzey alanıdır (Tablo 4.1). Burada R olarak ifade edilen damlanın temas yarıçapıdır. Temas çizgisindeki birim uzunluk başına aşırı serbest enerji $\delta \bar{G}$ aşağıdaki iki eşitlikle verilir:

$$\delta\overline{G} = \frac{\gamma \sin^2 \theta_0 (2 + \cos \theta_0) (\delta R)^2}{2R_0} \quad (6.2)$$

$$\delta\overline{G} = \frac{\gamma R_0 (\delta\theta)^2}{2(2 + \cos \theta_0)} \quad (6.3)$$

Burada δR gerçek damla temas yarıçapı, R ve ilgili denge değerindeki temas yarıçapı, R_0 (hacim küçüldükçe azalan) arasındaki farka eşittir. Benzer şekilde $\delta\theta$ ise gerçek ve denge noktalarındaki temas açıları arasındaki farktır. Şekil 6.11’de δR ve $\delta\theta$ ’nın şematik bir gösterimi bulunmaktadır. Atlamanın hangi terim ile ifade edilmesi gerektiğine veya elde hangi veri mevcut olduğuna göre istenilen denklem kullanılabilir. Her iki denklemde aynı temel matematik denklemden türetilmiş olduğu için eş değer sonuçlar verecektir [Shanahan, 1995], [Orejon et al., 2011].



Şekil 6.11: Birbirini takip eden kayma-yapışma hareketi sırasında yarıçapı ve temas açısındaki atlamaların şematik gösterimi.

Ayrıca aşırı serbest enerjisi, $\delta\overline{G}$ Shanahan ve arkadaşlarının 2013 yılında geliştirdikleri aşağıda denklem ile de ifade edilebilir [Askounis et al., 2013]:

$$\delta G = \frac{\gamma \pi R^2}{(1 + \cos \theta)} [2 - \cos \theta_0 (1 + \cos \theta)] - (1 - \cos \theta)^{1/3} (2 + \cos \theta)^{2/3} (2 + \cos \theta_0)^{1/3} (1 - \cos \theta_0)^{2/3} \quad (6.4)$$

Temas çizgisindeki birim uzunluk başına aşırı serbest enerji $\delta\overline{G} = \delta G / (2\pi R)$ ile hesaplanabilir. Temas çizgisinde takılma olduğunda damlanın temas açısı ve yükseklik değeri takılmama gerçekleşene kadar hacim azaldıkça azalır. Bunun yanında $\delta\overline{G}$ değeri buharlaşma süresince artar. Takılmama olabilmesi için potansiyel

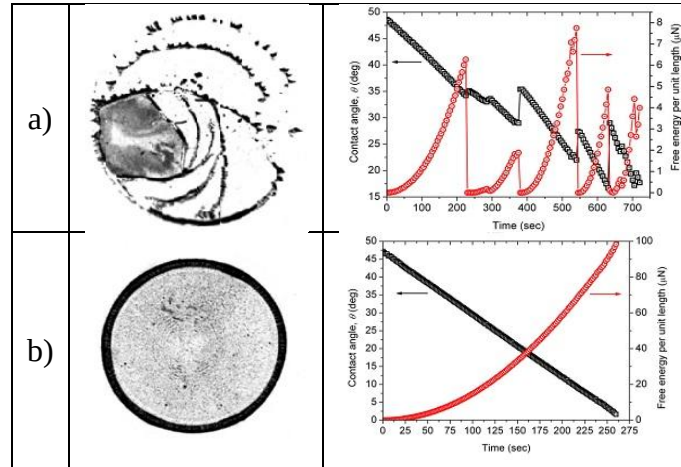
enerji bariyerinin aşılması gereklidir ve tam bu noktada temas yarıçapı hızlıca kendinden daha küçük bir değere atlar, temas açısı ise her sıçrayışta $\delta\bar{G}$ değerinin azalmasıyla daha büyük bir değer alır.

Literatürde birçok çalışmada hem saf sıvıların hem de partikül içeren süspansiyonların buharlaşması sırasında kayma- yapışma hareketinin analizi yapılmış ve bu denklemler yardımıyla sonuçlar yorumlanmıştır [Moffat et al., 2009a], [Moffat et al., 2009b], [Shanahan and Sefiane, 2009], [Askounis et al., 2013], [Orejon et al., 2011], [Bormashenko et al., 2011], [Anantharaju et al., 2011]. Moffat ve arkadaşları (2009) saf etanol ve TiO_2 nanopartikül içeren etanol dispersiyonlarının buharlaşmasını takip ederek kayma-yapışma davranışını incelemişlerdir. Silikon wafer üzerindeki 1 mikron kalınlığındaki Teflon tabaka üzerinde etanolun buharlaşmasında yüzeyde takılma görülmeyp, buharlaşma sabit temas açısı (ya da azalan temas yarıçapı) modeline göre olmaktadır. Bu sistem ideale çok yakındır. Nanopartikül ilave edildiğinde ise damla buharlaştıkça yüzeyde takılmalar meydana gelmekte ve konsantrasyon arttırıldıkça kayma- yapışma davranışı daha belirgin hale gelmektedir.

Anantharaju ve arkadaşları (2009) farklı heterojenlik ve katı alan fraksiyonlarına sahip mikro desenli yüzeyler üzerinde dinamik temas açıları ölçmek suretiyle buharlaşma çalışmaları yapmışlar ve damlanın tüm yüzeyler üzerinde üçlü temas çizgisinde takılı veya hareketli olduğu iki farklı buharlaşma modeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yüzeyler kare sütun veya boşluklara sahiptir. Boyutsuz buharlaşma hız sabitinin hareketli fazda takılı fazdakine kıyasla daha yüksek olduğunu ve temas çizgisi topografyasının buharlaşma hızı üzerine etkisi olmadığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca Shanahan modelinde olduğu gibi enerji bariyeri hesabı yapmışlar ve her bir kayma-yapışma olayında kayma mesafesinin yüzeydeki sütunların merkezleri arasındaki boşluklara bağlı olduğunu ve hesaplanan enerji bariyeri değerlerinin literatüre uyumlu olduğunu belirtmişlerdir [Anantharaju et al., 2009]. Benzer şekilde Duursma ve arkadaşları (2010) sütunlar ve boşluklar içeren desenli yüzeyler üzerinde kayma- yapışma davranışı incelemişlerdir. Daha derin boşluklara sahip yüzeylerde daha belirgin kayma- yapışma davranışı gözlemlediklerini ve hesaplanan enerji bariyerlerinin yüzeydeki desen boyutunun artmasıyla arttığını ve sütunlar için hesaplanan enerji bariyeri değerlerinin boşluklar için hesaplanana göre daha büyük olduğunu belirtmişlerdir [Duursma et al., 2010]. Bormashenko ve arkadaşları (2011) damlanın güçlü takılma yaptığı metal ve zayıf

takılma yaptığı polimer yüzeyleri üzerinde kayma- yapışma davranışını incelemişler ve potansiyel enerji bariyerlerini hesaplamışlardır [Bormashenko et al., 2011]. Polimer yüzeylerinde kayma- yapışma davranışı görülürken güçlü takılma yapan metalik yüzeylerde takılmadan dolayı bu tür bir davranış gözlenmemiştir. Temas çizgisinin takılı kalmasından oluşan potansiyel enerji bariyerleri her bir polimer yüzeyi için hesaplanarak tablo halinde rapor edilmiş, ayrıca yapışma zamanı hesabı yapılmıştır [Bormashenko et al., 2011].

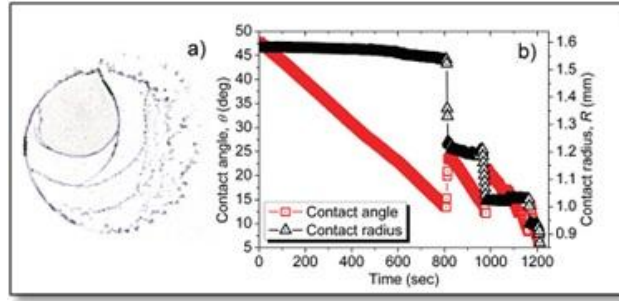
Orejon ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, buharlaşan etanol, su ve TiO_2 içeren dispersiyon damlalarının kayma- yapışma davranışını ve bu davranış üzerinde hidrofobisitenin ve nanopartikül konsantrasyonunun etkilerini incelemişlerdir. Daha hidrofobik yüzeylerde takılmanın (pinning) olmadığı ve temas yarıçapının doğrusal bir şekilde azaldığını ortaya koymuşlardır. Nanopartikül varlığı durumunda ise nanopartiküllerin hem hidrofilik yüzeylerde hem de hidrofobik yüzeylerde takılmayı (pinning) desteklediği ve özellikle hidrofobik yüzeylerde nanopartiküllerin kayma- yapışma davranışını artırdığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, nano partikül konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak depinning enerji bariyerini hesaplamışlar ve nano partikül konsantrasyonunun artması ile depinning için gerekli enerji bariyerinin de arttığını bulmuşlardır [Orejon et al., 2011].



Şekil 6.12: a) 750 mbar b) 250 mbar da buharlaşan damlaya ait kalıntı görüntüleri ve buharlaşma süresince temas açısı ve serbest enerjinin zamanla değişimi.

Askounis ve arkadaşları TiO_2 ve SiO_2 nanopartiküllerini içeren damlaların buharlaşmasını ve oluşan halka şeklindeki yapıları ilk defa atomik kuvvet mikroskobu kullanarak incelemişlerdir [Askounis et al., 2011], [Askounis et al.,

2012], [Askounis et al., 2013]. 2012 yılında yaptıkları çalışmada % 0.125 SiO₂ dispersiyonlarının kapalı bir hücrede atmosfer basıncını değiştirerek, basıncın kalıntı oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Buna göre atmosfer basıncı 750 mbar olduğunda kayma- yapışma hareketinin gözlemlendiği iç içe halka şeklinde yapılar oluşmuştur. Basınç 500 mbar a düşürüldüğünde takılma meydana gelmekte ve kahve lekesi şeklinde kalıntılar elde edilmektedir. 250 mbar da ise Şekil 6.12’de görüldüğü gibi daha kalın halka oluştuğu gözlenmiştir. 100 mbar da ise kalıntının içinde de birikmeler meydana gelmektedir. Kayma- yapışma hareketi gözlemlendiğinde her atlamadan önce $\delta\bar{G}$ değerinin arttığı ve sonra neredeyse sıfıra yaklaştığı gözlenmiştir. Atlama olmadan hemen önce bu değer histeretik enerji bariyeri değerini aşar (bu durumda $\delta\bar{G}$ değeri enerji bariyeri değerine eşit olmalıdır), ve sonra enerjik olarak daha elverişli pozisyona kayar. Burada temas çizgisinin atlama yapması için gereken minimum $\delta\bar{G}$ olduğu söylenebilir. Takılmanın gerçekleştiği durumda ise sistemin serbest yüzey aşırısının buharlaşma süresince katlanarak arttığı gözlenmektedir. Kayma- yapışmadaki değere kıyasla büyüktür ve bu enerji burada atlamanın olabilmesi için yeterli değildir.



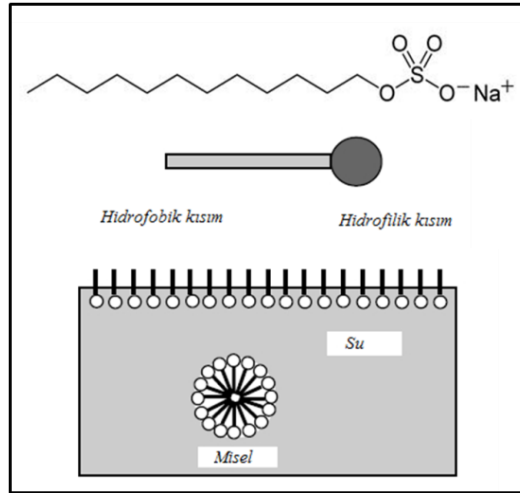
Şekil 6.13: a) % 0.125 SiO₂ nanopartikül içeren dispersiyon damlasının buharlaşma sonucunda oluşturduğu kahve lekesi kalıntısı b) temas açısı ve temas yarıçapının zamanla değişimi.

Askounis ve arkadaşları 2013 yılında ise 40 mbar düşük basınçta kayma- yapışma davranışı ve takılmanın birlikte görüldüğü davranışı incelemişlerdir. Temas çizgisinin takılı kaldığı süre boyunca $\delta\bar{G}$ değeri artış göstermektedir ve bu sırada halka oluşumu görülür (Şekil 6.13). 800 saniyede $\delta\bar{G}$ değeri maksimuma ulaşır (histeretik enerji bariyeri) ve bu noktadan sonra temas çizgisi daha düşük enerjili olduğu, R 'nin daha düşük θ 'nın ise daha yüksek olduğu duruma atlama yapar [Askounis et al., 2013].

7. SURFAKTAN İÇEREN DAMLALARIN BUHARLAŞMASI SONUCU OLUŞAN KALINTILAR

7.1. Yüzey Aktif Madde (Surfaktan) ve Çeşitleri

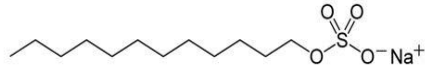
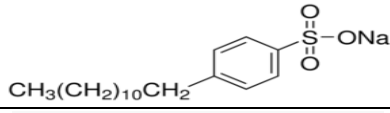
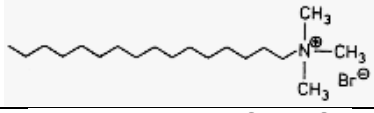
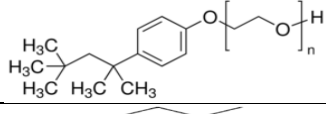
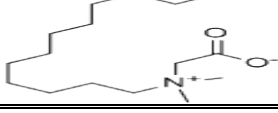
Yüzey aktif maddeler (surfaktan) suda veya sulu çözeltide çözündüğünde bulunduğu ortamın yüzey gerilimini değiştiren (çoğunlukla azaltan), suyu seven (hidrofilik) ve suyu iten (hidrofobik) kısımların bulunduğu maddelerdir. Sulu çözeltide surfaktanların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltiden ayrılması ve hidrofilik kısmının çözeltiye doğru yönelmesi şeklindedir. Bu çift yönlü eğilim, ara yüzeylerde surfaktanların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregaların oluşumunu sağlamaktadır.



Şekil 7.1: Yüzey aktif madde ve miselin şematik gösterimi.

Surfaktan moleküllerinin, hidrofilik grupları çözelti içine adsorplanırken hidrofobik grupları ise sudan uzakta su/hava ara yüzeylerine adsorplanır. Bunun bir sonucu olarak, ara yüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir. Ara yüzeyde surfaktan moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltinin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir. Surfaktanlar molekülün baş kısmında taşıdıkları gruplara göre sınıflandırılırlar (Tablo 7.1).

Tablo 7.1: Surfaktan türlerine örnekler.

Tür	İsim	Yapı
Anyonik	Sodyum dodesil sülfat (SDS)	
	Sodyum dodesil benzen sülfonat (NaDDBS)	
Katyonik	Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)	
Non-iyonik	Triton X-100	
Amfoter	Lauryl betaine	

Anyonik yüzey aktif maddelerde molekülün baş kısmı negatif yüklüdür (sülfat, sülfonat, karboksilat grupları gibi). Bu yüzey aktif maddeler suya eklendiklerinde iyonlaşarak negatif yüklü hale geçerler. Negatif yüklü yüzey aktif maddeler ise pozitif yüklü partiküllere bağlanırlar. Anyonik surfaktanlar, surfaktanların büyük bir kısmını meydana getirir ve anyonik surfaktanlar diğer surfaktan sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadır. Bunların daha çok kullanılmasının nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. Anyonik surfaktanlar birçok deterjan formülasyonunda kullanılmaktadır. Anyonik surfaktanların en bilinen örneği sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$, SDS) surfaktanıdır. Yüklü sülfat grubu baş kısmını (hidrofilik), dodesil hidrokarbon kuyruk kısmını (hidrofobik) oluşturur. Kritik misel konsantrasyonu 8mM'dır ve oda sıcaklığındaki sulu çözeltilerinde bu konsantrasyondan sonra miseller oluşturur [Elworthy, 1966], [Moroi, 1997], [Doğancı et al., 2011], [El-Hafian and Yahaya, 2011]. SDS adsorpsiyon davranışları açısından da en yaygın olarak çalışılan yüzey aktif maddedir.

Katyonik yüzey aktif maddeler bir hidrofilik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerir. Bu grubun endüstriyel önemi olan tüm bileşikleri katyonik yük taşıyan azot atomu içerir. Hem amin hem de kuaterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır. Aminler, yalnızca protonlanmış durumda surfaktant olarak fonksiyon gösterirler, bu yüzden yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Kuaterner amonyum bileşiklerinin pH'a karşı duyarlılığı yoktur. Kuaterner olmayanlar da çok

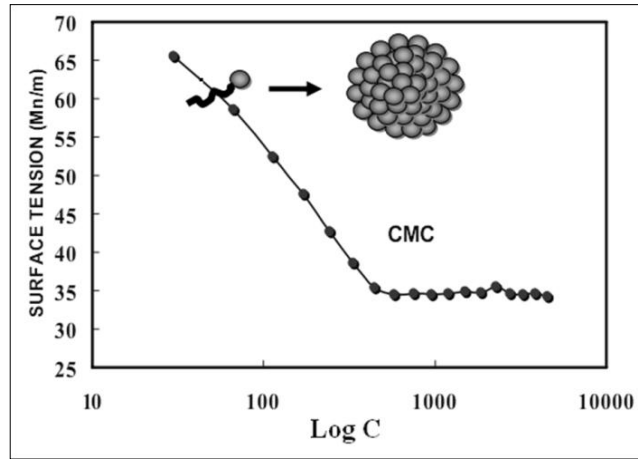
değerlikli anyonlara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir. Katyonik yüzey aktif maddelerin pozitif yüklü hidrofilik grupları su yüzeyinde negatif yüklü yüzeye doğru dizilirler ve su yüzeyine adsorblanarak yüzeyi hidrofobik yaparlar. Katyonik yüzey aktif maddeler pahalı olmalarına rağmen antiseptik özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Cetil trimetil amonyum bromür (CTAB) katyonik bir yüzey aktif madde olup kuyruk kısmı uzun alkil zincirinden baş kısmı ise kuarterner amonyum tuzundan oluşmaktadır. Amonyum yapılarında, azot atomu 4. bağı oluşturmak için 2 elektron vererek pozitif yüklenir.

Non-iyonik surfaktanlar yüklü grup içermezler ve bu moleküllerin iyon olmayan grubunda çoğunlukla çok sayıda oksijen, azot ya da kükürt atomları vardır. Suda çözünen kısımlarında genelde hidroksil grupları veya polioksietilen zincir grupları bulunabilir. Sulu ortamda çözündükleri veya dispersiye oldukları zaman yüklü tanecik oluşturmaz, yani iyonlarına ayrılmazlar. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan surfaktantlar, polar grup olarak ya bir polietere ya da polihidroksil birimlerine sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir. Polietilen oksitler, alkil glukozitler, sorbitan esterler, polioksietilen sorbitan esterler örnek olarak verilebilir. Non-iyonik yüzey aktif maddelerin en önemli avantajı, hidrofilik kafa ve hidrofobik kuyruk uzunlukları gerektiğinde değişebilir olmasıdır. Hidrofilik veya hidrofobik gruplar çözücünün yapısına göre yüzeyde konumlanabilirler [Erbil, 2006].

Amfoter yüzey aktif madde molekülünde hem pozitif hem negatif yükler bulunur ve net yük sıfırdır. Sulu çözeltilerinde ortamın pH değerine göre hem anyonik hem de katyonik davranış gösterebilirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir. Hem pozitif hem de negatif yük taşıdıklarından dolayı, hem pozitif hem negatif yüklü yüzeylere yüzeyin yükünü değiştirmeden adsorplanabilirler. Asit ve bazlarda kararlıdır. Uzun zincirli amino asitler, sülfobetain ve dodesidimetil propan sultain örnek olarak verilebilir [Erbil, 2006].

Yüzey aktif maddelerin en önemli özelliklerinden biri kritik misel konsantrasyonudur (cmc). Sulu bir çözeltiye eklenen surfaktan monomerleri ilk olarak yüzeye yerleşirler ve sıvının yüzey gerilimini düşürürler. Surfaktan konsantrasyonunun arttırılmasıyla yüzeye yerleşemeyen fazla surfaktan monomerleri çözelti içine geçer ve kümelenerek miselleri oluştururlar (Şekil 7.1). Sulu

çözeltilerde hidrofobik kuyrukların merkezde, hidrofilik başların çözücüye dönük olduğu bir küre oluşur. Misellerin oluşmaya başladığı minimum yüzey aktif madde konsantrasyonuna “kritik misel konsantrasyonu” (cmc) denir. Surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değişime karşılık gelen surfaktan konsantrasyonu olarak da tanımlanır (Şekil 7.2). Mono tabaka adsorpsiyonunun tamamlandığı ve yüzey aktivite özelliklerinin optimum olduğu noktayı gösterir. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde monomer konsantrasyonu neredeyse sabittir. Yüzey aktivitesinin sebebi monomerler olduğu için, çözeltinin yüzey aktif madde özelliklerinde belirgin bir değişim olmaz. Miseller yüzey aktivitesine sahip değildir. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması çözeltideki monomer sayısını etkilemez fakat misellerin yapısını etkiler [Farn, 2006].



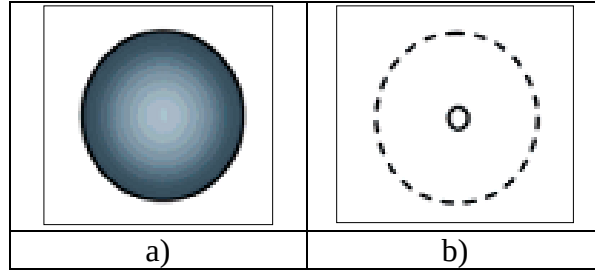
Şekil 7.2: Yüzey geriliminin konsantrasyonla değişim grafiği ve kritik misel konsantrasyonu.

İyonik surfaktanlarda misel oluşması, misel oluşmasına karşı bir etki olan benzer yüklü polar baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelere karşı iş yapmak demektir. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise, misel oluşumuna karşı beklenen itme kuvveti olmadığından, miseller iyonik olanlara göre daha düşük konsantrasyonda meydana gelir.

Kritik misel konsantrasyonu fiziksel özelliklerdeki değişimler ölçülerek bulunabilir. Elektrik iletkenliği, bulanıklık, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi, çözünabilirlik, oto difüzyon bu özelliklere örnek olarak verilebilir. Yüzey gerilimi ölçümü en çok kullanılan metottur [Farn, 2006].

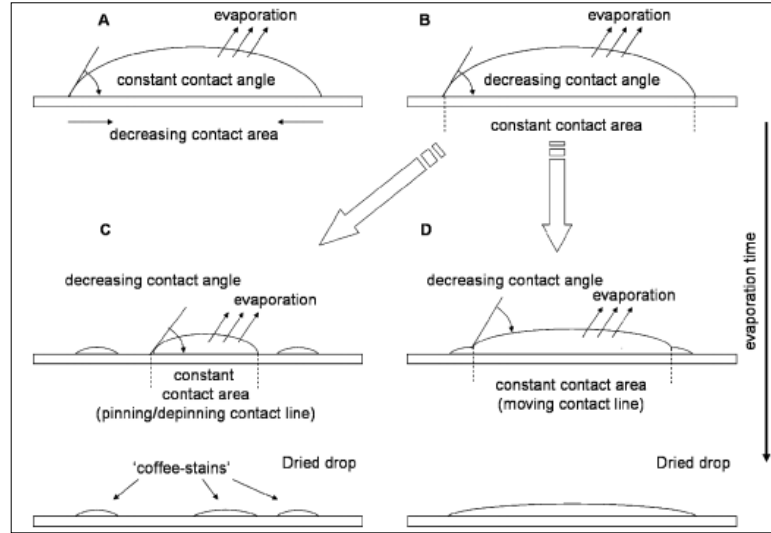
7.2. Sadece Surfaktan İçeren Damla Buharlaşması ve Oluşan Surfaktan Kalıntılar

Saf sıvı damlaları yanında surfaktanlar, organik-inorganik tuzlar, pigmentler vs. gibi çözünen madde içeren damlaların buharlaşması son yıllarda uygulama alanlarının artması ile önem kazanmıştır. Çözünen bir madde içeren damlanın katı üzerinde buharlaşması sonucunda desenlenmiş kalıntı oluşturmaları DNA/RNA mikro dizileri, mikro lensler, tarımsal ilaçlama, mürekkep püskürtmeli baskılama metodu ile üretilmiş elektronik cihazlar gibi uygulamalarda anahtar teknik haline gelmiştir. Bu gibi birçok uygulama alanı olmasından dolayı buharlaşan damlalardaki mikro sıvının hareketi teorik ve deneysel olarak araştırılmaktadır (Şekil 7.3).



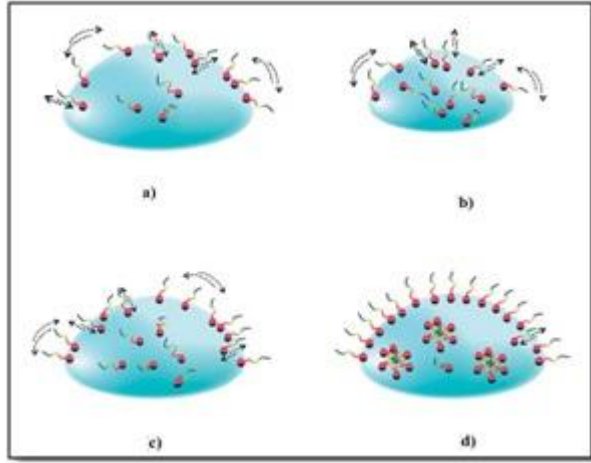
Şekil 7.3: Bir katı üzerindeki damlanın a) ilk hali, b) damla buharlaşmasından sonra katı üzerinde kuruyan kalıntının şematik görünümü.

Buharlaşma sonrası oluşan kalıntının şekli doğrudan veya büyük çoğunlukla buharlaşma modelinden etkilenmektedir. Azalan temas yarıçapı modeliyle buharlaştığında, başlangıç damla alanının merkezinde küçük sivri bir uç oluşturmaktadır. Halka veya üniform film çökelti daha çok damla sabit temas yarıçapı modelinde buharlaştığında elde edilmektedir. Buharlaşma modellerinin şematik gösterimi Şekil 7.4’de verilmiştir. Solvent buharlaşmasının son aşamalarında temas çizgisi kendini halkadan ayırır ve yüzeyin farklı ıslatılabilirlik özelliklerine sahip olması nedeniyle merkezde ince film şeklinde değişik desenler oluşturabilir. Buharlaşmanın yüzey üzerindeki değişimi ve hızı kontrol edilerek oluşan kalıntının şeklini ve kalınlığını kontrol etmek mümkündür.



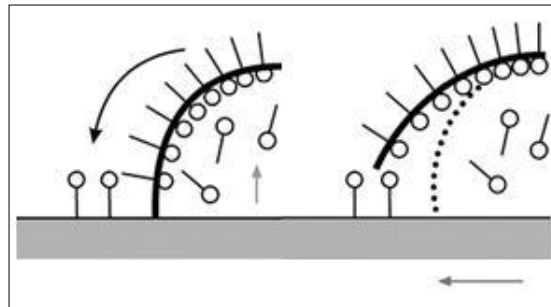
Şekil 7.4: a) Sabit temas açısı ve b) sabit temas yarıçapı mekanizması c) temas çizgisinde takılma-takılmama ile “kahve lekesi” yerleşiminin oluşması d) damla sabit temas yarıçapı ile buharlaşır ve temas çizgisi hareket halinde olduğundan dağılmış bir yerleşme olur.

Buharlaşıma başlangıçta surfaktan moleküllerini sıvı-buhar sınırında yoğunlaştırmaktadır. Su ve surfaktan arasındaki etkileşimler Fang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir [Fang et al., 2012]. İyonik surfaktan SDS, katyonik surfaktan dodesiltrimetilamonyum klorür ve noniyonik surfaktan n-dodecil- β -D-maltosid ile çalışılmış, yüzey olarak oktadesiltri-klorosilan (OTS) kaplı silikon kullanılmıştır. Kuruma koşulları hakkında bilgi elde etmek için temas açısı ve temas yarıçapının zamanla değişimi takip edilmiştir. Surfaktan içeren damlaların buharlaşması Şekil 7.5’te şematik olarak gösterilmiştir. Surfaktanların su damlasının kurumasını hızlandırdığını tespit etmişlerdir. Uzun kuyruklar ve hidrojen bağı oluşumunu sağlayan baş gruplar sulu damlanın davranışı daha çok etkilemektedir.



Şekil 7.5: Surfaktan içeren damlaların buharlaşmasının şematik gösterimi. a) $c < cmc$ olduğunda surfaktan tercihen sıvı-buhar ara yüzeyinde salınım ve titreşim yapar, b) suyun buharlaşması süresince bazı moleküller sıvı-buhar ara fazından sıvının içine taşınır, c) $c < cmc$, daha fazla molekül ara yüzeyde salınım ve titreşim yapar, d) $c > cmc$ sistemin yoğunlaşmasına bağlı olarak her iki hareket her iki modda hapsedilir.

Surfaktan moleküllerinin su damlasından hidrofobik yüzey üzerine transferi yüzeyin üçlü faz temas çizgisindeki ıslatılma karakterini değiştirir. Surfaktan molekülleri katı-buhar ara yüzey gerilimini artırır ve başlangıçta hidrofob olan katı yüzeyini hidrofilikleştirir. Bu su damlasının zamanla yüzeyde yayılmasına sebep olur. Starov ve arkadaşları surfaktan moleküllerinin yüzey üzerindeki davranışlarını ve yüzeyin surfaktanlar tarafından ıslatılabilirliğini inceleyen birçok çalışma yapmışlardır [Starov et al., 2000], [Starov, 2004], [Lee and Starov, 2007], [Lee et al., 2008], [Starov et al., 2010], [Ivanova and Starov, 2011], [Semenov et al., 2013].



Şekil 7.6: Starov'a göre hidrofobik yüzeyler üzerine sulu surfaktan çözeltisinin yayılma mekanizması.

SDS damlası yüzeye yerleştirilince su damlasından farklı temas açısı ve temas yarıçapı değerleri vermektedir. SDS konsantrasyonu arttıkça yüzeye yayılma daha

fazla olacaktır ve temas yarıçapı değeri ilk başta belli bir değere kadar yayılmakta ve sonra sabitlenmektedir.

- Kalıntı oluşumunu etkileyen faktörler:

Kuruyan bir damla, desen oluşturan sistemler için yeni, zengin ve tam olarak keşfedilmemiş bir örnektir. Birçok yolla kontrolü sağlanabilir: çözünen konsantrasyonu, partikül büyüklüğü, surfaktan konsantrasyonu, iyonik kuvvet, buharlaşma hızı, partikül karışımları oranı vs kontrolü gibi. Bunların yanında sıcaklık, çevre basıncı, bağıl nem gibi faktörlerde oluşan kalıntının üzerinde etki etmektedir. Serbest kuruma koşulları etkili bir kontrol sağlamamaktadır. Bu faktörler çoğunlukla buharlaşma hızı üzerine etki eder. Artan sıcaklık damlanın daha hızlı kurumasına sebep olur. Düşük basınçlar oda koşullarındaki atmosfer basıncına göre buharlaşma süresini arttırarak çok farklı yapılarda kalıntı oluşmasına sebep olurlar [Askounis et al., 2012]. Bağıl nem son yapının şeklini belirlemede önemli faktörlerden birisidir ve meydana gelen kalıntının şeklini etkilemektedir. Bağıl nem % 6 yerine % 55'e ayarlanırsa damlaların buharlaşma süresi iki katına çıkar, daha düz ve büyük kristal yapılar ortaya çıkar. Düşük bağıl nemde kristallenme kenarlarda başlar ve daha dairesel şekillenmiş kristaller oluşur. Yüksek bir bağıl nem ortamı daha düşük buharlaşma hızı sağlar, farklı yapılarla sonuçlanan kenarlara doğru daha yavaş kapiler akış oluşturur ve bu daha yavaş akış kristallenmenin kenarlarda başlamasını sağlamaz.

Damla buharlaşmasında surfaktan etkisi ve buharlaşma sonunda oluşan kalıntının deseni kendiliğinden düzenlenme prosesi ve mikro fabrikasyon çalışmalarında yeni teknikler ve stratejiler geliştirmek için son yıllarda oldukça çok çalışılmaktadır. Surfaktan ilavesi buharlaşma davranışını ve oluşan kalıntıyı kontrol etmenin etkili bir yoludur. Surfaktan eklenmesi sıvıların yüzey gerilimini düşürerek damlanın başlangıç temas açısını düşürür, ancak su damlasının buharlaşma hızına etki etmemektedir [Doganci et al., 2011]. Buda damla çevresinde geri çekme kuvvetlerini düşürerek damlanın kararlılığını artırmaktadır. Dolayısıyla üçlü-faz çizgisi korunur ve temas çizgisi sabitlenir. Buharlaştırma sırasında ortam basıncını düşürerek sabit temas alanı sağlanabilmektedir. Katkı maddesi ve surfaktanların kullanımı birçok avantaj sağlamaktadır.

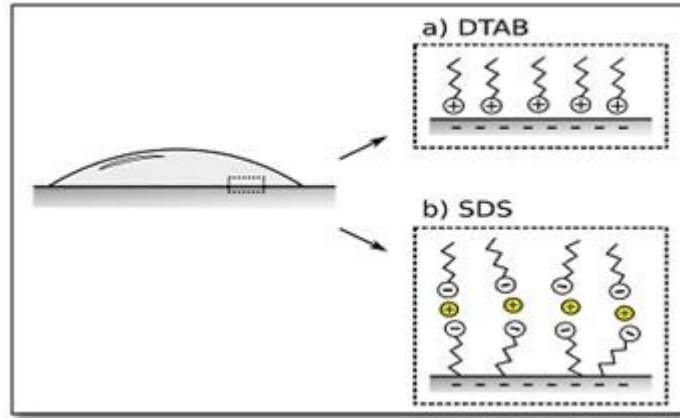
Dutschk ve arkadaşları üç farklı iyonik karakterde anyonik (SDS), katyonik (DTAB) ve non-iyonik (pentaetilen glikol monodesileter) surfaktanları ile

hidrofobiklikleri farklı yüzeyler üzerinde çalışmışlardır [Dutschk et al., 2003]. Silikon wafer üzerine kaplanmış PP ve Teflon AF, Parafilm, PVF (polivinil florur) ve PET (polietilen teraftalat) film yüzeyleri incelenmiştir. Yüzey hidrofobikliğinin etkisi, surfaktan konsantrasyonu ve surfaktanın iyonik karakterinin damla yayılmasına etkisi araştırılmıştır. Anyonik SDS çözeltisinin tüm yüzeyler üzerindeki yüzey gerilimi ve denge temas açısı artan surfaktan konsantrasyonu ile lineer olarak azalmaktadır. Katyonik DTAB surfaktanı da aynı trendi göstermektedir. Ayrıca polimerin yüzey enerjisi ne kadar yüksekse denge temas açısı da o kadar küçüktür. Hangi konsantrasyonda olursa olsun SDS ve DTAB düşük enerjili yüzeylerde ($\leq 23 \text{ mJ/m}^2$) yayılmazken, kısmen hidrofobik (yüzey enerjisi $\sim 36 \text{ mJ/m}^2$) yüzeylerde yayılmaktadırlar. Noniyonik surfaktan ise her türlü yüzeyde yayılmaktadır. Lee ve arkadaşları sulu surfaktan çözeltilerinin yayılma ve ıslatma özelliklerini incelemişlerdir [Lee et al., 2008]. Szymczyk ve arkadaşları önce sodyum desil sülfat ve sodyum dodesil sülfat ikili surfaktan karışımlarının PTFE yüzeyi üzerinde [Szymczyk and Janczuk, 2010], daha sonra 11 farklı surfaktanın PTFE, PMMA ve naylon-6 yüzeyi üzerinde adsorpsiyon ve ıslatılabilirliklerini incelemişlerdir [Szymczyk et al., 2012]. Surfaktan ilavesi yüzey gerilimini düşürür. Herhangi bir yüzey üzerinde surfaktan çözeltisinin temas açısı ve yüzey gerilimi konsantrasyona ve surfaktanın çeşidine bağlıdır. Hava/su ve PTFE/su ara yüzeylerinde SDS moleküllerinin yönelmesi ara yüzeylere dik olacak şekildedir. CMC yakınlarında konsantrasyonun logaritması ($\log C$) ve yüzey gerilimi arasında lineer bir bağlantı bulunmaktadır.

Birdi ve Vu (1993) sıvı-cam ara yüzeyindeki elektrostatik etkileşimlerin rolünü belirlemek üzere SDS ve CTAB surfaktanlarının cam üzerindeki buharlaşması üzerinde çalışmışlardır. 17 mM SDS konsantrasyonundaki damlaların katı/sıvı ara yüzeyinde aynı hacimdeki su damlasına göre daha küçük temas açısı ve daha büyük temas yarıçapına sahip olduğunu ve daha hızlı buharlaştığını tespit etmişlerdir [Birdi and Vu, 1993]. Chandra ve arkadaşları sıcak paslanmaz çelik yüzeyi üzerinde SDS damlalarının buharlaşmasını takip etmiş ve SDS damlalarının yayılmasının ısı transfer alanını arttırdığını ve bu etkinin yüzeyi soğutmaya katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Temas açısı 90° den 20° ye düşmesiyle damla buharlaşması zamanının % 50 azaldığını belirtmişlerdir [Chandra et al., 1996]. Lunherheimer ve Zembala (1997) miristik, palmitik, perflorodekanoik asitin sodyum tuzları gibi suda çözünür surfaktanlar ve SDS'nin ve suda çözünmez n-dekanol mono tabakalarının

ozmometrik yöntem ile su damlası buharlaşmasını ne derece azalttığı üzerine çalışma yapmışlardır. Buna göre çözünür surfaktanlar sık istiflenmiş adsorpsiyon tabakası oluşturmamışlarından çözünmeyen mono tabakalara kıyasla literatürdeki önceki deneysel bulguların aksine buharlaşmanın önlenmesi üzerine çok az bir etkileri olduğunu ortaya koymuşlardır [Lunkerheimer and Zembala, 1997]. Fainerman ve arkadaşları (2007) ise damla şekli analiz tensiyometresi ile surfaktanlarla kaplı damlaların buharlaşma hızları üzerine çalışma yapmışlardır. Suyun buharlaşma hızını % 20-25 oranında azaltan çözünmeyen noniyonik n-dodekanol mono tabakası ile kıyaslandığında anyonik SDS ve noniyonik etoksillenmiş surfaktan $C_{14}EO_8$ 'in suyun buharlaşma hızını önemli derecede etkilemediğini ortaya koymuşlardır.

Doğancı ve arkadaşları (2011) Teflon-FEP yüzeyi üzerinde cmc altında ve üstünde farklı konsantrasyonlarda (0.008 ile 400 mM arasında) SDS damlalarının buharlaşmasını takip eden sistematik bir çalışma yapmışlardır. Literatür ile uyumlu olarak SDS ilavesinin su damlası buharlaşma hızına etki etmediğini tespit etmişlerdir. Başlangıç temas açısı hidrofobik Teflon-FEP yüzeyinin konsantrasyon değişimi ile artan bir şekilde hidrofilikleştüğünü gösteren $104 \pm 2^\circ$ den $68 \pm 1^\circ$ ye düşmüştür. Lucassen-Reynders denklemi kullanılarak SDS'nin Teflon-FEP yüzeyine % 76 oranında adsorplandığı tespit edilmiştir [Doğancı et al., 2011].



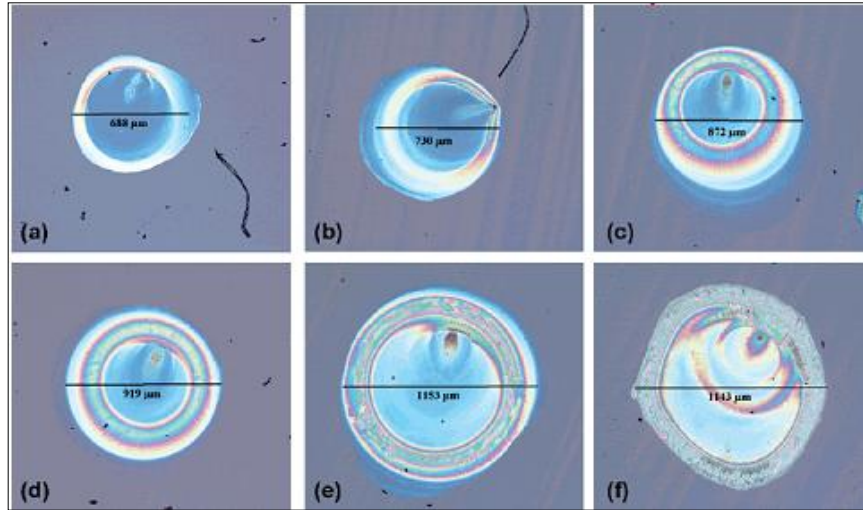
Şekil 7.7: Mika yüzeyi üzerinde surfaktanların olası adsorpsiyon mekanizmaları
a) DTAB b) SDS.

Bernardes ve arkadaşları 2010 yılında SDS ve DTAB (dodesiltrimetil amonyum bromid) surfaktanlarının mika yüzeyi üzerinde buharlaşmalarını takip etmiş ve oluşan kalıntıların morfoloji ve yapı özelliklerini incelemişlerdir [Bernardes et al., 2010]. Bu çalışmada bağıl nem, damla hacmi, surfaktan konsantrasyonu ve

kuruma sıcaklıklarının kalıntı oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 7.7). % 15- % 50 bağıl nemde kuruyan 2mM SDS damlaları etrafı kalın halkalı, birbirine benzer morfolojide kalıntılar oluşturmuştur. 5 µl ve 10 µl hacimlerinde çalışılan damlaların benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyonda oluşan kalıntının daha kalın ve yoğun olduğu, düşük konsantrasyonda ise benzer morfolojinin daha seyreltik bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Farklı kurutma sıcaklığı denendiğinde yüksek sıcaklıkta kurutulan damlalarda iç içe halkalar olduğu gözlenmiştir. Sıvı hareketi ve bunun sonucunda oluşan damlanın deseninin kuruma koşulları ve surfaktan konsantrasyonu değiştirilerek oluşturulabileceğini göstermişlerdir. Burada surfaktan konsantrasyon artışı ile çap kontrolü sağlanması üzerinde bir çalışma yapılmamıştır.

7.3. Surfaktan ve Katı Dispersiyon İçeren Damla Buharlaştırması Sonucu Oluşan Katı Kalıntılar

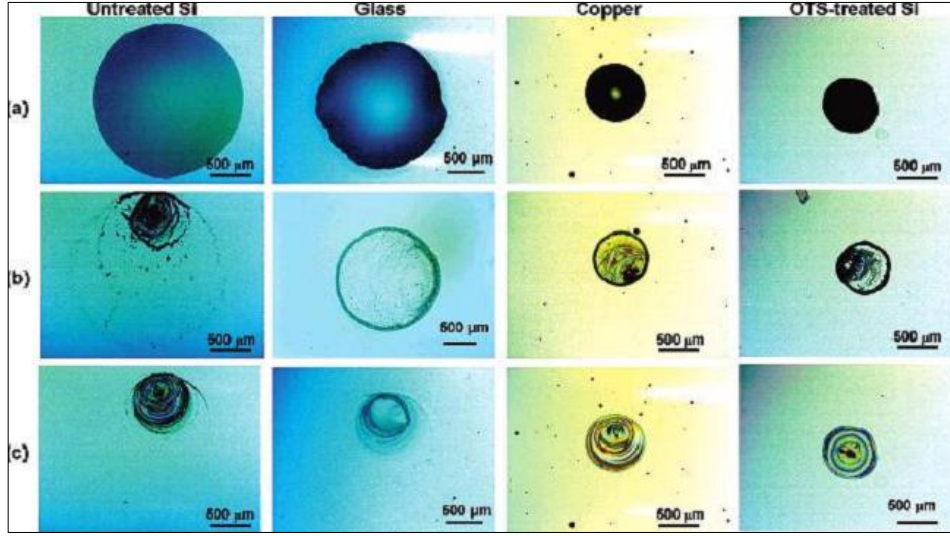
Small ve arkadaşları SDS içeren SWNT (tek duvarlı karbon nanotüp) dispersiyonları ile kalıntı oluşumu üzerine bir çalışma yapmışlardır [Small et al., 2006]. Öncelikle optimum SDS konsantrasyonunu belirlemek üzere % 0.05-1.00 (w/v) konsantrasyonlarında (yani 1.7-34.7 mM SDS) farklı yüzeyler üzerinde 100 nL SDS damlalarının buharlaşmasını takip etmiş ve oluşan kalıntıları incelemişlerdir. Damlalar Deerac Fluidics Equator sıvı sistemi yardımıyla damlatılmış, 24°C ve % 45 bağıl nemde çalışılmıştır. Şekil 7.8’de görüldüğü üzere surfaktan konsantrasyonun artması ile SDS kalıntılarının çaplarının da arttığı belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar neticesinde tüm denemelerin % 0.25 w/v (8.7 mM) derişimdeki SDS konsantrasyonu ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 7.8: 100 nl’lik farklı SDS konsantrasyonundaki damlaların silikon wafer üzerinde buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların optik mikroskop görüntüleri a) % 0.05, b) % 0.1 c) % 0.2 d) % 0.25 e) % 0.5 f) % 1.0 SDS konsantrasyonu.

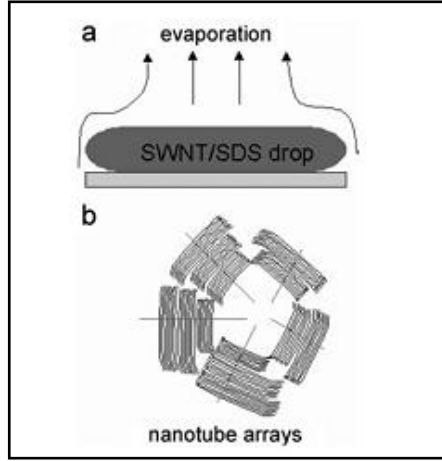
Daha sonra sabit SDS konsantrasyonunda hazırlanan SDS-SWNT dispersiyonları farklı hidrofobisiteye sahip yüzeyler üzerinde buharlaştırılarak elde edilen kalıntılar incelenmiştir (Şekil 7.9). Buharlaşma sırasındaki nanotüplerin düzeni agregalar (SDS-SWNT dispersiyonundaki) ve yüzeyin hidrofobluğu tarafından kontrol edilmektedir. Hidrofob yüzeyler üzerinde, SDS-SWNT damlaların buharlaşması sabit temas alanına göre gerçekleşmektedir. Hidrofilik substratlar üzerinde, SDS-SWNT dispersiyonundaki nanotüp agregalar temas çizgidinden hareketini durdurmakta, bunun sonucu olarak da kahve lekesi oluşmaktadır. Farklı yüzeyler üzerinde buharlaşan damlaların yüzey hidrofobluğunun artışı ile buharlaşma zamanı artmaktadır. Çoğu hidrofob yüzeyde buharlaşma olayı buharlaşmanın son aşamasına kadar sabit temas alanı modeline göre gerçekleşmektedir. Cam lamalar üzerinde buharlaşma olayı azalan temas alanına değişmesinden önce, ilk olarak sabit temas alanına göre gerçekleşmektedir. En düşük hidrofobluğa sahip yüzey üzerinde (işlenmemiş silikon) buharlaşma azalan temas alanına göre gerçekleşmektedir. Filmdeki simetrik özelliklerin görünüşü temas çizgisinin film oluşum süreci süresince hareketine bağlıdır ve yüzeyin hidrofobluğu tarafından yönetilmektedir. Hidrofilik yüzeyde (işlenmemiş silikon) temas çizgisi (bu damlanın en üstünde) film oluşumu süresince takılı kalır (pinned) ve eşit bir şekilde azalmamaktadır. Bunun tersi, hidrofobik yüzeyde (OTS-işlenmiş silikon) temas çizgisi tüm damlanın çevresinden eşmerkezli (ve simetrik) olacak şekilde halka oluşturarak eşit bir şekilde

azalmaktadır. Bu sebeple yüzey hidrofobluğu buharlaşmış damlanın görünümünde önemli bir rol oynamaktadır [Small et al., 2006].



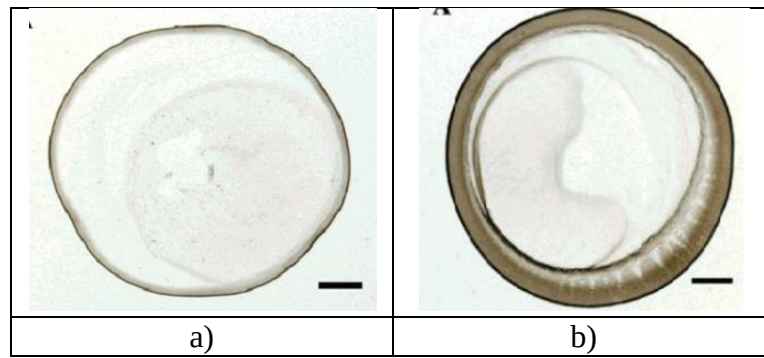
Şekil 7.9: Farklı yüzey gerilimlerine sahip yüzeyler üzerinde % 0.25 wt. SDS-SWNT dispersiyonlarının buharlaşmasından elde edilen kalıntılar a) damlanın yüzeye yerleştirildiği andan itibaren b) direk hazırlanan çözeltiden elde edilen kalıntılar c) santrifüjlenmiş çözeltiden elde edilen kalıntılar.

SDS molekülleri karbon nanotüplerin birleşmesini ve topaklanmasını önlerken aynı zamanda yüzeyler üzerinde kendiliğinden yerleşmesini sağlamaktadır. Huang ve arkadaşları (2004) SDS ile kaplı SWNT lerin buharlaşma ile kendiliğinden yerleşmesini incelemişlerdir. 1 %'lik (34.7 mM) SDS ile sonikasyon uygulayarak SWNT dispersiyonları hazırlanmıştır. Yüzey olarak silikon wafer kullanılmıştır. Moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmesi sırasındaki itici kuvvetler, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerdeki surfaktanın kendiliğinden düzenlenmeye olan eğilimine dayandırılmıştır. SWNT tek katmanlarının yüzey-hava ara yüzeyine yakın bölgede olduğu gözlemlenmiştir. Su buharlaştıkça, surfaktan molekülleri daha düzenli bir yapıda (hexagonal liquid crystal phase) organize olur. Bu süreçte, kısmen hidrofobik SWNT'ler hava-su ara yüzeyine çekilir ve nanotüpler sıkıca örülmüş tek katmanlar halinde düzenlenir (Şekil 7.10). Surfaktan molekülleri hem bağımsız SWNT'lerin kümelenmesini engeller, hem de SWNT'lerin bir araya gelip sıralanmasına yardımcı olur. Suyun buharlaşması SDS kaplı nanotüplerin konsantrasyonunun, SDS için kritik misel konsantrasyonunun üstüne çıkmasına sebep olur ve SDS moleküllerinin kendi kendine organizasyonu, nanotüplerin yoğun ve yönelmiş şekilde bir araya gelmelerinde itici kuvvettir [Huang et al., 2004].



Şekil 7.10: a) Yüzeye yerleştirilmiş SDS-SWNT damlasının b) yüzey üzerinde buharlaşma ile kendiliğinden oluşmuş SWNT dizilerinin şematik gösterimi.

Li ve arkadaşları CNT'leri farklı bir surfaktan Triton X-100 kullanarak dispersiye etmiş ve damla buharlaşması ile organizasyonunu incelemişler, CNT'lerin cam ve silikon wafer gibi hidrofilik yüzeyler üzerinde damlanın çevresi etrafında yeniden dağılma, birikme ve yönlendirme yaptığını belirtmişlerdir. Özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin seyreltik çözeltilerinden oluşturulan damlaların buharlaşması sonucu oluşan kalıntıların damla büyüklüğünden etkilenmediği raporlanmıştır. Şekil 7.11'de görüldüğü üzere cam lam üzerinde damla tamamen buharlaştığında karbon nanotüplerin damla çevresi boyunca biriktiği ve bu oluşumun temas çizgisinin takılması sonucunda oluştuğu saptanmıştır [Li et al., 2006].

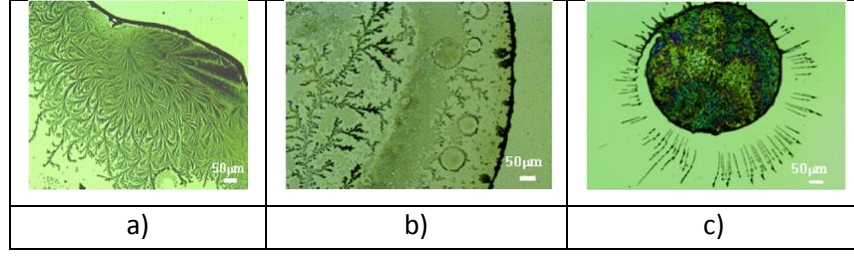


Şekil 7.11: a) Oda sıcaklığında 0.2 mg/ml SWNT b) % 0.04'lük MWNT çözeltisinin damla buharlaşması sonucunda elde edilen halkanın optik mikroskop görüntüsü.

Duggal 2006 yılında 2.4 mM F68 Pluronic sulu çözeltisi içinde asılı duran SWNT damlalarının kurumasını araştırmıştır. Dispersiyon konsantrasyonu homojenleştirme, ultrasonikasyon ve ultrasantrifüj işlemlerinin sonunda 20 ve 30

mg/L olacak şekildedir. Yüzey olarak cam yüzey kullanılmıştır. Yüzey üzerinde kabuk şeklinde kalıntılar oluşmuştur. Buharlaştırma esnasında çözücünün azalmasıyla birlikte oluşan kabuk hacmi buharlaştırma ilerledikçe azalmış ve yüzeyde dalgalanma meydana gelmiştir. Damlanın temas açısı değeri yarıçap çekilmesi boyunca sabit kalmıştır. Daha sonra temas çizgisi yüzeyde takılma yapmış ve bu sırada jelleşmiş çıkıntı ortaya çıkmış, buharlaştırma oranı hafifleyince yüzey üzerinde kabuk oluşmaya başlamıştır. Buharlaştırma süresince kabuğun kapladığı hacim azalmış ve yüzeyde dalgalanma meydana gelmiştir. F68 Pluronic-SWNT çözeltisinin damla kurumasına karşılık, aynı koşullar altında SDS-SWCNT çözeltisinin damla kurumasında kabuk oluşumu gözlenmemiş ve SWNT'ler damla merkezinde toplanmışlardır. Bu durumun sebebi; SDS molekülleri SWCNT'leri bir arada tutmak için bir örgü oluşturamazken uzun zincirli bir polimer olan F68 SWCNT'leri çapraz bir şekilde tutmak için karışık bir ağ oluşturabilmesidir [Duggal et al., 2006].

Zhang ve arkadaşları (2007) yaptığı çalışmada su ve etanol içindeki SWNT dispersiyonlarının silikon wafer üzerinde damla buharlaştırma yöntemiyle kendiliğinden dallanmış kırık desen, halka desen ve ince uzantılardan oluşan (fingering) desen oluşumunu incelemiştir. SWNT çözeltilerinin konsantrasyonu, saflık ve pH'ı, sıcaklık, ortamın bağıl nemi, silikon waferin hidrofobik özellikleri ve damla hacmi oluşan desenlerin şekillerini etkilemektedir. Farklı pH değerlerindeki çözeltilerden alınan damlalar Si-wafer üzerine damlatılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Su ile hazırlanan çözelti damlalarının buharlaşmadan sonra oluşan kalıntılarında dallanmış kırık desen ve halka desen görülürken, etanol ile yapılan çalışmalarda bu şekil yerine halka desen ve nokta desen gözlenmiştir. SWNT ile yüzey arasındaki sürtünme yeteri kadar olduğunda, SWNT'lerin difüzyonu engellenmiş olur ve SWNT birikintileri temas çizgisi yanında iğnelendiğinde halka desen oluşmuş olmaktadır. Bağıl nem % 75'den fazla olduğunda SWNT birikintilerinin sınır çizgisinde dallanmış kırık desen yerine fingering desen oluşmuştur (Şekil 7.12). Damla hacmi arttıkça fingering çizgisinin uzunluğunun arttığı gözlenmiştir [Zhang et al.,2007].



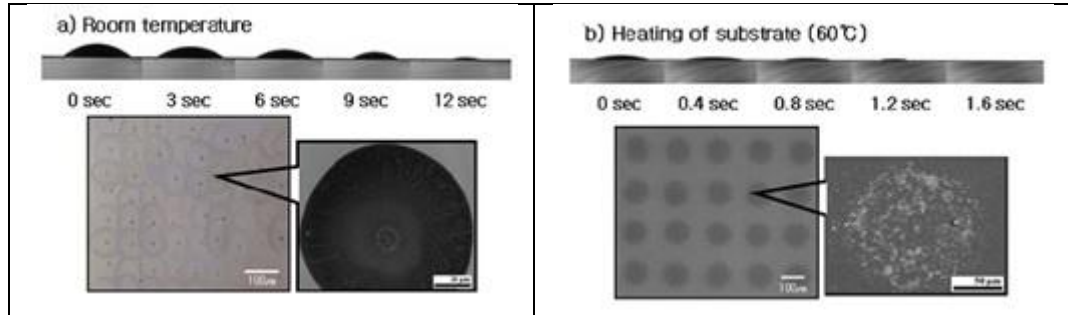
Şekil 7.12: a) Kırık desen, b) halka desen c) ince uzantılı desen oluşturmuş SWNT damlası kalıntıları.

Zhang ve arkadaşları SWNT'leri anyonik sodyum dodesil benzen sülfonat (NaDDBS) içersinde dispersiye etmiş ve cam, silikon wafer ve mika yüzeyleri üzerinde buharlaşmasını incelemiştir. Ayrıca asit işlemleri yöntemi ile hazırlanan çözeltiler ile yöntem kıyaslaması yapılmıştır. Yüzeyler üzerinde buharlaşmanın damlanın merkezinden kenarlara doğru katının çekilerek oluşturduğu kahve lekeli şeklinde kalıntılar elde edilmiştir [Zhang et al., 2010].

Sharma 2007 yılında yaptığı nano tüp veya nano tellerin dizilim, yerleşim ve kalıntı oluşumunu silindirik damlanın iç hidrodinamik akışı ile incelemiştir. Bu sebeple silindirik damla oluşturmak için deneysel bir platform geliştirilmiş ve buharlaşma boyunca damlaların iç hidrodinamikleri çalışılmıştır. Bu yöntemle hizalanan ve yerleşen SWNT'lerin elektriksel testlerde elektrot olarak üstün performans gösterdiğini kanıtlanmışlardır [Sharma et al., 2007]. Sharma ve Strano (2009) birbirini izleyen hidrofobik ve hidrofilik SAMs yüzeylerinin paralel desenlerini kullanarak ilk defa yüksek en-boy oranına sahip nanometre çaplı silindirik damlalar oluşturmuşlardır. SAMs yüzeyleri mikro temaslı baskılama tekniği ile oluşturulmuş ve seçili kısımlarda silindirik damlalar oluşturulmuştur. Damlanın çapı 1 mikrometrenin altına düştüğünde nanotüpler damlanın merkez eksenini boyunca yerleşme ve dizilme yapmaktadırlar. Silindirik damlanın boyutunun kontrol edilmesi buharlaşma modelini ve buna bağlı olarak iç akış nanopartiküllerin pozisyonunu ve yerleşmesini etkilemektedir [Sharma and Strano, 2009].

Engel ve arkadaşları (2008) ince film transistörleri oluşturmak üzere buharlaşma metodunu kullanarak yoğun ve hizalanmış karbon nanotüplerden mikro genişlikte bantlar oluşturmuşlardır [Engel et al., 2008]. Zeng ve arkadaşları (2011) farklı uygulamalar için spesifik desenler oluşturmak üzere buharlaşma yöntemini, dispersiyon kompozisyonunu ve yüzey geometrisini optimize ederek geniş alanda düz hizalanmış CNT latis desenleri elde etmişlerdir [Zeng et al., 2011]. Heo ve

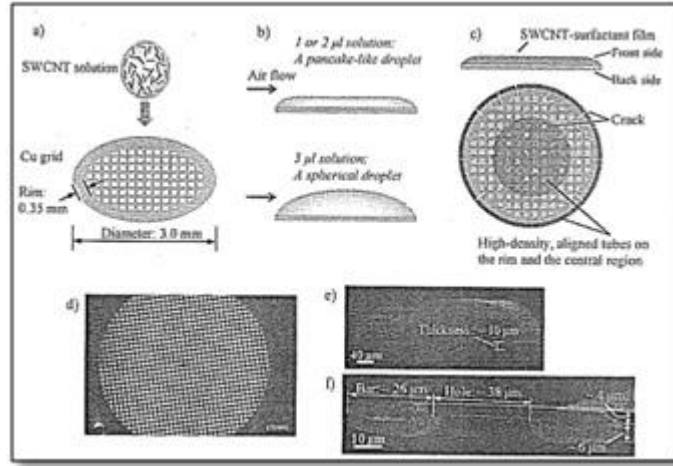
arkadaşları (2010) damla buharlaşması ile CNT- gümüş nano partikül karışımından düz tungsten ucu üzerinde düz-uç tipi CNT alan yayıcı ürettiriler. Konsantrasyon ve CNT karışım oranının değiştirilmesinin istenilen homojen CNT kaplamasını elde etmede önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir [Heo et al., 2010]. Liu ve arkadaşları (2012) sprey jet baskılama teknolojisi ile kahve lekesini elimine ederek platinyum ile desteklenmiş SWNT'den oluşan hidrojen gaz sensörü üretmişlerdir [Liu et al., 2012]. Lim ve arkadaşları SDS, NaDDBS ve polimerik bir surfaktan olan Nafyon kullanarak CNT çözeltileri hazırlanmışlardır. Çalışmada su bazlı CNT mürekkeplerinin akışkan özelliklerini, temas açısı ve yazdırılabilir çizgi genişliği arasındaki ilişkiyi incelemek ve alan yayıcı dizilimi üretmek için püskürtmeli baskılama tekniği kullanılmıştır. Başarılı bir baskılama için mürekkep belirli bir yüzey gerilimine, vizkoziteye ve temas açısına sahip olmalıdır. Deneysel sonuçlara göre SDS/CNT NaDDBS/CNT' ye kıyasla daha iyi desenler oluşturmaktadır [Lim et al., 2009]. Song ve arkadaşları (2008) homojen SWNT desenleri elde etmek üzere yüzey sıcaklığının, hidrofilitesinin ve püskürtme metodunun etkisini püskürtmeli yazıcı tekniği ile incelemişlerdir. Hidrofilik yüzeyde 60 °C yüzey sıcaklığını uygun yüzey olarak belirlemişlerdir (Şekil 7.13). Ayrıca aralıklı püskürtme homojen SWNT ağı oluşturmada etkindir [Song et al., 2008].



Şekil 7.13: Sıcaklık değişimi SWNT ağı oluşumu a) oda sıcaklığında kahve lekesi şeklinde homojen olmayan kalıntıların optik mikroskop görüntüsü b) yüzey 60°C ye ısıtıldığında homojen dağılmış SWNT ağı elde edilmiştir.

Lu ve arkadaşları (2012) sodyum kolat ve SDS kullanarak dispersiyeye edilen SWNT ile genellikle TEM numunelerinin hazırlandığı yüzey olan yuvarlak delikli Cu tel üzerinde hava akışı altında buharlaşma çalışmaları yapmışlardır. Damla temas çizgisinin etrafında dizilmiş halka şeklinde kalıntılar elde edilmiştir. Merkez yüzey alanında daha büyük kendiliğinden dizilmiş SWNT yapıları bulunmaktadır. Film

içerisinde düz, paralel dizilmiş SWNT çatlakları vardır (Şekil 7.14). Buharlaştırma sonucunda SWNT-surfaktan filmi oluştuğunda temas çizgisinin etrafında halka şeklinde yapılar oluşurken, kendiliğinden oluşmuş SWNT yapıların birden fazla nematik alanı yüzeyin orta kısımlarında oluşur. Ayrıca film içinde paralel dizilmiş ve düzgün sıralanmış SWNT ile birleşmiş çatlaklar elde edilmiştir [Lu et al., 2012].

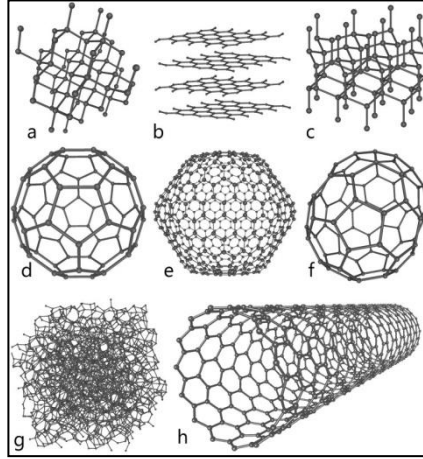


Şekil 7.14: TEM teli üzerinde buharlaştırma prosesinin şematik gösterimi a) çözeltinin eklenmesi b) yatay bir hava akışında damlanın kuruması c) buharlaşmanın sonunda elde edilen SWNT-surfaktan filmi d) Cu telin digital fotoğrafı e, f) yan kesit bir telin SEM görüntüsü.

Socol ve Guzman su bazlı açık mavi renkli mürekkep- Cu-ftalosiyenin ile farklı konsantrasyonlarda SDS ve BYK-345 surfaktanları kullanılarak buharlaştırma olayı ile kalıntı oluşumu üzerine çalışma yapmışlardır. SDS konsantrasyonu % 0- 1 (w/w) olduğunda daha uniform bir yapı, SDS konsantrasyonu % 3 olduğunda ortasında boşluk olan daha nonuniform bir yapı elde edilmiştir. Solvent ile pigment ayrımını göstermek üzere suda çözünmeyen “Ethyl Red” renklendiricisi katılarak buharlaştırma ile elde edilen kalıntıda solvent ile pigmentin yerleşimi belirlenmiştir. Pigmentlerin halkayı oluşturduğu, renklendiricinin dağılımı ile solventin ise uniform şekli muhafaza ettiği belirlenmiştir. Pigment partiküllerinin, buharlaştırma sırasında solventin akışı ile takılı kalmış damlanın sınırlarına çekildiği ve böylelikle halka yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. Bu yaklaşımın halka oluşumu veya boyutsal materyal ayrımı istenen biyomedikal mühendisliği veya yarı iletken endüstrisi gibi uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir [Socol and Gunzman, 2006].

8. SAF KARBON PARTİKÜLLER

Karbon, atom numarası 6, atom ağırlığı 12.01 olan doğada elmas, grafit gibi billurlaşmış ya da maden kömürü, linyit, antrasit gibi tekilsiz olarak bulunan, simgesi C olan elementtir. Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop denir. Elmas ve grafit, karbonun allotroplarıdır. Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur, bu bağlar çok kuvvetlidir bu nedenle elmas bilinen en sert malzemelerden biridir. Grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir. Elmas ve grafit dışında karbonun ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}), karbon nanotüpler gibi yapay allotropları da vardır (Şekil 8.1). Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon (kömür bu biçimdedir) denir.



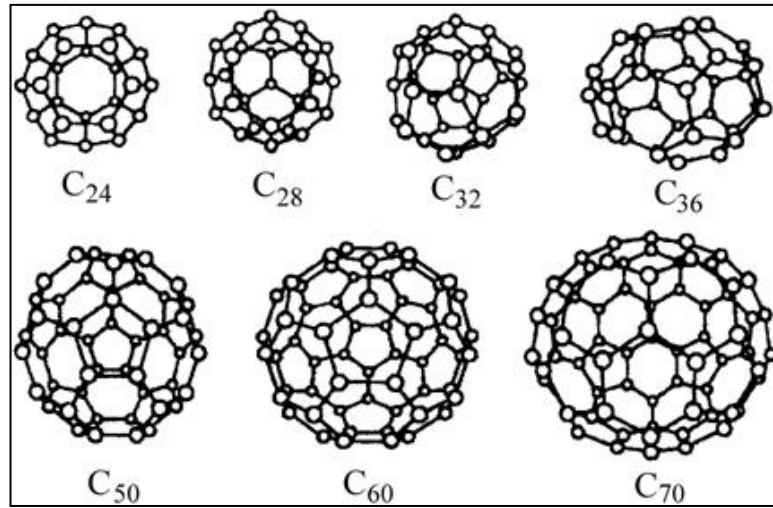
Şekil 8.1: Karbonun bazı allotropları: a) elmas b) grafit c) altıgen elmas d-f) fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}) g) amorf karbon h) tek duvarlı karbon nanotüp.

Bu tez çalışması kapsamında fullerenler ve grafit ile çalışıldığı için aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır. Diğer önemli ve çok çalışılan saf karbon partikülleri olarak karbon nanotüpler ve grafenlerden de kısaca bahsedilmiştir.

8.1. Fulleren

8.1.1. Fulleren Yapısı ve Genel Özellikleri

Fullerenler tamamen karbon atomlarından meydana gelmiş, sadece 1 nanometre çapında, kapalı kafes yapısında moleküllerdir. Genel formülleri; n altıgenlerin sayısı olmak üzere C_{2n+20} dir. Küre yapısında olanlarına buckyball denir. (Fulleren'in asıl ismi ise, Buckminster Fulleren'dir. Daha sonra kimyacılar tarafından bu isim, "Buckyball" olarak kısaltılmıştır. "Bucky" ismi ise, bu buluşun sahibi, yapısını disayn eden Buckminster Fullere'den gelmektedir). Her fullerene 12 beşgen ve n tane altıgenden oluşur. Elmas ve grafitten sonra karbonun üçüncü formunu (allotrop) oluştururlar. Tamamen karbon atomundan oluşan fullerenler küre, ellipsoit veya tüp şeklinde olabilir. Silindirik olanlarının ismi karbon nanotüptür. Karbon atomları birbirine güçlü sigma ve pi bağlarıyla bağlıdırlar. İlk bulunan fullerene C_{60} 'tır (60 karbondan oluşan top). Diğer fulleren örnekleri ya Şekil 8.2'de gösterildiği gibi ya da daha da fazla C atomundan oluşmuş olabilir. Termal kararlılık, mekanik kararlılık, yüksek optik özellik, yüksek iletkenlik, çeşitli modifikasyonlarla yüksek çözünürlük gibi özelliklere sahiptir.



Şekil 8.2: Fullerenlere bazı örnekler.

Fullerenler üzerine ilk yayın Japon kimyager Eiji Osawa tarafından 1970 yılında yapılmıştır [Osawa, 1970], [Yoshida and Osawa, 1971]. Eiji Osawa teorik yöntemler ile fullerenlerin kararlı olabileceklerini tahmin etmiştir. Ancak bu ve diğer

yayınları Japon dilinde olduğu için, dünya çapında tanınmamıştır. Fullerenler ilk kez 15 yıl sonra 1985'te Robert F. Curl (ABD), Richard E. Smalley (ABD) ve Harold W. Kroto (İngiltere) tarafından Rice Üniversitesi ve Sussex Üniversitesinde bulunmuş ve 14 Kasım 1985 Nature dergisinde bu araştırmacılar tarafından yayınlanan yayın ile dünya çapında ilgi görmüştür [Kroto et al., 1985]. Bu çalışmalarında ötürü 1996 Nobel Kimya Ödülü'nü almaya hak kazanmışlardır. Ödül Richard Buckminster Fuller'a ithaf edilmiştir. He ortamında grafitin buharlaştırılmasıyla 60 ve 70 karbondan oluşan kümelerin oluşumu gözlenmiştir.

Fullerenler oda sıcaklığında birçok çözücüde çözünebilen tek karbon allotropudur. En yaygın çözücüsü toluen ve karbon disülfittir. Birçok araştırma fullerenlerin zehirli olmadığını ve hatta karbon nanotüplere göre daha düşük hücre zehirlenmesine sebep olduğunu göstermiştir [Levi, 2006], [Dhawan, 2006], [Sirotkin, 2006]. Fullerenlerin su ve diğer bazı organik solventlerde disperisyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [Hyung, 2009], [Mchedlov-Petrossyan, 1997], [Pycke, 2011], [Tseluikin, 2006].

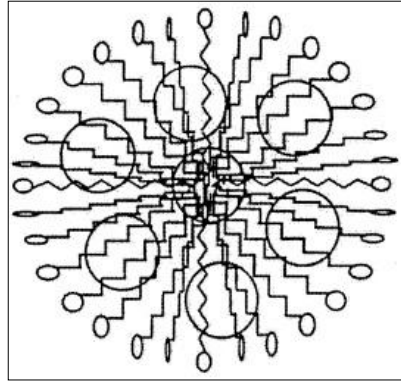
Fullerenlerin birçok uygulama ve kullanım alanları vardır: Fulleren ailesinin, özellikle C₆₀, sahip olduğu foto-, elektro-kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı hücre büyümesi, hücre yapışması gibi biyomedikal alanlarda ve birçok biyolojik alanda özellikle ilaç sistemlerinde kullanımı son yıllarda artmaktadır [Bosi et al., 2003], [Kai et al., 2003], [Xia et al., 2006], [Bakry et al., 2007], [Bacakova et al., 2008]. Fullerenler yüksek antioksidan kapasitelerinden dolayı cilt bakım ürünlerinin formülasyonlarında ve kozmetikte kullanılabilirler [Halford, 2006], [Lens, 2011], [Benn et al., 2011]. Ayrıca analitik kimyada [Baena et al., 2002], süper iletkenlerde [Buntar and Weber, 1996], organik elektronik sistemlerinde nano tel olarak [Maeyoshi et al., 2012], inorganik güneş hücrelerinde [Thompson and Frechet, 2008], [Chen et al., 2009] gibi bir çok alanda kullanılmaktadırlar.

8.1.2. Fulleren Üzerine SDS ve Diğer Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu

C₆₀ fullerenler suda çözülmezler, ancak birçok solvent ve solvent karışımında çözülebilir olmaktadır [Ruoff et al., 1993], [Alargova et al., 2001], [Semenov et al., 2010]. Fullerenlerin su içinde çözünemez olması onun pratik kullanımını kısıtlamaktadır, farklı surfaktanlar kullanılarak bu problemin önüne geçilmeye

alışılmıştır [Andrievsky et al., 1995], [Mchedlov-Petrosyan et al., 1997], [Deguchi et al., 2001], [Tseluikin et al., 2005], [Tseluikin et al., 2006], [Todorovic' Markovic et al., 2009], [Torres et al., 2011].

Sodyum dodesil sülfat hidrofobik kuyruk kısmı ve hidrofilik baş kısmı ile anyonik bir surfaktandır (Bölüm 7.1). SDS molekülleri C₆₀ fulleren yüzeyine hidrofobik kuyruk kısımları ile adsorplanırlar. SDS adsorplanmasından sonra fulleren yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve adsorplanmış SDS moleküllerinin iyonik kısmı sulu dispersiyondaki C₆₀'ın aglomerasyonunu önler [Mchedlov-Petrosyan et al., 1997], [Tseluikin et al., 2005], [Tseluikin et al., 2006], [Todorovic' Markovic et al., 2009], [Torres et al., 2011].

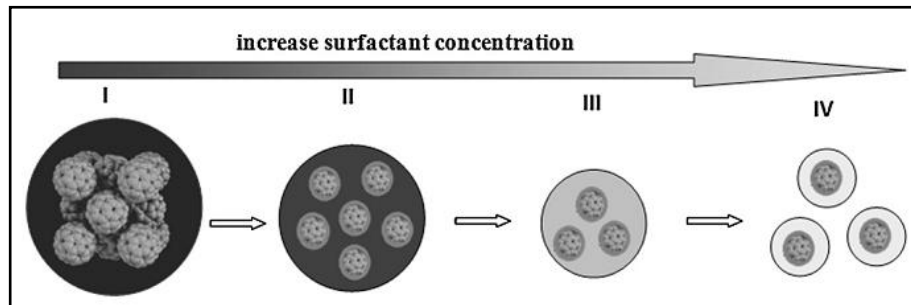


şekil 8.3: Fulleren surfaktan etkileşimi.

Mchedlov-Petrosyan ve arkadaşları fullerenleri stabilize etmek için 3 farklı surfaktan ile çalışmışlardır: SDS, CTAB ve polivinil pırolidon. Cmc 8 mM'dan daha düşük konsantrasyonlarda SDS, fullerenleri stabilize etmek için önemli rol oynamaktadır [Mchedlov-Petrosyan et al., 1997]. Tseluikin ve arkadaşları SDS surfaktanı kullanarak su içinde kolloidal fulleren dispersiyonunu hazırlamıştır. SDS moleküllerinin hidrokarbon kısımları ile fullerenlerin yüzeyine adsorplandığını ve kısmen ayrışmış polar sülfat gruplarının yüzeyde yüklü katman oluşturarak birleşmeyi önlediğini ileri srmşleridir [Tseluikin et al., 2005], [Tseluikin et al., 2006]. Treubig and Brown C₆₀ ve C₇₀ fullerenlerinin su içinde SDS kullanarak dispersiye etmişler ve surfaktan ile etkileşimini şekil 8.3'deki gibi şematik olarak göstermişlerdir. 100 mM SDS içerisinde fulleren dispersiyonunun sarımtırak kahverengi bir çözelti oluşturduğunu ve fulleren suda çözünmediği için değişen

çözelti renginin fullerenin çözündüğünün bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir [Treubig and Brown, 2000], [Hungerbühler et al., 1993].

Todorovic-Markovic ve arkadaşları farklı stabilizatörler kullanarak fullerenleri dispersiye etmişlerdir: tetrahidrofuran/alkol, SDS, sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS), etilen vinil asetat-etilen vinil versetat kopolimeri gibi. SDBS ile kıyaslandığında benzen halkasına sahip olmadığı için SDS'nin fulleren ile etkileşiminin daha zayıf olduğunu öne sürmüşlerdir. SDBS agrega sayısı daha azdır [Todorovic-Markovic et al., 2009]. Torres ve arkadaşları 9 farklı surfaktan kullanarak fullerenlerin çözünürlüğünü ve biyolojik ortamda antioksidant aktivitelerini incelemişlerdir (Tween 20-60-80, Triton X-100, PVP, polioksietilen (10) lauril eter, n-dodesiltrimetilamonyum klorür, miristil trimetilamonyum bromür ve SDS). Non-iyonik surfaktanlar fulleren stabilizasyonunda en yüksek etkiye sahipken (> % 85), iyonik surfaktan SDS diğer surfaktanlara göre daha düşük stabilizasyon sağlamaktadır (~ % 20). Bunun sebebi SDS'nin fullerenler ile kısmen misel oluşturmalarıdır. Fulleren partikülleri miselin hidrofobik kısmı içine doğru çekilirler ve fullerenin negatif yüklenmiş yüzeyi ile SDS'nin polar kafaları arasındaki elektrostatik itmeden dolayı kısmen stabilize olurlar. Şekil 8.4'de şematik bir fulleren çözünme mekanizması verilmiştir. Buna göre surfaktan konsantrasyonu düşük olduğunda fullerenler büyük ebatlarda agregalar oluştururlar. Artan surfaktan konsantrasyonu ile surfaktan molekülleri fullerenin hidrofobik yüzeyini daha aktif kaplamak üzere iyice mevcut agregaların içine nüfuz eder. Fulleren yüzeyi tamamen kaplandıktan sonra devam eden surfaktan ilavesi etkili çözünmeyi sağlamaya harcanır. Moleküller fullerenin çözünme derecesini artırarak yeni miseller oluştururlar [Torres et al., 2011].

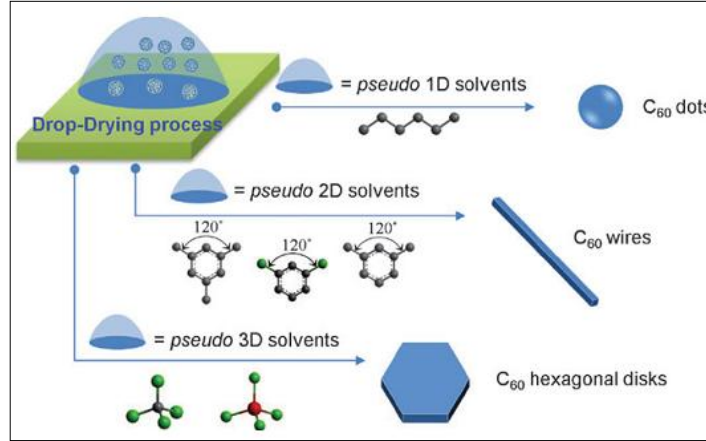


Şekil 8.4: Fulleren C₆₀ çözünme mekanizması.

Literatürde fullerenler daha çok organik çözücüler içerisinde çözünmüş ve toluen içerisindeki buharlaşma kinetikleri incelenmiştir. Fullerenlerin farklı solventlerde elde edilen dispersiyonları ile buharlaşma sonunda aldıkları yapıların incelenmesi üzerine birçok çalışma vardır. Ginzburg ve arkadaşları C_{60} fulleren moleküllerinin toluen içerisinde çözünmesini ve daha sonra bu çözeltinin buharlaşma kinetiğini incelemişlerdir. Toluen fulleren ile kuvvetli bir şekilde etkileşmekte ve fulleren çözünerek solventin kendi yapısını değiştirmektedir. Saf toluenin buharlaşması çözeltinin buharlaşmasına kıyasla daha kısadır. En düşük fulleren konsantrasyonlarında bile çözeltiden solventin buharlaşma oranı saf solventinkinden daha yüksektir. Bu gerçek azalan yoğunluk ile solvent moleküllerinin fulleren molekülleri etrafında solvofobik (solvent itici) bir kabuk oluşturmasıyla açıklanabilir. Başlangıç fulleren konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa kütle değişimi oranı o kadar yüksek ve dolayısıyla toplam kütle kaybı o kadar çok olur [Ginzburg et al., 2005], [Ginzburg et al., 2006]. Amer ve Abdu C_{60} /toluen çözeltilerinin buharlaşma kinetiğine fulleren konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Saf toluenden başlayıp doygunluk limiti 2.8 g/L (C_{60} mol fraksiyonu 4.14×10^{-4}) aralığında çalışılmıştır. Doygun fulleren çözeltisinin saf solvante göre daha yüksek buharlaşma hızına sahip olduğunu ve buharlaşmanın fullerenin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Fullerenin mol fraksiyonu arttıkça, solvofobik tabaka daha fazla oluşturulmakta ve böylelikle buharlaşma hızı artmaktadır [Amer and Abdu, 2009]. Amer ve Wang ise C_{60} /su çözeltilerinin buharlaşma kinetiğine fulleren konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Fulleren moleküllerinin saf suyun buharlaşma hızını azalttığını ve donma noktasında ise artışa sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Fulleren konsantrasyonu arttıkça başlangıç buharlaşma hızı daha fazla azalmaktadır. Doygun fulleren/su çözeltisinin buharlaşma hızı suyunun neredeyse % 80'dir. Bu davranış daha önce aromatik solventler için belirtilmiş durumdan farklı ve tersidir [Amer and Wang, 2012].

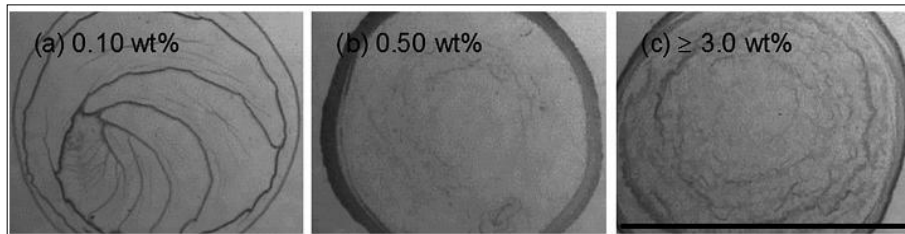
Sathish ve arkadaşları C_{60} saf fullerenden basit solvent uygulaması ile altıgen ve eşkenar dörtgen şekillerini içeren 2 boyutlu (2D) kristal yapılarının oluşması ve kristal latisin solvante bağlı değişimlerinden 1D tel haline değişiminin kontrol edilmesi üzerinde çalışma yapmışlardır. Solventin yapısı kristal oluşumu, yapısı ve şeklini belirlemede önemli rol oynamaktadır [Satish and Miyazawa, 2007], [Satish et al. 2009]. Park ve arkadaşları oda sıcaklığında farklı solventlerdeki fulleren çözeltilerinden damla buharlaştırılması ile kendiliğinden oluşan disk, tel ve nokta

şeklindeki fulleren yapılarını incelemişlerdir. Solventin geometrisi ve C_{60} 'ın final geometrisi arasında bir bağlantı olduğunu tespit etmişlerdir. 2D disk, 1D tel ve 0D nokta yapıları elde edilmiştir. 3D yapıli tetrahedral CCl_4 /fulleren çözeltisi damlatılıp buharlaştırıldığında 2D hekzagonal disk yapısı oluşmuştur. m-ksilen kullanıldığında 1D tel yapısı, n-hekzan solventi kullanıldığında ise Şekil 8.5'de gösterildiği gibi 0D küresel nokta şeklinde yapılar elde edilmiştir [Park et al., 2009].



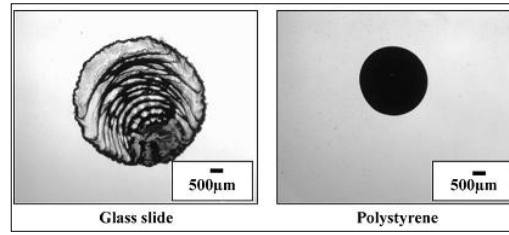
Şekil 8.5: Damla buharlaşması sonucunda farklı solventlerde elde edilen fulleren yapıları.

Fullerenler kristal yapılarında farklı şekiller gösterme özelliğine sahip malzemelerdir. Buradan yola çıkarak Suzuki ve Yamaguchi toluen içerisinde hazırlanan fulleren dispersiyonlarını buharlaştırılarak oluşan kalıntıları incelenmişlerdir. Cam yüzeyi üzerinde Şekil 8.6'daki gibi kahve-lekesi şeklinde ve iç içe spiraller oluştuğu belirlenmiştir. Teflon yüzeyinde de buharlaşma yapılmış, ancak diğer yüzeylerde olduğu gibi burada yayılma olmadığını fulleren moleküllerinin yüzeyde kristallendiğini tespit etmişlerdir [Suzuki and Yamaguchi, 2011].



Şekil 8.6: C_{60} /toluen damlalarının cam yüzeyi üzerinde damla buharlaşması sonucunda oluşturdukları kalıntılar a) üçlü faz çizgisinde yapışma-kayma hareketi sonucu oluşan kalıntı, b) ve c) yapışma-kayma hareketi olmadan kahve lekeli kalıntılar ($T = 27.7^\circ C$, $RH = \% 67.3$).

C_{60} konsantrasyonu ağırlıkça % 0.1 veya daha altında olduğu zaman TPL (three phase line, üçlü faz temas çizgisi) damlanın merkezine doğru kayma- yapışma hareketi ile ve fulleren mikro kristal bantlarını oluşturarak azalır (Şekil 8.6a). Buna karşın konsantrasyonu % 0.5'den büyük olduğunda damlanın kenarında kayma- yapışma hareketi gözlenmeksizin daha yoğun bant oluşur. C_{60} /toluen çözeltisinin yayılmasının zor olduğu PFA ve PTFE gibi florlu yüzeylerde spiraller oluşmamıştır. Bu durumda fulleren molekülleri Şekil 8.6.b'deki gibi damlanın kenarlarında kristallenmişlerdir [Suzuki and Yamaguchi, 2011].



Şekil 8.7: Cam ve polistiren yüzeyleri üzerinde C_{60} /SDS dispersiyon damlası kalıntısı.

Doğancı ve arkadaşları farklı konsantrasyonlarda SDS ve fulleren içeren dispersiyonların farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde damla buharlaşması ile bıraktığı kalıntıları incelemişlerdir. 2, 4 ve 20 mM SDS konsantrasyonlarında 20, 30, 40 ve 50 mg/ml fulleren içeriğinde dispersiyon damlaları Teflon-FEP, PP, PS, PMMA ve cam yüzeyleri üzerinde buharlaştırılmıştır. Sürfaktan ve fulleren konsantrasyonlarının yanı sıra serbest yüzey enerjisinin kalıntı morfolojisi ve çapı üzerinde en etkili parametrelerden biri olduğu belirtilmiştir. PS yüzeyi üzerinde oldukça homojen ve küresel kalıntı elde edilirken cam yüzeyi üzerinde iç içe geçmiş halka şeklinde ve kahve lekesi şeklinde kalıntılar elde edilmiştir (Şekil 8.7) [Doğancı et al., 2013].

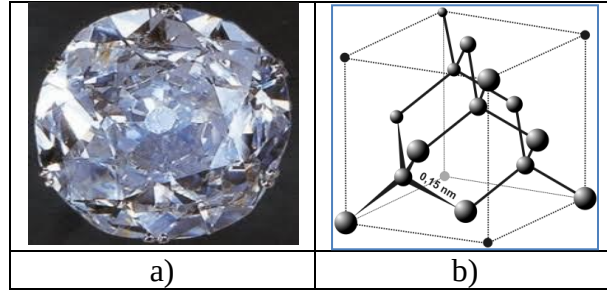
8.2. Grafit

8.2.1. Grafit Yapısı ve Genel Özellikleri

Karbonun elmas olarak adlandırılan allotropunda, bir karbon atomu, çevresindeki dört karbon atomu ile dört σ bağı oluşturmuştur (Şekil 8.8). Karbon atomları bir tetrahedral düzenlemeye sahiptir. Hibridleşme modelinde, elmasta

karbon atomları sp^3 hibridleşmesi yapar ve σ bağları sp^3 hibridlerinin örtüşmesinden oluşmuştur. Her karbon atomu kendisini çevreleyen dört karbon atomuyla düzgün dörtyüzlü meydana getirecek şekilde bağlanmıştır. İki tane kare tabanlı piramidin taban tabana gelmiş şekli görünümündedir. 12 yüzlü ve kübik kristal yapıları da vardır. Kristallerin rengi beyaz, kahverengi, siyah veya renksiz olabilir.

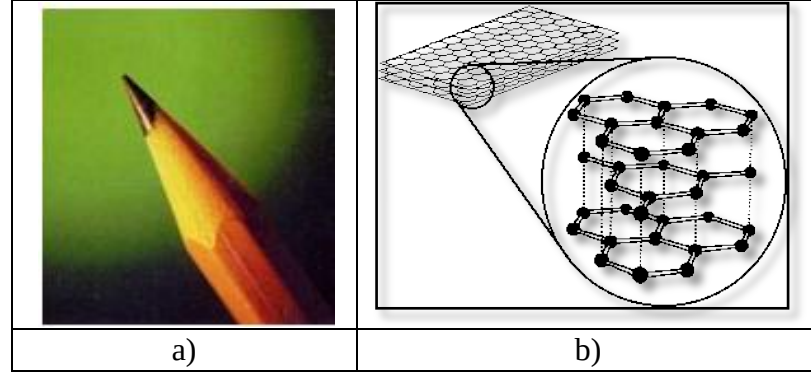
Elmas yapısında elektronlar, kovalent bağlarla bir bölgede bulunduklarından yapı boyunca hareketleri kısıtlanmıştır. Bu nedenle, elmas iletken değildir. Elmasın, ışığı kırma indisi çok yüksektir. Yani içeri kabul ettiği ışın yansıttığı ışına göre fazladır. Beyaz ışını renklere ayırma kabiliyeti de oldukça yüksektir. Radyasyonları tutma özelliklerine göre iki tiptedirler. Birinci tip, görünen ışını absorbe edenler (soğuranlar, emenler); ikinci tip ise, mor ötesi ve kızıl ötesi ışınları absorbe edenlerdir. İkinci tip elmaslar tabii hâlde mavi renklidirler.



Şekil 8.8: a) Elmas, b) elmasın yapısı.

Elmasta daha sert bir madde yoktur. Bu sebeple aşındırıcı madde olarak kullanılır. Elmaslar yüksek bir ısısal iletkenliğe sahip olup çelik ve diğer sert maddelerin kesme ve delme işlemlerinde kullanılan matkapların uçlarına takılır. Isının hızlı bir şekilde dağılması, delme ve kesme işlemini hızlandırır ve matkabın ucundaki elmas parçalarının ömrünü uzatır.

Grafit Şekil 8.1.b ve 8.9'da görüldüğü gibi alt alta sıralı levhalardan oluşan iki boyutlu yapıya sahiptir. Grafitin 2 boyutlu levha şeklindeki moleküler dizilimi sayesinde atomlar birbirleri üzerine rahatlıkla kayarak mükemmel bir yağlayıcı olmasını sağlar. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakması yani kalem olarak kullanılması da bu ince yapıli atom levhaları parçalanmasından ve bazı karbon atomlarının kâğıt üzerinde kalmasından kaynaklanır. Karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmışlardır. Üç sp^2 melez orbitali bir düzlem oluşturur ve aralarındaki açı 120° dir. Melezleşmeye girmeyen p orbitali bu düzleme diktir.



Şekil 8.9: a) Kurşun kalemdeki grafit b) grafitin yapısı.

Grafit hekzagonal kristal şekline sahip olup büyük ısı iletkenliğine sahiptir. Normal sıcaklıklarda kararlı, kimyasal bozunmaya karşı dirençli ve kimyasal reaksiyonlara karşı duyarsızdır. Saf grafit hidroflorik ve hidroklorik asitte erimez. Asit, baz ve tuzlara karşı dirençlidir. Doğada nadir olarak saf bulunur. Kül miktarı % 10- 20 arasında değişir. Grafit demir siyahından, siyaha kadar renklere sahiptir. Çizgi rengi parlak siyahtır. Optik işareti negatif olup, kırılma indeksi 1.93- 2.07'dir. Sertliği 1'dir (en sert maddelerden biri olan elmasın sertliği ise 10'dur). En önemli özelliklerinden biriside elektrik iletkenliğidir. Grafitin yoğunluğu 2.26 g/cm^3 olup refrakter malzemeler arasında en düşük yoğunluğa sahip malzemelerden birisidir. Bu özelliğinden dolayı da özellikle havacılık ve uzay sanayisinde sıkça kullanılmaktadır. Grafit çok yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde ancak erir ki yaklaşık 4000 K ve 1 atm'de süblimleşerek buharlaşmakta iken, basınç 100 atm ve sıcaklık 4200 K iken eriyerek sıvı faza geçmektedir. Grafit sahip olduğu bu yüksek erime noktası ile en iyi refrakter malzemelerden birisidir.

Doğal grafit tek başına veya diğer bazı malzemelerle karıştırılıp, şekillendirilerek, sayılamayacak kadar çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Grafit kayganlık özelliğinden dolayı kurşun kalem yapımında kullanılır. Elektrik akımı iletme yeteneğinden dolayı, pil ve endüstriyel elektrolizlerin elektrotlarını yapmak için kullanılır. Yeni geliştirilmiş bir kullanım alanı, grafit lifleri ile değişik plastiklerin karışımından ibaret olan çok dayanıklı hafif bileşimlerin (alaşımların) yapımıdır. Bu alaşımlar, tenis raketlerinden hafif uçaklara kadar birçok üründe kullanılır. Bunların haricinde yağlayıcı olarak, elektrik sanayinde, dökümcülükte, boyacılıkta, elektronik malzeme yapımında, izole tesislerinde, motorlarda ve daha birçok alanda grafitten yararlanır. En önemli kullanım alanı ise, çelik sanayi ve elektro metalurji sanayidir.

8.2.2. Grafit Üzerine SDS ve Diğer Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu

Surfaktanların katı-sıvı ara yüzeyine adsorplanması ıslatılma, yağlama, yapışma, adezyon, kolloid dengesi, deterjan, partikül ayrımı vb. alanlarda önemli rol oynamasından dolayı çok çalışılan ve gittikçe ilgi kazanan konulardan biridir. Adsorplanan surfaktanın yapısını ve özelliklerini anlama köpüklü yüzdürme işlemleri, triboloji (sürtünme bilimi), sensörler, moleküler elektronik cihazlar ve nano üretim gibi partikül ayrımını içeren endüstriyel uygulamalar için büyük önem taşır. Surfaktanlar çözelti içinde bulunduğu zaman genellikle ve kendiliğinden katı-sıvı ara yüzeyine yığılırlar. Manne ve arkadaşları ara yüzeyde yığılan surfaktan moleküllerinin yapılarını görüntülemeye atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılabileceğini göstermişlerdir. Hidrofobik grafit yüzeyi üzerine sulu çözeltiden adsorplanan iyonik surfaktan (CTAB) moleküllerinin morfolojisini AFM kullanarak incelemişler ve konsantrasyon arttıkça yüzeyde CTAB moleküllerinin yarı miseller oluşturduğunu belirlemişlerdir [Manne, 1994].

Sulu çözeltideki iyonik surfaktanlar, surfaktan konsantrasyona bağlı olarak iki basamaklı adsorpsiyon mekanizması gösterirler. İlk basamakta, yani düşük konsantrasyonlarda (< 10 cmc) adsorpsiyon surfaktan-yüzey etkileşimleri ile olur ve düzgün monotabaka oluşur. Yüzeyde adsorplanmış molekül sayısı çok azdır. İkinci basamakta, surfaktan konsantrasyonu artırıldığında cmc ye doğru adsorplanan molekül sayısı artar gevşekçe istiflenmiş yarı silindir yapılar oluşur. Bu bölgede adsorpsiyon, surfaktan moleküllerinin kendi aralarındaki etkileşim ile olur. Bu iki kademeli adsorpsiyon davranışı farklı fiziksel mekanizmalar gösterse de yüklü ve hidrofobik yüzeyler için geçerlidir [Manne, 1994], [Kiraly et al. 2001].

Zıt yüklü hidrofilik yüzey üzerine iyonik surfaktan adsorpsiyonunun ilk olarak baş grup ve yüzey yükü arasındaki elektrostatik etkileşimler arasında olduğu düşünülmektedir. Sonrasında ise adsorplanan surfaktan moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon bu adsorplanmış moleküllerin etrafında devam etmektedir. Böylelikle adsorpsiyon önce yüzeyin elektrik alanının yük nötralizasyonu sonucu azaltılması, sonrasında ise surfaktanın yığılmasının sonucu tersine çevrilmesiyle ilerler.

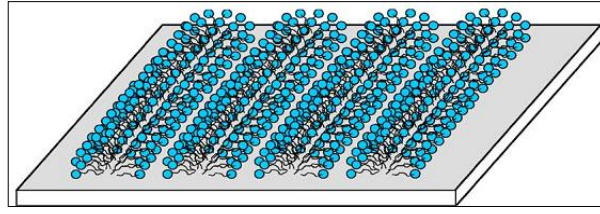
Grafit gibi hidrofobik yüzey üzerindeki iyonik surfaktan adsorpsiyonunda, cmc altında yüzey ve kuyruklar arasındaki güçlü hidrofobik etkileşimler yüzünden

surfaktan molekülünün kuyrukları yüzey düzlemine paralel yönelir. Yüksek yoğunluktaki adsorbatların yönelmesi ile ilgili farklı görüşler vardır. Bazı araştırmacılar konsantrasyon artışı ile paralel yönelmeden ziyade dik olacak şekilde adsorplandıklarını savunurken [Zettlemoyer, 1968], diğer grup cmc yakınlarında adsorpsiyonun arttığını ve yarı-silindirik yapıya uygun olan (baş-baş ve kuyruk-kuyruk yerleşiminde) yarı misel oluştuğunu savunmaktadırlar (Şekil 8.10) [Manne, 1994].

Şekil 8.10: Grafitin-sulu surfaktan çözeltisi arayüzeyindeki iyonik surfaktan moleküllerinin yönelimleri a) konsantrasyon artışı ile surfaktan moleküllerinin paralel yerleşimden cmc yakınında dikey konuma gelmesi b) yarı misel oluşumu.

Kritik misel konsantrasyonuna yaklaşıkça katı-sıvı ara yüzeyinde misel tipi yapılar oluşmaktadır. Mono ve ikili tabakalara ek olarak katı yüzeyinde yarı silindir, silindir, yarıküre ve küre gibi yüzey miselleri oluşmaktadır. Yarı misellerin, yüklü gruplara sahip surfaktanların hidrofobik yüzey üzerinde adsorplanmasıyla oluştuğu kabul edilen bir gerçektir. Buna karşılık, bulk yapıdaki gibi tamamen misel yapılarının oluşması genellikle yüklü gruplara sahip surfaktanların hidrofilik yüzeylere adsorplanmasıyla elde edilmektedir. Grafit gibi kuvvetli hidrofobik yüzeylerde surfaktan adsorpsiyonu hidrofobik zincir ve yüzey arasındaki van der Waals etkileşimleri ile olur. Yüzey misel yapıları katyonik, anyonik ve non-iyonik

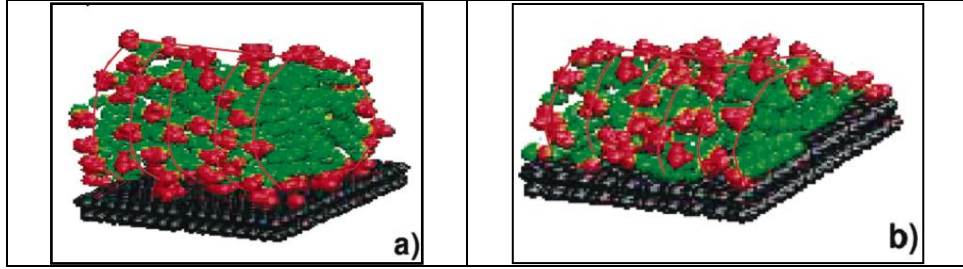
tüm surfaktan tipleri için elde edilebilir. Grafit yüzeyindeki iyonik surfaktanların yüzey misel gruplarının lineer, kafa gruplarının çözelti içine doğru yönlendiği paralel yarı silindirik yapıda olduğu bulunmuştur. Yüzeydeki yükler yüzey misellerinin oluşumunda önemli rol oynar. Paruchuri ve arkadaşlarının yaptığı çalışma da SDS ve CTAB surfaktanlarının grafit-sıvı ara yüzeyine adsorpsiyonu AFM kullanılarak analiz edilmiştir. Grafit üzerine yüzey aktif maddelerin lineer, kafa gruplarının çözelti içine doğru yönlendiği, adsorplanmış hidrokarbon zincirlerinin baş-baş ve kuyruk-kuyruk konfigürasyonunda dizildiği, paralel yarı silindirik yapıda adsorplandığı gözlemlenmiştir (Şekil 8.11). Bitişik yarı silindirler arasındaki boşluk yaklaşık 5 nm olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında zeta potansiyelinin artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile arttığı ve yüzeyde misel oluşumuna uygun olan konsantrasyona ulaştığında da sabit bir değer aldığı belirlenmiştir. [Paruchuri et al., 2004]



Şekil 8.11: Grafit yüzeyi üzerindeki yarı silindirik misel oluşumun şematik gösterimi.

DeneySEL sonuçlara göre grafit gibi hidrofobik yüzeyler üzerinde bulunan yüzey aktif maddeler yarı silindirik olarak kendi kendilerine yapılanmaktadır. Kritik misel konsantrasyonunun dörtte biri konsantrasyonlar üzerinde grafit üzerindeki sodyum dodesil sülfatın yarı silindirik agregalar oluşturduğu bulunmuştur. Bu konsantrasyonun altında ise herhangi bir yapı bulunmamıştır. Daha düşük SDS konsantrasyonlarında NaCl bulunursa agregasyon olabildiği görülmüştür. Hidrofobik yüzeyler kuyruk grupları ile van der Waals kuvvetleri ile temas halindedirler. Fakat hidrofilik yüzeyler, yüzey aktif maddelerin kafa grupları ile temas halindedirler ve tam silindir veya küre gibi farklı agrega oluşturma eğilimindedirler. Dominguez SDS'nin grafit üzerine adsorplanmasını bilgisayarlı moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile çalışmıştır. Düşük konsantrasyonlarda grafit yüzeyine kuyruk grupları ile bağlanan surfaktan diğer çalışmalarla uyumlu olarak yarı silindir şekli göstermiştir. Ancak yüksek SDS kaplamasında surfaktan molekülleri katı yüzeye bitişik baş grupları ile tam silindir şeklini almıştır (Şekil 8.12). Grafit hidrofobik bir yüzey

olduğundan bu sonuç önceki çalışmalarda elde edilen deneysel verilere zıttır. Dominguez SDS'nin aynı yüzey üzerinde sadece yarı silindir değil tam silindirik yapıda agregaları oluşturduğunu tespit etmiştir. Düşük yüzey kaplamalarında yarı silindir oluşumu yüzey ile kuyruk kısmının van der Waals etkileşimleri ile açıklanabilir. Ancak yüksek yüzey kaplamalarında van der Waals etkileşimler ana etkileşim olarak görülmemektedir [Dominguez, 2007].



Şekil 8.12: Grafit yüzey üzerinde sodyum dodesil sülfat yüzey aktif maddesi a) yüksek yüzey kaplaması (tam-silindir) b) düşük yüzey kaplaması (yarı-silindir).

Minami ve arkadaşları SDS ve CTAB surfaktanlarının hidroforik grafit üzerine adsorplanmasını moleküler dinamik simulasyon kullanarak incelemişlerdir. SDS moleküllerinin grafit yüzeyine hidroforik grupları ile birbiri ardına adsorplanıp desorplandığını ve devamında durağan bir adsorplanmış tabaka oluşmasını önleyecek biçimde yüzeyde hareket ettiğini tespit etmişlerdir. CTAB moleküllerinin ise desorpsiyon olmadan yüzeye hidroforik grupları ile adsorplandığını ve SDS'nin tam tersi kararlı yapı oluşturduğunu belirtmişlerdir. CTAB molekülleri hidroforik grupların birbirine yaklaştığı, hidrofilik grupların ise birbirinden ayrıldığı bir şekilde davranırlar [Minami et al., 2011].

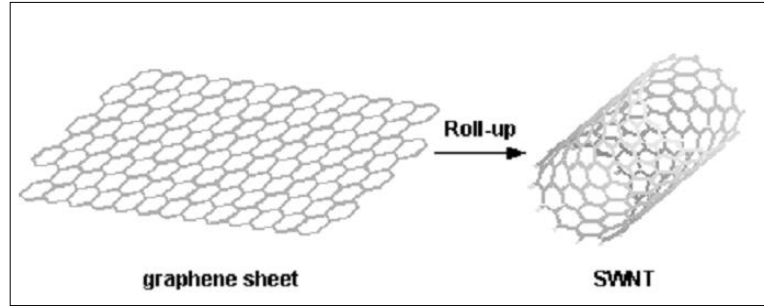
8.3. Diğer Saf Karbon Partikülleri

8.3.1. Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nano tüpler; uzunluğu çapının 100 milyon katı olan, tek veya çok katmanlı karbon atomlarının yan yana dizilmesiyle oluşan, birbirine kovalent bağlarla bağlı sadece birkaç nanometre çapındaki yapılardır. Bir karbon nanotüpün çapı, nanometre ölçeğindedir, uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir. Nanotüp

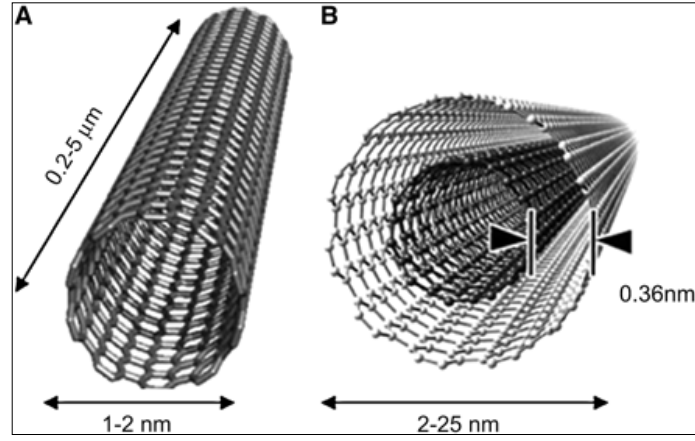
ap büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunu eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir.

Karbonun sp^2 ilişikli grafenin silindirik biçim alması için yuvarlandırılması ile nanotüplerin üretimi gerçekleşmektedir. İki temel tip karbon nano tüpü mevcuttur. Bunlardan ilki olan tek duvarlı karbon nano tüpü (SWNT, Single Walled Carbon Nanotube), grafenin tek tabakalı olarak sarılması ile oluşturulmaktadır. Tek katmanlılar sadece bir sıra karbon atomu içerdiğinden iki boyutlu kabul edilir. Bu tek katmanlı yapıya aynı zamanda grafen denir. Grafen yaprakların bir ya da birden çok şekilde sarılmasıyla oluşmuşlardır (şekil 8.13).



şekil 8.13: Grafen yaprağından tek duvarlı karbon nanotüp oluşumu.

Üst üste bir kaç grafen konulup katlanırsa i içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler (MWNT) denir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0.36 nm kadardır. Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapılı levhaların sarmal formlarında, i içe geçmiş silindirik t p yüzeylerinde ye alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir (şekil 8.14). Grafen levhanın nano tüp eksenindeki yönlenmesine göre zigzag, koltuk veya kiral nano tüpler oluşur.



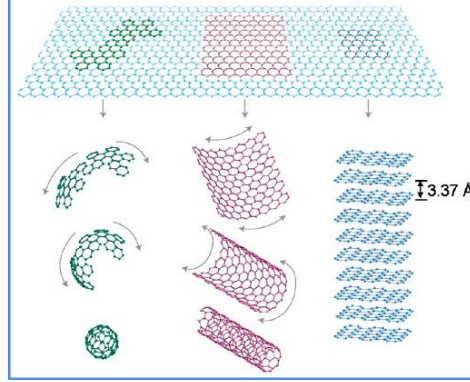
Şekil 8.14: a) Tek duvarlı ve b) çok duvarlı karbon nanotüpler.

Karbon nanotüpler gösterdikleri yüksek iletkenlik ve dayanıklılıkları bakımından oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Organik veya inorganik maddelerden yapılan farklı çeşitlerdeki tüpler; ilginç elektronik, mekanik ve yapısal özellikler sergilemektedirler. Karbon nano tüpler; materyal bilim ve ilaç kimyası uygulamalarında oldukça ümit vericidirler [Tasis et al., 2006]. Karbon nano tüplerin yüzeylerine fonksiyonel grupları bağlayarak biyolojik sistemler için aktif hale getirilerek tek başlarına sulu ortamlarda çözünemeyen nano tüpler bu gruplar sayesinde sulu ortamlarda çözünabilmektedir. Bu yönleri sayesinde; tıp, moleküler biyoloji, genetik, histoloji ve immünoloji gibi pek çok alanda kullanımları sağlanmaktadır. Yüksek mekanik güç ve esnekliğe sahip olması onların nanokompozitlerde ideal güçlendirici fiber olarak kullanılmasını sağlamıştır [Jiang et al., 2003]. Nano boyutunda olmasının yanı sıra karbon-nanotüpler önemli, mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahiptir. Bu sebeple biyosensör uygulamalarında, kompozitlerde, alan emisyon aygıtlarında, elektronik bileşenlerde, prob uçlarında, alan etkili transistörlerde, alan yayıcılar, moleküler kuantum tellerde, ilaç ve gen alanında, tarayıcı problemlerde uç olarak, hidrojen depolama alanında ve benzeri yerlerde geniş kullanım alanlarına sahiptirler

8.3.2. Exfoliated Grafit (Grafen)

Exfoliated grafit veya grafen atomik incelikte, bal peteği yapısında düzenlenmiş sp^2 karbon atomlarından oluşan Şekil 8.15’de gösterildiği gibi iki boyutlu (2D) tabakadır. Farklı boyutlardaki diğer bütün grafitik karbon

allotroplarının yapı malzemesidir. Örneğin, 3 boyutlu karbon allotrobu olan grafit her bir 3.37 Å aralıklarla üst üste yığılmış grafen tabakalarından oluşur. 0D karbon allotrobu olan fullerenler grafen tabakasının bir kesitinin sarmalanmasıyla elde edilebilir. 1D karbon nanotüp grafen tabakalarının yuvarlanmasıyla yapılır. Gerçekte nanotüpler hariç diğer karbon allotropları grafenden elde edilmez.



Şekil 8.15: Grafen diğer tüm boyutlardaki karbon materyalleri için 2D bir yapı malzemesidir. Sarmalanarak 0D fullerenlere, yuvarlanarak 1D karbon nanotüplere veya yığınlanarak 3D grafitte dönüştürülebilir.

Herhangi bir döndürme işlemine gerek olmadan CNT kadar kuvvetli elektronik özelliklere sahip, daha az hacimsel yer kaplarlar, dalgalı yapı gösterirler. 2D düzlemsel bir şekilde durabilmesi için substrata veya fonksiyonelliğe ihtiyaç duyarlar. C atomunun küçüklüğünden dolayı kullanımı avantajlıdır (grafen: 250.000 cm²/ V.s, Si: 1360 cm²/V.s). Düzenli kristalin yapı gösterir. Kimyasal olarak çok reaktif değildir. Yüksek transparanlık gösterir, tek bir tabaka beyaz ışığın sadece % 2.3'ünü absorplar. Tabaka sayısı değiştikçe rengi değişim gösterir. Yüksek yük mobilitesine sahiptir (15000 cm²/Vs). Yüksek sıcaklık direnci (-75 ile +200 °C arasında grafenin özelliklerinde bir değişiklik gözlenmemektedir).

Grafen nanotabakalarının üretimi için yayınlanan ilk metot 1970'lere uzansa da [Eizenberg and Blakely, 1970], grafenin tek tabaka olarak izolasyonu 2004 yılında mikro mekanik olarak grafit tabakasından ayrılmasıyla başarılmıştır [Novoselov et al., 2004]. Deneyisel olarak sentezlenen grafenin yüksek kalitede 2 boyutlu kristallerden meydana geldiği ispatlanmıştır. 2005'te Novoselov ve ekibi grafeni tek tabaka halinde sentezlemeyi başarmış ve beklenenden çok daha değişik elektronik ve fiziksel özelliklere sahip olduğunu ispatlamışlardır. Daha çok akademik materyal olarak bilinir. 1 TPa Young Modülüs ve 130 GPa en yüksek dayanıklılığa sahip, tek

tabaka grafen en güçlü materyaldır [Lee et al., 2008]. Termal iletkenliği SWNT yığınları için rapor edilmiş en yüksek değerden fazla 5000 W/(m.K) dir [Balandin et al., 2008]. Ayrıca 6000 S/cm çok yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir [Du et al., 2008]. Bu özelliklerinin yanı sıra oldukça büyük yüzey alanı (teorik limit: 2630 m²/g) ve gaz geçirgenliği grafenin mekanik, elektriksel, termal ve polimerlerin gaz bariyeri özellikleri iyileştirmede önemli yere sahip olduğunu göstermektedir. Grafen tabakalarının olağanüstü özellikleri ve üretimi konusunda çeşitli metotların geliştirilmesi dünyada birçok araştırmacının bu konuya yönelmesine sebep olmuştur.

Sensörlerde, transistörlerde, şeffaf iletken elektrotlarda, inorganik ve polimer kompozitlerde (düşük ağırlık ve yüksek direnç özellikleriyle uçak endüstrisinde), hidrojen depolama, yakıt hücreleri, entegre devre komponentleri olarak, adsorbent, katalizör destek malzemesi, ısı transfer malzemesi, bataryalar (şarj ömrü çok uzun süper pil malzemesi), kapasitörler (elektrik depo eden ultra kapasitörler) gibi pek çok alanda uygulama bulmaktadır.

Grafit karbon atomunun zayıf van der Waals bağları ile tabakalar halinde birbirine bağlandığı karbonun bir şeklidir. Grafen yapısında C-C bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 °Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 °Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki bağlar oldukça zayıftır. Kurşun kalemi kâğıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılmakta ve kâğıda yayılan grafen ve grafit tabakalar yazı izlerini oluşturmaktadır.

9.MATERYAL ve METOT

9.1. Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Kullanılan malzemelerden Grafit tozu (#282863) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiş ve ilave bir saflaştırma yapılmadan direk kullanılmıştır. Ürünün sertifikasında partikül boyutu <20 µm belirtilmiştir. Partikül boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak ölçülmüş ve 2-30 µm boyutunda partikül dağılımına sahip olduğu, bunun % 60'ının ise 10-20 µm aralığında olduğu belirlenmiştir [Dandan et al., 2009]. Fulleren (C₆₀) Sigma-Aldrich'ten (% 99.5, #379646) temin edilmiş ve ilave bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

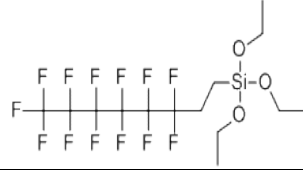
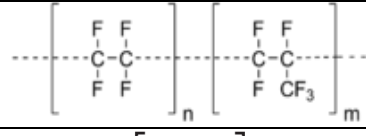
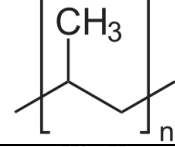
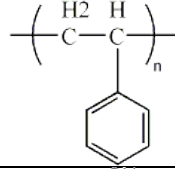
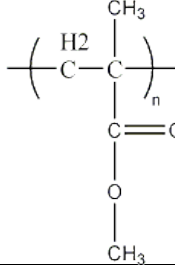
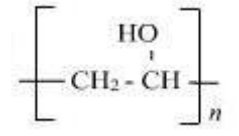
Anyonik surfaktan olarak 288.38 g/mol molekül ağırlığında iki farklı saflık derecesine sahip sodyum dodesil sülfat (SDS) (% 90 Merck #822050 ve % 99 Sigma-Aldrich #436143) kullanılmıştır.

9.2. Yüzeylerin Hazırlanması

Denemelerde farklı yüzey gerilimine sahip polimerik yüzeyler kullanılmıştır. Bunlar: Politetrafloroetilen-ko-hekzafloropropilen (Teflon-FEP-100) tabaka, Polipropilen (PP) tabaka, ticari Polistiren (PS) ve Polimetil metakrilat (PMMA, pleksiglas) plaka ile tridekaflorooktiltrietoksilan (florosilan, FS) ve Polivinil alkol (PVOH) kaplı cam lam yüzeyleridir. Tez çalışması boyunca kullanılan bu yüzeyler kimyasal formül ve yapıları ile Tablo 9.1'de verilmiştir. Tüm çalışmalar dikkatlice yıkanıp kurutulmuş temiz yüzeyler üzerine yapılmıştır. Hava başta olmak üzere çevreden gelebilecek nem vs. gibi kirlilikleri önlemek ve deneysel hatayı en aza indirebilmek amacıyla tüm yüzeyler kapalı kaplarda veya desikatörlerde saklanmıştır.

76x26 mm boyutlu Isolab marka cam lamalar kromik asit çözeltisinde bekletilerek temizlenmiştir. Kromik asitten çıkarılan camlar önce destile ve daha sonra ultra saf su ile yıkanmış ve vakum etüvünde 100 °C'de kurutularak kullanılmıştır.

Tablo 9.1: Tez çalışması kapsamında kullanılan polimer yüzeyleri ve yapıları.

Yüzey	Kimyasal formül	Yapı
FS (Florosilan) (tridekaflorooktiltrietoksisilan)	$C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$	
Teflon- FEP (Politetrafloroetilen-ko- hekzafloropropilen)	$(C_2F_4)_n-(C_2F_3CF_3)_m$	
PP (Polipropilen)	$(C_3H_6)_n$	
PS (Polistiren)	$(C_8H_8)_n$	
PMMA (Polimetilmetakrilat)	$(C_5O_2H_8)_n$	
PVOH (Polivinil alkol)	$(C_2H_3OH)_n$	

Teflon-FEP tabaka, Dupont firmasının 25 µm kalınlığına sahip bir ürünü olup 76x26 mm ebatlarında kesilip cam lamlara yapıştırılarak kullanılmıştır. Her kullanımdan önce aseton, sonra etil alkol ve saf su ile yıkanarak iyice temizlenmiştir. Tüm denemeler henüz yıkanıp 45 °C’de vakum etüvünde kurutulmuş tabakalar ile yapılmıştır.

40 µm kalınlıktaki şeffaf PP tabaka Polinas firmasından temin edilmiştir. Uygun ebatlarda kesilmiş tabaka cam lam üzerine yapıştırılarak kullanılmıştır. Önce aseton sonra etil alkol ve en son saf su ile yıkanıp, 45 °C’de vakum etüvünde kurutulmuş ve bekletilmeden kullanılmıştır.

Hazır olarak kullanılan yüzeylerden ticari polimetilmetakrilat (PMMA, pleksiglass) plaka, 76x26 mm ebatlarında kesilmiştir. PMMA plakalar Teflon ve PP

tabakalardan farklı olarak, aseton kullanılmadan, önce etil alkol sonra da saf su ile yıkanarak temizlenmiştir. Çünkü aseton polimer ile etkileşmekte ve polimeri çözerek yüzeyde deformasyonlar oluşturmaktadır. Kurutma işlemi ise 40 °C'deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Etüvden çıkarılan plakalar dış etmenlerle etkileşimi minimuma indirmek için aynı gün içerisinde kullanılmış ya da desikatörde bekletilmiştir.

Florosilan kaplı cam lamları hazırlamak için 8 ml saf su, 0.18 ml hidroklorik asit (HCl), 0.75 ml florosilan (Dynasylan, F8261) ve 91.07 ml isopropil alkol (IPA) sırasıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 5 saat boyunca 500 rpm hızda mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında, belirlenmiş sabit bir hızda daldırma tekniği kullanılarak aynı gün temiz cam lamlar üzerine kaplanmıştır.

PVOH kaplı cam lamlar molekül ağırlığı 145.000 g/mol olan ve % 98 hidroliz derecesine sahip Polivinil alkol polimeri (Merck, #814894) kullanılarak hazırlanmıştır. 1 g polimer 100 ml saf su içerisinde 96 °C'de karıştırılarak çözünmüştür. Tamamen çözünen çözelti, soğuyana kadar karıştırılmaya devam edilmiş ve oda sıcaklığında, mekanik dipper kullanılarak sabit bir hızda daldırma tekniği ile temiz cam lamlar üzerine kaplanmıştır. 24 saat bekletilen polimer kaplı cam lamlar üzerine % 10'luk hidroklorik asitten 5 damla damlatılmış 30 ml % 25'lik Gluteraldehit (Sigma-Aldrich, #G5882) çözeltisi eklenerek 2.5 saat bekletilmiştir. Daha sonra saf suyla yıkanarak vakum altında 40 °C'de 24 saat bekletilerek PVOH kaplı yüzeyler hazırlanmıştır.

9.3. Yüzeylerin Temas Açılarının Ölçülmesi ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Belirlenmesi

Yüzeyler üzerinde ilerleme (θ_a), denge (θ_e) ve gerileme (θ_r) temas açısı ölçümleri dijital bir kamera ile bilgisayara bağlanmış KSV CAM 200 model (KSV, Finland) gonyometre (Şekil 9.1) kullanılarak ölçülmüştür. Cihaza bağlı motorize dispenser (sıvı dağıtıcı) yardımıyla ultra saflıkta su polimer yüzeyleri üzerine damlatılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Denge temas açısı için cihaza bağlı motorize dispenser (sıvı dağıtıcı) yardımıyla ultra saflıkta ve 5 µl hacminde su damlası kullanılmıştır. Bu ölçümlerde damla buharlaşma etkisini ve bundan gelecek hataları asgariye indirmek için saniye bazında sıklıklarla görüntü alabilen hızlı bir

kamera kullanılmaktadır. İlerleme temas açıları (θ_a) ilk olarak yüzeye konulan 3 μ l hacmindeki damlanın üzerine 5 μ l hacminde su damlasını eklerken damlanın temiz yüzeyde ilerlemesi takip edilerek ölçülmüş ve damlanın ulaştığı maksimum temas açısı bandı dikkate alınarak tespit edilmiştir. Gerileme temas açıları (θ_r) ise 8 μ l hacmindeki damla üzerinden 5-6 μ l hacminde su damlasının dikkatli ve yavaş bir şekilde çekilmesi ile tespit edilmiştir. Bu ölçümlerde damla buharlaşma etkisini ve bundan gelecek hataları asgariye indirmek için saniye bazında sıklıklarla görüntü alabilen hızlı bir kamera kullanılmaktadır. Gerileme temas açısı ölçümleri en zor ölçüm türüdür ve damlanın konulduğu yere göre farklılık gösterme potansiyeli yüksektir. Ölçümler numunelerin en az 3 farklı bölgesinden ölçülerek ortalamaları alınmış ve sonuçlar ± 1 aralığında rapor edilmiştir.



Şekil 9.1: KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı.

Polimerik yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerinin hesaplanması için öncelikle su (θ_e), metilen iyodür (θ_{MeI}), formamid (θ_{Form}), etilen glikol (θ_{EG}) ve 1-bromo naftalen (θ_{Br}) damlalarının temas açıları ölçmüştür. Ölçümlerde hem dispersif, hem polar ve hem de hidrojen bağı etkileşimlerini dikkate aldığından diğer metotlardan daha üstün bir metot olan van Oss-Good-Chaudhury (asit-baz metodu) kullanılmıştır (Eşitlik 3.13). Metilen iyodür ve 1-bromo naftalen temas açıları γ_s^{LW} , su-etilen glikol ve su-formamid çiftleri ise γ_s^+ ve γ_s^- değerlerinin tespitinde kullanılmıştır.

9.4. Fulleren ve Grafit İçeren Surfaktan Dispersiyonların Hazırlanması

9.4.1. SDS Surfactan Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında 2, 4, 8, 16, 24, 50, 80, 150 ve 300 mM konsantrasyonlarında SDS (% 90) içeren sulu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin farklı yüzeyler üzerinde damla buharlaşması sonucunda oluşturduğu kalıntılar ve bu kalıntıların çapları incelenmiştir. SDS akademik çalışmalarda ve pratikte en çok kullanılan, temini kolay ve ucuz bir surfaktan olduğu için tercih edilmiştir. Ayrıca fulleren, grafit, CNT gibi partikülleri dispersiye etmede sıklıkla kullanılmaktadır. Burada amaç konsantrasyon değişiminin çap üzerine ve buharlaşma modelleri üzerine etkisinin incelenmesidir.

Tablo 9.2: Farklı SDS konsantrasyonlarını hazırlamak için gerekli SDS miktarları (g).

[SDS] mM	2	4	8	16	24	50	80	150	300
SDS miktarı (g)	0.0288	0.0577	0.1154	0.2307	0.3461	0.7210	1.1535	2.1629	4.3257

Her bir konsantrasyondan 50 ml çözelti hazırlamak için Tablo 9.2’de gram cinsinden verilen miktarlar hassas terazi ile tartılır. 50 ml’lik balon joje içerisine konularak üzeri su ile hacme tamamlanır. Çözeltinin iyice karışmasını sağlamak ve homojen çözelti elde etmek için 500 rpm de mekanik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır.

9.4.2. SDS ve Fulleren (C₆₀) İçeren Dispersiyonların Hazırlanması

SDS ve Fulleren (C₆₀) içeren dispersiyonların hazırlanmasında 2, 4 ve 20 mM SDS (% 99) konsantrasyonu kullanılmıştır. Fulleren konsantrasyonu 20, 30, 40 ve 50 mg/ml fulleren (C₆₀) olacak şekilde tartılarak hazırlanan SDS çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltiler fulleren miktarını en azda tutabilmek için 2 ml olarak

hazırlanmıştır. Fulleren miktarı çok düşük olacağı için hassas terazide ve çok dikkatli bir şekilde tartım alınmıştır. Hazırlanan dispersiyonlar önce 15 dakika 500 rpm mekanik karıştırıcıda karıştırılmış, daha sonra Elmasonic E30H marka 240 Watt gücündeki banyo tipi sonikatörde en az iki saat sonike edildikten sonra tüm gece karıştırılmaya bırakılmıştır. Aglomerasyonun önüne geçebilmek için çözeltiler denemeler süresince sürekli karıştırılmıştır.

9.4.3. SDS ve Grafit İçeren Dispersiyonların Hazırlanması

SDS ve grafit içeren dispersiyonların hazırlanmasında 2 ve 4 mM SDS (% 99) konsantrasyonu kullanılmıştır. Grafit konsantrasyonu 10, 20, 40, 60, 80 ve 110 mg/ml grafit olacak şekilde tartılan grafit hazırlanan SDS çözeltilerine ilave edilmiştir. Hazırlanan dispersiyonlar önce 15 dakika 500 rpm'de mekanik olarak karıştırılmış, daha sonra Elmasonic E30H marka ve 240 Watt gücündeki banyo tipi sonikatörde yarım saat sonike edilmiştir. Bütün dispersiyonlar hazırlandıkları gün kullanılmıştır.

9.5. Buharlaşma Denemeleri

9.5.1. Bağlı Nemin Kontrol Edilmesi

Tüm denemeler bağlı nemi sabitlenmiş hücre ortamı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bağlı nemi sabitlemek için doymuş higrostat çözeltileri kullanılmıştır. % 52-56 arasında sabit bağlı nem elde etmek için kalsiyum nitrat tetra hidrat higrostat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanılmış, çözeltiler hücre içine konulup bir gece kapağı hiç açılmadan bekletilerek hücre içindeki nem sabitlenmiştir. Doymuş tuz çözeltilerini hücre içerisine koymak için alüminyum folyo kaplar hazırlanmıştır. Hücre içerisine girecek ebatlardaki folyolar, kenarlardan çözeltinin sızmasını önlemek için 80°C de parafin çözeltisine daldırılarak dış yüzeyleri kaplanmıştır.

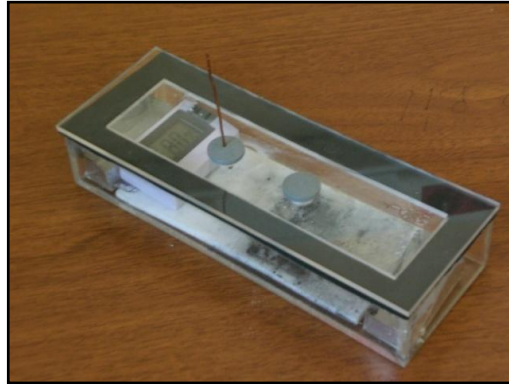


Şekil 9.2: Hücre içerisindeki bağıl nem ve sıcaklık kontrolü için kullanılan TFA marka termo-higrometre.

Hücre içindeki bağıl nem ve sıcaklığın kontrolü 52 x 39 x 15 mm ebatlarında ve 30 g ağırlığındaki Şekil 9.2’de gösterilen TFA marka termo-higrometre ile yapılmıştır. Bütün çalışma boyunca buharlaşma denemelerinin gerçekleştiği hücredeki bağıl nemin 54 ± 2 ve sıcaklığın 23 ± 2 °C’de olması sağlanmıştır.

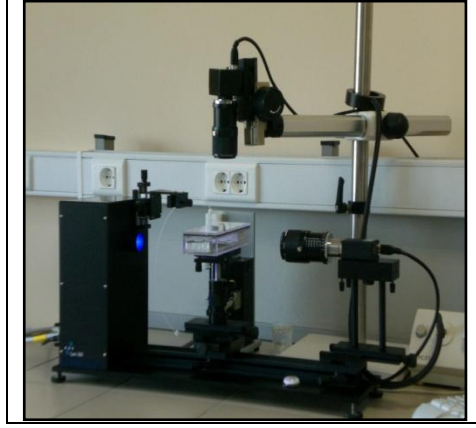
9.5.2. KSV CAM 200 Cihazı ile Buharlaştırma Denemeleri

Buharlaştırma denemeleri Şekil 9.3’de gösterilen şeffaf polimetil metakrilat (PMMA, pleksiglass) malzemeden yapılmış 20x7x3 cm’lik boyutlarda üstten kapaklı bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.3: Pleksiglass Hücre.

Hücrenin pleksiglass kapağı, içerideki bağıl nem dengesini bozmadan hücre içine sıvı damlasını verebilmek için üst kısmından delinmiştir. Damla oluşturulurken sıringanın hücreye buradan giriş çıkışı esnasında hava değişimini önlemek amacıyla bir septum yerleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri ve buharlaşma denemeleri Şekil 9.4’de gösterilen KSV CAM 200 Temas açısı cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.4: KSV CAM 200 cihazı yandan görüntüleme sistemi.

Buharlaşıma denemelerinde ise yüzeye damlatılan damla ilk andan itibaren damla tamamen kaybolana kadar istenilen saniye aralıklarıyla fotoğrafları kayıt altına alınmış ve sonrasında analizi yapılarak damlaya ait temas açısı, yükseklik, temas yarıçapı gibi temel özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca buharlaşma sonucu elde edilen kalıntıların, kullanılan yüzeylerin yüzey özelliklerine bağlı olarak değişiminin incelenmesi ve kalıntı yüksekliklerinin tayini için de KSV CAM 200 cihazı kullanılmıştır.

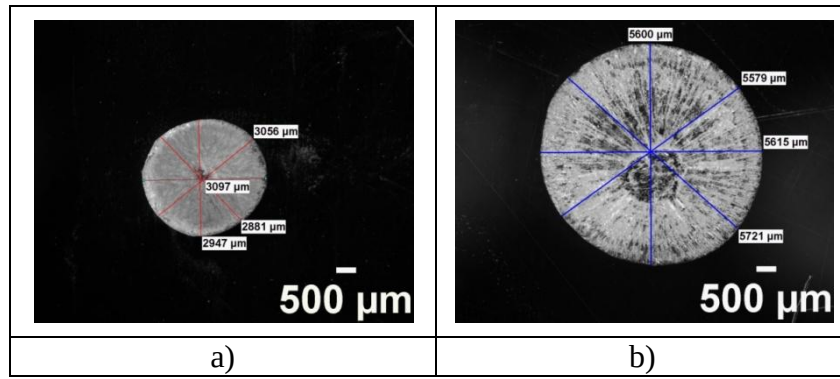
9.6. Kalıntıların Optik Mikroskop ve Profilometre ile Görüntülenmesi

Farklı yüzeyler üzerinde farklı konsantrasyon ve bileşimlerde hazırlanan dispersiyon damlalarının damla buharlaşması sonucu oluşan kalıntıları, Optik Mikroskop (NIKON SMZ-1500) ile 10X büyütmede fotoğraflanmıştır.



Şekil 9.5: NIKON SMZ-1500 Optik Mikroskop.

Buharlaşma sonucu oluşan kalıntıların ortalama çap değerleri şekil 9.5’de görülen optik mikroskobun yazılımlarında bulunan görüntü analiz programı kullanarak tespit edilmiştir. Optik mikroskobun kalibrasyonu için öncelikle 1 mm uzunluğunu mikrometre bölümlere alınan kalibrasyon camı (Graticule) kullanılmıştır. Her bir büyütme için öncelikle ayrı ayrı kalibrasyon yapılarak skala ayarlanmıştır. Daha sonra kalıntılarının çapları fotoğraflanarak çap ölçümleri manuel olarak yapılıp ortalama bir çap değeri tespit edilmiştir. Bu işlem için örnek bir gösterim şekil 9.6’da ve Tablo 9.3’de verilmiştir.



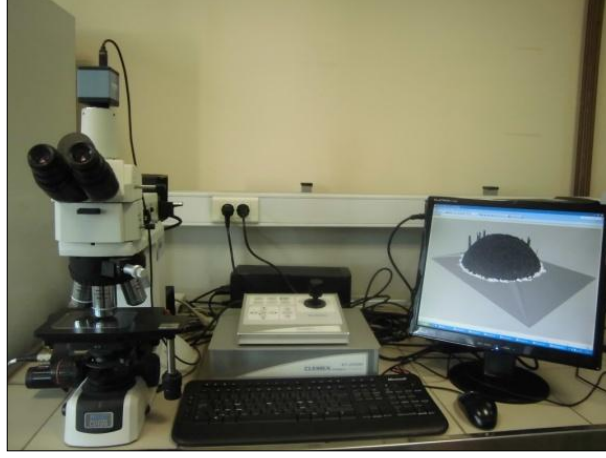
şekil 9.6: a) Teflon-FEP b) PMMA yüzeyleri üzerinde 300 mM SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri ve çaplarının hesaplanması.

Tablo 9.3: Teflon-FEP ve PMMA yüzeyleri üzerinde elde edilen 300 mM SDS kalıntılarının ortalama çap değerleri.

Yn/ Yüzey	Teflon-FEP	PMMA
Batı-Doğu	3097	5615
Kuzey-Güney	2947	5600
Kuzeydoğu-Güneydoğu	2881	5579
Kuzeydoğu-Güneybatı	3056	5721
D_{ort} (m)	2995	5629

Farklı konsantrasyonlardaki SDS/Grafit dispersiyonlarından elde edilen Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki kalıntılarının yüksekliklerinin belirlenmesinde Optik Profilometre (Clemex kamera monte edilmiş Nikon Eclipse-LV100D Mikroskop ve Clemex Professional Edt., 3-D modelleme Image Analiz Sistem) kullanılmıştır. Kullanılan yüzey profilometresi, z ekseninde motorize, x ve y ekseninde manuel kontrol imkanı sağlayan bir cihazdır. Sahip olduğu yazılım sayesinde yüzeyden

kademe kademe alınan fotoğraflar cihazın kendi hafızasında birleştirilip üç boyutlu yüzey topoğrafisi olarak kullanıcıya sunulmaktadır.



Şekil 9.7: Optik Profilometre.

10. BULGULAR

Tez çalışması kapsamında yüzey gerilimleri birbirinden farklı hidrofobik ve hidrofilik yüzeyler ile çalışılmıştır. Denemeler boyunca kullanılan tüm yüzeyler ve bu yüzeyler üzerinde ölçülen ilerleme, θ_a denge, θ_e ve gerileme, θ_r temas açıları Tablo 10.1’de verilmiştir. Rapor edilen başlangıç temas açısı değerleri ± 2 hassasiyetindedir.

Tablo 10.1: Yüzeyler ait denge, ilerleme ve gerileme temas açısı değerleri.

Yüzeyler	θ_a (°)	θ_e (°)	θ_r (°)	$\Delta\theta$ (°)
FS	118	110	99	19
Teflon-FEP	114	110	99	15
PP	104	102	90	14
PS	96	88	72	24
PMMA	77	75	47	28
PVOH	61	61	21	40
CAM	25	19	12	13

Yüzeylerin serbest enerjisi değerlerinin belirlenmesinde kullanılan metilen iyodür, formamid, etilen glikol ve 1-bromonaftalen damlalarının bu yüzeyler üzerinde verdiği temas açısı değerleri Tablo 10.2’de verilmektedir. Serbest yüzey enerjisi hesabında literatürdeki diğer metotlardan üstün olan, hem hidrojen ve hem de dispersif etkileşimleri hesaba alan van-Oss-Good metodu kullanılmıştır [van Oss et al. 1988], [Good, 1993]. Polimer yüzeylerin van-Oss-Good metodu kullanılarak hesaplanan γ_s değerleri de Tablo 10.2’de verilmektedir.

Tablo 10.2: Test sıvılarının polimer yüzeyler üzerinde verdiği denge temas açısı (θ_e) değerleri ve van Oss-Good metoduna göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri.

Yüzeyler	θ_{MeI} (°)	θ_{Form} (°)	θ_{EG} (°)	θ_{Br} (°)	γ_s (mJ/m ²)
FS	95	100	91	94	11.5
Teflon-FEP	88	96	89	76	15.8
PP	64	85	74	50	28.3
PS	38	70	63	44	37.6
PMMA	40	56	49	18	40.9
PVOH	34	38	30	23	47.7
CAM	24	15	53	18	64.1

110° denge temas açısına sahip FS yüzeyi 11.5 mJ/m² ile en düşük serbest yüzey enerjisine sahiptir. Cam ise 19° temas açısına sahipken 64.1 mJ/m² ile en yüksek serbest yüzey enerjisi değerine sahiptir. Buradan da görüldüğü üzere temas açısı ve yüzeylerin serbest enerjisi arasında ters bir ilişki bulunmaktadır [Janczuk et al., 1999]. Temas açısı yüksek olan bir yüzeyin serbest enerjisi daha düşüktür. Histeresis, $\Delta\theta$, değerinin ise temas açısı veya serbest yüzey enerjisi ile bir bağlantısı bulunmamaktadır, daha çok yüzeyin pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlikten etkilenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar; saf su damlalarının buharlaştırılması, farklı konsantrasyonlarda sadece SDS içeren sulu dispersiyonların buharlaştırılması, farklı konsantrasyonlarda fulleren ve SDS içeren ve farklı konsantrasyonlarda grafit ve SDS içeren sulu dispersiyonların buharlaştırılması, buharlaşma modellerinin teoriye uygunluğunun tespit edilmesi ve buharlaşma sonrasında elde edilen kalıntıların incelenmesi şeklinde 4 ana başlık altında verilmektedir.

10.1. Saf Su Damlası Buharlaşma Sonuçları

Sabit bağıl nemde 2 µl saf su damlasının cam üzerine kaplanan tridekaflorooktiltrietoksisilan (Florosilan, FS), Teflon-FEP 100, Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polimetil metakrilat (PMMA), Polivinil alkol (PVOH) ve cam yüzeyleri üzerinde buharlaşması sonucu elde edilen sonuçlar verilmektedir. Fazla yer

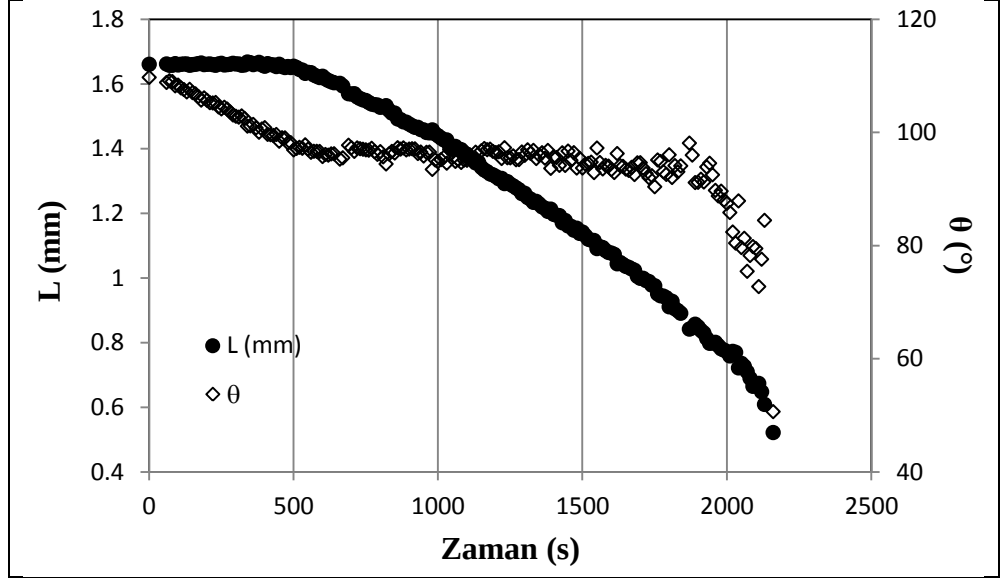
kaplamaması için tüm veriler tablolarda gösterilememiştir. Ancak çizilen grafikler tüm verileri kapsamaktadır. Tüm yüzeyler üzerinde en az üç adet birbirini tekrarlayan deneme yapılmıştır.

10.1.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^{\circ}$), L (mm), h (mm) ve V (μl) verileri Tablo 10.3’de verilmiştir. L ve θ ’nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.1’de verilmektedir.

Tablo 10.3: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 $^{\circ}\text{C}$ - % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ ($^{\circ}$)	L (mm)	h (mm)	V (μl)
0	109.7	1.66	1.11	2.0
120	107.6	1.66	1.08	1.9
240	104.5	1.66	1.03	1.7
360	101.4	1.66	0.98	1.6
480	98.2	1.65	0.93	1.4
600	95.8	1.62	0.88	1.3
720	97.3	1.56	0.86	1.2
840	96.7	1.51	0.82	1.0
960	96.5	1.45	0.79	0.9
1080	94.7	1.40	0.75	0.8
1200	96.4	1.31	0.71	0.7
1320	96.3	1.24	0.67	0.6
1440	94.2	1.18	0.63	0.5
1560	94.7	1.10	0.58	0.4
1680	92.6	1.02	0.53	0.3
1800	96.1	0.91	0.47	0.2
1920	91.3	0.83	0.40	0.1
2040	87.9	0.72	0.32	0.1
2160	50.7	0.52	0.12	0.03



Şekil 10.1: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

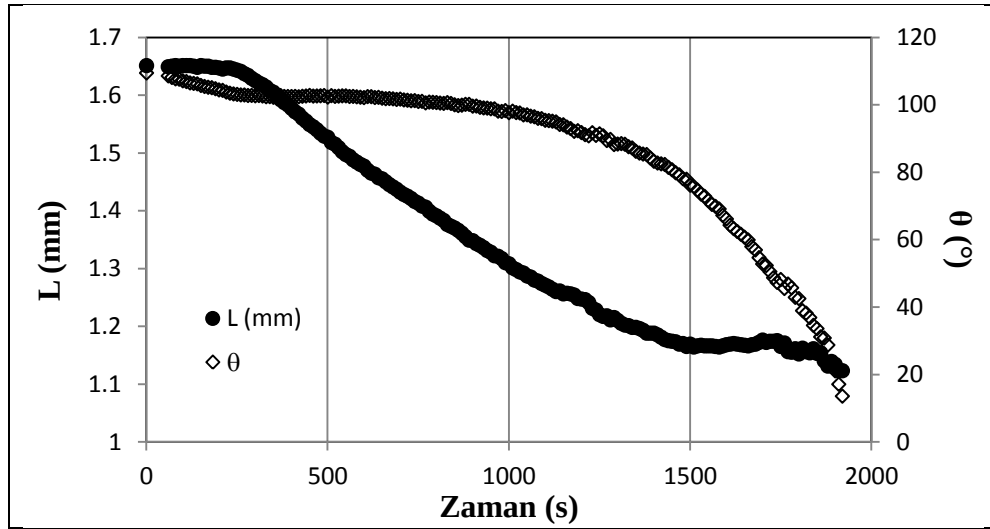
Teflon-FEP yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 109° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas açısında ilk 500 s hızlı bir azalma görülmekte daha sonra 1800 s'ye kadar ortalama 96° de sabit kalmaktadır. Sonrasında ise yine azalma görülerek damla tamamen buharlaşmaktadır. Temas çapı ise temas açısındaki durumun tam tersi davranış göstermekte, ilk 500 s yaklaşık olarak sabit kalmakta sonrasında azalmaktadır. Teflon-FEP üzerinde karışık model ile buharlaşma olmakla birlikte, buharlaşmaya sabit temas açısı modelinin hakim olduğu tespit edilmiştir ve damla buharlaşma sonuçları literatür ile uyumludur [Erbil et al., 1998], [Dandan and Erbil, 2009], [Dogancı et al., 2011a].

10.1.2. FS Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

Florosilan (FS) yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^\circ$), L (mm), h (mm) ve V (µl) verileri Tablo 10.4'de verilmiştir. L ve θ 'nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.2'de verilmektedir.

Tablo 10.4: FS yüzeyi üzerinde 22 °C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μl)
0	109.4	1.65	1.13	2.0
120	106.5	1.65	1.07	1.8
240	103.2	1.65	1.01	1.6
360	102.5	1.60	0.96	1.5
480	102.6	1.53	0.93	1.3
600	102.1	1.48	0.89	1.1
720	101.3	1.43	0.85	1.0
840	100.4	1.37	0.80	0.9
960	98.8	1.32	0.75	0.7
1080	95.9	1.28	0.70	0.6
1200	91.7	1.25	0.63	0.6
1320	88.3	1.20	0.57	0.4
1440	81.4	1.18	0.49	0.3
1560	70.4	1.17	0.39	0.2
1680	56.9	1.17	0.29	0.2
1800	42.5	1.15	0.18	0.1
1920	13.5	1.12	0.06	0.04



Şekil 10.2: FS yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

FS yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 109° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas açısında ilk 250 s hızlı bir azalma görülmekte daha sonra 930 s'ye kadar 100° de sabit kalmaktadır. Devamında ise damla tamamen buharlaşana kadar parabolik bir şekilde azalma gözlenmektedir. Temas çapı ise ilk

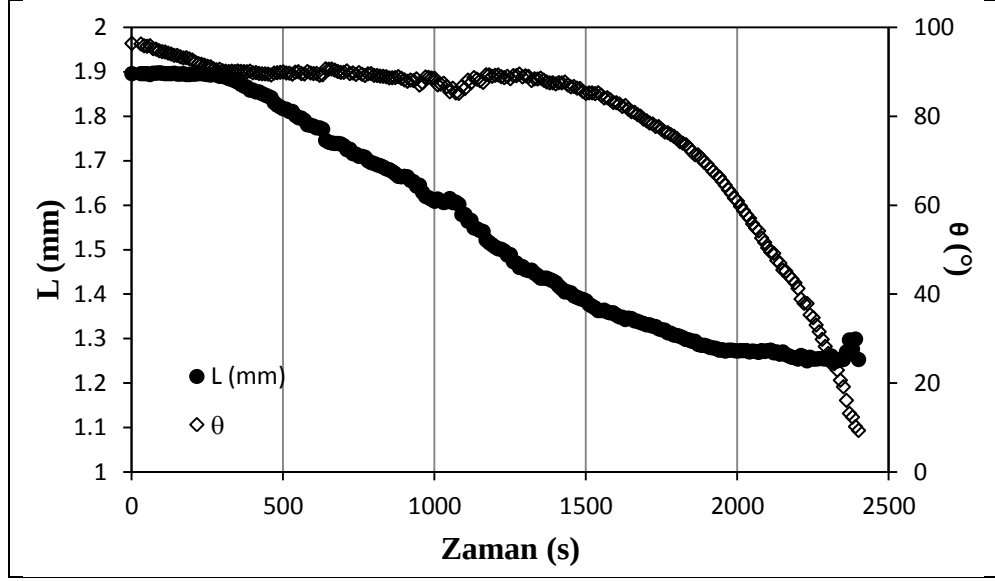
250 s boyunca sabit kalırken daha sonra azalışa geçmekte ve beklendiği üzere temas açısındaki değişimlere denk gelen saniyelerde geçiş yaptığı gözlenmektedir. Damla FS yüzeyi üzerinde ilk 250 s sabit temas yarıçapı (azalan temas açısı) modeline göre buharlaşırken daha sonra sabit temas açısı (azalan temas yarıçapı) modeline göre buharlaşmaktadır. Dolayısıyla damlanın karışık modda buharlaştığını söyleyebiliriz.

10.1.3. PP Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

PP yüzeyi üzerinde 2 μ l saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^{\circ}$), L (mm), h (mm) ve V (μ l) verileri Tablo 10.5’de verilmiştir. L ve θ ’nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.3’de verilmektedir.

Tablo 10.5: PP film yüzeyi üzerinde 24 $^{\circ}$ C- % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ ($^{\circ}$)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)
0	98.7	1.90	1.03	2.0
120	94.2	1.90	0.99	1.9
240	91.5	1.90	0.95	1.8
360	90.1	1.87	0.91	1.7
480	89.8	1.83	0.89	1.6
600	89.6	1.78	0.86	1.4
720	89.6	1.73	0.84	1.3
840	88.9	1.68	0.82	1.2
960	87.5	1.63	0.79	1.2
1080	85.2	1.60	0.76	1.0
1200	89.2	1.51	0.73	0.9
1320	88.1	1.45	0.70	0.8
1440	87.0	1.41	0.65	0.7
1560	84.1	1.36	0.61	0.6
1680	80.0	1.34	0.55	0.6
1800	75.0	1.31	0.50	0.5
1920	67.6	1.28	0.43	0.6
2040	57.1	1.27	0.34	0.3
2160	45.2	1.26	0.26	0.2
2280	29.8	1.26	0.17	0.1
2400	9.3	1.25	0.06	0.04



Şekil 10.3: PP film yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

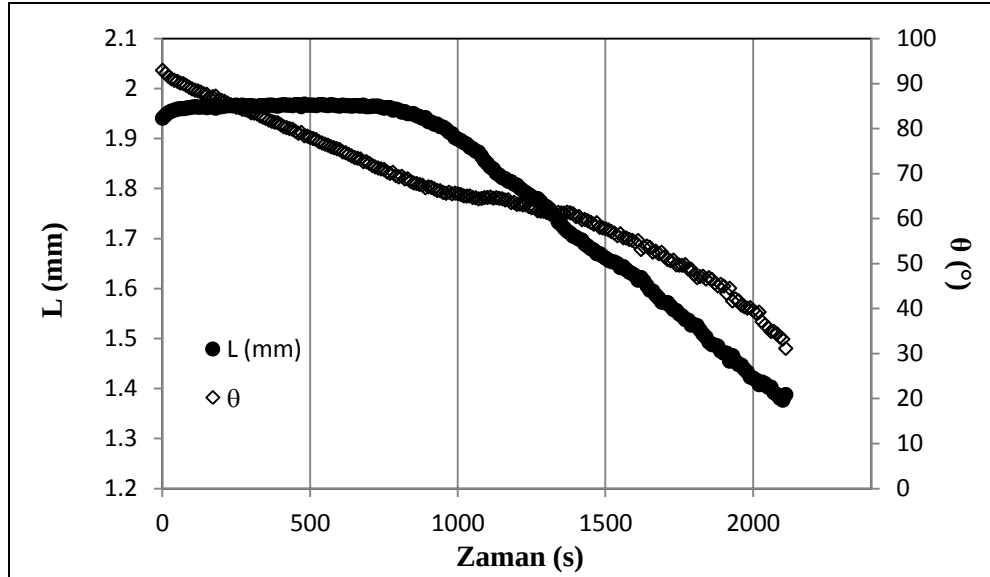
PP yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 99° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas açısında ilk 250 s hızlı bir azalma görülmekte daha sonra 1300 s'ye kadar ortalama 90° de sabit kalmaktadır. Sonrasında ise yine azalma görülerek damla tamamen buharlaşmaktadır. Temas çapı ise temas açısındaki durumun tam tersi davranış göstermektedir. PP üzerindeki damla buharlaşma sonuçları literatür ile uyumludur [Bormashenko et al., 2008].

10.1.4. PS Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

PS yüzeyi üzerinde 2 µl saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ (°), L (mm), h (mm) ve V (µl) verileri Tablo 10.6'da verilmiştir. L ve θ 'nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.4'de verilmektedir.

Tablo 10.6: PS yüzeyi üzerinde 25 °C- % 55 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μl)
0	90.9	1.94	0.99	2.0
120	88.4	1.96	0.93	2.0
240	85.0	1.97	0.88	1.9
360	81.9	1.97	0.84	1.8
480	78.4	1.97	0.79	1.7
600	75.3	1.97	0.74	1.5
720	71.5	1.97	0.69	1.5
840	68.3	1.95	0.65	1.3
960	65.6	1.92	0.61	1.3
1080	64.5	1.87	0.58	1.0
1200	63.2	1.81	0.55	0.9
1320	61.3	1.75	0.51	0.7
1440	59.5	1.69	0.47	0.6
1560	55.7	1.64	0.43	0.5
1680	52.2	1.58	0.38	0.4
1800	47.6	1.53	0.33	0.3
1920	44.5	1.46	0.28	0.3
2040	36.4	1.41	0.23	0.2
2160	27.2	1.37	0.17	0.1
2280	13.9	1.29	0.10	0.1



Şekil 10.4: PS yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlasına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

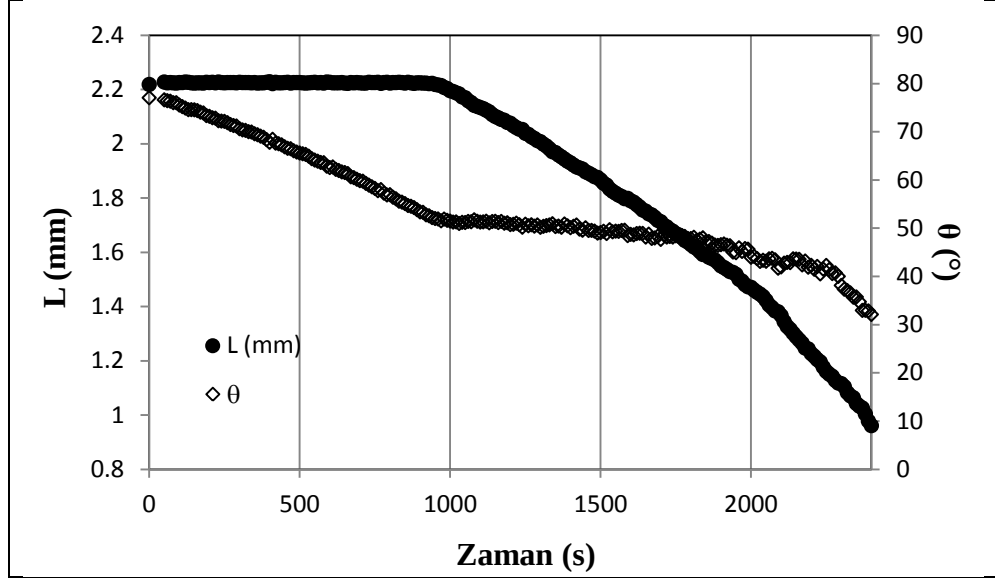
PS yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 91° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas çapı yaklaşık ilk 900 s boyunca sabit kalmakta sonrasında damla tamamen buharlaşana kadar azalmaktadır. Temas açısında ise sürekli bir azalma görülürken, temas çapındaki değişimlere denk gelen zamanlarda azalmanın grafikteki eğimi değişmektedir.

10.1.5. PMMA Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

PMMA yüzeyi üzerinde 2 μ l saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^\circ$), L (mm), h (mm) ve V (μ l) verileri Tablo 10.7’de verilmiştir. L ve θ ’nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.5’de verilmektedir.

Tablo 10.7: PMMA yüzeyi üzerinde 24°C - % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ ($^\circ$)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)
0	75.4	2.22	0.87	2.0
120	74.9	2.23	0.84	2.0
240	72.2	2.23	0.80	1.8
360	69.4	2.22	0.76	1.7
480	66.1	2.23	0.72	1.6
600	62.6	2.23	0.67	1.5
720	59.3	2.22	0.63	1.4
840	55.4	2.23	0.58	1.3
960	51.9	2.22	0.54	1.2
1080	51.7	2.14	0.51	1.0
1200	50.7	2.08	0.49	0.9
1320	50.6	1.99	0.47	0.8
1440	49.6	1.91	0.44	0.7
1560	49.3	1.81	0.42	0.6
1680	48.0	1.73	0.39	0.5
1800	47.9	1.63	0.36	0.4
1920	46.5	1.54	0.33	0.4
2040	43.4	1.44	0.29	0.3
2160	43.5	1.28	0.25	0.2
2280	40.8	1.13	0.21	0.1
2400	32.1	0.96	0.15	0.1
2520	16.6	0.69	0.04	0.01



Şekil 10.5: PMMA yüzeyi üzerinde 2 μ l saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

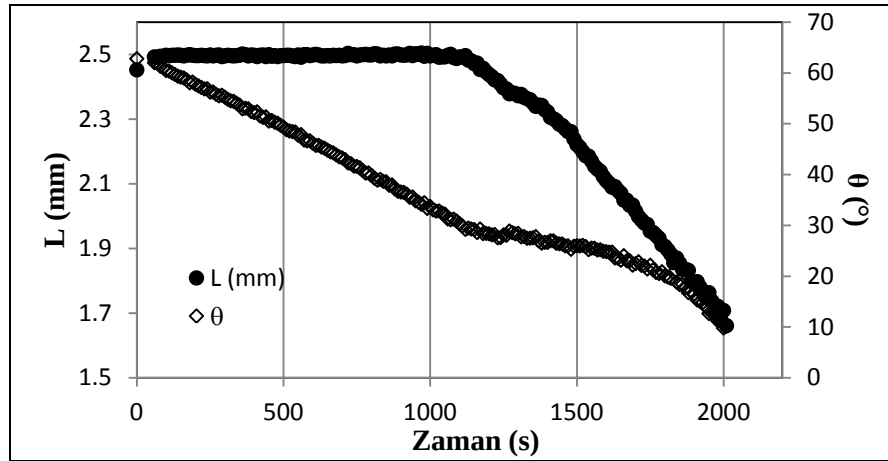
PMMA yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 75° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas çapı yaklaşık 1000 s boyunca sabit kalmakta sonrasında damla tamamen buharlaşana kadar azalmaktadır. Temas açısı ise ilk 1000 s boyunca azalırken sonrasında sabit kalmakta ve buharlaşmanın sonralarına doğru azalarak damla yok olmaktadır.

10.1.6. PVOH Yüzeyi Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

PVOH yüzeyi üzerinde 2 μ l saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^\circ$), L (mm), h (mm) ve V (μ l) verileri Tablo 10.8’de verilmiştir. L ve θ ’nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.6’da verilmektedir.

Tablo 10.8: PVOH film yüzeyi üzerinde 23 °C- % 53 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μl)
0	62.8	2.45	0.72	2.0
120	60.0	2.50	0.71	1.9
240	56.9	2.50	0.66	1.8
360	52.9	2.50	0.61	1.6
480	50.1	2.49	0.57	1.5
600	46.1	2.50	0.52	1.4
720	42.3	2.50	0.48	1.2
840	38.6	2.50	0.43	1.1
960	34.5	2.50	0.38	1.0
1080	31.2	2.49	0.34	0.8
1200	28.3	2.44	0.30	0.7
1320	27.8	2.37	0.29	0.7
1440	26.4	2.28	0.27	0.6
1560	25.5	2.15	0.24	0.5
1680	23.0	2.03	0.21	0.4
1800	20.0	1.91	0.18	0.3
1920	15.0	1.78	0.13	0.2



Şekil 10.6: PVOH film yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

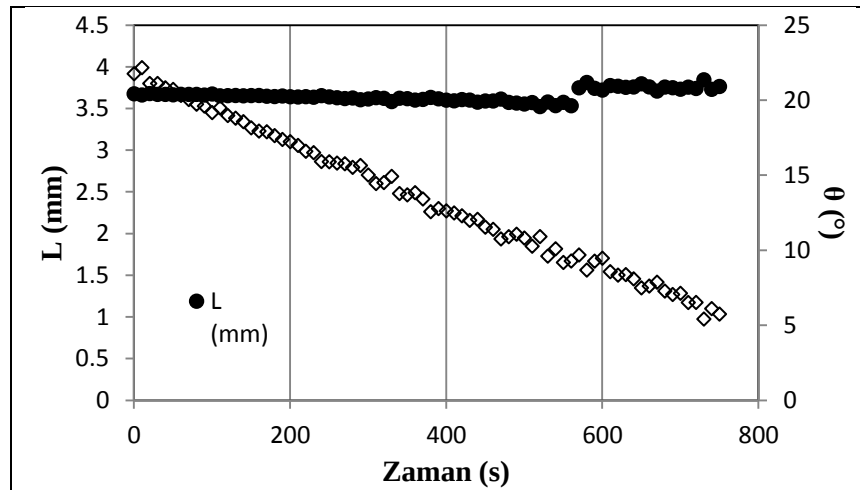
PVOH üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 62° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Temas çapı yaklaşık 1100 s boyunca sabit kalmakta sonrasında damla tamamen buharlaşana kadar azalmaktadır. Temas açısı ise temas çapında değişimin olduğu zamana kadar, ilk 1100 s boyunca azalırken sonrasında sabit kalmakta ve buharlaşmanın sonralarına doğru azalarak damla yok olmaktadır.

10.1.7. Cam Üzerinde Saf Su Buharlaşma Denemeleri

Cam yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlasının buharlaşması için KSV CAM 200 cihazı kullanılmış ve elde edilen deneysel θ ($^\circ$), L (mm), h (mm) ve V (μl) verileri Tablo 10.9’da verilmiştir. L ve θ ’nın zamana karşı değişim grafiği ise Şekil 10.7’de verilmektedir.

Tablo 10.9: Cam yüzeyi üzerinde 24 $^\circ\text{C}$ - % 51 bağıl nemdeki saf su damlası buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ ($^\circ$)	L (mm)	h (mm)	V (μl)
0	21.8	3.68	0.37	2.0
60	20.3	3.67	0.34	1.9
120	19.0	3.65	0.31	1.7
180	17.6	3.64	0.29	1.5
240	15.9	3.65	0.27	1.4
300	15.0	3.61	0.25	1.3
360	13.8	3.60	0.23	1.3
420	12.3	3.61	0.21	1.0
480	10.9	3.57	0.19	0.9
540	10.1	3.53	0.17	0.8
600	9.5	3.72	0.17	0.9
660	7.6	3.76	0.15	0.7
720	6.5	3.74	0.13	0.6



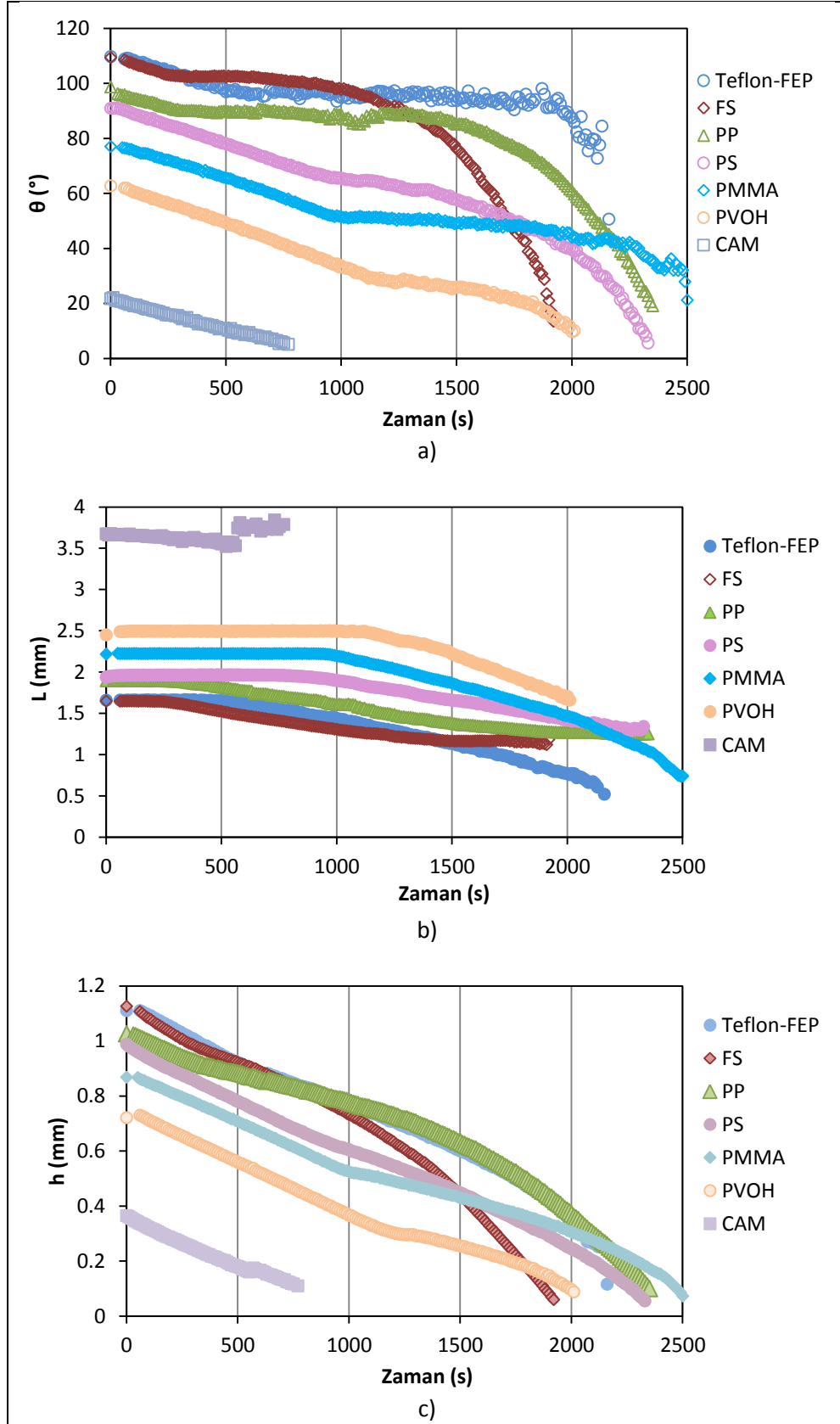
Şekil 10.7: Cam yüzeyi üzerinde 2 μl saf su damlalarına ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

Cam yüzeyi üzerinde buharlaşmaya bırakılan damla 22° civarında bir başlangıç temas açısı vermektedir. Diğer yüzeylerde olduğundan farklı bir şekilde temas açısı tüm buharlaşma süresi boyunca azalma gösterirken, temas yarıçapı sabit kalmakta ve buharlaşmanın son saniyelerinde azalma gösterip buharlaşma sonlanmaktadır.

10.1.8. Tüm Yüzeylerde Saf Su Buharlaşma Denemelerinin Karşılaştırılması

Damlanın buharlaşma hızı temas çizgisinin hareketi ile doğrudan ilişkilidir ve buharlaşma modeli temas çizgisinin hareketine göre belirlenir [Picknet and Bexon, 1977]; takılmanın olduğu sabit temas çapı modeli [Birdi et al., 1989], [Rowan et al, 1995], sabit temas açısı modeli [Birdi and Vu, 1993], [Erbil et al., 2002] veya temelde yüzeyin hidrofobitesine dayanan karışık buharlaşma modeli [Bourgés and Shanahan, 1995], [Shanahan et al., 2011]. Tezin bu kısmında sabit bağıl nemde 2 µl başlangıç hacmindeki saf su damlası hidrofobik ve hidrofilik yüzeyler üzerinde buharlaştırılmış ve buharlaşma modeli üzerine yüzeyin hidrofobikliğin etkisi incelenerek teori ile uyumlulukları test edilmiştir.

Hidrofobik yüzeyler olan Teflon-FEP, FS ve PP için Tablo (10.3), (10.4) ve (10.5) deki veriler, kısmen hidrofilik yüzeyler olan PS, PMMA ve PVOH için Tablo (10.6), (10.7), (10.8) deki ve hidrofil cam için Tablo (10.9) verileri kullanılarak çizilen temas çapı, temas açısı ve damla yüksekliklerinin zamanla değişim grafikleri Şekil 10.8a, b ve c’de verilmektedir. Bu grafiklerin çizilmesindeki amaç her bir yüzey için ayrı ayrı verilen sonuçların bir arada özet şeklinde gösterilmesidir.



Şekil 10.8: Tüm yüzeyler üzerinde 2 μ l saf su damlalarına ait a) temas çapının, L b) temas açısının, θ c) damla yüksekliklerinin, h zamanla değişimi.

Yüzeyin hidrofobisitesine göre su damlalarının buharlaşması iki farklı buharlaşma modeline göre olmaktadır. Hidrofobik yüzeyler olan Teflon-FEP, FS ve PP yüzeylerinde damla, buharlaşmanın başlarında sabit temas çapı modeline göre buharlaşırken, her bir yüzeyde değişmekle birlikte belli bir zamandan sonra temas çapında azalma ile buharlaşmakta ve damla tamamen buharlaşana kadar temas çapı azalmaktadır. Temas açıları ise temas çapındaki değişime paralel ve tam tersi bir şekilde değişim görülmektedir. Temas açısı önce belli bir zamana kadar azalmakta, sonrasında ise temas çapının azalmaya başladığı yerden itibaren sabit kalmaktadır. Özetle, hidrofobik yüzeyler sabit temas açısı modelinin hakim olduğu model ile buharlaşmaktadır ve elde edilen bu sonuçlar literatür ile uyumludur [McHale et al., 1998], [Erbil et al., 2002], [Cazabat and Guena, 2010], [Shanahan et al., 2011], [Orejon et al., 2011].

PS, PMMA ve PVOH gibi kısmen hidrofilik yüzeylerde ise Şekil 10.8'den görüldüğü üzere ilk başta sabit temas çapı, yani azalan temas açısı, modeli görülmekle birlikte her yüzeyde değişse de yaklaşık 1000 s den sonra buharlaşma modeli değişerek temas çapı buharlaşma sonuna kadar azalmaktadır. Bu yüzeylerde sabit temas çapı modeli hâkimdir [Birdi et al., 1989]. Hidrofil bir yüzey olan camda ise damla tamamen sabit temas çapı (azalan temas açısı) modeline göre buharlaşmaktadır. Ayrıca bu grafiklerden yüzey hidrofilikliğin artması ile temas çapının arttığı ve temas açısının da azaldığı açıkça görülmektedir.

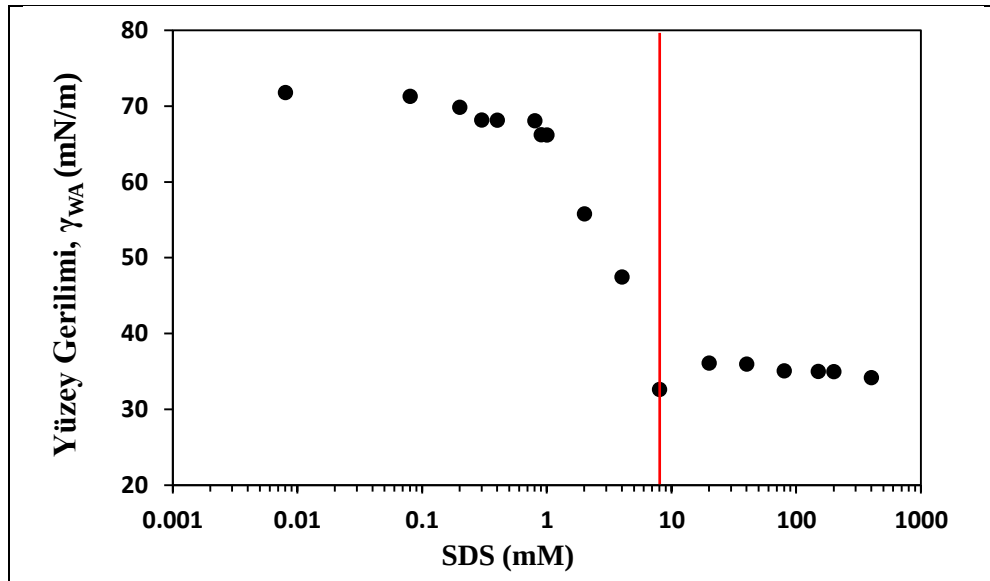
Damla yükseklikleri her yüzey üzerinde buharlaşma modeli fark etmeksizin zamanla lineer olarak azalmaktadır [Rowan et al., 1995], [Erbil and Meriç, 1997], [Meriç and Erbil, 1998], [Erbil and Avci, 2002], [Hu and Larson, 2002], [McHale et al., 2005; Fang et al., 2010]. Yüzeyin hidrofilikliği arttıkça damla yüzey üzerinde daha çok yayılacağından Şekil 10.8'den de görüldüğü üzere daha düşük değer almaktadır.

10.2. Katı İçermeyen SDS Çözeltisi Damlası Buharlaşma Sonuçları

Surfaktanlar çoğu inert malzemelerin (grafit, CNT gibi) sulu dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Literatürde bir çok çalışmada sulu SDS damlalarının buharlaşması incelenmiş ve SDS varlığının buharlaşma hızını etkilemediği belirlenmiştir [Lunkenheimer and Zembala, 1997], [Moroi et al., 2004],

[Fainerman et al., 2007], [Nakahara et al., 2008], [Dogancı et al., 2011a]. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan grafit ve fulleren dispersiyonlarının hazırlanmasında ucuz ve kolay temin edilebilen SDS surfaktanı kullanılmıştır. Bu çalışmalardan önce ise SDS nin sulu dispersiyonunun yüzeyler üzerindeki davranışları ve buharlaşma sonunda elde edilen SDS kalıntıları incelenmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak 0.008, 0.08, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 0.9, 1, 2, 4, 8, 20, 40, 80, 150, 200 ve 400 mM konsantrasyonlarında SDS çözeltileri hazırlanarak sarkan damla (pendant drop) metodu ile yüzey gerilimleri belirlenmiştir (Şekil 10.9).



Şekil 10.9: SDS çözeltilerinin sarkan damla metodu ile ölçülmüş yüzey gerilimi değerlerinin SDS konsantrasyonu ile değişimi.

Suyun yüzey gerilimi 72.3 mN/m iken çözeltideki SDS konsantrasyonunun artmasıyla 8 mM SDS konsantrasyonunda (cmc) 32.6 mN/m en düşük değeri alarak Şekil 10.9’da gösterildiği gibi bir minimum verir. Bu noktada SDS molekülleri hava/su ara yüzeyinde mono tabaka oluştururlar. Kritik misel konsantrasyonundan sonra eklenen SDS molekülleri çözelti/hava ara yüzeyine adsorplanmazlar, bunun yerine çözelti içinde SDS miselleri oluştururlar. Konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiğinde 32.6’dan 35.1 mN/m değerine yükselerek bir plato verirler. Cmc yakınlarındaki bu minimum analitik derecedeki SDS’nin düşük konsantrasyonlarda dodekanol safsızlığından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Deneysel sonuçlar literatürdeki sarkan damla metodu [Binks et al., 2010], Wilhelmy tabakası metodu [Elworthy and Mysels, 1966] ve aktivite ölçümleri [Sasaki et al., 1975]

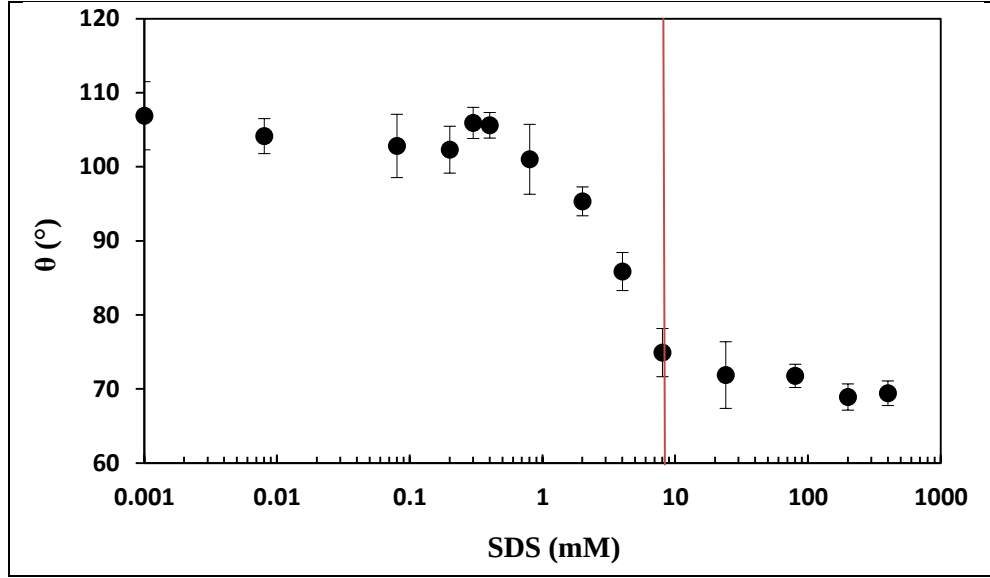
sonuçları ile uyumludur ve elde edilen grafikler aynı trendi göstermektedir [Doganci et al., 2011a], [Doganci et al., 2011b]. (%90 ve 99 safsızlıklardaki SDS ile yapılan denemeler birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. Bu sebeple diğer çalışmalarda fulleren ve grafit partiküllerinin dispesiyonu için %99 SDS kullanılmıştır).

Çalışmanın ikinci kısmında farklı konsantrasyonlarda SDS surfaktanı içeren sulu çözeltilerin sabit bağıl nemde Teflon-FEP 100, cam üzerine kaplanan tridekaflorooktiltrietoksisilan (Florosilan, FS), Polipropilen (PP) ve Polimetil metakrilat (PMMA) yüzeyleri üzerinde buharlaşmasından elde edilmiş kalıntılar incelenmiştir. 2, 4, 8, 16, 24, 50, 80, 150, 300, 500 ve 600 mM konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Ayrıca literatürde ve pratikte en çok kullanılan yüzeylerden bir olan Teflon-FEP üzerinde çözeltilerin damla buharlaşmaları tamamen kaydedilmiş ve buharlaşma modellerinin teorik modeller ile uygunluğu belirlenmiştir. Buharlaşma sonunda elde edilen kalıntıların optik mikroskop ile 10X büyütmedeki görüntüleri alınmıştır. Bu çalışma kapsamındaki bütün denemelerde 10 µl hacmindeki damlalar kullanılmıştır.

10.2.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde SDS Çözeltisi Buharlaşması ve Elde Edilen Kalıntılar

10.2.1.1. Hava/su ve Katı/su Ara yüzeylerine SDS Adsorpsiyonu

0.008, 0.08, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 2, 4, 8, 24, 200 ve 400 mM konsantrasyonlarında SDS çözeltileri hazırlanarak Teflon-FEP yüzeyi üzerinde başlangıç temas açıları ölçülmüş ve konsantrasyon değişimine karşı aşağıda Şekil 10.10 ile verilen grafik elde edilmiştir.



Şekil 10.10: SDS çözeltilerinin Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki başlangıç temas açılarının SDS konsantrasyonu ile değişimi.

Teflon-FEP yüzeyi üzerinde saf su yaklaşık 110° temas açısına sahiptir. SDS ilavesi temas açısında düşüşe sebep olmaktadır, konsantrasyon artışı ile temas açısının 68° ye kadar düştüğü Şekil 10.10'dan da görülmektedir. 0.8 mM SDS konsantrasyonuna kadar düşük eğimle az miktarda bir azalma görülürken (108° den 101° gibi), sonrasında kritik misel konsantrasyonuna kadar hızlı bir azalma görülmektedir (8 mM'da $\theta=75^\circ$ dir). En konsantre SDS konsantrasyonunda ise 69° temas açısı görülmektedir. Teflon-FEP yüzeyinde SDS konsantrasyon artışı ile temas açısındaki düşüş hava/su (γ_{WA}) ve katı/su (γ_{SW}) ara yüzey gerilimlerini düşürerek SDS'nin hava/su ara yüzeyine adsorplanmasıyla açıklanır. Her iki ara yüzeye ise adsorplanma mekanizmaları farklıdır: Katı/su ara yüzeyine SDS molekülleri surfaktanın dodesil zincirleri ve katı yüzeyin hidrofobik $-CF_2$ grupları arasındaki van der Waals etkileşimleri ile adsorplanır. SDS'nin katı yüzeye adsorpsiyonu yüklü sülfat gruplarının su yüzeyi ile etkileşmesine sebep olur ve böylelikle yüzeyin hidrofiliği artar. Diğer yandan, surfaktanın dodesil zincirleri su/hava ara yüzeyinde SDS adsorpsiyonu boyunca havaya doğru yönelirler [Doğancı et al., 2011a].

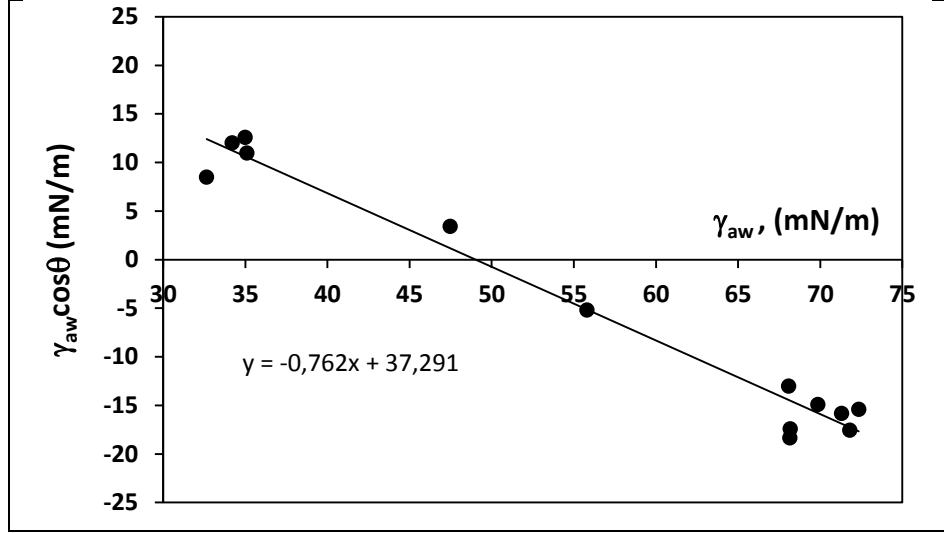
Teflon-FEP yüzeyi üzerine direk SDS adsorpsiyonu ile ilgili literatür bulunmasa da florokarbon polimerleri üzerinde SDS'nin yayılması ve adsorplanmasıyla ilgili makaleler bulunmaktadır. Starov ve arkadaşları kritik misel konsantrasyonu altındaki SDS konsantrasyonlarında damlanın ilk 10 s içinde PTFE (politetrafloroetilen) yüzeyinde % 3-5 oranında yayılacağını belirtmişlerdir [Starov et

al., 2006], [Ivanova et al., 2009]. Dutschk ve arkadaşları Si- wafer üzerine kaplanmış Teflon-AF yüzeyinde SDS nin su damlasının yayılmasını arttırmadığını, 119° olan saf suyun temas açısını 90° ye düşürdüğünü ve cmc sonrasında bile o civarda sabitlendiğini belirtmişlerdir [Dutschk et al., 2003]. Milne ve Amirfazli yarı- statik damla tekniği ile düz silikon wafer üzerine kaplanmış Teflon-AF yüzeyinde SDS damlasının yayılmasını çalışmışlardır. Temiz hidrofobik yüzey üzerinde temas çizgisi boyunca ilk ilerlemede katı-buhar ara yüzeyinde SDS adsorpsiyonu olmadığını, otofilik etkinin (sürfaktanların hidrofobik yüzeyde yayılması) görülmediğini ve damla yayılmasının SDS çözeltisi damlalarının hacminin artmasından sonra olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yayılma için geçen zaman SDS konsantrasyonundan bağımsızdır [Milne and Amirfazli, 2010]. Szymczyk ve arkadaşları ise PTFE/çözelti ara yüzeyine SDS adsorpsiyonunun hava-çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyona benzer olduğunu ve mono tabakadaki surfaktanların hidrokarbon grupları ile PTFE yüzeyi boyunca yönlendiğini belirtmişlerdir [Szymczyk et al., 2012].

Katı/su ve su/hava ara yüzeyinde olan bağımsız SDS adsorpsiyonunu hesaplamak için Lucassen-Reynders eşitliği kullanılmıştır (eşitlik 10.1):

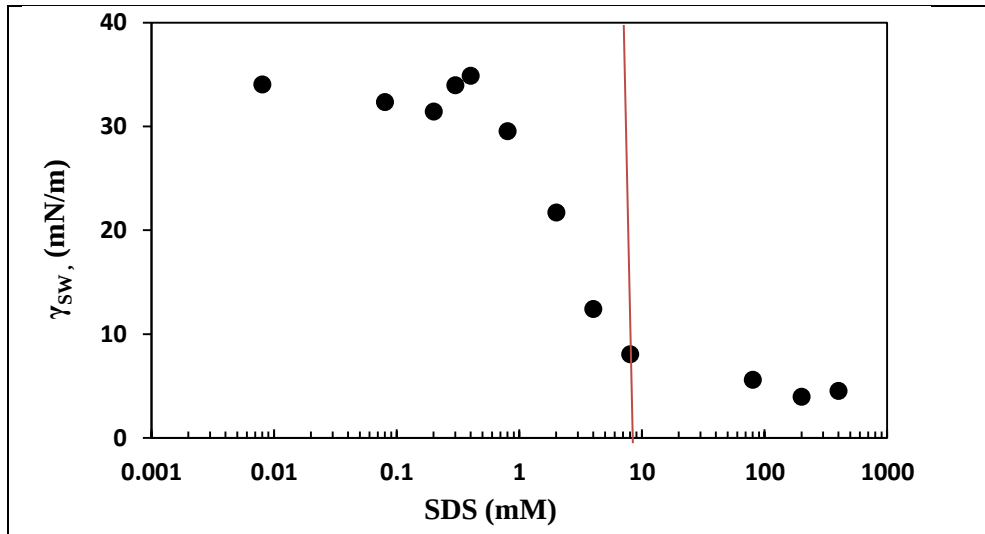
$$\frac{d(\gamma_{WA} \cos \theta)}{d\gamma_{WA}} = \frac{\Gamma_{SA} - \Gamma_{SW}}{\Gamma_{WA}} \approx -\frac{\Gamma_{SW}}{\Gamma_{WA}} \quad (10.1)$$

Γ_{SA} katı/hava, Γ_{SW} katı/su ve Γ_{WA} su/hava ara yüzeylerinin yüzey aşırısıdır. SDS molekülleri sulu çözelti içinde bulunduğundan katı/hava ara yüzeyinde adsorplanmazlar ve $\Gamma_{SA}=0$ alınır [Lucassen-Reynders, 1963], [Binks et al., 2010], [Szymczyk et al., 2012]. Yüzey gerilimine (γ_{WA}) karşı $\gamma_{WA} \cos \theta$ grafiği aşağıdaki Şekil 10.11’de verilmiştir.



Şekil 10.11: Teflon-FEP/hava/SDS sistemi için yüzey gerilimine karşı $\gamma_{WA} \cos \theta$ grafiği.

Grafiğin eğimi yaklaşık -0.76'dır ve $-\Gamma_{SW}/\Gamma_{WA}$ oranını vermektedir. Bu sulu çözeltide SDS konsantrasyonu arttığı zaman γ_{WA} ve γ_{SW} ara yüzey gerilimlerinin her ikisinin de SDS adsorpsiyonuna bağlı olarak azaldığını belirtmektedir. Ayrıca Teflon-FEP üzerine SDS adsorpsiyonunun hava/su ara yüzeyine adsorpsiyonun % 76'sına eşit olduğu tespit edilmiştir. Bu her iki birbirinden bağımsız adsorpsiyon Teflon-FEP üzerinde SDS çözeltilerinin başlangıç temas açılarının düşmesine sebep olmaktadır [Doganci et al., 2011a], [Szymczyk et al., 2008], [Szymczyk et al., 2012a], [Szymczyk et al., 2012b].



Şekil 10.12: Hesaplanan γ_{SW} değerlerinin SDS konsantrasyonuna karşı logaritmik ölçekte değişimi grafiği.

Konsantrasyon değişimine göre katı/çözeltili yüzeyler arası gerilimi, γ_{sw} eşitlik (2.1) ile verilen Young denklemi kullanılarak hesaplanmıştır ($\gamma_{sw} = \gamma_{sa} - \gamma_{lv} \cos \theta$). Burada γ_{lv} her bir SDS çözeltisinin Şekil 10.9’da verilen yüzey gerilimi değeridir. γ_{sa} ise Teflon-FEP yüzeyine ait van Oss-Good denklemi kullanılarak hesaplanmış Tablo 10.1’de verilen serbest yüzey enerjisi değeridir. γ_{sa} katı/hava ara yüzeyinde SDS adsorpsiyonu olmayacağı için sabit değer olarak alınır. Buradan hesaplanan γ_{sw} değerlerinin SDS konsantrasyonuna karşı grafiği Şekil 10.12 ile verilmiştir. Şekil 10.9’deki SDS konsantrasyonu değişimine karşı çizilen yüzey gerilimi grafiğindeki ile benzer bir trend göstermektedir. γ_{sw} değerinde 0.3 mM konsantrasyona kadar etkin bir değişim gözlenmezken, sonrasında 8 mM cmc konsantrasyonuna kadar keskin bir azalış göstermektedir (~35 den 8 mN/m ye düşüş olmaktadır). Sonrasında ise minimum 4 mN/m değerine kadar yavaş bir düşüş gösterir [Doğancı et al., 2011a], [Binks et al., 2010], [El-Hefian and Yamaha, 2011].

10.2.1.2. SDS’nin Su Damlası Buharlaşması ve Kalıntı Oluşumuna Etkisi

Burada cmc konsantrasyonu altında ve üstünde değişik konsantrasyonlarda hazırlanan SDS çözeltilerinin damla buharlaşması sonucunda oluşturdukları kalıntılar sistematik olarak incelenmiştir. Amaç konsantrasyon değişiminin buharlaşma modeli ve kalıntı çapı üzerine etkisinin incelenmesidir. Bunun için 2, 4, 8, 16, 24, 50, 80, 150 ve 300 mM konsantrasyonlarında SDS içeren sulu çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin Teflon- FEP yüzeyi üzerinde damla buharlaşması sonucunda oluşturduğu kalıntılar ve bu kalıntıların çapları incelenmiştir. Damla buharlaşmalarının takibi için KSV CAM 200 Temas Açısı cihazı kullanılmış ve özellikle buharlaşmanın son aşaması çok kısa saniye aralıklarla takibe alınarak kalıntı oluşum prosesi incelenmiştir. Buharlaşma denemeleri sıcaklık ve bağıl nemin sabitlendiği kapalı hücre ortamında yapılmıştır.

Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki 10 µl SDS çözeltisi damlasının buharlaşması için KSV Cam 200 cihazından elde edilmiş deneysel veriler her bir konsantrasyon için (10.10) ve (10.15) numaralı tablolarda verilmektedir. Yer sıkıntısı olduğundan dolayı tüm veriler çizelgelerde gösterilememiştir. Ancak çizilen grafikler tüm analiz edilen verileri kapsamaktadır. Bütün analiz edilmiş veriler kullanılarak farklı

konsantrasyonlardaki 10 µl SDS damlası için zamana bağlı çizilen temas çapı, L ve temas açısı, θ grafikleri (10.13)-(10.23) numaralı şekillerde gösterilmektedir.

Tablo 10.10: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 21 °C- % 55 bağıl nemdeki 2 mM SDS damlasının ve 21 °C- % 54 bağıl nemdeki 4 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

2 mM SDS						4 mM SDS					
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (µl)	C (mM)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (µl)	C (mM)
0	95.7	3.29	1.61	10.2	2.00	0	82.6	3.82	1.50	10.8	4.00
600	84.2	3.65	1.46	9.7	2.10	600	63.3	4.27	1.18	9.7	4.46
1200	79.1	3.64	1.36	8.7	2.35	1200	61.9	4.03	1.10	8.0	5.41
1800	76.2	3.54	1.27	7.5	2.71	1800	66.0	3.66	1.09	6.6	6.55
2400	73.3	3.43	1.18	6.5	3.17	2400	68.9	3.33	1.08	5.5	7.87
3000	69.6	3.34	1.07	5.5	3.72	3000	70.6	3.09	1.03	4.5	9.54
3600	64.2	3.24	0.94	4.5	4.57	3600	69.6	2.86	0.95	3.6	12.04
4200	65.2	3.01	0.89	3.7	5.58	4200	68.3	2.61	0.87	2.7	15.75
4800	68.4	2.70	0.87	2.9	7.02	4800	71.6	2.29	0.77	1.9	22.92
5400	71.0	2.39	0.81	2.1	9.53	5400	72.9	1.96	0.65	1.2	36.69
6000	70.7	2.15	0.72	1.5	13.41	6000	70.5	1.61	0.51	0.6	70.68
6600	69.0	1.84	0.60	0.9	21.81	6600	52.5	1.21	0.30	0.2	230.83
7200	62.8	1.50	0.45	0.5	43.60	6660	54.0	1.12	0.28	0.2	284.63
7800	54.0	0.99	0.23	0.1	197.34	6720	52.7	1.05	0.25	0.1	361.49
7945	43.8	0.81	0.16	0.04	465.74	6780	43.9	1.03	0.21	0.1	429.71
8060	8.71	0.78	0.04	0.01	2335.63	6900	15.8	1.05	0.10	0.0	1109.13
						6915	8.7	1.11	0.09	0.0	1298.92

Tablo 10.11: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 21 °C- % 55 bağıl nemdeki 8 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (µl)	C (mM)
0	73.5	4.06	1.32	10.2	8.00
600	69.0	4.16	1.28	10.2	8.00
1200	69.8	3.81	1.19	8.0	10.26
1800	71.7	3.51	1.16	6.6	12.36
2400	71.4	3.32	1.09	5.6	14.63
3000	70.2	3.14	1.03	4.7	17.38
3600	69.2	2.94	0.96	3.8	21.38
4260	69.1	2.67	0.88	2.9	28.53
4860	69.2	2.42	0.80	2.2	37.81
5460	67.4	2.14	0.69	1.5	56.04
6060	64.2	1.83	0.56	0.8	98.02
6660	58.6	1.40	0.39	0.3	236.88
6900	54.2	1.19	0.29	0.2	448.18
7180	22.5	1.38	0.06	0.1	1423.57

Tablo 10.12: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 54 bağıl nemdeki 16 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 24 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

16 mM SDS						24 mM SDS					
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (µl)	C (mM)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (µl)	C (mM)
0	75.5	3.88	1.32	9.7	16.00	0	76.1	3.90	1.38	10.1	24.00
600	75.5	3.72	1.28	8.4	18.42	600	73.8	3.83	1.27	8.8	27.71
1200	75.5	3.49	1.22	7.0	22.12	1200	73.0	3.65	1.21	7.6	32.07
1800	74.4	3.29	1.15	5.9	26.38	1800	71.7	3.49	1.15	6.5	37.19
2400	73.8	3.08	1.07	4.8	32.49	2400	70.6	3.32	1.09	5.6	43.74
3000	72.6	2.87	0.98	3.8	41.24	3001	70.6	3.09	1.01	4.5	54.31
3600	70.5	2.64	0.88	2.8	54.74	3641	68.2	2.89	0.93	3.5	68.58
4200	67.3	2.39	0.76	2.0	77.72	4241	66.6	2.66	0.84	2.7	90.94
4800	62.7	2.12	0.63	1.2	124.41	4841	63.4	2.41	0.72	1.9	130.17
5400	58.1	1.79	0.48	0.7	231.38	5421	60.3	2.11	0.59	1.2	211.51
5700	52.6	1.57	0.38	0.4	392.91	6021	52.5	1.78	0.42	0.6	421.98
6000	28.9	1.46	0.19	0.2	907.43	6201	48.7	1.67	0.37	0.4	564.37
6120	12.8	1.51	0.10	0.1	1841.46	6501	24.7	1.67	0.19	0.3	963.91
						6643	8.8	2.14	0.08	0.1	1680.88

Tablo 10.13: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 22 °C- % 55 bağıl nemdeki 50 mM SDS damlasının ve 22 °C- % 55 bağıl nemdeki 80 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

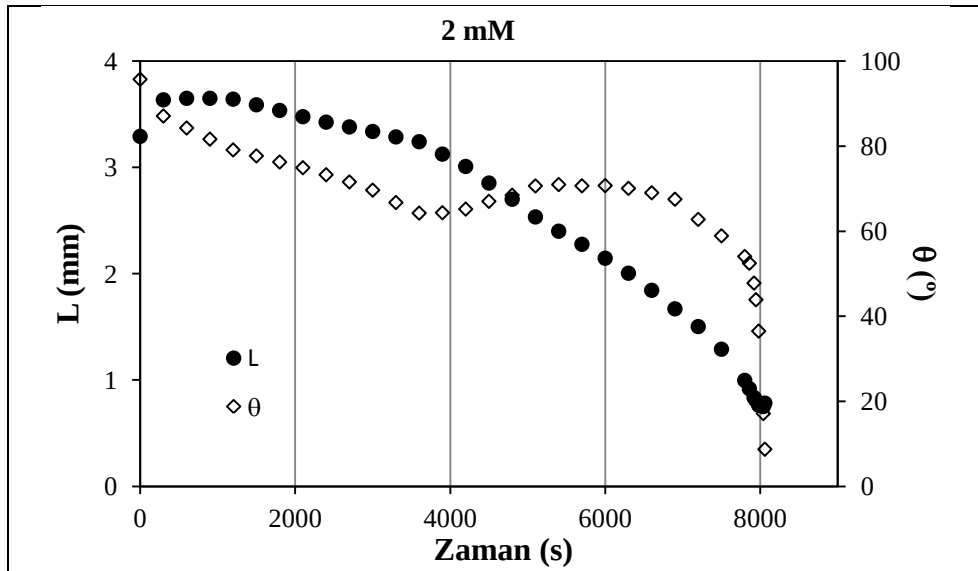
50 mM SDS						80 mM SDS					
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	C (mM)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	C (mM)
0	74.2	3.95	1.32	10.1	50.00	0	74.7	3.97	1.36	10.2	80.00
600	70.7	3.99	1.25	9.2	54.71	660	70.7	3.93	1.25	8.8	92.38
1200	67.2	3.92	1.18	8.3	61.19	1260	69.5	3.74	1.17	7.5	108.79
1800	65.8	3.76	1.11	7.1	71.25	1860	68.4	3.57	1.11	6.4	126.30
2400	63.7	3.52	1.05	5.6	90.26	2460	67.7	3.39	1.05	5.4	148.97
3000	62.8	3.27	0.94	4.5	112.99	3060	66.3	3.21	0.98	4.5	180.15
3600	62.2	3.02	0.86	3.5	145.12	3660	64.9	3.01	0.90	3.6	223.26
4200	60.3	2.77	0.78	2.6	193.13	4240	64.7	2.78	0.84	2.8	281.99
4800	58.8	2.49	0.68	1.9	271.58	4840	63.3	2.53	0.75	2.1	387.15
5400	54.9	2.20	0.56	1.2	428.19	5440	59.8	2.27	0.63	1.4	571.89
6000	37.5	2.07	0.36	0.6	802.15	6000	45.9	2.19	0.44	0.8	919.71
6300	24.5	2.04	0.22	0.43	1363.37	6300	32.3	2.25	0.31	0.6	1285.22
6415	10.6	2.35	0.16	0.3	1631.94	6453	49.5	2.18	0.21	0.5	1539.78
						6546	50.7	2.17	0.20	0.4	1663.11

Tablo 10.14: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 150 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 53 bağıl nemdeki 300 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

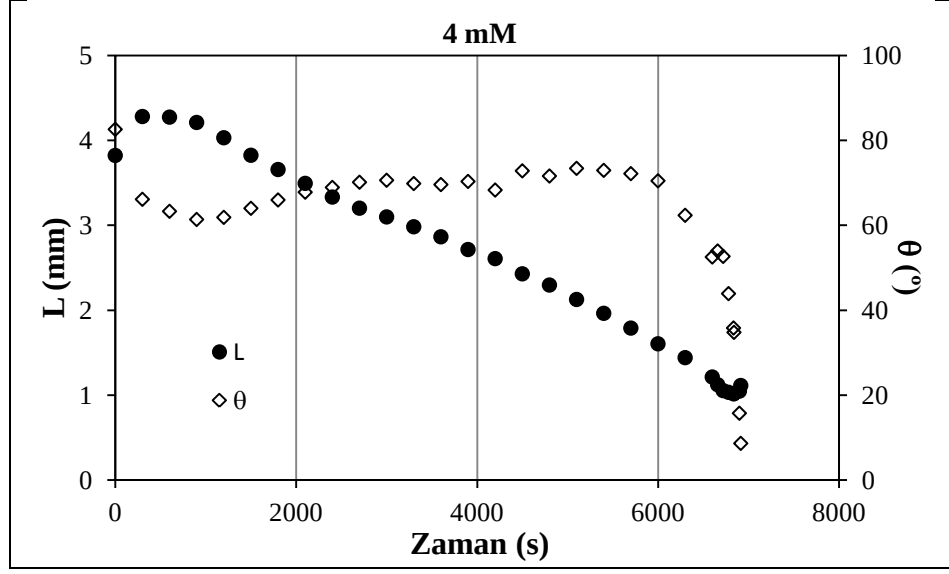
150 mM SDS						300 mM SDS					
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	C (mM)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	C (mM)
0	72.7	4.09	1.31	10.3	150.00	0	67.9	4.31	1.26	10.8	300.00
600	67.1	4.09	1.2	9.2	168.69	300	66.4	4.21	1.21	9.8	331.13
1200	65.1	3.99	1.1	8.2	188.19	600	65.6	4.08	1.17	8.8	366.41
1800	63.4	3.84	1.1	7.2	216.56	900	64.9	3.97	1.13	8.0	402.24
3000	61.1	3.44	1.0	5.0	310.37	1500	63.7	3.74	1.06	6.7	484.80
4200	58.4	2.97	0.8	3.1	502.93	2100	62.4	3.51	0.98	5.3	604.61
4800	53.9	2.78	0.7	2.5	626.77	2400	61.7	3.37	0.93	4.7	691.32
5400	38.1	2.80	0.5	1.6	962.25	2700	60.4	3.27	0.89	4.2	772.71
5460	35.8	2.79	0.5	1.6	974.26	3000	60.5	3.14	0.85	3.7	870.10
5520	32.9	2.80	0.4	1.4	1111.83	3300	55.7	3.08	0.77	3.2	1,018.29
5580	29.4	2.84	0.4	1.3	1175.41	3600	48.8	3.09	0.65	2.7	1,217.05
5640	24.9	2.91	0.4	1.3	1216.98	3900	41.0	3.09	0.55	2.2	1,492.53
5700	20.2	3.01	0.4	1.2	1247.73	4200	26.5	3.19	0.46	1.8	1,843.15
5760	19.1	3.06	0.4	1.2	1279.89	4320	32.4	3.14	0.39	1.6	2,008.45
5820	72.7	4.09	1.31	10.3	150	4440	50.5	3.02	0.32	1.5	2,122.42
5870	67.1	4.09	1.20	9.2	168.69	4475	50.5	3.00	0.32	1.5	2,172.61

Tablo 10.15: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 °C- % 52 bağıl nemdeki 500 mM SDS damlasının ve 23 °C- % 53 bağıl nemdeki 600 mM SDS damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

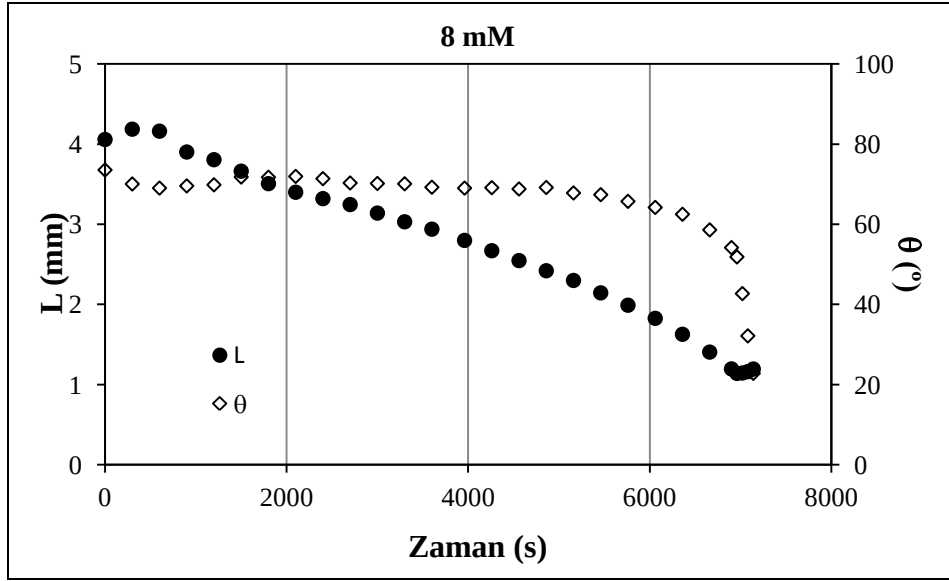
500 mM SDS						600 mM SDS					
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μl)	C (mM)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μl)	C (mM)
0	68.0	4.12	1.27	10.1	500.00	0	67.6	4.24	1.23	10.2	600.00
300	67.1	4.19	1.25	10.1	501.44	300	65.2	4.23	1.18	9.7	633.63
600	65.7	4.17	1.18	9.4	538.13	600	62.4	4.23	1.12	9.1	674.56
900	61.7	4.18	1.12	8.8	577.27	900	59.6	4.22	1.07	8.5	720.01
1200	58.9	4.16	1.05	8.1	623.16	1200	56.9	4.22	1.01	7.9	769.98
1500	54.7	4.17	0.98	7.5	678.33	1500	53.8	4.21	0.95	7.4	827.08
1800	51.6	4.16	0.91	6.8	740.47	1800	50.7	4.20	0.89	6.9	891.44
2100	47.9	4.15	0.84	6.2	812.71	2100	47.6	4.19	0.83	6.3	966.70
2461	43.3	4.14	0.75	5.5	920.39	2400	44.5	4.19	0.77	5.8	1053.99
2704	40.0	4.14	0.69	5.0	1008.19	2700	41.2	4.19	0.71	5.3	1147.76
3004	36.0	4.13	0.61	4.4	1138.30	3000	37.6	4.19	0.65	4.8	1270.29
3304	31.7	4.09	0.55	4.0	1269.27	3300	34.5	4.17	0.59	4.4	1404.69
3604	20.3	4.19	0.52	3.3	1549.36	3600	31.1	4.16	0.54	4.0	1544.59
3654	16.9	4.26	0.52	3.2	1580.85	3900	22.0	4.24	0.51	3.4	1782.65
3704	13.8	4.33	0.52	3.1	1611.99	4200	11.4	4.53	0.49	3.1	1983.86
3804	5.5	4.75	0.51	3.1	1655.04	4300	12.0	4.52	0.46	3.0	2047.04
3819	5.8	4.75	0.51	3.0	1680.16	4400	19.7	4.29	0.41	2.8	2151.69
						4490	30.7	4.12	0.35	2.7	2225.84



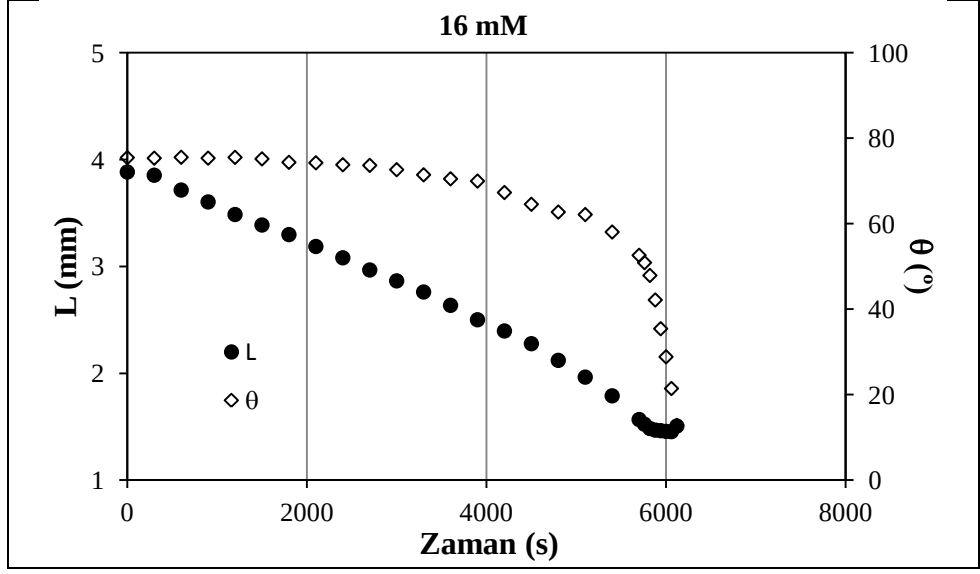
Şekil 10.13: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 2 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



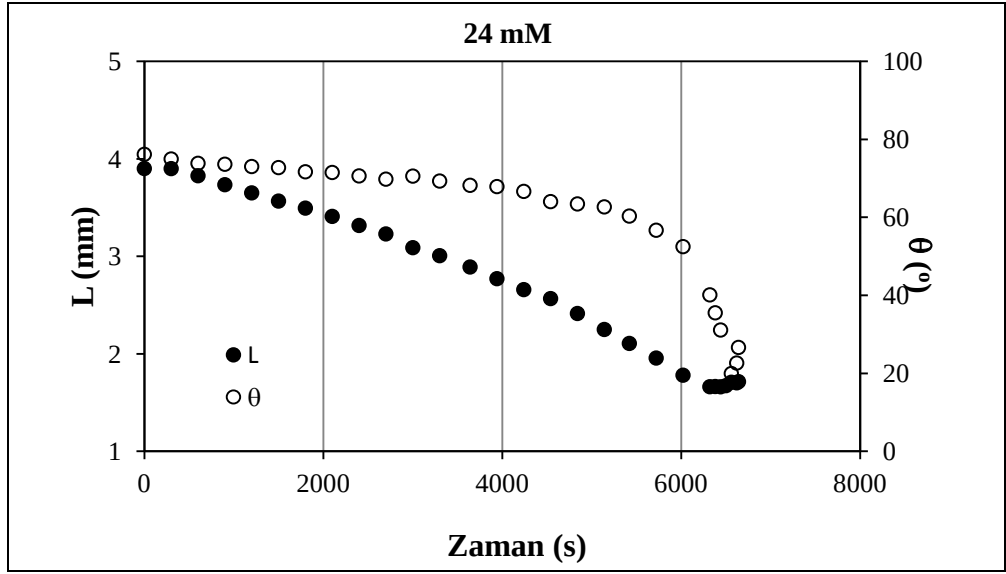
Şekil 10.14: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 4 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



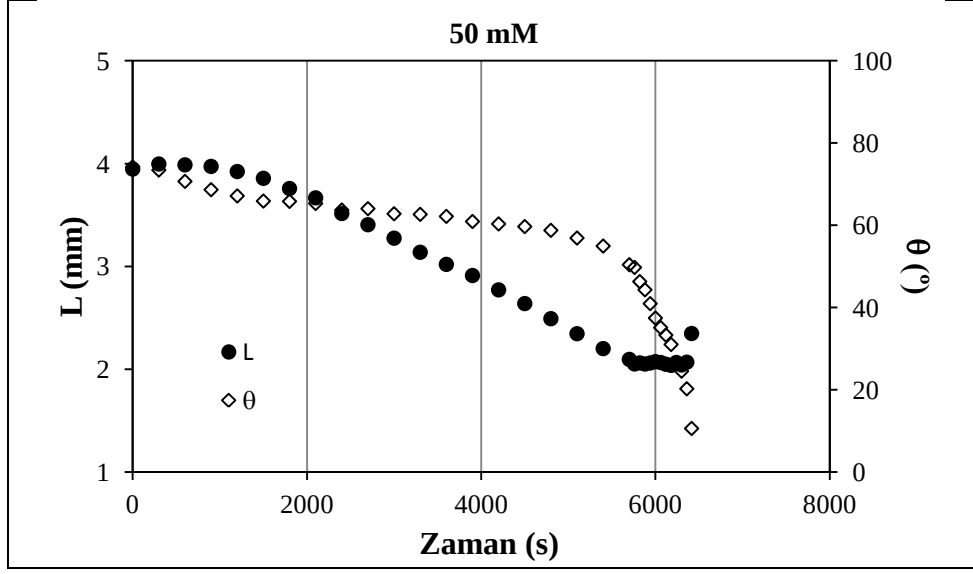
Şekil 10.15: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 8 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



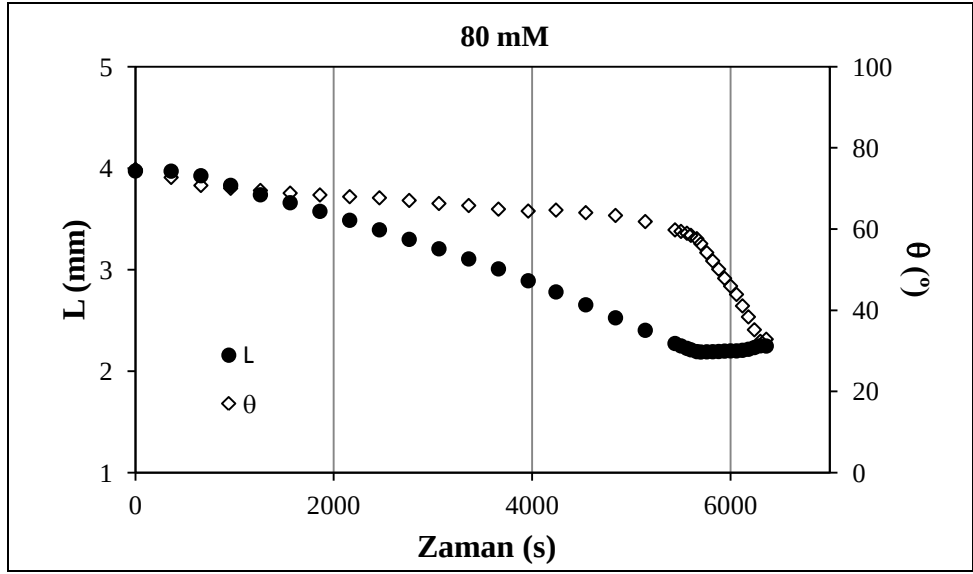
Şekil 10.16: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 16 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



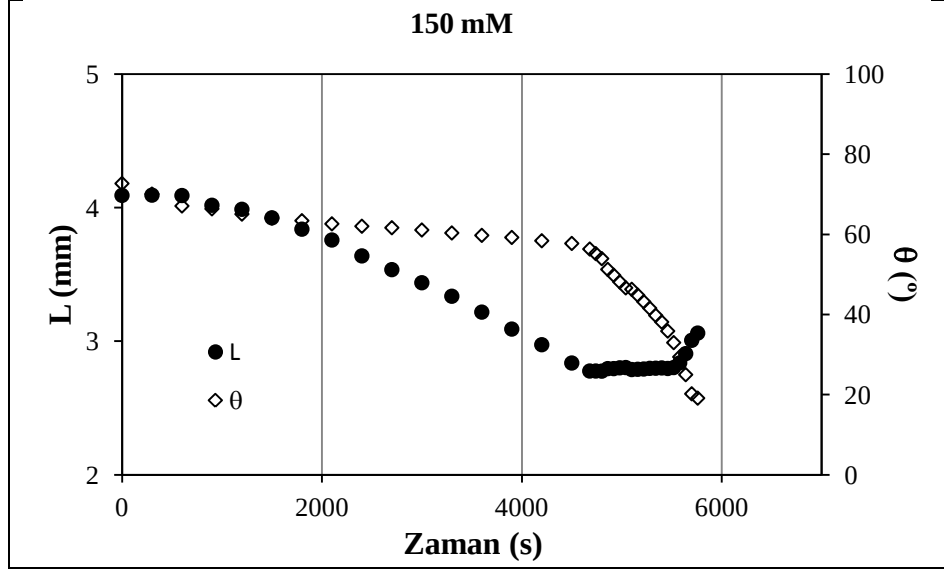
Şekil 10.17: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 24 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



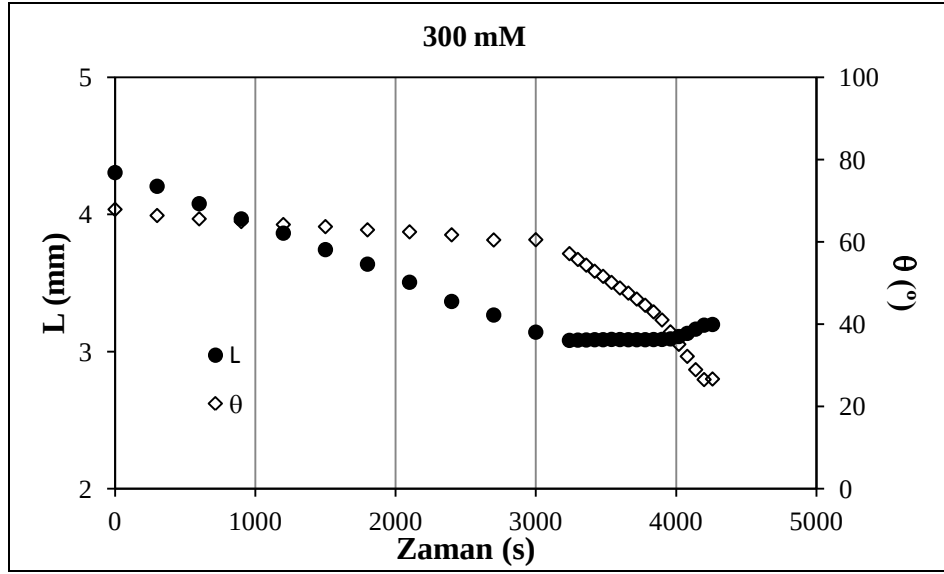
Şekil 10.18: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 50 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.



Şekil 10.19: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 80 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

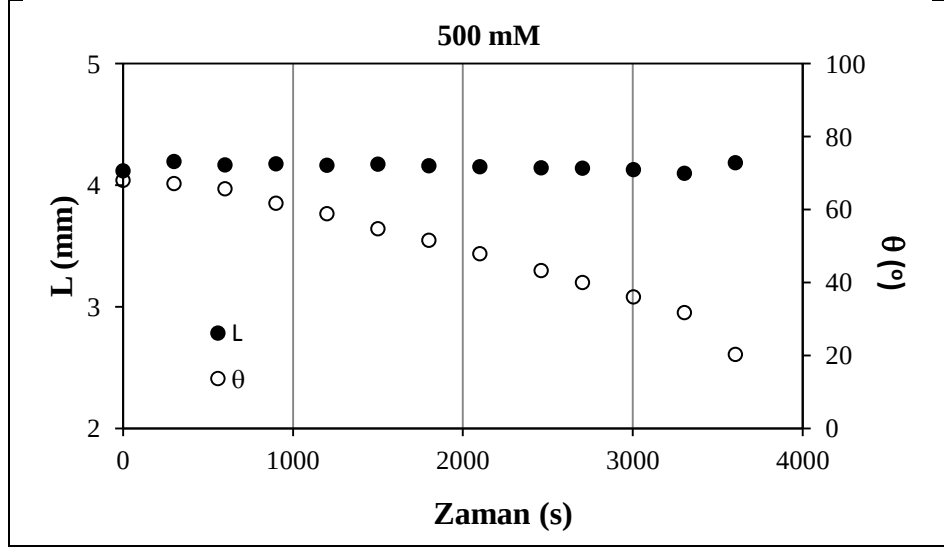


Şekil 10.20: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 150 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

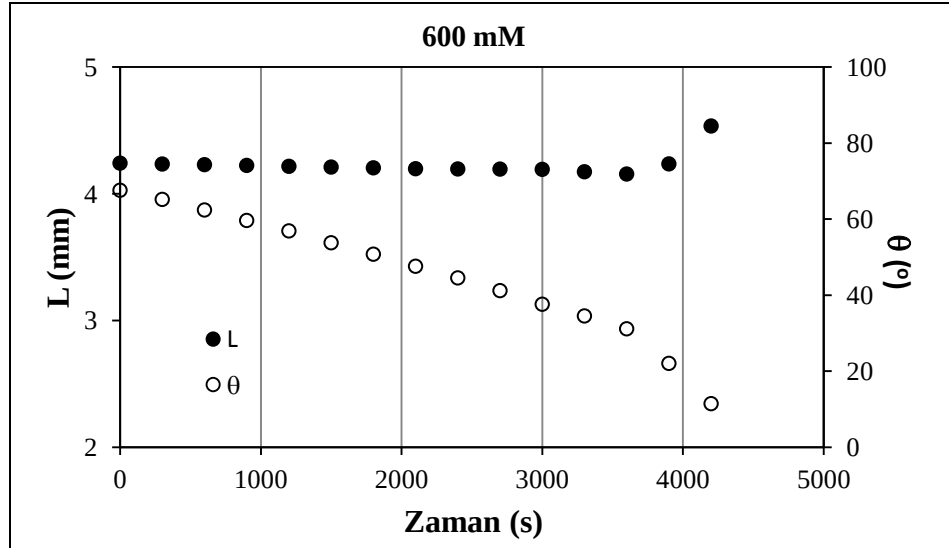


Şekil 10.21: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 300 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

Aynı zamanda 500 mM ve daha üstü konsantrasyonlarda oluşan durumu göstermek adına 500 ve 600 mM konsantrasyonlarda da buharlaşma takibi yapılmıştır, ilgili grafikler Şekil 10.22 ve 10.23’de verilmiştir. Burada buharlaşmada ilk andan itibaren temas çizgisinde takılma olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 10.22: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 500 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

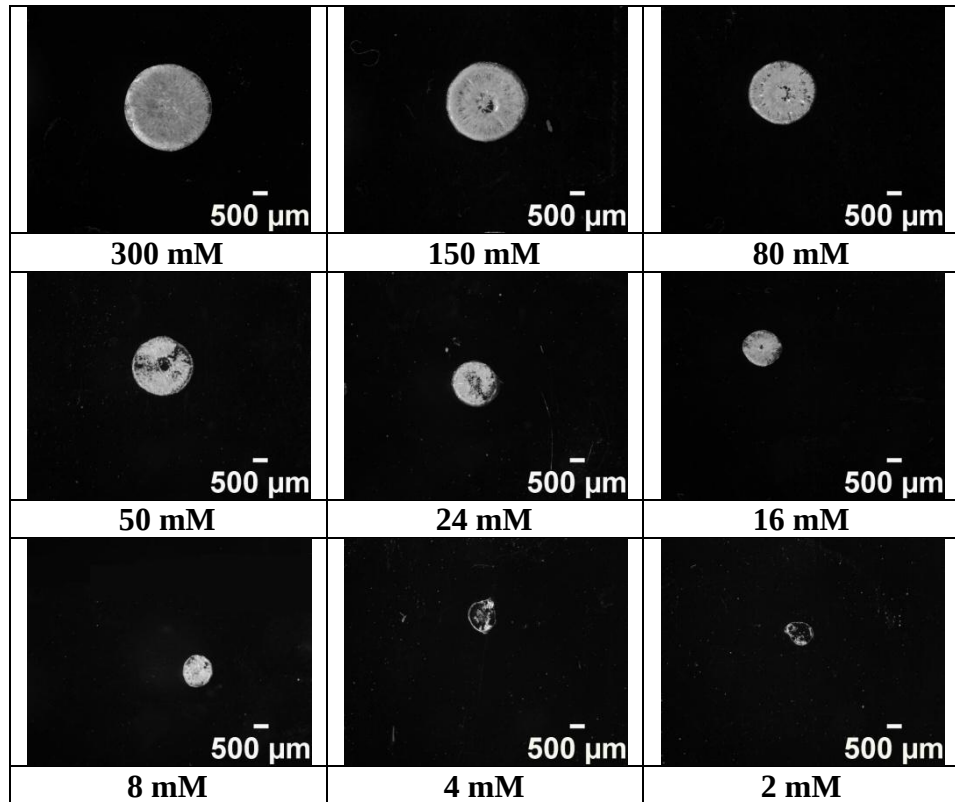


Şekil 10.23: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 600 mM SDS konsantrasyonuna sahip damlalara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

SDS içeren damlaların buharlaşması iki şekilde meydana gelmektedir. Suyun buharlaşması ile SDS konsantrasyonu artmakta ve başlangıç temas çizgisi, L azalarak buharlaşmaktadır. Bu davranış sabit temas açısı, θ ve azalan temas çapı modeli ile uyushmaktadır. Buharlaşma ile SDS konsantrasyonu yaklaşık 500 mM civarına geldiğinde temas çizgisi takılmakta ve buharlaşma tam bu noktada görülen keskin bir θ azalması ile devam etmektedir. Zamanla buharlaşan damla içerisinde SDS konsantrasyonunun artması ile cmc altında olan başlangıç konsantrasyonu cmc

üstüne çıkmakta ve 500 mM civarında kalıntı oluşumu başlamaktadır. Bu kısımda ise buharlaşma sabit temas çapı ve azalan temas açısı modeline uygun olarak buharlaşmaktadır. SDS damlalarında sabit temas açısı ve azalan temas çapı modeli takılma olmadan önce etkindir. Bununla birlikte tüm konsantrasyonlar için SDS kalıntıları oluşmaya başladıktan sonra sabit L ve azalan θ modu aktif olmaktadır. Tüm bunlar Şekil 10.13 ve 10.23'deki L - θ -zaman grafiklerinde görülmektedir. SDS konsantrasyonu 500 mM ve üstü olduğu durumlarda ise baştan itibaren temas çizgisinde takılma olurken temas açısı buharlaşma sonuna kadar azalmaktadır. Buharlaşma sonunda elde edilen kalıntının çapı başlangıç temas çapı değerine çok yakın bir değerdedir.

Damla buharlaşmasından sonra oluşan kalıntılar NİKON SMZ Stereo Mikroskopta görüntülenerek Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlarda oluşturulan kalıntıların morfolojileri incelenmiştir. Şekil 10.24'de damla buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 10.24: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Düşük konsantrasyonlarda SDS içeren damlaların buharlaşması sonucunda elde edilen kalıntılar şekilleri belirsiz ve içleri dolu olmayan yapıdadır. SDS konsantrasyonu 24 mM a ulaştığında ancak kalıntı/substrat ara yüzeyini kaplamaya yetecek surfaktan ortamda bulunmakta demektir ve içleri dolu kalıntı oluşumu başlamaktadır. Konsantrasyon arttıkça içleri daha konsantre, beyaz ve küresel damlalar elde edilmektedir. Ayrıca şekilden de görüldüğü üzere konsantrasyon arttıkça oluşan kalıntıların çapı belirgin şekilde artmaktadır.

Farklı konsantrasyonlardaki SDS damlalarının Teflon-FEP yüzeyi üzerinde buharlaşması ile elde edilen başlangıç temas açısı, θ_{ilk} temas çapı, L değerleri ile buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılara ait çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.16'da verilmektedir.

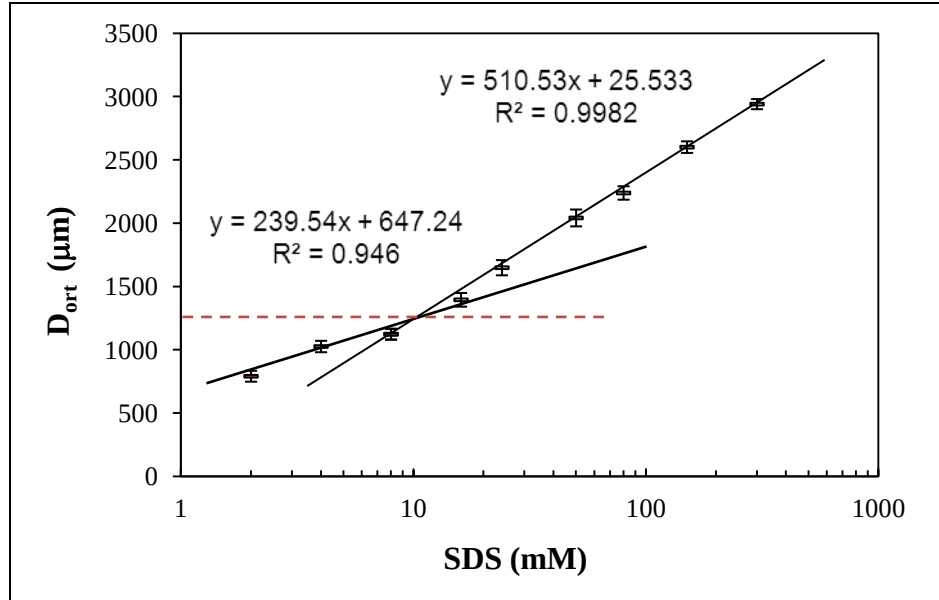
Tablo 10.16: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas açısı, temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.

[SDS] mM	θ_{ilk} (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2	95.7	3291	808	75
4	83.0	3823	1048	73
8	74.9	4057	1109	73
16	75.4	3884	1478	62
24	76.1	3900	1661	57
50	74.2	3947	2107	47
80	74.7	3972	2177	45
150	72.7	4092	2608	36
300	67.9	4305	2915	32

Teflon-FEP üzerinde elde edilen temas açısı değerleri daha önce bahsedildiği gibi literatüre uyumlu bir şekilde azalmaktadır [Birdi and Vu, 1993], [Lunkerheimer et al., 1997], [Fainerman et al., 2007], [Dutsck et al., 2003], [Ivanova et al., 2009], [Doğancı et al., 2011a], [Doğancı et al., 2011b]. Temas çapı 3291 den 4305 μm ye artarken 2 mM den 300 mM a % 31 oranında artış göstermiştir. Kalıntı çapı ise 808 den 2915 μm ye artmıştır. Başlangıç durumuna göre kalıntı çapındaki azalma 300 mM de % 32 değerinde iken konsantrasyon 2 mM olduğunda % 75 değerinde azalma görülmektedir. % azalma değerleri aşağıdaki eşitlik (10.1) ile hesaplanmıştır:

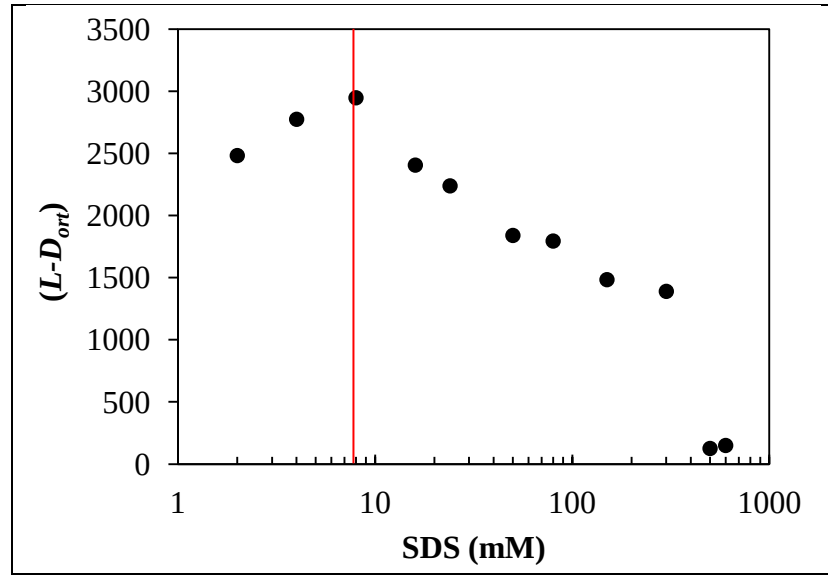
$$\%azalma = \frac{L - D_{ort}}{L} \times 100 \quad (10.1)$$

SDS konsantrasyonu değişimine karşı kalıntı çapındaki değişim grafiği Şekil 10.25 ile verilmiştir. Konsantrasyon arttıkça kalıntı çapı da lineer olarak artmaktadır. 8 mM cmc den daha yüksek konsantrasyonlarda çap değişimi daha yüksek regresyon ile lineerlik göstermekte iken, cmc altındaki konsantrasyonlarda regresyon katsayısı daha düşüktür. Sonuç olarak surfaktan konsantrasyonun değiştirilmesi ile buharlaşma sonunda elde edilecek kalıntının çapı ayarlanabilmektedir, konsantrasyon artışı ile kalıntı çapı lineer olarak artmaktadır.



Şekil 10.25: SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.

$(L-D_{ort})$ damlanın başlangıçtaki temas çapı ile buharlaşma sonunda elde edilen kalıntı çapı arasındaki fark, başlangıç damla temas çapının yüzey üzerinde ne kadar azaldığını gösterir. Bu değer negatif olması kalıntı çapının damlanın temas çapından daha büyük olduğunu ve damlanın yüzeyde yayıldığını gösterir. $(L-D_{ort})$ değeri 0 veya yakınlarında bir değerde ise damlanın buharlaşma süresince yüzeye takılı kaldığını ve sabit temas çapı modeline uygun olarak buharlaştığını göstermektedir. Teflon-FEP yüzeyi üzerinde buharlaşan farklı konsantrasyonlara ait damlaların $(L-D_{ort})$ değişimi grafiği Şekil 10.26 ile gösterilmektedir.



Şekil 10.26: SDS konsantrasyonu değişimi ile ($L-D_{ort}$) değişimi grafiği.

SDS konsantrasyonu değişimi ile ($L-D_{ort}$) değişimi grafiğinde cmc konsantrasyonunun altında konsantrasyon artışı ile hafif bir artış söz konusu iken, cmc den sonra hızlı bir azalış görülmektedir. Cmc altında SDS konsantrasyonunun artması ile L ve D_{ort} değerleri SDS'nin yüzeyde yayılmasına bağlı olarak artmaktadır. SDS konsantrasyonu cmc üstünde olduğunda ise, konsantrasyon arttıkça artık yüzey gerilimi değişmemekte, hemen hemen sabit kalmaktadır (Şekil 10.9). Buna bağlı olarak L üzerindeki artış da çok olmamakla birlikte D_{ort} değerleri artmakta ve buda ($L-D_{ort}$) değerinde grafikten de görüleceği üzere azalmalara sebep olmaktadır. Aynı zamanda 500 ve 600 mM konsantrasyonundaki damlalar sabit temas çapı modeline göre buharlaşmakta olduğundan (Şekil 10.22 ve 10.23) ($L-D_{ort}$) değerinin 0'a yakın olduğu da Şekil 10.26 ile görülmektedir.

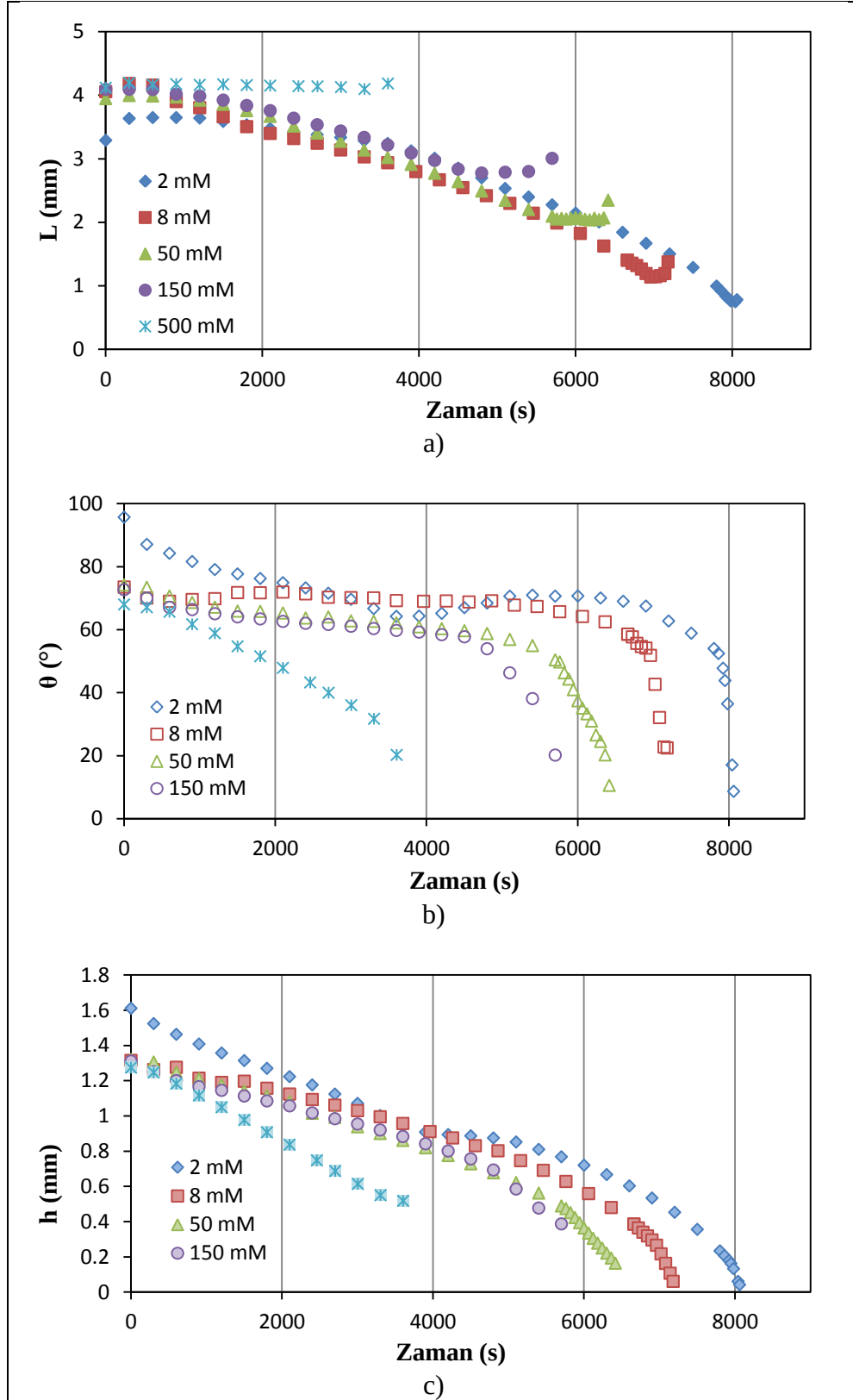
Literatürde surfaktan damlalarının buharlaşması ile kalıntı oluşumu üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. 2010 yılında Bernardes ve arkadaşları tarafından mika yüzeyi üzerinde SDS ve CTAB surfaktanları kullanılarak kalıntı oluşumu üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada bağıl nem, damla hacmi, surfaktan konsantrasyonu ve kuruma sıcaklıklarının kalıntı oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. % 15-50 bağıl nemde kuruyan 2 mM SDS damlaları etrafı kalın halkalı, birbirine benzer morfolojide kalıntılar oluşturmuştur. Yüksek konsantrasyonda oluşan kalıntının daha kalın ve yoğun olduğu, düşük konsantrasyonda ise benzer morfolojinin daha seyrek bir yapıda olduğu gözlenmiştir ki bu sonuçlar bizim sonuçlarımızla uyumludur. Sıvı hareketi ve bunun

sonucunda oluşan damlanın deseninin kuruma koşulları ve surfaktan konsantrasyonu değiştirilerek oluşturulabileceğini göstermişlerdir [Bernardes et al., 2010].

Small ve arkadaşları ise SDS içeren SWNT (tek duvarlı karbon nanotüp) dispersiyonları ile kalıntı oluşumu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Öncelikle % 0.05-1.00 (w/v) SDS konsantrasyonlarında farklı yüzeyler üzerinde SDS damlalarının buharlaşmasını takip etmiş ve oluşan kalıntıları incelemişlerdir. Surfaktan konsantrasyonun artması ile SDS kalıntılarının çaplarının da arttığını ve bunun azalan yüzey gerilimi ile substratın ıslatılabilirliğinin artması ile uyumlu olduğunu ileri sürmüşlerdir [Small et al., 2006].

10.2.1.3. Saf Su Buharlaşması ile SDS Çözeltisi Buharlaşması Karşılaştırılması

Hidrofobik bir yüzey olan Teflon-FEP üzerinde seçilmiş konsantrasyonlar için üst üste çizilen temas çapı ve temas açısının zamanla değişim grafikleri Şekil 10.27a,b ve c’de verilmektedir. (Burada saf su buharlaşma sonuçları grafik üzerinde üst üste çizilememiştir. Çünkü saf su ile yapılan buharlaşma denemeleri 2 µl başlangıç hacmindeyken, SDS çözeltisi damlaları ile yapılan denemeler 10 µl başlangıç hacmindedir).



Şekil 10.27: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2, 8, 50, 150 ve 500 mM SDS dispersiyon damlalarının a) temas çapı, b) temas açısı, c) yüksekliğin zamanla değişimi.

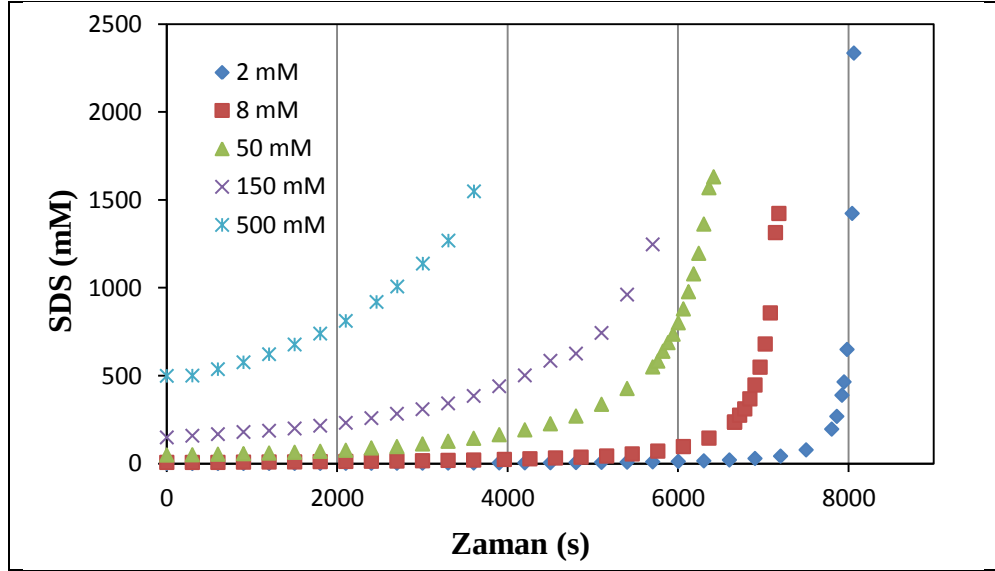
2 mM için Tablo (10.10), 8 mM için Tablo (10.11), 50 mM için Tablo (10.13), 150 mM için Tablo (10.14) ve 500 mM için Tablo (10.15) verileri kullanılmıştır. Grafiklerin daha anlaşılır olması için tüm konsantrasyonlar değil aralıklı seçilen konsantrasyonlar kullanılmıştır. Bu grafiklerin çizilmesindeki amaç her bir konsantrasyon için ayrı ayrı verilen sonuçları toplu şekilde görebilmek ve kıyaslama yapabilmektir. Teflon-FEP yüzeyinde SDS damlası buharlaşması sonuçlarına göre 2 ve 8 mM seyreltik SDS çözeltilerinde, başlangıç koşulları dâhil olmak üzere, buharlaşma Şekil 10.1’de gösterilen saf su damlası sonuçlarına çok yakın bir şekilde olmaktadır. Temas çapı önce bir süre sabit kalmakta, sonrasında azalmaya başlamaktadır. Temas açısı ise önce azalmakta, sonra buharlaşmanın geneline hâkim olan sabit temas açısı modeli ile buharlaşma olmaktadır.

Konsantrasyon cmc ve üzeri olduğunda SDS varlığının yüzey gerilimini düşürmesinden dolayı temas açısı değerleri düşmekte ve buharlaşma modeli de saf suyun buharlaşma modeline göre değişmeye başlamaktadır. Temas çapının sabit kaldığı süre SDS konsantrasyonu arttıkça azalmakta, cmc geçildikten sonra ise temas çapı direk azalarak buharlaşma gerçekleşmektedir. Buharlaşmanın sonlarında ise kalıntı oluşumunun başlamasıyla temas çapı tekrar sabit kalmaktadır (temas çapının buharlaşmanın sonlarına doğru sabit kaldığı zaman aralığı konsantrasyon arttıkça artmaktadır). Bu bölgeler Şekil 10.13 ile 10.21 arasındaki grafiklerde de açıkça görülmektedir. 500 mM ve sonrasındaki konsantrasyonlarda ise, Şekil 10.22 ve 10.23’de görüldüğü gibi, damla tamamen sabit temas çapı ile buharlaşmaktadır ki elde edilen kalıntı çapının başlangıç konsantrasyonuna çok yakın olması da bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca SDS konsantrasyonu arttıkça aynı başlangıç hacmindeki su miktarı daha az olacağından toplam buharlaşma sürelerinin daha az olduğu, bu grafiklerden açıkça görülmektedir. 10 µl başlangıç hacmindeki 2 mM SDS damlası yaklaşık 8000 s de buharlaşıırken, 500 mM SDS damlası 4000 s den daha az bir zamanda buharlaşmaktadır [Doganci et al., 2011a], [Doganci et al., 2011b].

Damla yükseklikleri Şekil 10.27c’de gösterildiği gibi zamanla lineer olarak azalmaktadır. Yüksekliklerin azalması yüzeyin hidrofobluğundan etkilenmediği gibi SDS konsantrasyonundan da etkilenmemekte her durumda lineer azalış göstermektedir.

Buharlaşma ile zamanla damlanın içindeki su miktarı azaldıkça dispersiyon damlası içindeki SDS konsantrasyonu artar. Seyreltik surfaktan çözeltileri için,

buharlaşma ilerledikçe önce damlanın yüzeyinde ve sonra içerisinde kritik misel konsantrasyonu aşılır. şekil 10.28’de 2, 8, 50, 150 ve 500 mM başlangıç SDS konsantrasyonundaki dispersiyon damlaları için SDS konsantrasyonunun buharlaşma süresi ile değişimi verilmiştir.

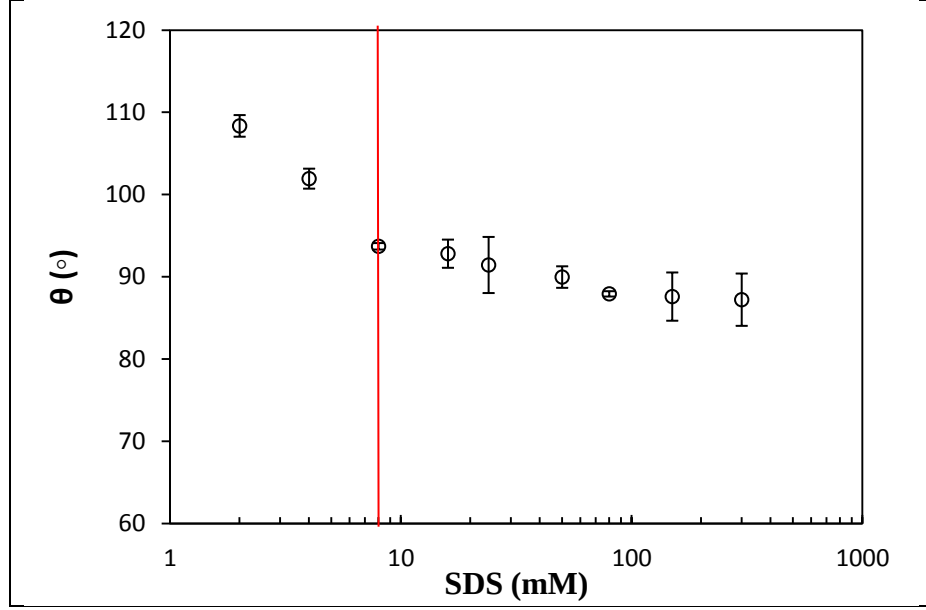


şekil 10.28: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2, 8, 50, 150 ve 500 mM SDS dispersiyon damlalarının buharlaşma süresince konsantrasyon değişimi.

Bu şekilden de görüldüğü gibi, SDS konsantrasyonu damla içerisindeki su tamamen buharlaştığında sonsuza doğru gitmektedir, bu ise substrat üzerinde SDS kalıntısının oluştuğunu göstermektedir. Kalıntının oluşum süresi başlangıç SDS konsantrasyonuna bağlıdır ve aynı hacimdeki damla için başlangıç konsantrasyonu ne kadar yüksekse buharlaşmanın tamamlanması o derece kısa sürmekte ve kalıntı oluşmaktadır.

10.2.2. FS Yüzeyi zerinde Elde Edilen Kalıntılar

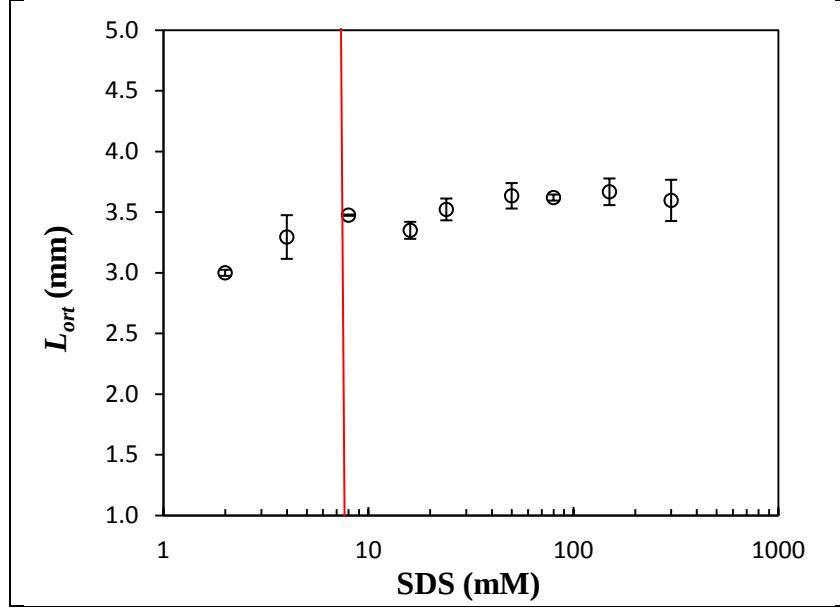
Cmc altında ve üstündeki farklı konsantrasyonlarda 10 μ l başlangıç hacmindeki SDS zeltleri cam üzerine kaplanmış FS yüzeyi üzerinde buharlaştırılmış ve başlangıç temas açılarının konsantrasyon değişimine karşı grafiği şekil 10.29 ile verilmiştir.



Şekil 10.29: FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas açısı değişimi grafiği.

Başlangıç temas açısı SDS konsantrasyonu artışı ile beklenildiği gibi FS yüzeyinde de azalmaktadır. Surfaktan konsantrasyonu arttıkça, SDS surfaktan moleküllerinin su/hava ara yüzeyinde mono tabaka oluşturmasıyla çözeltinin yüzey gerilimi düşer [Doğancı et al., 2011a], [Binks et al., 2010], [Dutschk et al., 2010]. Buda çözeltinin yüzeyler üzerinde daha çok yayılmasına ve dolayısıyla daha düşük temas açısı vermesine sebep olur. Cmc ye kadar hızlı bir azalış görülmekte olup, cmc den sonra temas açısındaki düşüşün daha az olduğu görülmektedir. Çünkü cmc ye kadar ilave edilen SDS molekülleri hava/su ara yüzeyini dolduracak şekilde mono tabaka oluşturur ve temas açısında da hızlı bir düşüşe sebep olurlar. Cmc ye ulaşıldığında ise sıvının yüzeyi artık tamamen SDS molekülleri ile dolmuş olacaktır ve ilave edilen surfaktanlar sıvı içerisinde misel oluşturmaya başlayacaklardır.

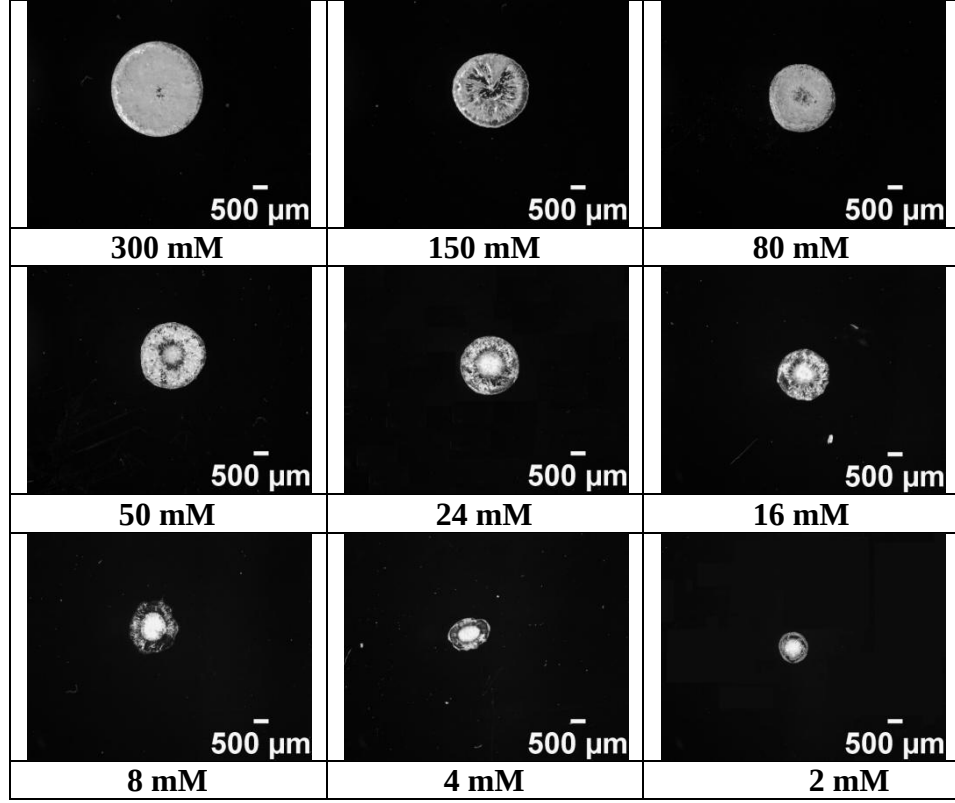
Şekil 10.30'da ise SDS konsantrasyon değişimine karşı başlangıç ortalama temas çapı, L_{ort} değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 10.30: FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.

L_{ort} değerleri konsantrasyon artışına bağlı olarak beklendiği gibi artmaktadır. SDS konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi düşer, buda damlanın yüzeyde daha çok yayılmasına ve daha büyük başlangıç temas çapı değeri vermesine sebep olur.

FS yüzeyi üzerinde cmc altında ve üstündeki farklı konsantrasyonlarda 10 μ l başlangıç hacmindeki damlalar buharlaştırılmış ve buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılar NİKON SMZ Stereo Mikroskopta görüntülenerek morfolojileri incelenmiştir. Şekil 10.31’de damla buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 10.31: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

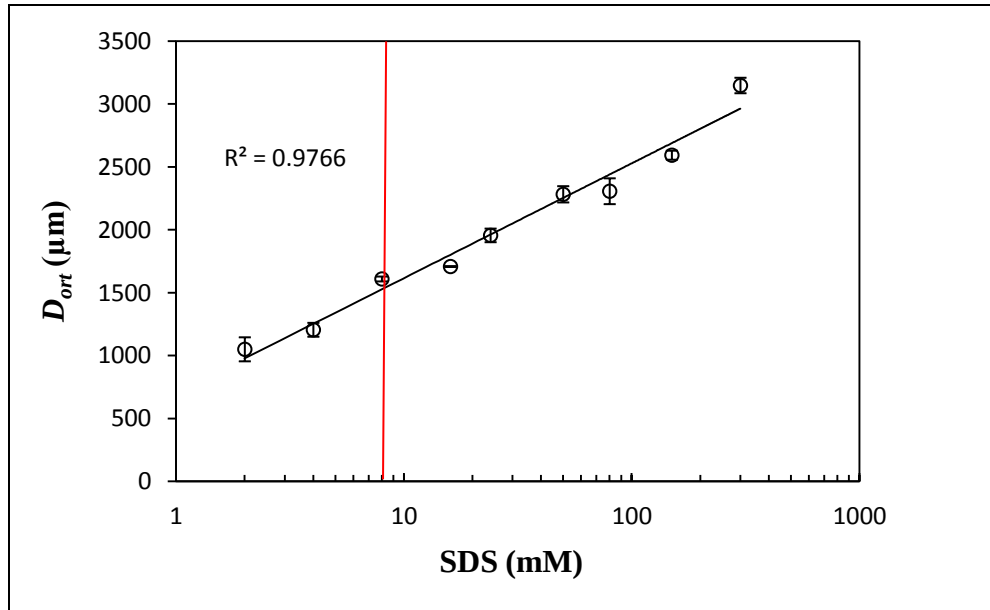
SDS konsantrasyonu cmc altında olduğunda çapları oldukça küçük, SDS nin çoğunlukla ortada homojen olmayan biçimde toplandığı kalıntılar elde edilmektedir. Konsantrasyon arttıkça içleri daha konsantre, beyaz alanı fazla ve dairesel SDS kalıntıları elde edilmektedir. Ayrıca konsantrasyon arttıkça oluşan kalıntıların çapı artmaktadır. Konsantrasyon 150 ve 300 mM olduğunda tablet şeklinde içi tamamen homojen biçimde SDS ile dolu, dairesel kalıntılar elde edilebilmektedir.

Farklı konsantrasyonlardaki SDS damlalarının FS kaplı cam lam yüzeyi üzerinde buharlaşması ile elde edilen başlangıç temas açısı, θ_{ilk} temas çapı, L değerleri, buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılara ait çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.17’de verilmektedir.

Tablo 10.17: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas açısı, temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.

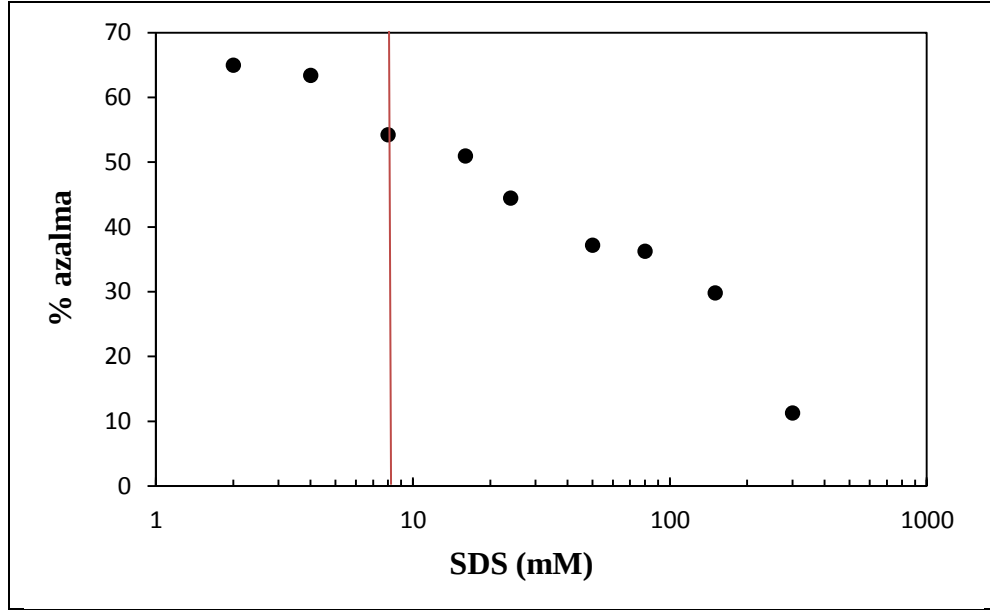
[SDS] mM	θ_{ilk} (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2	108.4	3000	1050	65
4	101.9	3295	1206	63
8	93.7	3475	1590	54
16	92.8	3350	1643	51
24	91.4	3522	1956	44
50	90.0	3634	2283	37
80	87.9	3620	2307	36
150	87.6	3668	2573	30
300	87.2	3597	3191	11

Kalıntı çapı 2 mM SDS konsantrasyonunda 1050 μm iken, konsantrasyon 300 mM olduğunda 3191 μm olarak yaklaşık 3 kat artmıştır. SDS konsantrasyonu değişimine karşı kalıntı çapındaki değişim Şekil 10.32 ile gösterilmiştir. Konsantrasyon arttıkça kalıntı çapı da lineer olarak artmaktadır. Sonuç olarak SDS surfaktan konsantrasyonun değiştirilmesi ile buharlaşma sonunda elde edilecek kalıntının çapı ayarlanabilmektedir, konsantrasyon artışı ile kalıntı çapı logaritmik olarak yüksek regresyon katsayısı vererek lineer bir şekilde arttığı gözlenmiştir.



Şekil 10.32: FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi.

Şekil 10.33’de SDS konsantrasyonu değişimine karşı % azalmadaki değişim grafiği verilmiştir.

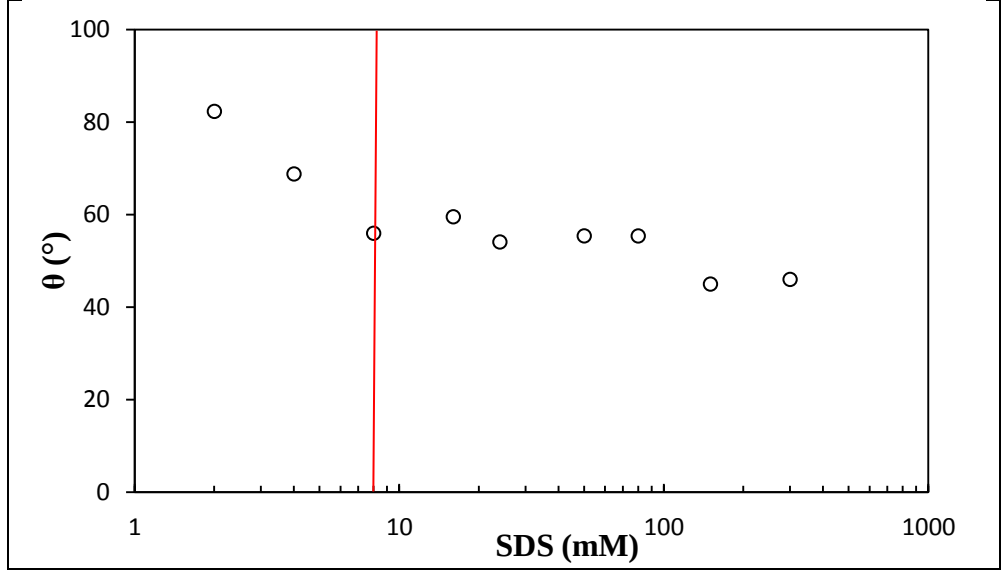


Şekil 10.33: FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.

Eşitlik (10.1) ile hesaplanan % azalma daha öncede anlatıldığı gibi buharlaşmadan sonra oluşan kalıntının çapının başlangıç temas çapına göre ne derece küçüldüğünü gösterir. FS yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimine karşı % azalma değerinin lineer bir şekilde azaldığı Şekil 10.33’de açıkça görülmektedir. Başlangıç durumuna göre kalıntı çapındaki azalma 300 mM de % 11 değerinde iken konsantrasyon 2 mM olduğunda % 65 değerinde olmaktadır.

10.2.3. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

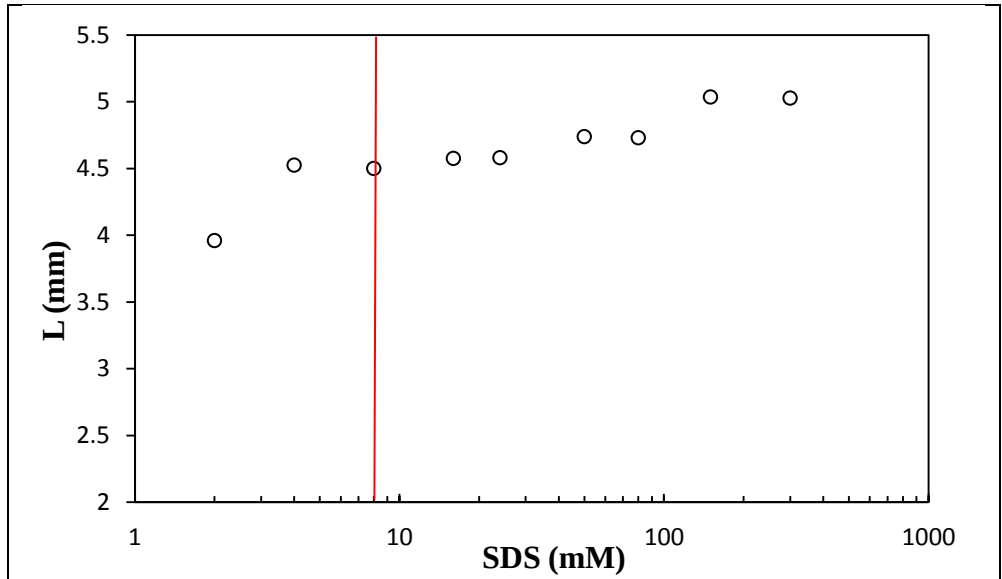
Cmc altında ve üstündeki farklı konsantrasyonlarda 10 µl başlangıç hacmindeki SDS çözeltileri PP yüzeyi üzerinde buharlaştırılmış ve başlangıç temas açılarının konsantrasyon değişimine karşı grafiği Şekil 10.34 ile verilmiştir.



Şekil 10.34: PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas açısı değişimi grafiği.

Polipropilen 102° su temas açısına sahip hidrofobik bir yüzeydir. SDS konsantrasyonu artışıyla temas açısı beklendiği üzere azalmaktadır. Yine PP yüzeyinde de diğer yüzeylerde olduğu gibi cmc ye kadar hızlı bir düşüş olmakta, cmc sonrasında ise yavaş bir şekilde azalmaktadır.

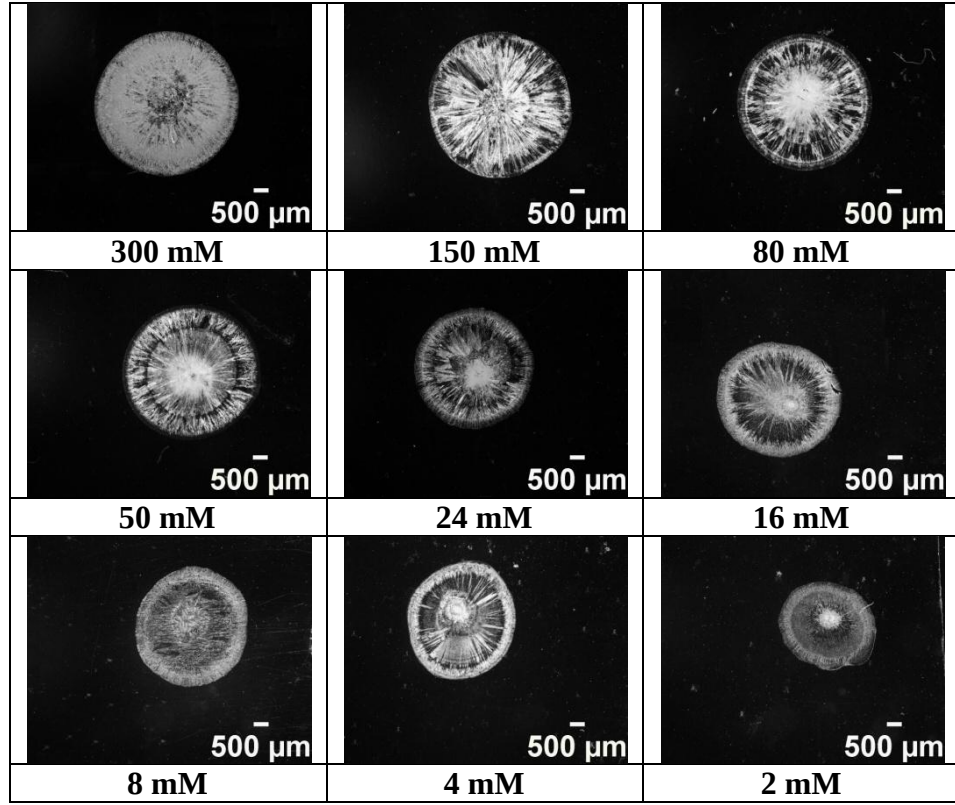
Şekil 10.35’de ise SDS konsantrasyonu değişimine karşı temas çapındaki değişim verilmiştir.



Şekil 10.35: PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.

SDS konsantrasyonu artışı ile birlikte başlangıç temas çapında diğer yüzeylerde olduğu gibi temas açısındaki zıttı olarak artış görülmektedir.

Cmc altında ve üstündeki konsantrasyonlarda 10 µl başlangıç hacmindeki damlaların buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki fotoğrafları ise Şekil 10.36’da görülmektedir.



Şekil 10.36: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Konsantrasyon arttıkça diğer yüzeylerde olduğu gibi içleri daha konsantre, beyaz alanı fazla ve dairesel SDS kalıntıları elde edilmektedir. Ayrıca konsantrasyon arttıkça oluşan kalıntıların çapı artmaktadır.

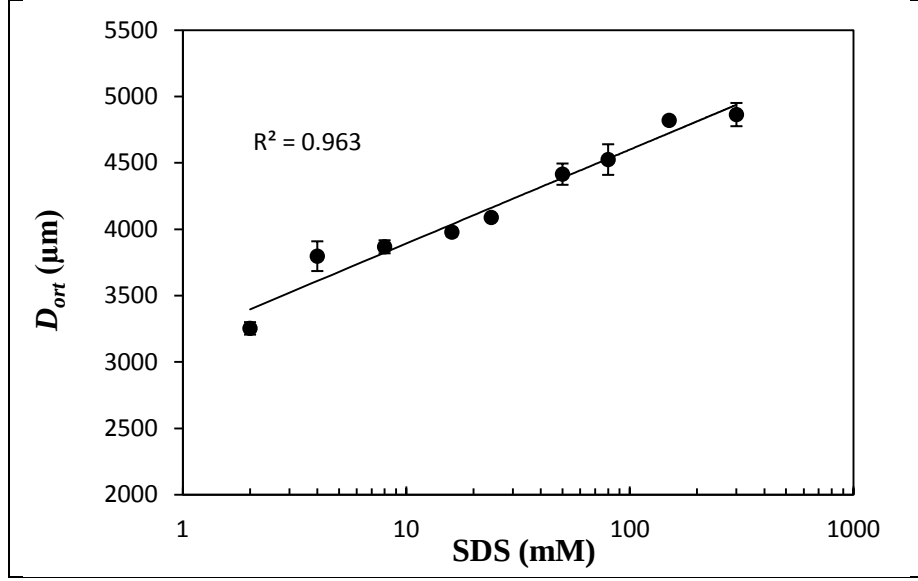
PP yüzeyinin serbest yüzey enerjisi değeri Tablo 10.2’de gösterildiği gibi Teflon-FEP ve FS yüzeylerine göre daha yüksektir (28.3 mJ/m^2). Farklı konsantrasyonlardaki SDS damlaları PP yüzeyine damlatıldığında diğer iki hidrofobik yüzeye göre farklı davranış göstererek damla önce biraz yayılmakta ve başlangıç temas çapı zamanla bir süre artmaktadır. Belli bir süre geçtikten sonra başlangıç temas çapı sabit bir değere ulaşır. Daha sonra buharlaşmanın etkisi ile geri

çekilme görülmekte ve L değeri gittikçe azalarak kalıntı oluştuğundaki D çapına ulaşmaktadır. PP yüzeyinin ıslatılabilirliği diğer iki yüzey ile karşılaştırıldığında daha yüksektir ki Tablo 10.1'den görülebileceği gibi Teflon ve FS yüzeylerine göre daha düşük başlangıç su temas açısına sahiptir ve dolayısıyla SDS surfaktan konsantrasyonu artırılmış damlalar PP yüzeyinde daha çok yayılma göstermektedir. Bu sebeple başlangıç durumundaki L değerleri yerine PP yüzeyi üzerinde dengeye ulaştıktan sonraki L değerleri kullanılmış ve Tablo 10.18'de bu değerler verilmiştir. Tabloda verilen değerler birbirini tekrarlayan en az 3 bağımsız denemenin ortalaması şeklindedir. Başlangıç temas açısında da yayılmadan dolayı az da olsa değişiklik görüldüğü için temas açısı değerleri tabloda verilmemiştir.

Tablo 10.18: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait ortalama başlangıç temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.

[SDS] mM	L_{ort} (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2	3900	3253	17
4	4520	3797	16
8	4500	3868	14
16	4575	3978	13
24	4581	4089	10
50	4738	4415	6.8
80	4730	4525	4.3
150	5035	4820	4.3
300	5027	4835	3.8

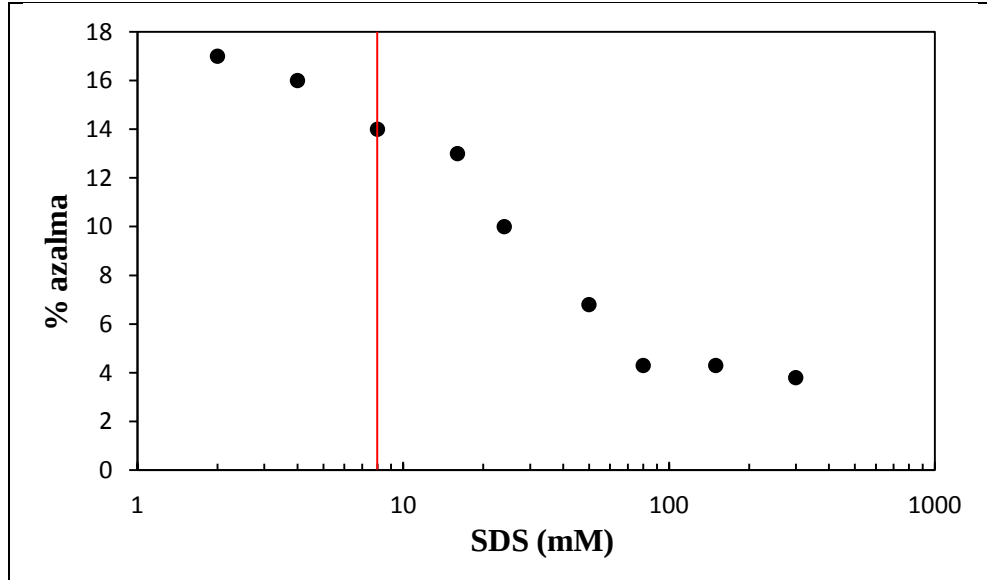
Kalıntı çapı 2 mM SDS konsantrasyonunda 3253 μm iken konsantrasyon 300 mM olduğunda 4835 μm ye ulaşmaktadır. SDS konsantrasyonu değişimine karşı kalıntı çapındaki değişim Şekil 10.37 ile verilmiştir.



Şekil 10.37: PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.

PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu arttıkça kalıntı çapındaki lineer artış yüksek regresyon katsayısı ile Şekil 10.37'den açıkça görülmektedir.

Şekil 10.38'de SDS konsantrasyonu değişimine karşı % azalmadaki değişim grafiği verilmiştir.



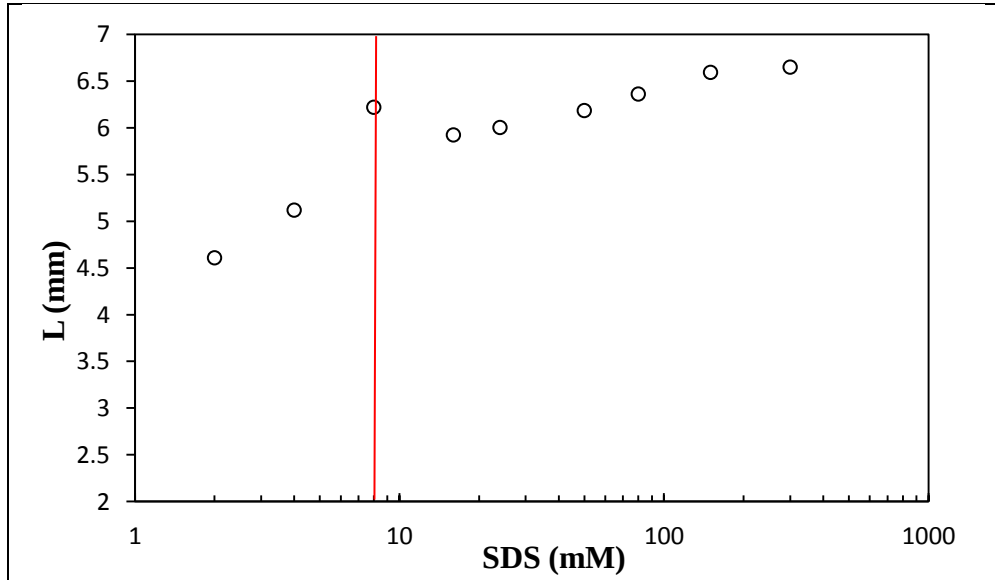
Şekil 10.38: PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.

PP yüzeyi üzerinde % azalma 2 mM için % 17 iken konsantrasyon 300 mM a yükseldiğinde % 3.8 olmaktadır. Diğer iki yüzey Teflon ve FS ile kıyaslandığında

başlangıç temas çapı, L değerleri konsantrasyon arttıkça daha fazla artış göstermektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi PP yüzeyi ıslatılabilirliği daha çok olduğu için konsantrasyonu arttırılmış surfaktan damlaları yüzey üzerinde daha fazla yayılmaya sebep olmakta böylelikle daha büyük başlangıç L değeri vermektedir. Başlangıç temas çapı FS yüzeyinde 2 mM da 3000 μm iken, 300 mM da 3597 μm olmaktadır. PP yüzeyinde ise 2 mM da 3900 μm ile başlayıp 300 mM da 5027 μm ye kadar geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. Bu sebeple kalıntı görüntüleri de Şekil 10.36'dan görüldüğü üzere farklılaşmaktadır. FS yüzeyinde 50-80-150-300 mM konsantrasyonlarında içleri SDS ile dolu kalıntılar elde edilse de PP yüzeyinde sadece 300 mM de içi dolu küresel kalıntı elde edilmiştir.

10.2.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

Cmc altında ve üstündeki farklı konsantrasyonlarda 10 μl başlangıç hacmindeki SDS çözeltileri PMMA yüzeyi üzerinde buharlaştırılmış ve başlangıç temas çapının konsantrasyon değişimine karşı grafiği Şekil 10.39 ile verilmiştir.

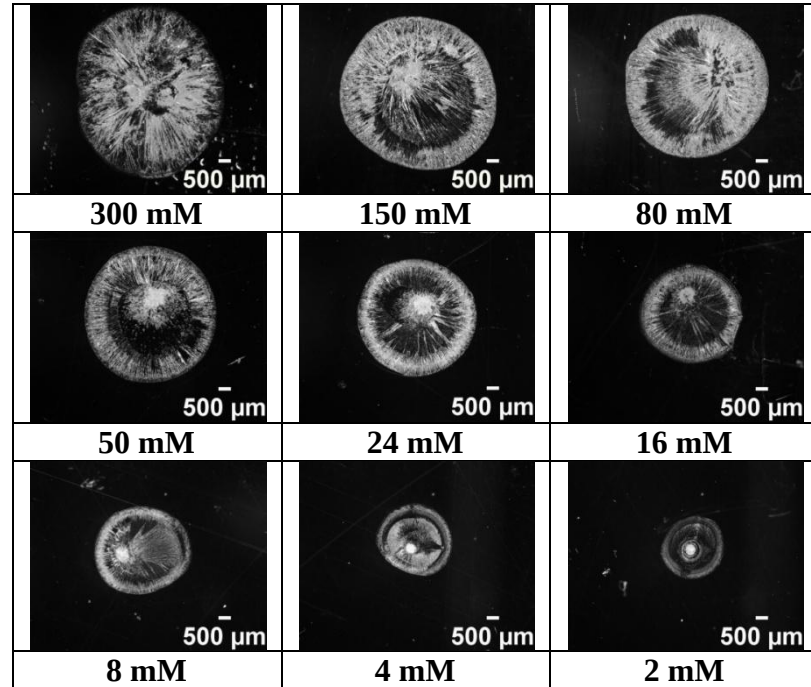


Şekil 10.39: PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile başlangıç temas çapı değişimi grafiği.

PMMA yüzeyi üzerinde $-\text{CO}$, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{CH}_3$ grupları bulunmaktadır. $-\text{CO}$ ve $-\text{OCH}_3$ gruplarındaki oksijen aktif hidrojene sahip su veya diğer sıvılarla temas halinde olduğunda elektron verici olarak davranır. $-\text{CH}_3$ gruplarındaki hidrojen ise

elektron alıcı olarak davranmaya meyillidir ve bazı durumlarda zayıf hidrojen bağları oluşturabilir. Bu sebeple PMMA yüzeyine sıvı adezyonunda elektron verici etkileşmelerinin önemli rol oynadığı tek kutuplu katı olarak tanımlanır. Bu etki PMMA'nın yüzey gerilimi komponentlerine yansır. PMMA van Oss-Good denkleminde göre hesaplanan yüzey gerilimi 40.9 mJ/m^2 dir ve literatür ile uyumlu sonuç vermektedir [Szymczyk et al., 2012a], [Szymczyk et al., 2012b]. Diğer yüzeylere göre yüzey gerilimi daha büyüktür ve beklenildiği üzere su ve SDS damlaları daha büyük temas çapı ve daha küçük temas açısı değerlerine sahiptir. Ayrıca PMMA yüzeyinde damla yüzeye yerleştirildiği anda derhal yayılmaya başlamaktadır. Bu sebeple SDS çözeltilerinin yüzeye konulduğu ilk andaki temas açısı değerleri sağlıklı rapor edilemeyeceğinden tabloya eklenmemiştir. Rapor edilen temas çapı değerleri ise yayılmanın olup damla dengeye geldikten sonra elde edilen temas çapı değerleridir.

PP yüzeyi üzerinde cmc altında ve üstündeki konsantrasyonlarda $10 \mu\text{l}$ başlangıç hacmindeki damlaların buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki fotoğrafları Şekil 10.40'da görülmektedir.



Şekil 10.40: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltileri ile damla buharlaşması sonunda elde edilen SDS kalıntılarının 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

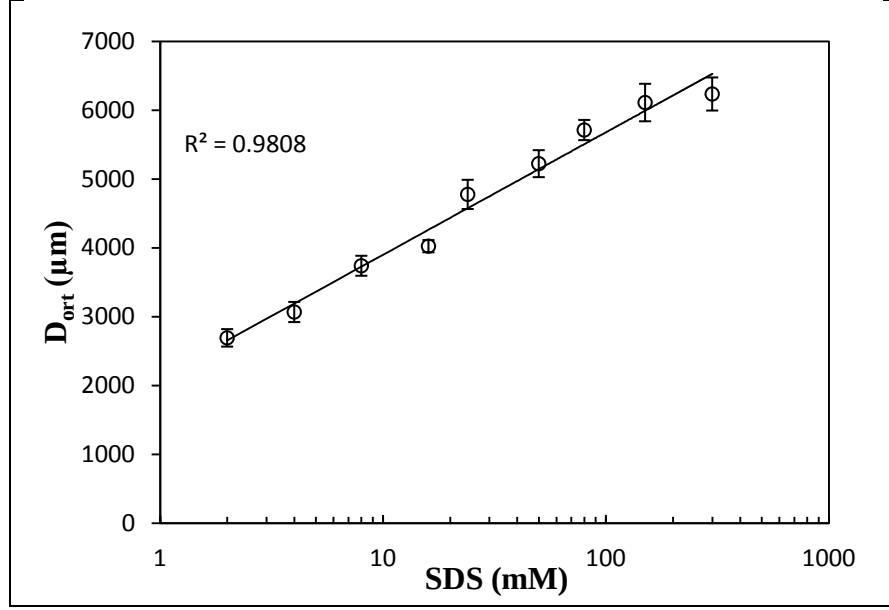
SDS damlaları PMMA yüzeyinde yayıldıkları için buharlaşma sonunda elde edilen kalıntı çapları da her bir konsantrasyonda en büyük değerdedir. Bundan dolayı aynı hacimdeki damlalar daha büyük alana yayılmak durumunda oldukları için diğer yüzeylerle kıyaslandığında içleri daha seyrek SDS olan kalıntılar elde edilmektedir. Konsantrasyon 300 mM olduğunda bile Şekil 10.40'dan da görüldüğü üzere içi tam dolu küresel kalıntılar elde edilememiştir.

Farklı konsantrasyonlardaki SDS damlalarının PMMA yüzeyi üzerinde buharlaşması ile elde edilen başlangıç temas çapı, L buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.19'de verilmektedir.

Tablo 10.19: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerine ait başlangıç ortalama temas çapı ve kalıntı çapı ile % azalma değerleri.

[SDS] mM	L_{ort} (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2	4610	2693	41.6
4	5120	3069	40.1
8	6220	3740	39.9
16	5924	4025	32.1
24	6004	4777	20.4
50	6185	5223	15.6
80	6362	5712	10.2
150	6594	6111	7.3
300	6650	6235	6.2

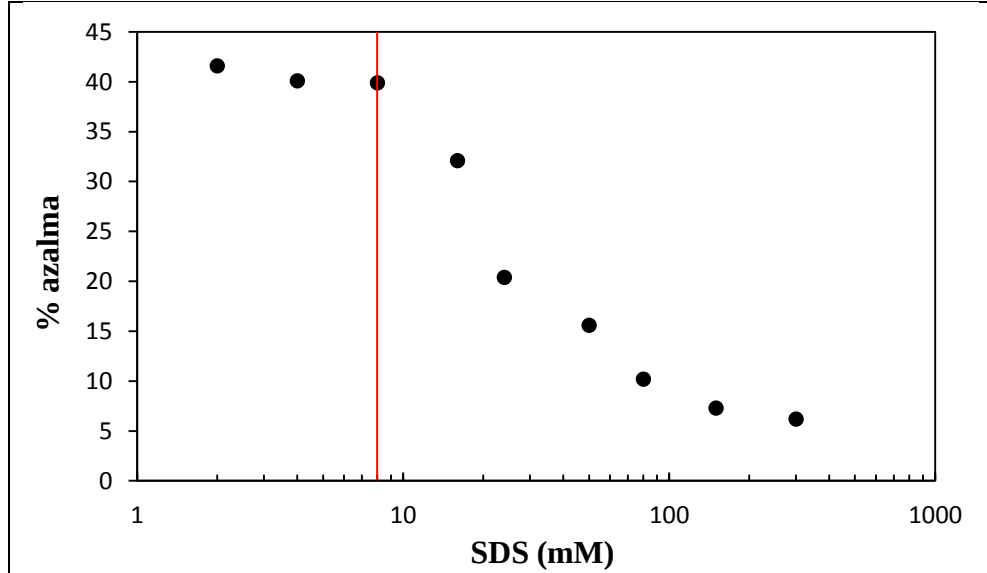
PMMA yüzeyi üzerinde 2 mM SDS çözeltisi damlasının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntının çapı 2693 μm iken, SDS konsantrasyonu 300 mM olduğunda 6235 μm a kadar çıkmış, konsantrasyon artışı ile yaklaşık 3 katı artmıştır. SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği Şekil 10.41 ile verilmiştir.



Şekil 10.41: PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile kalıntı çapı değişimi grafiği.

Bu grafiğe göre ve beklendiği üzere konsantrasyon artışı ile kalıntı çapındaki artış yüksek regresyon katsayısı ile 0.98 vererek oldukça lineer bir artış göstermiştir.

Şekil 10.42'de SDS konsantrasyonu değişimine karşı % azalmadaki değişim grafiği verilmiştir.



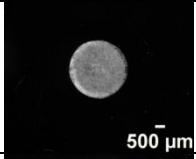
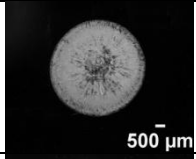
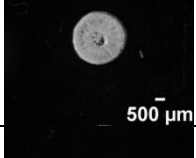
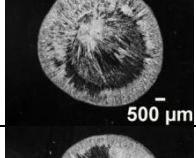
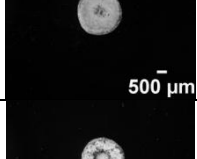
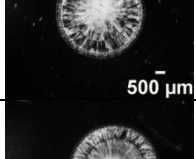
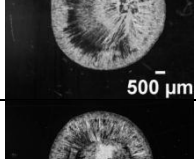
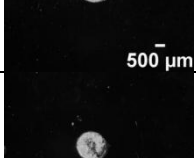
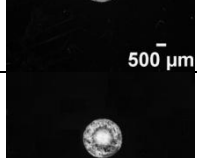
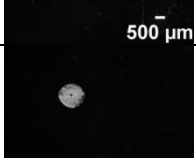
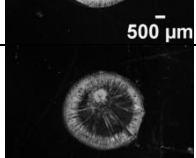
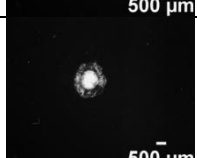
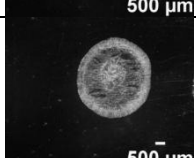
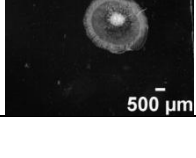
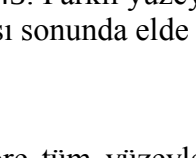
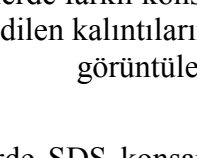
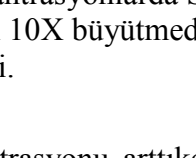
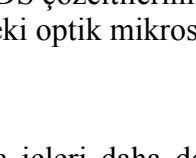
Şekil 10.42: PMMA yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu değişimi ile % azalma değişimi grafiği.

PMMA yüzeyi üzerinde % azalma 2 mM için % 41.6 iken cmc ye kadar yaklaşık aynı kalmakla birlikte, konsantrasyon 300 mM a yükseldiğinde % 6.8 olmaktadır.

Sonuç olarak; farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde elde edilen bulgular SDS konsantrasyonunun artışı ile kalıntı çapı arasında logaritmik lineer bir artış olduğunu kanıtlamaktadır. Yüzey veya SDS konsantrasyonu değiştirilerek istenilen büyüklükte ve geometride kalıntılar elde edilmesi mümkün olmaktadır. Herhangi bir surfaktan konsantrasyonu arttırıldığında kalıntı çapındaki büyümenin logaritmik lineer olduğu konusunda bir çalışma literatürde yoktur, buda tez çalışmasının orijinalliğini göstermektedir.

10.2.5. Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS Kalıntılarının Karşılaştırılması

Teflon-FEP, FS, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde farklı konsantrasyonlarda SDS damlaları buharlaştırılmış ve elde edilen kalıntılar hepsi bir arada Şekil 10.43'de verilmiştir. Bu şekil ile her bir konsantrasyonda, farklı yüzeylerde nasıl bir kalıntı elde edilebileceği kolayca görülmektedir.

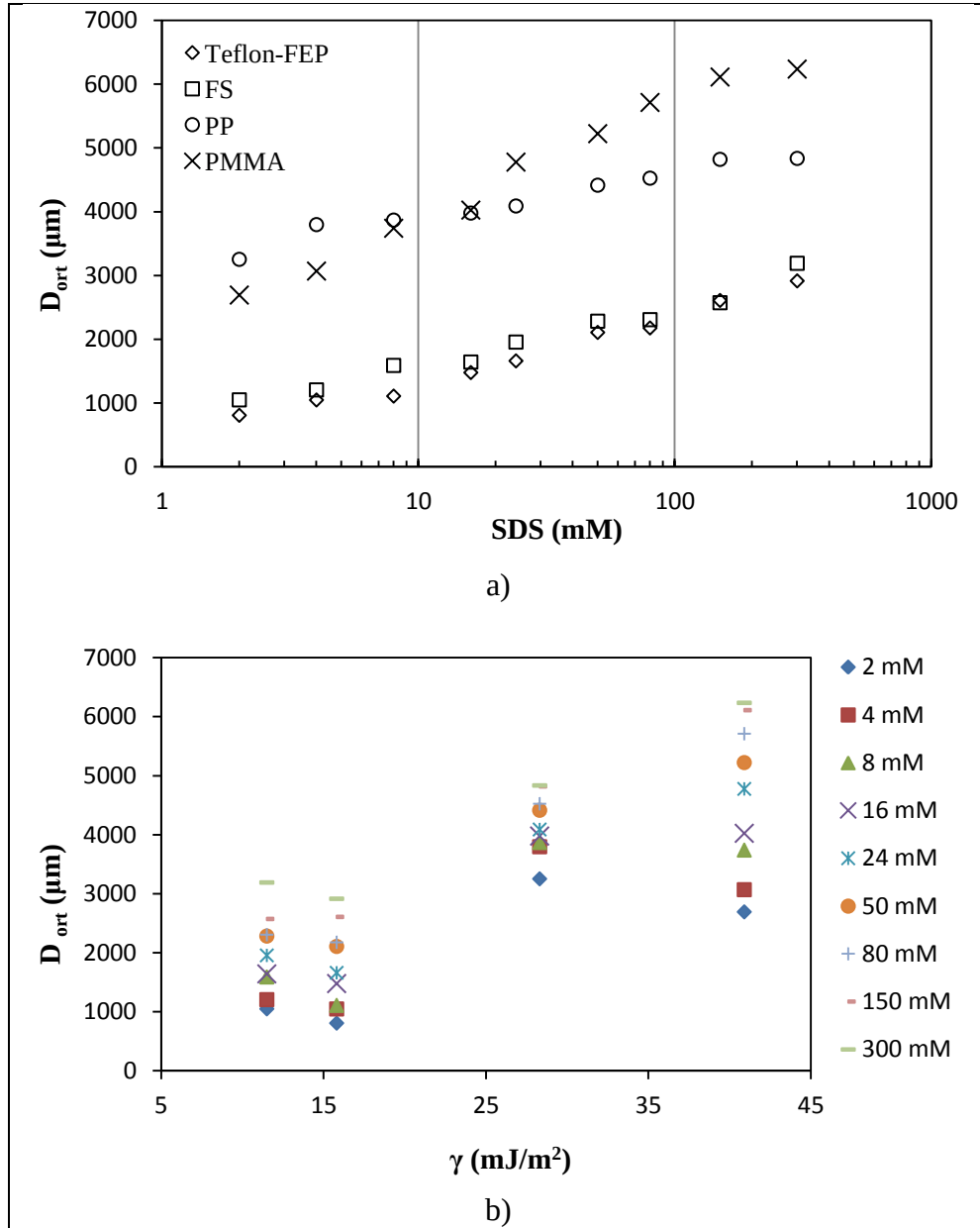
SDS (mM)	Teflon-FEP	FS	PP	PMMA
300				
150				
80				
50				
24				
16				
8				
4				
2				

Şekil 10.43: Farklı yüzeylerde farklı konsantrasyonlarda SDS çözeltilerinin buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 10X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Buna göre tüm yüzeylerde SDS konsantrasyonu arttıkça içleri daha dolu ve şekilleri daha düzgün kalıntılar elde edildiği görülmektedir. Ayrıca yüzeyin hidrofobisitesi arttıkça daha küçük çapta kalıntılar elde edilmektedir. 2 mM da Teflon-FEP ve FS yüzeyleri üzerinde çok ufak kalıntılar elde edilirken, PP ve

PMMA üzerinde 3 katı daha büyük kalıntılar elde edilebileceği açıkça görülmektedir. Yüzeyin hidrofilikliği arttıkça kalıntı çapı büyümekle birlikte, PMMA üzerinde 300 mM da dahi kalıntının çapını tamamen dolduracak konsantrasyona ulaşamadığı görülmektedir.

Teflon-FEP, FS, PP ve PMMA yüzeyleri için kalıntı çapının SDS konsantrasyonuna karşı değişimi Şekil 10.44a ile, yüzey gerilimine karşı değişimi ise 10.44b ile verilmiştir.

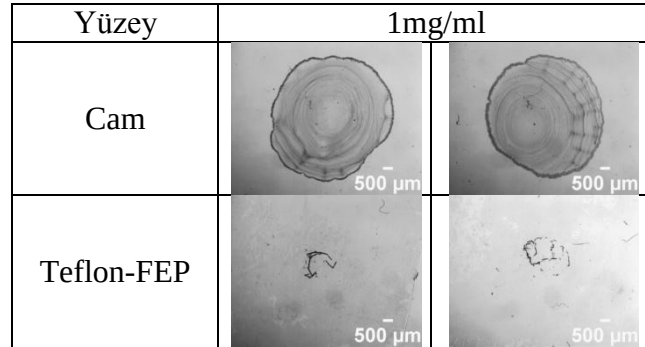


Şekil 10.44: Teflon-FEP, FS, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde a) konsantrasyon değişimine karşı kalıntı çapı değişimi b) yüzey gerilimine karşı kalıntı çapı değişimi.

Kalıntı çapı her bir yüzeyde SDS konsantrasyonu ile lineer bir şekilde artmaktadır. Yüzeyin hidrofobisitesinin artması ile daha küçük kalıntı çapı elde edilirken daha hidrofilik yüzeylerde damlanın yüzeyde yayılmasına bağlı olarak daha büyük kalıntılar elde edilmektedir. Kalıntı çapının yüzey gerilimi değişimi ile tam bir lineerlik göstermese de arttığı görülmektedir.

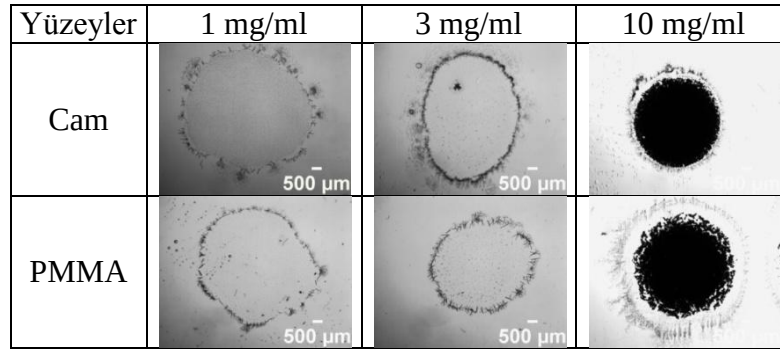
10.3. SDS ve Fulleren (C_{60}) İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaştırma Sonuçları:

Bu çalışmada ilk olarak fullereni en iyi dispersiye eden solvent olan toluen ile ve daha sonra ksilen ile farklı konsantrasyonlarda dispersiyonlar hazırlanmıştır. 1 mg/ml konsantrasyonunda toluen içerisinde hazırlanan çözeltiler ultrason banyosunda 1 saat sonike edilerek homojen çözelti elde edilmiştir. Oluşan çözeltiler mor renklidir. Cam ve Teflon yüzeyine damlatılarak buharlaştırma sonunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 10.45’de verilmiştir.



Şekil 10.45: 1mg/ml konsantrasyonunda toluen içerisinde hazırlanmış fullerene çözeltilerinin Cam ve Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 10X büyütmedeki görüntüleri.

Aynı şekilde ksilen içerisinde hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki fullerene çözeltilerine ait cam ve PMMA yüzeyleri üzerindeki görüntüler Şekil 10.46’da verilmiştir.



Şekil 10.46: Farklı konsantrasyonlarda ksilen içerisinde hazırlanmış fulleren çözeltilerinin cam ve PMMA yüzeyi üzerinde 10X büyütmedeki görüntüleri.

Toluen ve ksilen içerisinde fullerenlerin homojen dispersiyonları hazırlansa da Şekil 10.45 ve 10.46 ile görüldüğü üzere damla buharlaşması sonunda yüzeyler üzerinde düzgün kalıntılar elde edilememiştir.

Organik çözücülerle çalışmak her zaman için dez avantaj getireceğinden ve farklı yüzeyler üzerinde elde edilen kalıntılar düzgün geometrik şekilli olmayıp kahve lekesi kalıntıları elde edildiğinden fullerenlerin su ile dispersiyonlarının hazırlanması üzerine yoğunlaşmıştır. Su içerisinde ve SDS surfaktan varlığında dispersiyonları farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış ve farklı yüzeyler üzerinde buharlaşma yapılarak oluşan kalıntılar incelenmiştir. Su içerisinde fulleren dispersiyonlarını hazırlamak için sonikasyon süresini daha uzun tutmak ve ayrıca mekanik karıştırıcıda uzun süre karıştırmak gerekmektedir. Bunun için Materyal ve Metot Bölüm 9.4.2’de belirtildiği gibi belirlenen prosedürde ilk olarak hazırlanan çözeltiler yarım saat sonike edildikten sonra gece boyunca mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılmış, ertesi gün 3-4 saat sonike edilmiş ve sonrasında tekrar karıştırılmaya bırakılmıştır. Çözeltiler denemeler süresince sürekli karıştırıcıda bırakılmıştır. Sonuçta iyi dispersiyeye olmuş çözeltiler sütlü kahverenginde bir dispersiyon oluşturmuştur. Dispersiyonun gerçekleştiği çözelti renginden de belli olmaktadır [Treubig and Brown, 2000], [Hungerbühler et al., 1993].

Farklı konsantrasyonlarda SDS surfaktanı varlığında hazırlanan fulleren dispersiyonları farklı yüzeyler üzerinde buharlaştırılmış ve elde edilen kalıntılar incelenmiştir. Aşağıda her bir yüzey için yapılan deneysel çalışma bulguları ayrı ayrı verilmektedir. Tüm çalışma boyunca 2 µl başlangıç hacmindeki damlalar ile çalışılmıştır.

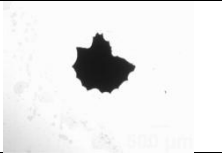
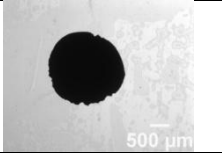
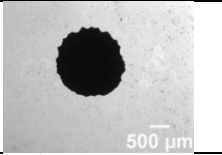
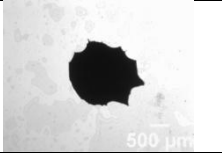
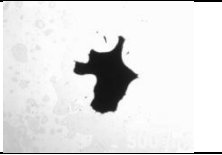
10.3.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

Teflon-FEP yüzeyi üzerine damlatılan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS/C₆₀ fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.20’de verilmiştir. Değerler birbirini tekrarlayan en az 3 bağımsız denemenin ortalaması şeklindedir.

Tablo 10.20: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.

Teflon-FEP	[Fulleren] mg/ml	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2 mM SDS+ Fulleren	30	106.7	1736	-	-
	40	106.8	1738	-	-
	50	106.3	1739	-	-
4 mM SDS+ Fulleren	20	90.1	2035	-	-
	30	92.1	1968	1899	3.53
	40	98.5	1858	1803	2.95
	50	98.2	1883	1896	-0.70
20 mM SDS+ Fulleren	30	80.0	2184	-	-
	50	80.9	2166	-	-

Teflon-FEP yüzeyi üzerinde oluşturulan SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait temas açısı değerleri SDS konsantrasyonu artışıyla beklendiği üzere 106° den 80° ye kadar düşmektedir. Surfaktan konsantrasyonu arttıkça, SDS surfaktan moleküllerinin su-hava ara yüzeyinde mono tabaka oluşturmasıyla çözeltinin yüzey gerilimi düşer. Buda çözeltinin yüzeyler üzerinde daha çok yayılmasına ve dolayısıyla daha düşük temas açısı vermesine sebep olmaktadır. Ancak sabit SDS konsantrasyonunda fulleren miktarındaki artış dispersiyon damlasının temas açısını ve temas çapını önemli oranda değiştirmemektedir. Eşitlik (10.1) ile hesaplanan % azalma değerlerinin fulleren artışı ile azaldığı görülmektedir. 4 mM SDS ve 50 mg/ml fullerendeki negatif değer ise damlanın yüzeyde yayıldığını göstermektedir. Şekil 10.47’de damla buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 20X büyütmedeki fotoğrafları görülmektedir.

[SDS] mM	[Fulleren] mg/ml	Teflon-FEP
2 mM	30	
	40	
	50	
4 mM	20	
	30	
	40	
	50	
20 mM	30	
	50	

Şekil 10.47: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

2 µl başlangıç hacmindeki farklı SDS ve fullerene konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasından sonra oluşan kalıntılar NİKON SMZ Stereo Mikroskopta görüntülenerek elde edilen kalıntıların morfolojileri

incelenmiştir. Görüldüğü üzere Teflon-FEP yüzeyi üzerinde istenildiği gibi homojen ve düzgün SDS/C₆₀ fulleren kalıntıları elde edilememiştir.

10.3.2. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

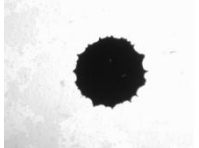
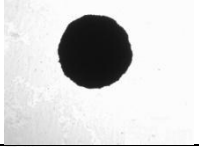
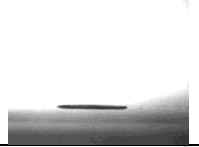
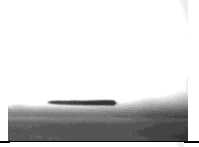
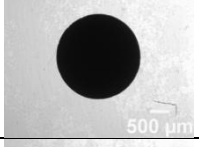
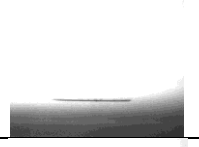
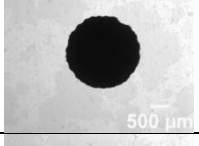
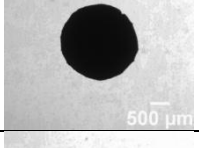
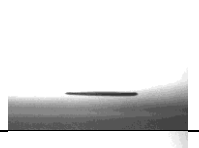
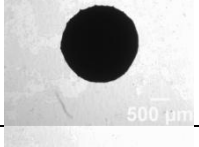
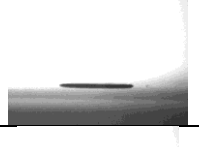
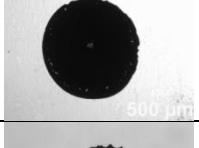
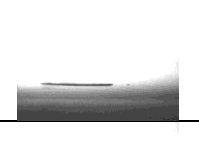
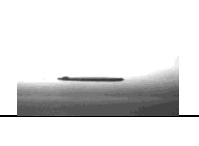
Polipropilen yüzeyi üzerine damlatılan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS/C₆₀ fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.21’de verilmiştir.

Tablo 10.21: PP yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.

PP	[Fulleren] mg/ml	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2 mM SDS+ Fulleren	30	95.3	1945	1769	9.08
	40	94.3	1944	1890	2.78
	50	94.4	1841	1737	5.63
4 mM SDS+ Fulleren	20	81.0	2180	2214	-1.54
	30	81.3	2154	2084	3.26
	40	88.7	2023	2003	1.00
	50	88.8	2019	1980	1.93
20 mM SDS+ Fulleren	30	60.0	2590	2602	-0.45
	50	49.5	2815	2546	9.56

PP yüzeyi üzerinde oluşturulan SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait temas açısı değerleri SDS konsantrasyonu artışıyla beklendiği üzere 95° den 49° ye kadar düşmektedir. PP yüzeyi üzerinde de Teflon-FEP yüzeyinde olduğu gibi SDS konsantrasyonu değişimi ile temas açısı azalırken, fulleren konsantrasyonunun değiştirilmesi temas açısı üzerine etki etmemiştir. Aynı şekilde fulleren miktarındaki artış dispersiyon damlasının temas çapını da önemli oranda değiştirmemektedir.

2 μl başlangıç hacmindeki farklı SDS ve fulleren konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların NIKON SMZ 1500 Stereo Mikroskopta çekilmiş 20X büyütmedeki optik mikroskop ve KSV cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri Şekil 10.48’de görülmektedir.

[SDS] mM	[Fulleren] mg/ml	PP	
2 mM	30		
	40		
	50		
4 mM	20		
	30		
	40		
	50		
20 mM	30		
	50		

Şekil 10.48: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri (sağda).

2 mM SDS ve 30 mg/ml fulleren konsantrasyonunda dairesel olmayan kenarları tırtıklı bir kalıntı elde edilse de, fulleren miktarındaki artış ile ve daha sonra SDS konsantrasyonunun arttırılması ile daha düzgün ve içleri dolu kalıntılar elde

edilebilmiştir. Kalıntılara ait yüksekliklerde ise büyük değişiklikler gözlenmese de fulleren miktarındaki artışın kalıntı yüksekliğini arttırdığını, SDS miktarındaki artışın ise yükseklikleri azaltarak temas çapını ve dolayısıyla kalıntı çapını arttırdığını söyleyebiliriz.

10.3.3. PS Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

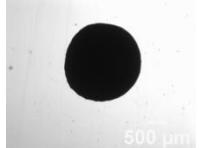
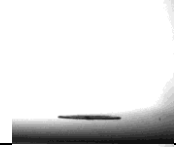
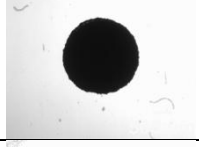
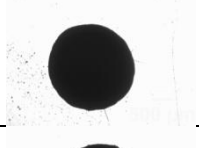
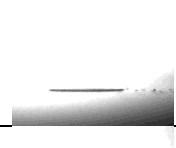
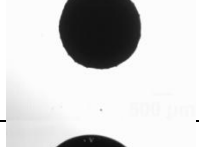
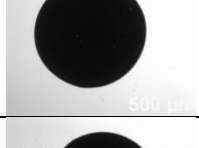
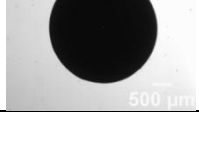
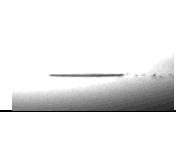
Polistiren yüzeyi üzerine damlatılan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS/C₆₀ fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} değerleri Tablo 10.22’de verilmektedir.

Tablo 10.22: PS yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.

PS	[Fulleren] mg/ml	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2 mM SDS+ Fulleren	30	82.2	2061	1989	3.48
	40	85.3	2062	1971	4.41
	50	81.1	2128	2041	4.07
4 mM SDS+ Fulleren	20	73.1	2357	2454	-4.14
	30	73.4	2339	2404	-2.79
	40	80.9	2168	2288	-5.54
	50	80.4	2190	2169	0.94
20 mM SDS+ Fulleren	30	53.7	2749	2879	-4.75
	50	53.8	2718	2826	-3.98

PS yüzeyi üzerinde oluşturulan SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait temas açısı değerleri SDS konsantrasyonu artışıyla beklendiği üzere 85° den 83° e kadar düşmektedir. PS yüzeyi üzerinde de diğer yüzeylerde olduğu gibi SDS konsantrasyonu değişimi ile temas açısı azalırken, fulleren konsantrasyonunun değiştirilmesi temas açısı üzerine etki etmemiştir. Aynı şekilde fulleren miktarındaki artış dispersiyon damlasının temas çapını da önemli oranda değiştirmemektedir.

Farklı SDS ve fulleren konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop ve yan profil yükseklik görüntüleri Şekil 10.49’da görülmektedir.

[SDS] mM	[Fulleren] mg/ml	PS	
2 mM	30		
	40		
	50		
4 mM	20		
	30		
	40		
	50		
20 mM	30		
	50		

Şekil 10.49: PS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri (sağda).

PS yüzeyi düzgün içi dolu fulleren kalıntılarının elde edildiği en uygun yüzeydir ve tüm konsantrasyonlarda istenildiği gibi kalıntılar elde edilebilmektedir. SDS konsantrasyonu artışının kalıntı çapını arttırdığı özellikle 20 mM kalıntılar için

açıkça görülmektedir. PS yüzeyinde dispersiyon damlaları diğer yüzeylere göre daha çok yayıldığı için kalıntı çapı büyük olmakla birlikte kalıntı yükseklikleri çok düşüktür. İçi dolu tablet şeklindeki yapıların PS yüzeyinde elde edilmesi mümkün olmuştur.

10.3.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

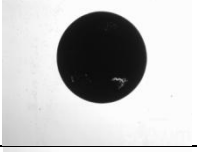
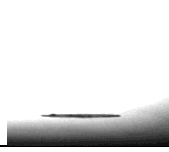
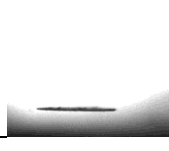
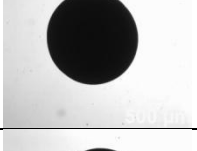
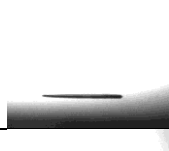
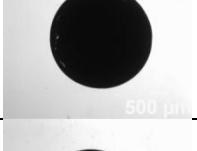
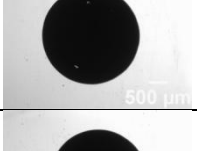
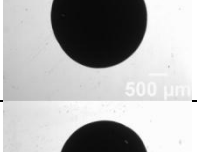
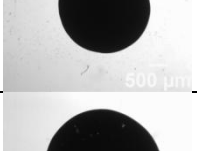
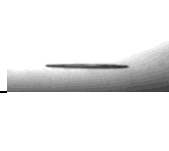
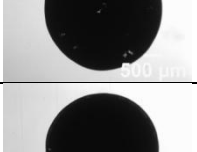
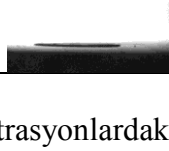
Polimetilmetakrilat yüzeyi üzerine damlatılan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS/C₆₀ fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.23’de verilmiştir.

Tablo 10.23: PMMA yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.

PMMA	[Fulleren] mg/ml	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2 mM SDS+ Fulleren	30	71.05	2340	2372	-1.34
	40	70.33	2340	2379	-1.66
	50	69.27	2400	2405	-0.18
4 mM SDS+ Fulleren	20	61.91	2539	2661	-4.80
	30	64.81	2440	2572	-5.42
	40	62.51	2517	2569	-2.06
	50	65.95	2453	2476	-0.95
20 mM SDS+ Fulleren	30	53.46	2991	3002	-0.38
	50	48.27	2900	2986	-2.95

PMMA yüzeyi üzerinde oluşturulan SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait temas açısı değerleri SDS konsantrasyonu artışıyla 71° den 48° e kadar düşmektedir. PMMA yüzeyi üzerinde de diğer yüzeylerde olduğu gibi SDS konsantrasyonu değişimi ile temas açısı azalırken, fulleren konsantrasyonunun değiştirilmesi temas açısı üzerine etki etmemiştir. Aynı şekilde fulleren miktarındaki artış dispersiyon damlasının temas çapını da önemli oranda değiştirmemektedir.

Farklı SDS ve fulleren konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop ve yan profil yükseklik görüntüleri Şekil 10.50’de görülmektedir.

[SDS] mM	[Fulleren] mg/ml	PMMA	
2 mM	30		
	40		
	50		
4 mM	20		
	30		
	40		
	50		
20 mM	30		
	50		

Şekil 10.50: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri (solda) ve KSV Cam 200 cihazı ile çekilmiş yan profil yükseklik görüntüleri (sağda).

PMMA yüzeyi de düzgün içi dolu fulleren kalıntılarının elde edilmesi için uygun bir yüzeydir ve tüm konsantrasyonlarda kalıntı çapı diğer yüzeylere kıyasla daha geniş olan kalıntılar elde edilebilmektedir. Kalıntı yükseklikleri ise PS

yüzeyinde olduğu gibi dispersiyon damlalarının yüzeyde yayılmasına paralel olarak çok düşüktür. İçi dolu tablet şeklindeki yapıların PMMA yüzeyinde de elde edilmesi mümkün olmuştur.

10.3.5. Cam Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

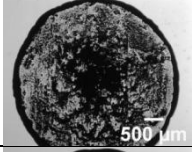
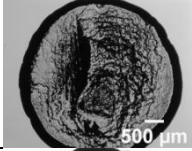
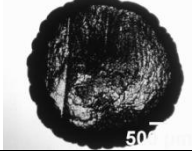
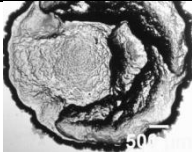
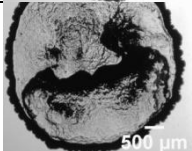
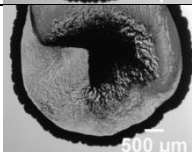
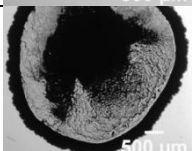
Cam yüzeyi üzerine damlatılan farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış SDS/C₆₀ fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.24’de verilmiştir.

Tablo 10.24: Cam yüzeyi üzerinde 2 mM, 4 mM ve 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ile % azalma değerleri.

Cam	[Fulleren] mg/ml	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	% azalma
2 mM SDS+ Fulleren	30	18.4	4426	4402	0.55
	40	14.9	4240	4231	0.20
	50	19.8	3879	3942	-1.61
4 mM SDS+ Fulleren	20	10.51	4826	4892	-1.37
	30	11.81	4578	4633	-1.20
	40	12.48	4393	4595	-4.61
	50	11.34	4630	4686	-1.21
20 mM SDS+ Fulleren	30	10.32	4896	4975	-1.61
	50	10.62	4797	4946	-3.10

Cam yüzeyi üzerinde oluşturulan SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarına ait temas açısı değerleri SDS konsantrasyonu artışıyla 19° den 10° e kadar düşmektedir. SDS konsantrasyonu değişimi ile temas açısı azalırken, fulleren konsantrasyonunun değiştirilmesi temas açısı üzerine etki etmemektedir. Aynı şekilde fulleren miktarındaki artış dispersiyon damlasının temas çapını da önemli oranda değiştirmemektedir.

2 μl başlangıç hacmindeki farklı SDS ve fulleren konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasından sonra elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.51’de görülmektedir.

[SDS] mM	[Fulleren] mg/ml	CAM
2 mM	30	
	40	
	50	
4 mM	20	
	30	
	40	
	50	
20 mM	30	
	50	

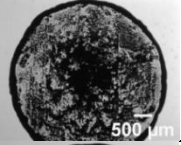
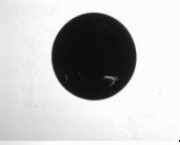
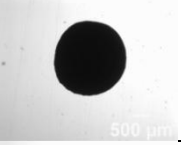
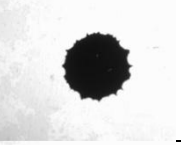
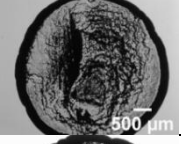
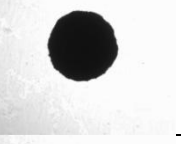
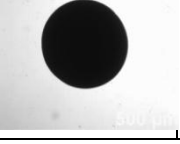
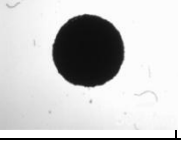
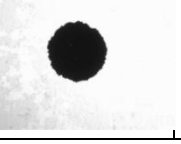
Şekil 10.51: Cam yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/C₆₀ dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Cam yüzeyinde artık damlalar tamamen yayıldığı için yükseklikleri çok düşüktür ve ölçüm yapılamamıştır. Bu durum % azalma değerlerinin negatif değer almasından da anlaşılmaktadır. Cam yüzeyi üzerinde diğer yüzeylerden farklı olarak tüm konsantrasyonlarda kahve lekesi şeklinde yapılar elde edilmiştir. İçleri ise

homojen olmayan bir şekilde fulleren partiküllerinin düzensiz bir şekilde kümeleştiği bir görünümdeydir. SDS konsantrasyonu arttıkça dıştaki temas çizgisi kalınlaşmaktadır. 20 mM SDS konsantrasyonunda ise iç içe geçmiş halka şeklinde yapılar elde edilmiştir.

10.3.6. Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren Kalıntıların Karşılaştırılması

2 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.52 ile verilmiştir.

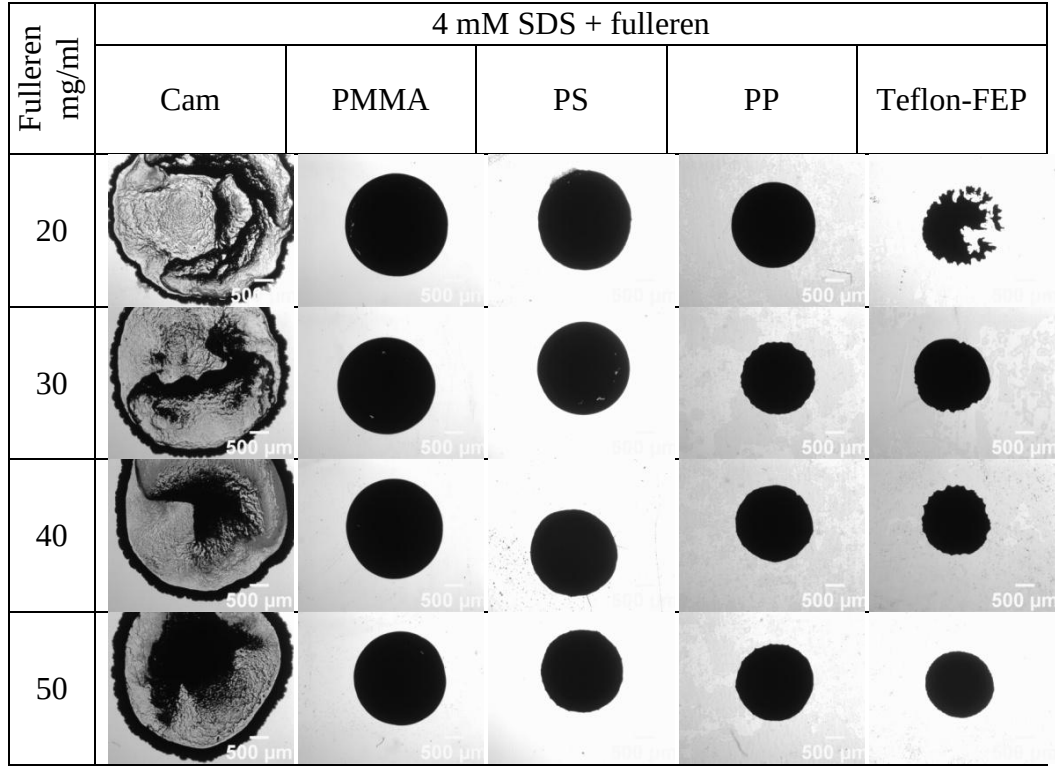
Fulleren mg/ml	2 mM SDS + fulleren				
	Cam	PMMA	PS	PP	Teflon-FEP
30					
40					
50					

Şekil 10.52: 2 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Her bir yüzey için ayrı ayrı verilen kalıntı görüntüleri, 2 mM SDS içeren fulleren dispersiyon damlalarının farklı yüzeylerde bıraktığı kalıntıları bir arada görebilmek için Şekil 10.52’de birlikte verilmiştir. 2 mM sabit SDS konsantrasyonunda Teflon-FEP yüzeyi üzerinde düzgün geometrik şekle sahip kalıntılar elde edilememektedir. Hifrofobikliğin azalmasıyla PP üzerinde fulleren miktarı arttırıldığında düzgün kalıntılar elde edilmiştir. Kısmi hidrofobik PS ve kısmi hidrofilik PMMA yüzeyleri üzerinde düzgün geometrik şekle sahip kalıntılar elde

edilmektedir. Cam yüzeyi üzerinde ise fulleren miktarı arttıkça dıştaki halkanın kalınlaştığı kahve lekeli şeklinde kalıntılar elde edilmiştir.

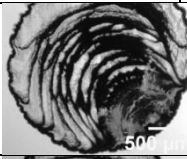
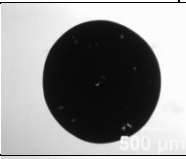
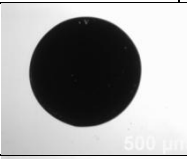
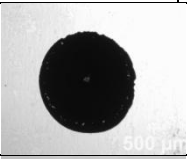
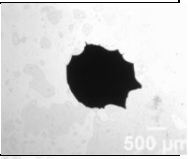
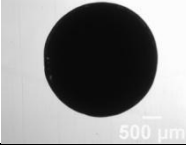
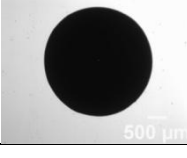
4 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.53 ile verilmiştir.



Şekil 10.53: 4 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

4 mM sabit SDS konsantrasyonunda PP, PS ve PMMA yüzeyleri üzerinde düzgün geometrik şekle sahip, içleri homojen ve dairesel kalıntılar elde edilmiştir. Teflon-FEP üzerinde istenildiği gibi kalıntılar elde edilemezken, cam üzerinde ise fulleren artışıyla halkaların kalınlaştığı kahve lekeli kalıntılar elde edilmiştir.

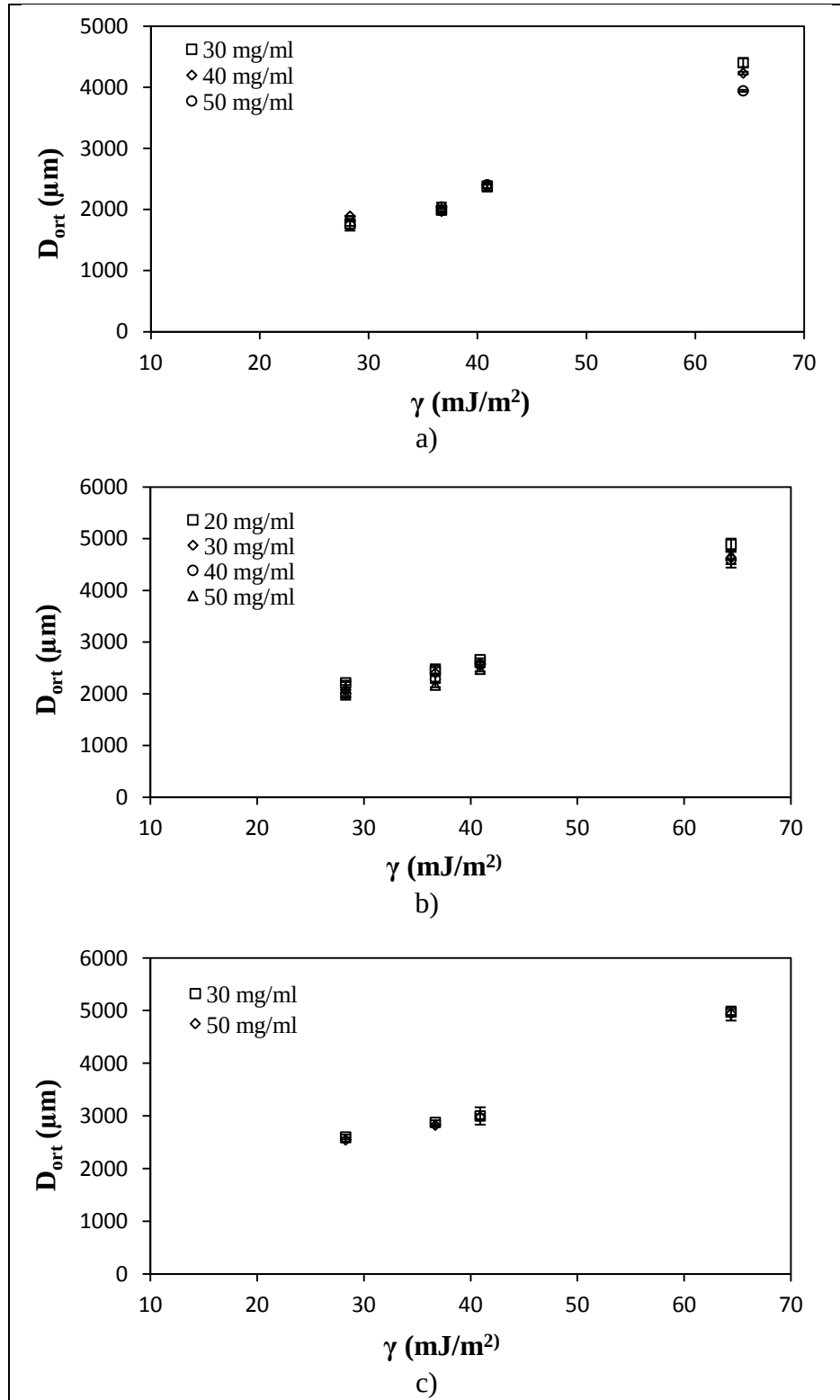
20 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.54 ile verilmiştir.

Fulleren mg/ml	20 mM SDS + fulleren				
	Cam	PMMA	PS	PP	Teflon-FEP
30					
50					

Şekil 10.54: 20 mM SDS+ fulleren dispersiyonlarının farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Her bir SDS konsantrasyonu için farklı yüzey gerilimine sahip yüzeyler üzerinde fulleren konsantrasyonu değişimine göre elde edilmiş kalıntılar Şekil 10.52-54’de özet halinde verilmiştir. Buna göre yüzeylerin serbest yüzey enerjisine bağlı olarak; küçük çapa sahip dairesel kalıntılar hidrofobik yüzeyler üzerinde elde edilirken, daha büyük çapa sahip kalıntılar hidrofil yüzeyler üzerinde elde edilmiştir. Düzensiz şekilli kalıntılar hidrofobik yüzey olan Teflon-FEP yüzeyinde elde edilmiştir. Kahve-lekesi şeklindeki kalıntılar ise SDS içeren dispersiyon damlalarının yüzeye güçlü takılması sebebiyle hidrofilik cam yüzeyi üzerinde elde edilmiştir. PP, PS ve PMMA yüzeyleri ise düzgün geometrik şekle sahip fulleren kalıntılarının elde edilmesine en uygun yüzeyler olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı fulleren ve SDS konsantrasyonlarındaki dispersiyonların buharlaştırılması sonunda elde edilen kalıntıların yüzey gerilimi ile değişimi grafikleri Şekil 10.55’de verilmiştir.



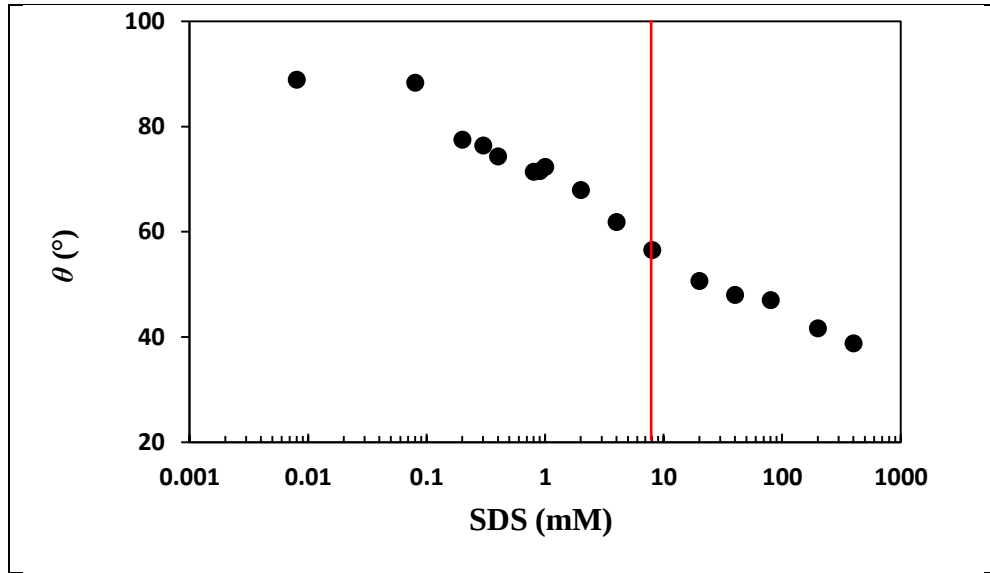
Şekil 10.55: Kalıntı çapının farklı konsantrasyonlarda fulleren içeren a) 2 mM SDS/C₆₀, b) 4 mM SDS/C₆₀, c) 20 mM SDS/C₆₀ dispersiyonu için yüzey gerilimi değişimine karşı değişim grafiği.

Serbest yüzey enerjisi ve kalıntı çapı arasında oldukça iyi bir bağlantı olduğu Şekil 10.55’de verilen grafiklerden görülmektedir. Kalıntı çapı ve yüzey enerjisi arasındaki grafikler yüksek regresyon katsayısı verecek şekilde lineer artmaktadır. Kısmen hidrofilik PMMA ve hidrofilik cam yüzeyi üzerinde elde edilen kalıntıların çapları hidrofobik yüzeylerde elde edilenlere göre çok daha büyüktür. Fulleren konsantrasyonunun değişimi ile kalıntı çapları grafiklerde üst üste çakışmaktadır. Buna göre fulleren miktarının değişiminin kalıntı çapı değişimi üzerine bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. SDS konsantrasyonunun artması kalıntı çapını arttırmaktadır.

Literatürde fullerenlere ait dispersiyon damlalarının buharlaşması üzerine çalışmalar bulunsa da, buharlaşmadan sonra elde edilen kalıntıların incelendiği makale sayısı çok azdır. Fullerenler organik çözücülerde kolaylıkla dispersiye edilebildikleri için daha çok toluen içerisindeki dispersiyonlarının buharlaşma kinetikleri araştırılmış [Ginzburg et al., 2005], [Ginzburg et al., 2006], [Amer and Abdu, 2009], [Amer and Wang, 2012] ya da kristal yapılarında farklı şekiller gösterdikleri için buharlaştırıldıklarında aldıkları kristal yapıları incelenmiştir [Satish and Miyazawa, 2007], [Satish et al. 2009], [Park et al., 2009], [Shrestha et al., 2013a], [Shrestha et al., 2013b]. Suzuki ve Yamaguchi toluen içerisinde hazırlanan fulleren dispersiyonlarını buharlaştırılarak oluşan kalıntıları incelenmişlerdir. Cam yüzeyi üzerinde kahve-lekesi şeklinde ve iç içe spiraller olduğu belirlenmiştir. Farklı fulleren konsantrasyonlarında çalışma yapmışlar, konsantrasyon arttıkça daha kalın halka elde edildiğini tespit etmişlerdir. Teflon yüzeyinde de buharlaşma yapılmış, ancak diğer yüzeylerde olduğu gibi burada yayılma olmadığını fulleren moleküllerinin yüzeyde kristallendiğini tespit etmişlerdir. [Suzuki and Yamaguchi, 2011]. Bizimde Teflon-FEP üzerinde elde ettiğimiz sonuçlar diğer yüzeylere kıyasla iyi değildir. Fullerenlerin SDS surfaktanı kullanılarak su içerisinde dispersiye edildiği ve damla buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yüzey gerilimi değişimi ile değişimini ele alan bir literatür çalışması bulunmamaktadır. Tez çalışmasının bu kısmı literatüre yenilik katma açısından orijinal ve yeni bir çalışmadır [Doganci et al., 2013].

10.4. SDS ve Grafit İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaştırma Sonuçları

SDS surfaktanı grafit gibi hidrofobik bir yüzey ile etkileşimde bulunduğu anda SDS molekülleri grafit üzerine adsorplanmaktadırlar. SDS molekülleri kuyruk grupları ile grafit partikülleri arasında van der Waals etkileşimleri ile adsorplanırlar ve baş grubu suya yönelirler. SDS nin grafit üzerine adsorplanması ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır ve Bölüm 8.2.2’de detaylı anlatılmıştır. Bu çalışma kapsamında grafit tabakası üzerinde farklı konsantrasyonlarda SDS damlalarının temas açılarını ölçerek grafit yüzeyinin ıslatılabilirliği incelenmiştir. Grafit tabakası üzerinde SDS damlalarının temas açısının SDS konsantrasyon ile değişimi Şekil 10.56 ile verilmiştir.



Şekil 10.56: Grafit tabakası üzerinde SDS damlalarının temas açısının konsantrasyon ile değişimi.

Grafitin saf su ile yaptığı temas açısı $87^{\circ} \pm 2$ civarındadır ve grafit yüzeyi hidrofobik olarak tanımlanmaktadır [Fowkes and Harkins, 1940], [Suzuki et al., 2002], [Werder et al., 2003], [Helmy et al., 2007], [Doğancı et al., 2011b]. Grafit yüzeyi SDS ile etkileşime girdiğinde SDS moleküllerinin grafit/su ara yüzeyine adsorplanmasıyla hidrofilik hale gelir ve temas açısı düşer. Grafitin saf su ile temas açısı 89° iken, 80 mM SDS damlası ile 47° temas açısı verir. Temas açısının düşmesi SDS nin grafit üzerinde adsorplandığının bir göstergesidir.

Bu çalışmada ortalama 10 µm partikül büyüklüğüne sahip (<20 µm) grafit mikro partikülleri ile çalışılmış, 10, 20, 40, 60, 80, 110 mg/ml olacak şekilde farklı grafit konsantrasyonlarında su/grafit, 2 mM SDS/grafit ve 4 mM SDS/grafit dispersiyonları hazırlanmıştır. Substrat olarak yüzey gerilimleri birbirinden farklı Teflon-FEP, FS, PP, PMMA, PVOH yüzeyleri ile çalışılmıştır. Burada amaç farklı konsantrasyonlara sahip SDS ve grafit dispersiyonlarının buharlaşması ile elde edilen kalıntıların çaplarının ve yüksekliklerinin serbest yüzey enerjisi ile değişiminin tespit edilmesi, kalıntı şekil ve geometrisinin tespiti ve kahve lekesi oluşturmeyen kalıntı elde edilmesidir. Tüm çalışma boyunca 2 µl başlangıç hacmindeki damlalar ile çalışılmıştır. Aşağıda her bir yüzey için yapılan deneysel çalışma bulguları ayrı ayrı verilmektedir.

10.4.1. Teflon-FEP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

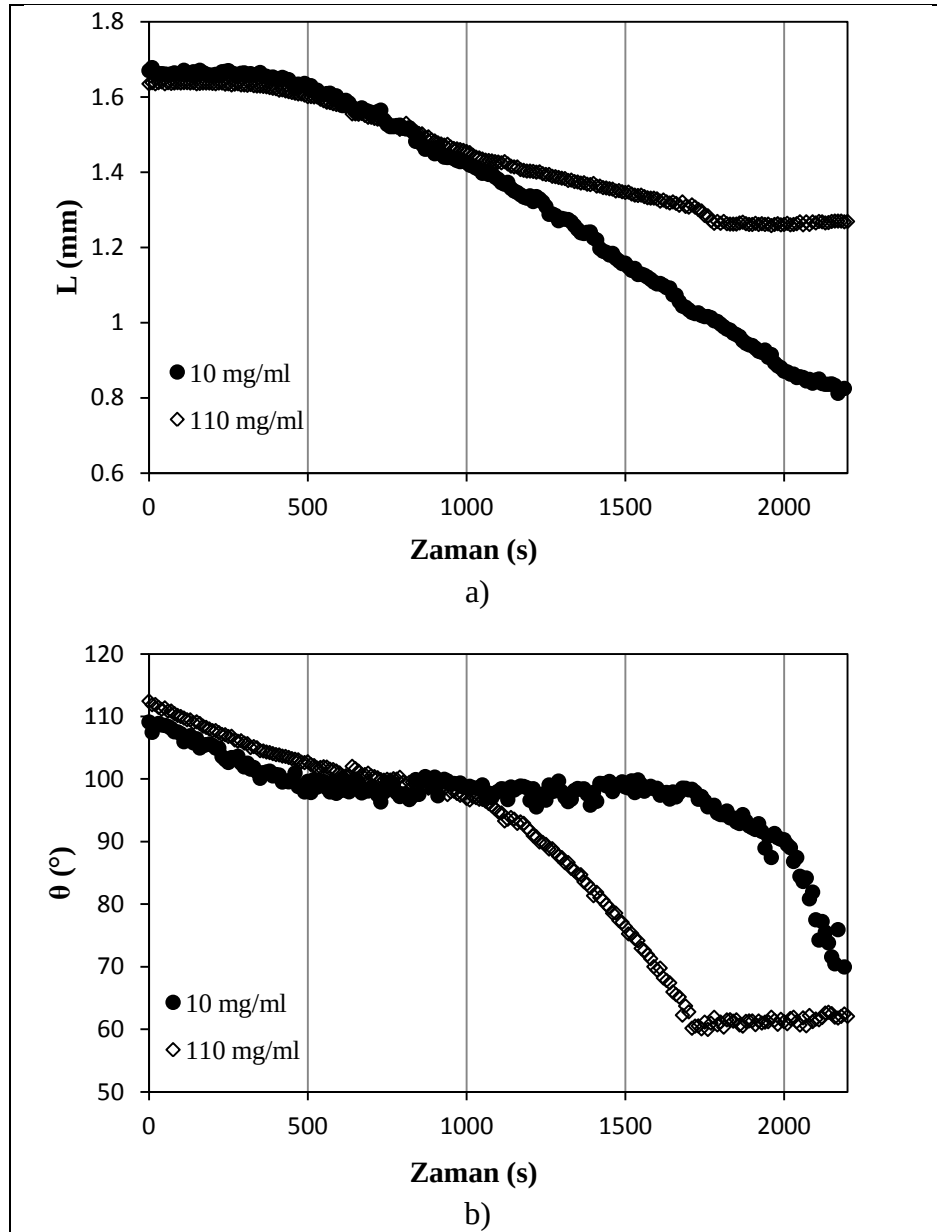
Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2 µl başlangıç hacminde farklı konsantrasyonlarda su/grafit, 2 mM SDS/grafit ve 4 mM SDS/grafit dispersiyonları damlatılarak KSV CAM 200 cihazı ile buharlaşmaları takip edilmiş ve buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılar incelenmiştir. Tüm dispersiyonlara ait buharlaşma sonuçları, tez kapsamında çalışılmış olmasına rağmen, yer sıkıntısı olduğundan dolayı verilemeyeceği için en düşük ve en yüksek grafit konsantrasyonları (10 mg/ml ve 110 mg/ml) seçilerek su/grafit ve 2 mM SDS/grafit dispersiyonu buharlaşma sonuçları verilmiştir. 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlalarının buharlaşma sonunda elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 10.25’de verilmiştir.

Tablo 10.25: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 23 °C- % 54 bağıl nemdeki 10 mg/ml grafit ve 24 °C- % 55 bağıl nemdeki 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

10 mg/ml					110 mg/ml				
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)
0	109.1	1.67	1.13	2.0	0	112.5	1.64	1.16	2.1
120	106.3	1.66	1.08	1.9	240	107.1	1.63	1.06	1.8
240	103.1	1.67	1.04	1.7	480	102.7	1.61	0.98	1.5
360	101.0	1.66	0.99	1.7	720	100.2	1.54	0.91	1.2
480	98.9	1.63	0.96	1.5	960	98.1	1.46	0.83	1.0
720	97.5	1.56	0.90	1.2	1200	91.7	1.40	0.75	0.8
960	99.3	1.44	0.84	1.0	1440	79.9	1.36	0.66	0.6
1200	96.6	1.34	0.76	0.8	1680	62.3	1.32	0.54	0.4
1440	98.9	1.19	0.69	0.6	1920	61.3	1.26	0.51	0.3
1680	98.6	1.04	0.60	0.4	2160	61.9	1.27	0.52	0.4
1920	92.9	0.92	0.48	0.2	2400	62.3	1.27	0.51	0.4
2160	70.5	0.83	0.29	0.2	2640	62.2	1.27	0.51	0.4
2280	68.0	0.82	0.10	0.1	2880	62.3	1.27	0.51	0.4

10 mg/ml grafit içeren dispersiyonun Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki başlangıç temas açısı 109° iken, 110 mg/ml sulu grafit dispersiyonunun başlangıç temas açısı 112° civarındır. Grafit konsantrasyonunun artışı ile temas açısı ve temas çapı değerlerinde önemli bir artış gözlenmemektedir.

10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip sulu dispersiyonlara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi Şekil 10.57’de verilmiştir.



Şekil 10.57: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip sulu dispersiyonlara ait a) temas çapı, L b) temas açısının, θ zamanla değişimi.

Su/grafit dispersiyonlarında en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda başlangıç temas açısının ve temas çapının değişmediği ve saf su damlasına ait Şekil (10.1) ile kıyaslandığında buharlaşma modelinin de grafit konsantrasyonundan etkilenmediği ve saf suya çok yakın olduğu görülmektedir.

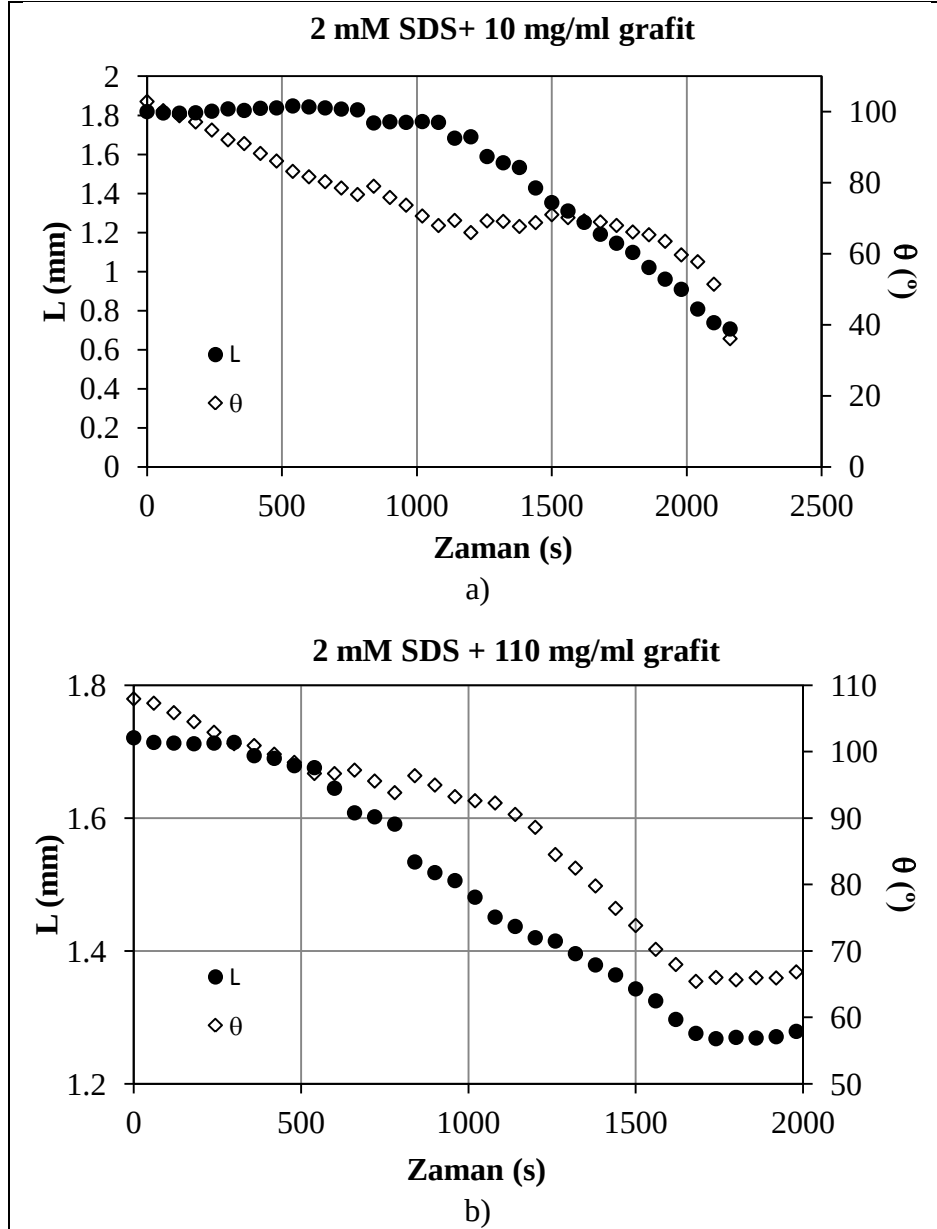
2 mM SDS katıldığı durumdaki 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit içeren dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 10.26'da verilmiştir.

Tablo 10.26: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 22 °C- % 54 bağıl nemdeki 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit ve 23 °C- % 55 bağıl nemdeki 2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit içeren dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit					2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit				
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)
0	103.0	1.82	1.05	2.0	0	108.0	1.72	1.14	2.1
120	98.9	1.81	0.99	1.8	240	102.9	1.71	1.05	1.8
240	91.0	1.82	0.94	1.7	480	98.4	1.68	0.95	1.5
360	86.1	1.83	0.89	1.6	720	95.6	1.60	0.86	1.2
480	81.7	1.84	0.83	1.4	960	93.2	1.51	0.79	1.1
720	78.5	1.83	0.74	1.2	1200	88.6	1.42	0.69	0.8
960	73.7	1.76	0.65	0.9	1320	82.5	1.40	0.63	0.6
1200	66.0	1.69	0.55	0.7	1440	76.4	1.36	0.57	0.5
1440	68.8	1.43	0.48	0.5	1560	70.3	1.33	0.51	0.4
1680	69.0	1.19	0.41	0.3	1680	65.4	1.28	0.45	0.3
1920	63.5	0.96	0.30	0.1	1800	65.7	1.27	0.45	0.3
2040	57.8	0.81	0.21	0.1	1920	65.9	1.27	0.45	0.3
2160	36.1	0.71	0.08	0.02	1980	66.9	1.28	0.46	0.3

2 mM SDS ve 10 mg/ml grafit içeren dispersiyonun Teflon-FEP yüzeyi üzerindeki başlangıç temas açısı 103° iken, 2 mM SDS ve 110 mg/ml grafit dispersiyonunun başlangıç temas açısı 108° civarındır. Su/grafit dispersiyonuna göre SDS varlığından dolayı temas açılarındaki düşüş görülmektedir. SDS konsantrasyonu sabit tutulup grafit konsantrasyonu artırıldığında ise çözelti içerisinde grafit üzerine SDS adsorpsiyonu olacağından, dispersiyonda SDS ler grafitte adsorplanacak ve temas açısı su açısına yaklaşacak şekilde artacaktır.

2 mM SDS 10 mg/ml ve 110 mg/ml konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşmasında L ve θ 'nın zamanla değişimi Şekil 10.58'de gösterilmiştir.



Şekil 10.58: Teflon-FEP film yüzeyi üzerinde a) 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit ve b) 2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip dispersiyonlara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

SDS varlığında buharlaşan damlanın buharlaşma modeline bakıldığında 2 mM SDS+ 10 mg/ml de buharlaşma sırasında yüzeyde takılmaların ve sıçramaların varlığı görülmektedir. Damla üç kez takılma yaparak kayma-yapışma modelinde olduğu gibi buharlaşma göstermiştir. 2 mM SDS+ 110 mg/ml dispersiyon damlasının buharlaşmasında ise yine SDS nin grafit üzerine adsorplandığını ispatlar şekilde buharlaşma modelinin saf suyun buharlaşması modelinde olduğu gibi buharlaştığı görülmektedir.

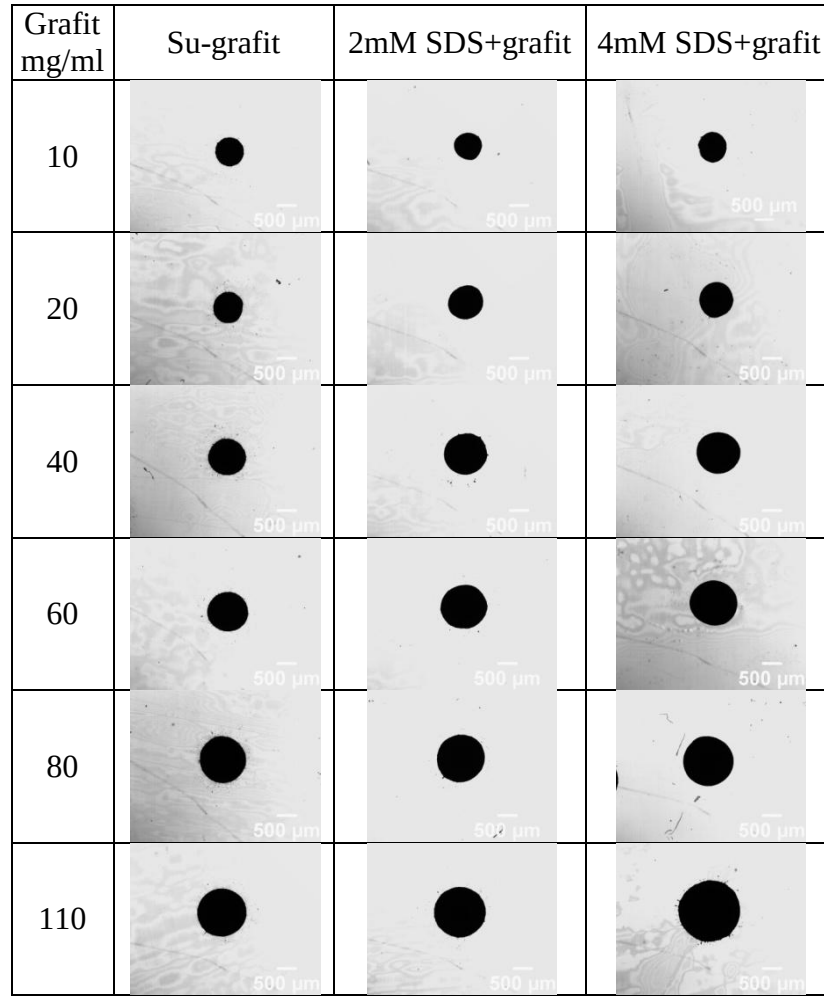
Teflon-FEP yüzeyi üzerine damlatılan 2 µl başlangıç hacmindeki farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.27’de verilmiştir.

Tablo 10.27: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.

Teflon-FEP		Grafite konsantrasyonu (mg/ml)					
		10	20	40	60	80	110
Su+grafit	$\theta_i (^\circ)$	110	109	110	112	112	110
	$L (\mu m)$	1647	1653	1647	1623	1610	1630
	$D_{ort} (\mu m)$	765	850	945	986	1131	1204
	% azalma	54	49	43	39	30	26
2 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	105	104	105	106	107	108
	$L (\mu m)$	1733	1763	1747	1720	1697	1680
	$D_{ort} (\mu m)$	680	833	1047	1120	1174	1272
	% azalma	61	53	40	35	31	24
4 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	97	98	99	99	102	103
	$L (\mu m)$	1870	1860	1833	1837	1787	1757
	$D_{ort} (\mu m)$	718	870	1082	1147	1322	1534
	% azalma	62	53	41	38	26	13

SDS içeren grafit dispersiyonlarında daha öncede bahsedildiği gibi SDS nin varlığından dolayı temas açısı azalmaktadır. 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit içeren dispersiyonun temas açısı 105° civarı iken SDS konsantrasyonu 4 mM olduğunda 97° olmaktadır. Bu duruma paralel olarak temas çapında ise artma gözlenmektedir. 10 mg/ml sulu dispersiyonun başlangıç temas çapı 1647 µm iken, 2 mM SDS dispersiyonunda 1733 µm ve 4 mM SDS dispersiyonunda ise 1870 µm ye artmaktadır.

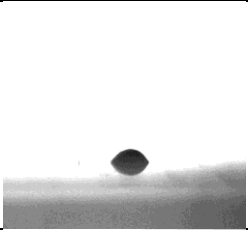
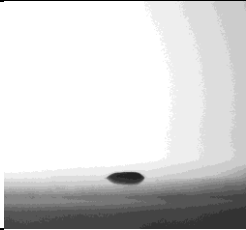
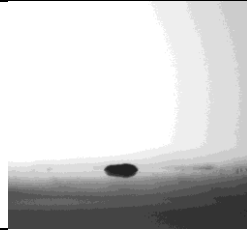
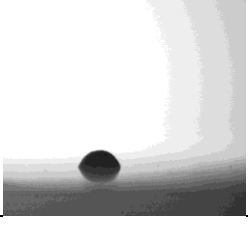
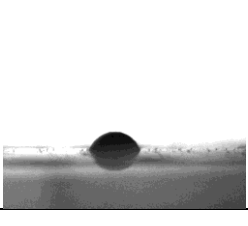
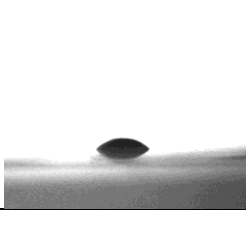
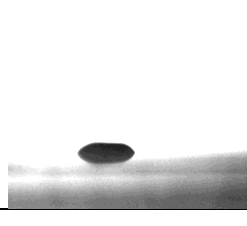
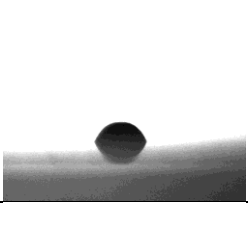
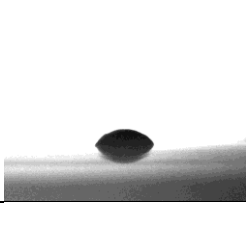
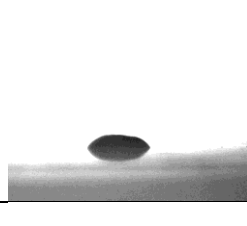
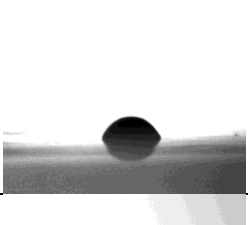
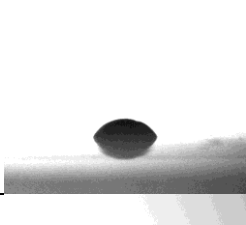
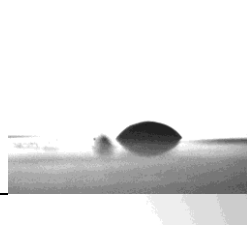
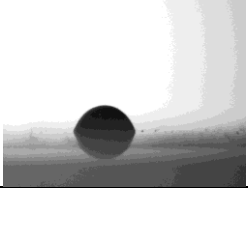
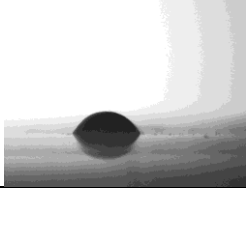
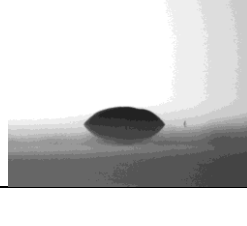
Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10.59 ile verilmiştir.



Şekil 10.59: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafite dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

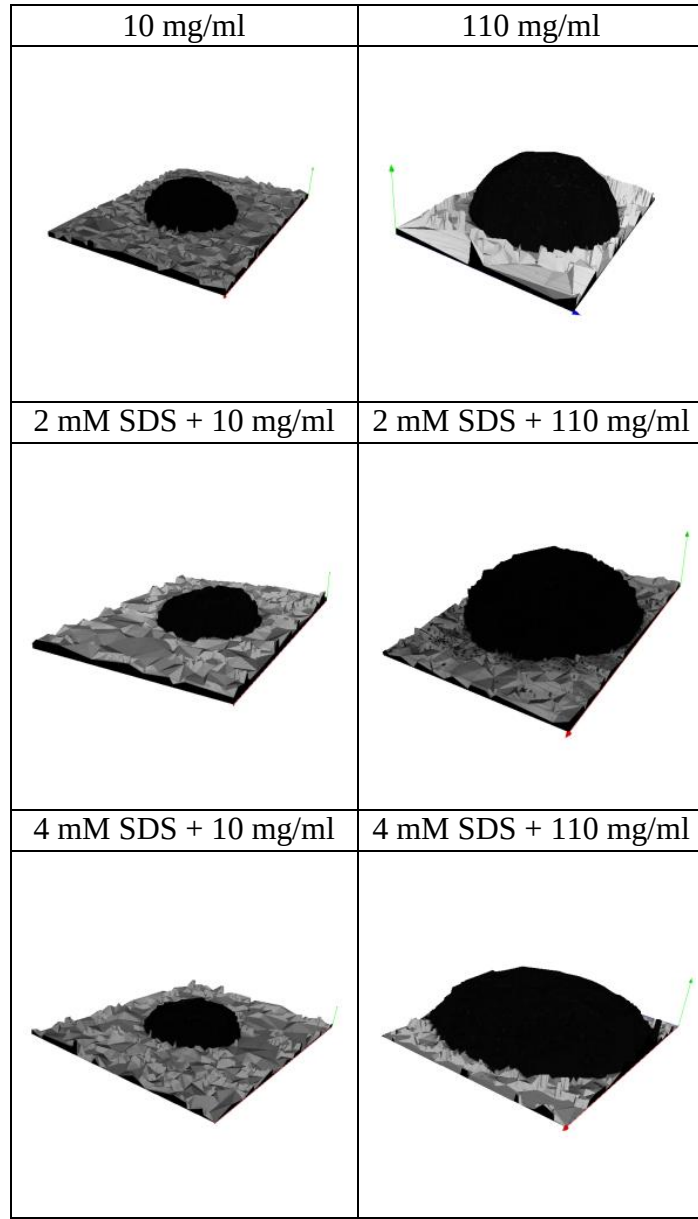
Teflon-FEP yüzeyi üzerinde oluşturulan su/grafite dispersiyonlarında grafit konsantrasyonunun artması ile başlangıç temas açısı ve temas çapında bir değişiklik gözlenmezken, buharlaşma sonunda elde edilen kalıntı çapının grafit konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Ayrıca SDS konsantrasyonu artması ile kalıntı çapının da arttığı şekilden görülmektedir.

Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafite dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri Şekil 10.60’da verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.60: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri.

Bunlar arasından seçilmiş konsantrasyonlardaki kalıntıların optik profilometre ile çekilmiş indikatif 3 boyutlu (3D) görüntüleri Şekil 10.61’de verilmiştir.



Şekil 10.61: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların Optik Profilometre ile çekilmiş indikatif 3D görüntüleri.

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlasının Teflon-FEP yüzeyi üzerinde buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı küresel kep olarak adlandırılan damla şeklindedir. Grafit konsantrasyonu arttıkça damla küresel kep şeklini korumakta ancak kepin yüksekliği artmaktadır. Şekil 10.61’de 3D görüntüleri ile 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonlarındaki kalıntıların yükseklik farkları oldukça net bir şekilde görülmektedir. Aynı başlangıç hacmindeki ve aynı SDS konsantrasyonundaki dispersiyon damlası içinde grafit konsantrasyonunun artması buharlaşma sonunda elde edilen kalıntının yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır.

Dispersiyondaki SDS konsantrasyonunun artışı ise temas çapını (dolayısıyla kalıntı çapını) da arttıracaktır için dispersiyondaki grafit daha geniş alana yayılacak ve yükseklikleri de su/grafit kalıntılarına kıyasla daha az olacaktır.

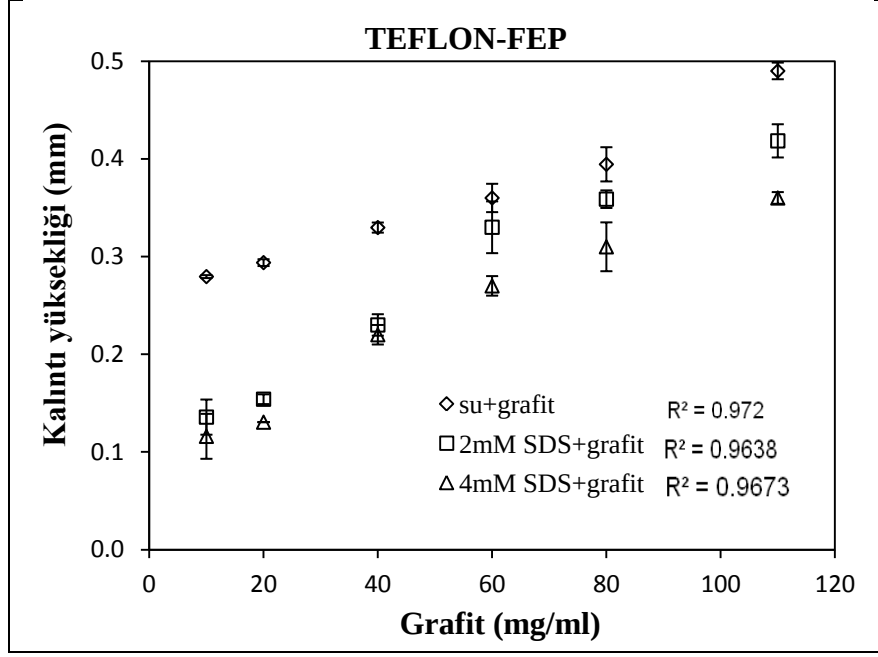
Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri Tablo 10.28 ile verilmiştir.

Tablo 10.28: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.

Grafit/SDS kalıntı yükseklikleri (mm)			
Grafit (mg/ml)	Su+ grafit	2 mM SDS+ grafit	4 mM SDS+ grafit
10	0.28	0.14	0.12
20	0.29	0.15	0.13
40	0.33	0.23	0.22
60	0.36	0.33	0.27
80	0.39	0.36	0.31
110	0.49	0.42	0.36

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyonun buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı yüksekliği 0.28 mm iken, grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda elde edilen küresel kep şeklindeki kalıntı 0.49 mm yüksekliğe sahiptir. Dispersiyondaki grafit miktarının artırılması kalıntı yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarı arttırıldığında ise kalıntı yükseklikleri azalmaktadır, çünkü SDS varlığından dolayı sahip olduğu daha büyük kalıntı çapını doldurmak için partiküller yayılırlar. Kalıntı yüksekliği 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası kalıntısı için 0.49 mm ile en yüksek değer alırken, 4 mM SDS ve 10 mg/ml grafit içeren dispersiyon damlasının oluşturduğu kalıntı yüksekliği 0.12 mm ile en düşük değerdedir.

Farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 10.62 ile verilmiştir.

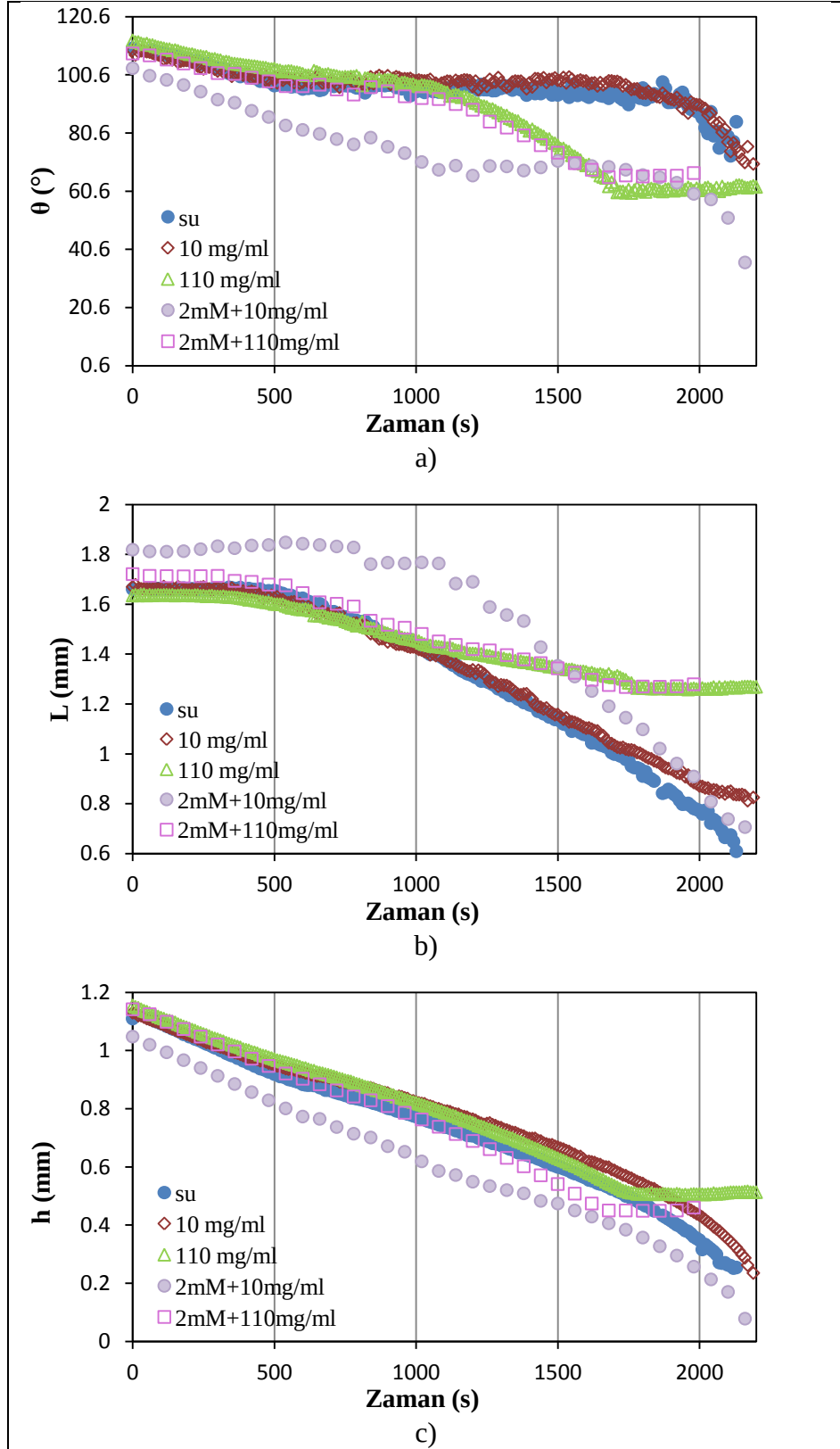


Şekil 10.62: Teflon-FEP yüzeyi üzerinde farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi.

Her bir dispersiyon türü için grafit konsantrasyonu artışının kalıntı yüksekliklerinde lineer bir artışa sebep olduğu Şekil 10.62’den açıkça görülmektedir. Ayrıca su/grafit dispersiyonlarından elde edilen kalıntılar SDS dispersiyonlarına göre grafikte daha üst noktalarda çıkmıştır ki buda SDS varlığı ile kalıntı yüksekliklerinin azaldığını göstermektedir.

10.4.1.1. Saf Su Buharlaşması ile Karşılaştırma

Hidrofobik bir yüzey olan Teflon-FEP üzerinde çalışılmış konsantrasyonlar 10 mg/ml, 110 mg/ml, 2 mM SDS+ 10 mg/ml grafit, 2 mM SDS+ 110 mg/ml grafit dispersiyonlarının saf su damlası ile birlikte üst üste çizilen temas çapı, temas açısı ve yüksekliklerin zamanla değişim grafikleri Şekil 10.63a, b ve c’de verilmektedir.



Şekil 10.63: Teflon-FEP üzerinde a) temas açısının, θ b) temas çapının, L c) damla yüksekliklerinin, h zamanla değişimi.

Su/grafit dispersiyonlarında 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonlarında başlangıç temas açısının ve temas çapının değişmediği, buharlaşma modelinin de grafit konsantrasyonundan etkilenmediği ve saf suya çok yakın olduğu görülmektedir. Grafikte özellikle 10 mg/ml grafit dispersiyonu ve saf su daseti neredeyse üst üste çakışmaktadır. 110 mg/ml de ise buharlaşmanın sonunda 1700 s den sonra kalıntı oluştuğu için farklılıklar oluşmuş, temas çapı ve yüksekliği belli bir yerden sonra sabitlenmiştir. Bundan sonra cihazın almaya devam ettiğı ölçümler kalıntıya aittir.

2 mM SDS+ 10 mg/ml dispersiyonunda başlangıç temas açısı SDS varlığından dolayı beklendiğı gibi düşerken, temas çapı artış göstermektedir. SDS varlığında buharlaşan damlanın buharlaşma modeline bakıldığında 2 mM SDS+ 10 mg/ml de buharlaşma sırasında yüzeyde takılmaların ve sıçramaların varlığı görülmektedir. Damla üç kez takılma yaparak kayma- yapışma modelinde olduğu gibi buharlaşma göstermiştir. SDS konsantrasyonu sabit tutulup grafit konsantrasyonu 110 mg/ml ye arttırıldığında ise çözelti içerisinde grafit üzerine SDS adsorpsiyonu fazla olacağından, dispersiyonda SDS ler grafitte adsorplanacak ve temas açısı su açısına yaklaşacak şekilde artacaktır. Buharlaşma modeli de yine SDS nin grafit üzerine adsorplandığını ispatlar şekilde saf suyun ve aynı zamanda kalıntı oluşumu olduğu için 110 mg/ml dispersiyon damlasının buharlaşma modeline yaklaşmıştır.

Buharlaşma süresince yüksekliklerin zamanla değişimi incelendiğinde yine literatürü destekler şekilde lineer bir azalış söz konusudur [Rowan et al., 1995], [Erbil and Meriç, 1997], [Meriç and Erbil, 1998], [Erbil and Avci, 2002], [Hu and Larson, 2002], [McHale et al., 2005]. 110 mg/ml grafit içeren saf su ve 2 mM SDS dispersiyonlarında ise buharlaşmanın sonlarında kalıntının oluştuğı sabitlenmiş yükseklik değerlerinden de görülmektedir.

10.4.2. FS Kaplı Cam Lam Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

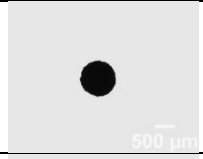
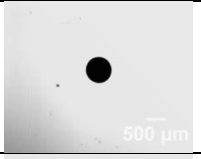
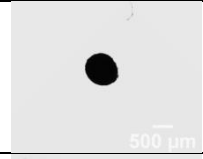
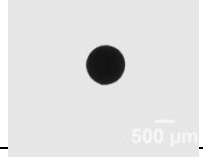
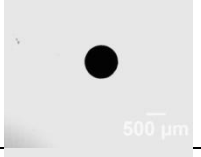
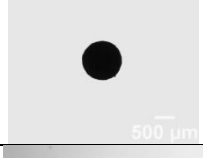
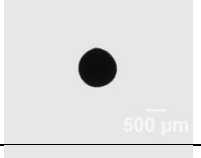
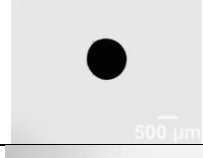
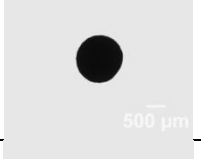
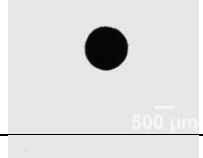
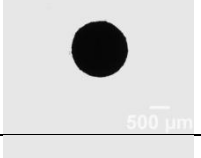
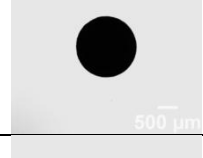
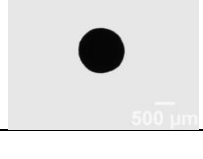
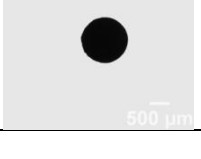
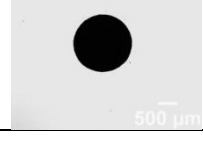
FS yüzeyi üzerine damlatılan 2 µl başlangıç hacmindeki farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.29'da verilmiştir.

Tablo 10.29: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.

FS		Grafit konsantrasyonu (mg/ml)					
		10	20	40	60	80	110
Su+grafit	$\theta_i (^\circ)$	113	115	112	114	113	112
	$L (\mu m)$	1610	1563	1623	1583	1603	1633
	$D_{ort} (\mu m)$	937	1000	1025	1024	1087	1185
	% azalma	42	36	37	35	32	27
2 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	108	109	109	111	112	112
	$L (\mu m)$	1693	1667	1677	1630	1620	1627
	$D_{ort} (\mu m)$	659	807	996	1165	1279	1147
	% azalma	61	52	41	29	21	29
4 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	101	104	104	106	108	109
	$L (\mu m)$	1817	1763	1770	1730	1690	1677
	$D_{ort} (\mu m)$	852	1031	1024	1230	1517	1431
	% azalma	53	42	42	29	10	15

FS yüzeyi temas açısı değerleri ve buharlaşan dispersiyon damlalarının sonuçlarıyla Teflon-FEP yüzeyine çok benzerlik göstermektedir. Su/grafit dispersiyonlarında grafit konsantrasyonunun artması ile başlangıç temas açısı ve temas çapında bir değişiklik gözlenmezken, buharlaşma sonunda elde edilen kalıntı çapının grafit konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Dispersiyonda SDS nin varlığı temas açısında azalmaya, temas çapında ise artışa sebep olmaktadır. Aynı SDS konsantrasyonunda grafit miktarındaki artış ise, daha çok SDS nin grafit üzerine adsorplanmasına sebep olmakta, bu da SDS nin tükenmesi ile çözeltinin su/grafit gibi davranmasına sebep olmaktadır.

FS yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10.64 ile verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.64: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

FS yüzeyinde farklı konsantrasyonlarda SDS ve grafit içeren dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucunda elde edilen kalıntılarda grafit konsantrasyonunun artması kalıntı çapını arttırmaktadır. Her tür dispersiyonda da homojen ve dairesel kalıntılar elde edilebilmiştir.

FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri Şekil 10.65’de verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.65: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.

Su/grafit dispersiyon kalıntıları Teflon-FEP yüzeyindeki kadar yüksek olmamakla birlikte küresel kep şeklindedir. SDS varlığında kalıntı yükseklikleri azalmakla birlikte, 2 mM SDS dispersiyonlarında 40 mg/ml konsantrasyonundan itibaren, 4 mM SDS dispersiyonlarında ise kısmen 60 mg/ml konsantrasyonundan sonra hala küresel kep şeklini korumaktadır. İndikatif olarak çalışma aralığındaki en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda (10 ve 110 mg/ml) her tür dispersiyon için elde edilen kalıntı yükseklikleri ölçülmüş ve Tablo 10.30’da verilmiştir.

Tablo 10.30: FS yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.

FS	h (mm)
10mg/ml	0.13
2mM-10mg/ml	0.09
4mM-10mg/ml	0.085
110mg/ml	0.48
2mM-110mg/ml	0.39
4mM-110mg/ml	0.32

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyonun buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı yüksekliği 0.13 mm iken, grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda elde edilen küresel kep şeklindeki kalıntı 0.48 mm yüksekliğe sahiptir. Dispersiyondaki grafit miktarının arttırılması kalıntı yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarı arttırılmasının ise yükseklikleri azalttığı sayısal olarak da tablodaki değerlerden görülmektedir.

10.4.3. PP Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

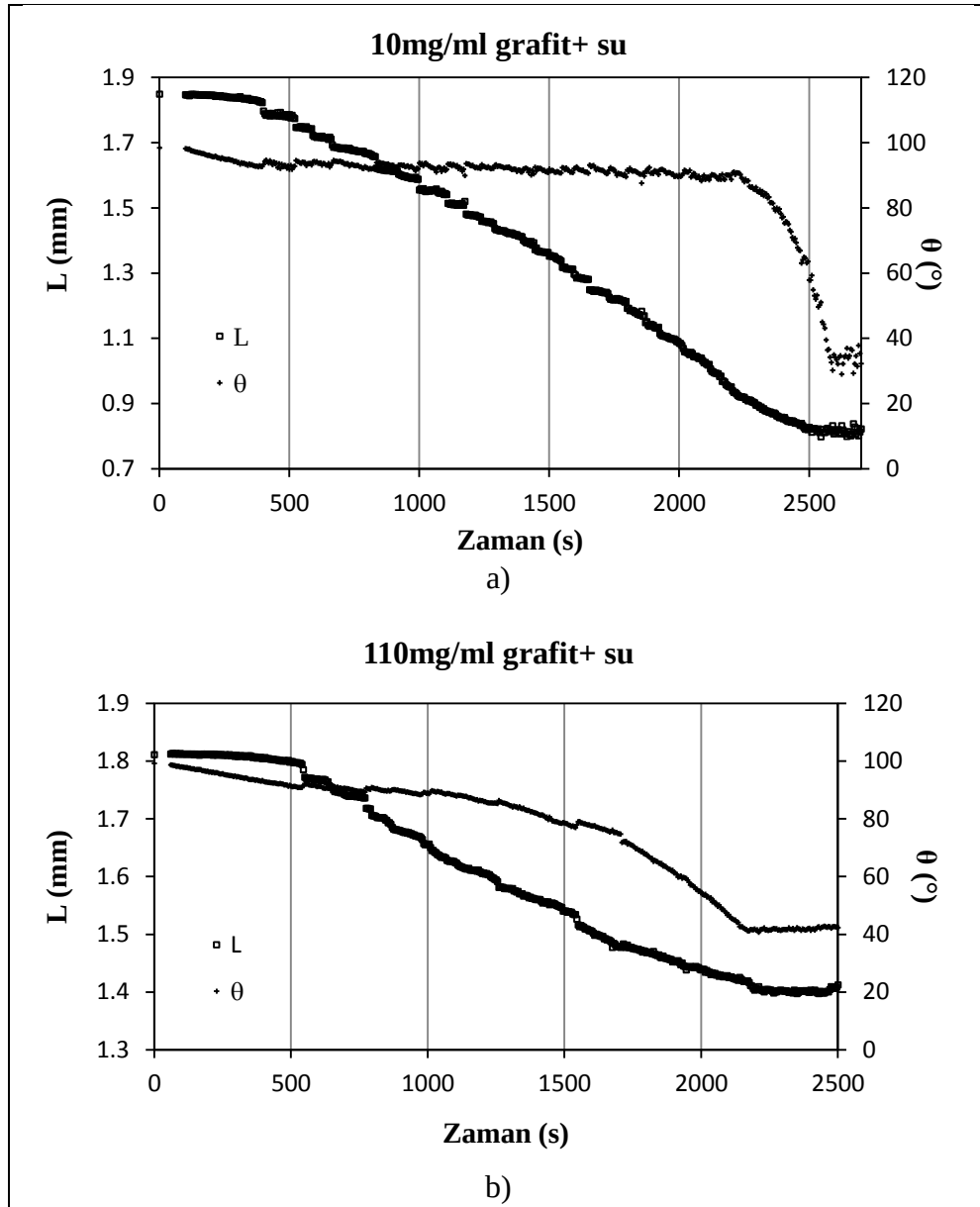
PP yüzeyi üzerinde 10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 10.31’de temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişim grafikleri ise Şekil 10.66’da verilmiştir.

Özellikle 10 mg/ml dispersiyon damlası bölüm 6.2’de bahsedilen kayma-yapışma davranışı gösteren enerji engeli modeline göre buharlaşmaktadır. Temas çapında 18 adet atlama görülmektedir. Bu sebeple her iki konsantrasyon için enerji engeli modeli üzerinde durulmuş, enerji bariyeri hesapları yapılmıştır. SDS içeren dispersiyon damlalarında enerji engeli modeli gözlenmemiş ve yer sıkıntısı olduğu için diğer konsantrasyonlar üzerinde çalışma burada verilmemiştir.

Tablo 10.31: PP yüzeyinde 23 °C- % 52 bağıl nemdeki 10 mg/ml grafit ve 24 °C- % 52 bağıl nemdeki 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlasının buharlaşması sonucu elde edilen deneysel veriler.

10 mg/ml					110 mg/ml				
Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)	Zaman (s)	θ (°)	L (mm)	h (mm)	V (μ l)
0	98.4	1.85	1.03	2.00	0	99.2	1.81	1.03	1.93
120	97.6	1.85	1.01	1.94	120	97.7	1.81	1.00	1.86
240	95.4	1.84	0.97	1.81	240	95.5	1.81	0.97	1.76
360	93.0	1.83	0.93	1.69	360	93.6	1.81	0.93	1.66
480	93.1	1.78	0.91	1.56	480	91.8	1.80	0.89	1.56
600	93.9	1.72	0.89	1.43	600	91.2	1.77	0.87	1.44
720	93.6	1.68	0.86	1.33	720	90.1	1.74	0.84	1.33
840	93.7	1.62	0.84	1.20	840	89.7	1.70	0.82	1.25
960	92.4	1.59	0.81	1.12	960	88.6	1.67	0.78	1.19
1080	92.3	1.55	0.78	1.00	1080	88.7	1.63	0.76	1.04
1200	92.9	1.48	0.76	0.90	1200	86.3	1.61	0.73	0.95
1320	92.5	1.43	0.72	0.78	1320	84.2	1.58	0.69	0.86
1440	90.4	1.39	0.69	0.77	1440	79.7	1.56	0.65	0.83
1560	91.7	1.32	0.66	0.61	1560	78.5	1.52	0.61	0.89
1680	91.7	1.25	0.63	0.53	1680	75.2	1.48	0.57	1.17
1800	91.6	1.19	0.59	0.47	1800	67.7	1.47	0.52	0.51
1920	90.2	1.13	0.56	0.37	1920	59.9	1.45	0.47	0.43
2040	91.5	1.05	0.52	0.30	2040	51.2	1.43	0.42	0.35
2160	88.7	0.98	0.47	0.24	2160	41.7	1.42	0.36	0.28
2280	86.5	0.91	0.40	0.17	2280	41.4	1.40	0.36	0.27
2400	77.3	0.85	0.32	0.11	2400	41.3	1.40	0.36	0.27
2520	53.1	0.82	0.22	0.06	2520	42.2	1.41	0.36	0.28
2640	34.7	0.81	0.17	0.04	2640	42.2	1.41	0.36	0.28
2760	37.5	0.79	0.15	0.04	2760	42.7	1.41	0.36	0.28
2880	35.2	0.81	0.17	0.04	2880	42.2	1.41	0.36	0.28
3000	36.0	0.81	0.17	0.04	3000	42.3	1.41	0.36	0.28
3120	39.2	0.79	0.17	0.04	3120	42.1	1.41	0.36	0.28
3240	32.8	0.82	0.17	0.04	3240	42.5	1.41	0.36	0.28
3360	38.1	0.79	0.17	0.04	3360	42.0	1.41	0.36	0.28
3480	36.1	0.81	0.17	0.04	3480	42.6	1.41	0.36	0.27

10 mg/ml grafit içeren dispersiyonun PP yüzeyi üzerindeki başlangıç temas açısı 98° iken, 110 mg/ml sulu grafit dispersiyonunun başlangıç temas açısı 99° dir. Grafit konsantrasyonunun artışı ile temas açısı ve temas çapı değerlerinde önemli bir artış gözlenmemektedir.



Şekil 10.66: PP film yüzeyi üzerinde a) 10 mg/ml b) 110 mg/ml grafit konsantrasyonuna sahip sulu dispersiyonlara ait temas çapı, L ve temas açısının, θ zamanla değişimi.

10 mg/ml dispersiyon damlası buharlaşmasında temas çapı ilk 385 s hemen hemen aynı değerde olacak şekilde takılı kalmaktadır. Daha sonra temas çizgisinin birden daha küçük değer, temas açısının ise daha büyük değer alacak şekilde atlamalar yaptığı kayma- yapışma davranışı gözlenmektedir. İlk olarak Shanahan ve Sefiane tarafından öne sürülen bu modele göre serbest enerji aşırısı hesapları eşitlik (6.2), (6.3) ve (6.4) kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Tablo 10.32 ve 10.33'de verilmiştir.

Tablo 10.32: PP yüzeyinde 10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası buharlaşmasına ait atlama sayısı, kayma-yapışmanın olduğu zaman (s), atlama noktalarındaki temas yarıçapı (δR) ve temas açıları arasındaki farklar ($\delta\theta$) ile serbest enerji aşırısı ($\delta\bar{G}$) değerleri.

Eşitlik numarası $\longrightarrow$						(6.2)	(6.3)	(6.4)
Atlama sayısı	Zaman (s)	θ (°)	R (mm)	δR (mm)	$\delta\theta$ (°)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N) (R)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N) (θ)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N)
1	405	94.3	0.86	0.018	1.33	2.31	0.98	8.68
2	525	94.5	0.87	0.014	1.73	1.30	1.66	7.49
3	595	94.3	0.86	0.012	1.12	1.03	0.69	8.35
4	670	94.6	0.84	0.016	2.05	1.72	2.31	7.07
5	835	93.9	0.81	0.018	1.74	2.31	1.67	9.44
6	1000	93.8	0.78	0.017	1.64	1.94	1.49	9.41
7	1110	93.5	0.76	0.015	1.96	1.61	2.12	10.42
8	1180	93.6	0.74	0.020	1.71	2.72	1.61	9.76
9	1240	93.3	0.73	0.006	0.92	0.30	0.47	10.84
10	1295	93.3	0.72	0.010	1.08	0.71	0.65	10.74
11	1445	92.5	0.69	0.011	2.05	0.79	2.32	13.44
12	1550	92.4	0.66	0.011	1.62	0.86	1.45	13.46
13	1605	92.6	0.64	0.014	1.79	1.30	1.77	12.11
14	1655	93.1	0.63	0.016	2.17	1.72	2.59	9.74
15	1735	92.4	0.61	0.009	1.71	0.52	1.63	12.43
16	1800	91.6	0.59	0.010	1.29	0.64	0.92	15.13
17	1870	91.2	0.57	0.010	0.70	0.74	0.27	16.26
18	1930	91.8	0.56	0.012	1.53	1.03	1.29	13.51

Tablo 10.33: PP yüzeyinde 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası buharlaşmasına ait atlama sayısı, kayma-yapışmanın olduğu zaman (s), atlama noktalarındaki temas yarıçapı (δR) ve temas açıları arasındaki farklar ($\delta\theta$) ile serbest enerji aşırısı ($\delta\bar{G}$) değerleri.

Eşitlik numarası $\longrightarrow$						(6.2)	(6.3)	(6.4)
Atlama sayısı	Zaman (s)	θ (°)	R (mm)	δR (mm)	$\delta\theta$ (°)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N) (R)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N) (θ)	$\delta\bar{G}$ (10^{-8} N)
1	550	92.1	0.89	0.012	1.26	1.04	0.86	24.28
2	775	90.6	0.86	0.009	1.38	0.58	1.04	34.31
3	985	89.1	0.83	0.006	0.64	0.26	0.23	44.51
4	1260	86.3	0.79	0.007	0.85	0.35	0.39	67.46
5	1550	79.0	0.76	0.009	2.04	0.58	2.28	148.20

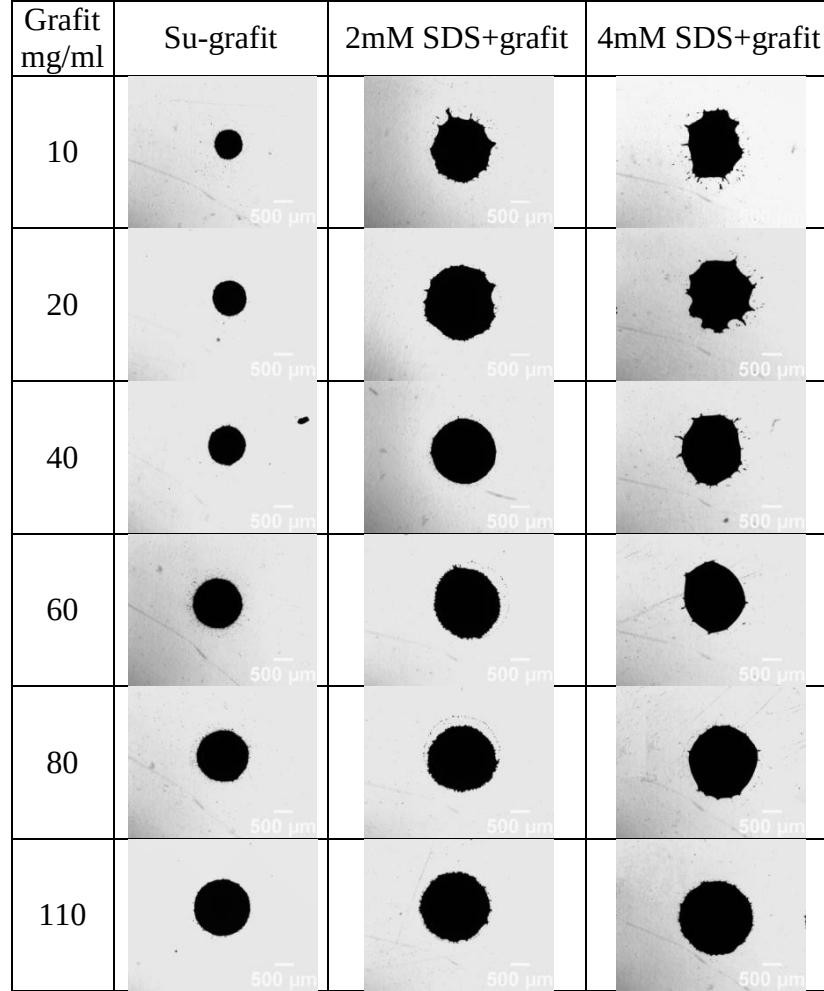
δR gerçek damla temas yarıçapı, R ve ilgili denge değerindeki temas yarıçapı, R_0 arasındaki farka eşittir. Benzer şekilde $\delta\theta$ ise gerçek ve denge noktalarındaki temas açıları arasındaki farktır. Temas çizgisinde takılma olduğunda damlanın temas açısı ve yükseklik değeri takılmama gerçekleşene kadar hacim azaldıkça azalır. Bunun yanında $\delta\bar{G}$ değeri buharlaşma süresince artar. Takılmama olabilmesi için potansiyel enerji bariyerinin aşılması gereklidir ve tam bu noktada temas yarıçapı hızlıca kendinden daha küçük bir değere atlar, temas açısı ise her sıçrayışta $\delta\bar{G}$ değerinin azalmasıyla daha büyük bir değer alır [Moffat et al., 2009a], [Moffat et al., 2009b], [Shanahan and Sefiane, 2009], [Askounis et al., 2013], [Orejon et al., 2011], [Bormashenko et al., 2011], [Anantharaju et al., 2011]. Grafit konsantrasyonu 110 mg/ml ye çıktığında atlamaların daha az belirgin olduğu ve konsantrasyondaki artışın kayma-yapışma hareketini bastırdığı görülmektedir. Burada yine SDS adsorpsiyonun etkisi gözlenmektedir. Dispersiyon içerisindeki SDS nin tümü grafit yüzeyine adsorplandığı için 10 mg/ml de baskın olan buharlaşma davranışı artık gözlenmemekte, dispersiyon suya yakın buharlaşma davranışı göstermektedir.

PP film yüzeyi üzerine damlatılan 2 μ l başlangıç hacmindeki farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.34’de verilmiştir.

Tablo 10.34: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.

PP		Grafite konsantrasyonu (mg/ml)					
		10	20	40	60	80	110
Su+grafit	$\theta_{il} (^\circ)$	101	103	102	102	102	102
	$L (\mu m)$	1793	1773	1767	1783	1787	1783
	$D_{ort} (\mu m)$	723	868	964	1235	1288	1429
	% azalma	60	51	45	31	28	20
2 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	93	93	95	95	96	100
	$L (\mu m)$	1950	1960	1933	1920	1897	1820
	$D_{ort} (\mu m)$	1580	1612	1639	1664	1667	1708
	% azalma	19	18	15	13	12	6
4 mM+ grafit	$\theta_i (^\circ)$	83	85	85	89	90	93
	$L (\mu m)$	2123	2077	2090	2013	1997	1940
	$D_{ort} (\mu m)$	1522	1596	1601	1649	1760	1845
	% azalma	28	23	23	18	12	5

PP yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10.67 ile verilmiştir.



Şekil 10.67: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

PP yüzeyinde su/grafit dispersiyonlarında grafit miktarı arttıkça çapı artan düzgün dairesel kalıntılar elde edilebilmektedir. SDS ilave edildiğinde ise düzgün geometrik şekle sahip kalıntılar ancak belli grafit konsantrasyonlarında elde edilmektedir. 2 mM SDS konsantrasyonunda 40 mg/ml ve sonrasında, 4 mM SDS konsantrasyonunda ise 80 ve 110 mg/ml grafit miktarlarında düzgün dairesel kalıntılar elde edilmektedir.

PP yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri ise Şekil 10.68’de verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.68: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.

Kalıntı yükseklikleri diğer iki hidrofobik yüzey Teflon-FEP ve FS ile kıyaslandığında daha düşüktür. Su/grafit dispersiyonlarında elde edilen kalıntıların küresel kep şeklini koruduğu, SDS ilave edildiğinde ise daha yassı ve yükseklikleri az kalıntılar elde edildiği görülmektedir. SDS ilavesi ile dispersiyon yüzey üzerinde

daha çok yayılmaktadır. 4 mM da çapları geniş, yüksekliği az olan kalıntılar elde edilmiştir.

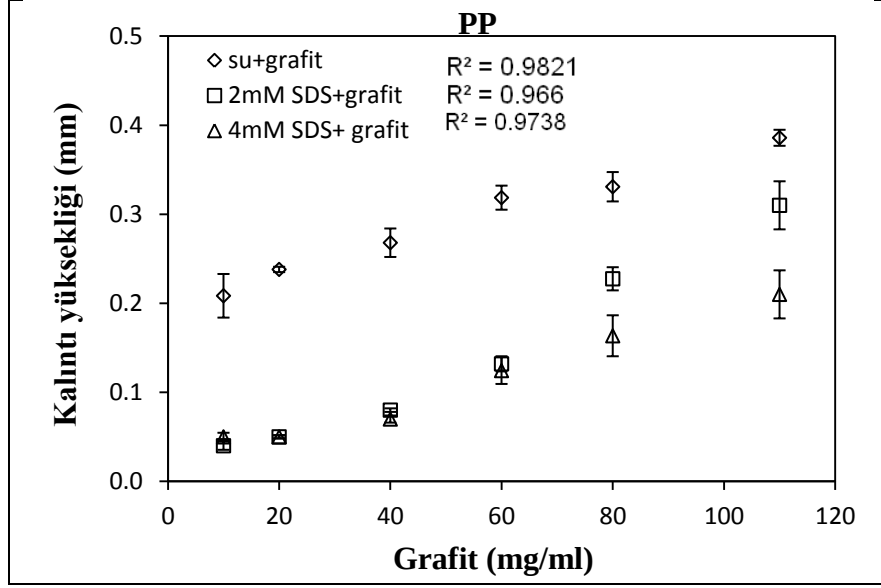
PP yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarında hazırlanmış dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri Tablo 10.35 ile verilmiştir.

Tablo 10.35: PP yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.

Grafit/SDS kalıntı yükseklikleri			
Grafit (mg/ml)	Su+ grafit	2 mM SDS+ grafit	4 mM SDS+ grafit
10	0.21	0.04	0.05
20	0.238	0.05	0.05
40	0.268	0.08	0.07
60	0.319	0.13	0.12
80	0.33	0.23	0.16
110	0.39	0.31	0.21

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyonun buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı yüksekliği 0.21 mm iken, grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda elde edilen küresel kep şeklindeki kalıntı 0.39 mm yüksekliğe sahiptir. Dispersiyondaki grafit miktarının artırılması kalıntı yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarı artırıldığında ise kalıntı yükseklikleri azalmaktadır, daha önce de bahsedildiği gibi SDS varlığından dolayı sahip olduğu daha büyük kalıntı çapını doldurmak için partiküller yayılırlar.

Farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 10.69 ile verilmiştir.



Şekil 10.69: PP yüzeyi üzerinde farklı SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların yüksekliklerinin grafit konsantrasyonu ile değişimi.

Her bir dispersiyon türü için grafit konsantrasyonu arttıkça PP yüzeyi üzerinde elde edilen kalıntı yükseklikleri yüksek regresyon vererek lineer olarak artmaktadır. Su/grafit kalıntıları ise SDS dispersiyonlarında elde edilen kalıntılara kıyasla çok daha yüksektir.

10.4.4. PMMA Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

PMMA yüzeyi üzerine damlatılan 2 μ l başlangıç hacmindeki farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarında hazırlanmış dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.36'da verilmiştir.

Tablo 10.36: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.

PMMA		Grafite konsantrasyonu (mg/ml)					
		10	20	40	60	80	110
Su+grafit	$\theta_i (^{\circ})$	64	64	65	68	66	71
	$L (\mu m)$	2433	2417	2413	2350	2380	2303
	$D_{ort} (\mu m)$	1548	2079	2028	2043	2115	2120
	% azalma	36	14	16	13	11	8
2 mM+ grafit	$\theta_i (^{\circ})$	64	66	67	68	68	70
	$L (\mu m)$	2457	2420	2400	2373	2373	2333
	$D_{ort} (\mu m)$	2414	2447	2437	2351	2357	2339
	% azalma	1.7	-1.1	-1.5	-0.9	-0.7	-0.2
4 mM+ grafit	$\theta_i (^{\circ})$	58	59	60	61	63	64
	$L (\mu m)$	2563	2540	2523	2510	2467	2450
	$D_{ort} (\mu m)$	2557	2539	2548	2520	2483	2462
	% azalma	0.2	0	-0.1	-0.4	-0.7	-0.5

PMMA yüzeyi diğer yüzeylerden farklı özelliktedir ve kısmen hidrofil yüzey olarak tanımlanmaktadır. Başlangıç temas açısı 67° olarak rapor edilse de yüzeyindeki $-CO$, $-OCH_3$ ve $-CH_3$ gruplarının kümelenmiş bulunmasıyla daha yüksek ve ya daha düşük değerlerde verebilmektedir. 10 mg/ml grafit konsantrasyonunda 64° temas açısı verirken grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda 71° temas açısı vermektedir. SDS ilavesi ile temas açısı 58° ye kadar düşmektedir. Damla PMMA yüzeyi üzerinde yüzeyin hidrofil karakterinden dolayı ve SDS ilave edildiğinde ayrıca surfaktan varlığından dolayı yüzeyde iyice yayıldığından temas çapı ve buharlaşma sonunda elde edilen kalıntı çapı değerleri diğer yüzeylere göre oldukça geniştir.

PMMA yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10.70 ile verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.70: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

PMMA yüzeyinde düşük konsantrasyonlarda 10 ve 20 mg/ml de hiçbir şekilde düzgün ve homojen kalıntı elde edilemese de, 40 mg/ml'den sonra düzgün içleri homojen dağılımlı kalıntılar elde edilebilmektedir. Özellikle SDS konsantrasyonu arttıkça damla yüzeyde daha fazla yayılmaktadır. Buharlaşma sırasında temas çapı küçülürken kenarlarda grafit bırakarak, dolayısıyla elde edilen kalıntının içinde boşluklar oluşmasına ve homojen olmayan bir kalıntı oluşumuna sebep olarak kalıntı oluşturmaktadır.

PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri Şekil 10.71 ile verilmektedir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.71: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.

PMMA yüzeyi üzerinde 40 mg/ml ye kadar kalıntılarda yükseklikler tüm dispersiyon türleri için çok az dır, su/grafit dispersiyonlarında 60 mg/ml ve sonrasında yükseklikler belirginleşse de, 2 mM SDS dispersiyonlarında anca 110 mg/ml de yüksekliklerde belirgin artış olmaktadır. 4 mM SDS dispersiyonlarında grafit miktarının artışı yüksekliğin artmasını sağlayacak kadar olmamıştır.

PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri Tablo 10.37 ile verilmiştir.

Tablo 10.37: PMMA yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.

Grafit/SDS kalıntı yükseklikleri			
Grafit (mg/ml)	Su+ grafit	2 mM SDS+ grafit	4 mM SDS+ grafit
10	0.06	0.06	0.05
20	0.07	0.06	0.06
40	0.09	0.08	0.07
60	0.117	0.10	0.08
80	0.15	0.13	0.09
110	0.25	0.21	0.11

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyonun buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı yüksekliği çok az 0.06 mm iken, grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda elde edilen kalıntı 0.25 mm yüksekliğe sahiptir. Dispersiyondaki grafit miktarının arttırılması kalıntı yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarı arttırıldığında ise kalıntı yükseklikleri azalmaktadır, çünkü SDS varlığından dolayı sahip olduğu daha büyük kalıntı çapını doldurmak için partiküller yayılırlar. Kalıntı yüksekliği 110 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyon damlası kalıntısı için 0.25 mm ile en yüksek değeri alırken, 4 mM SDS ve 10 mg/ml grafit içeren dispersiyon damlasının oluşturduğu kalıntı yüksekliği 0.05 mm ile en düşük değerdedir.

10.4.5. PVOH Yüzeyi Üzerinde Elde Edilen Kalıntılar

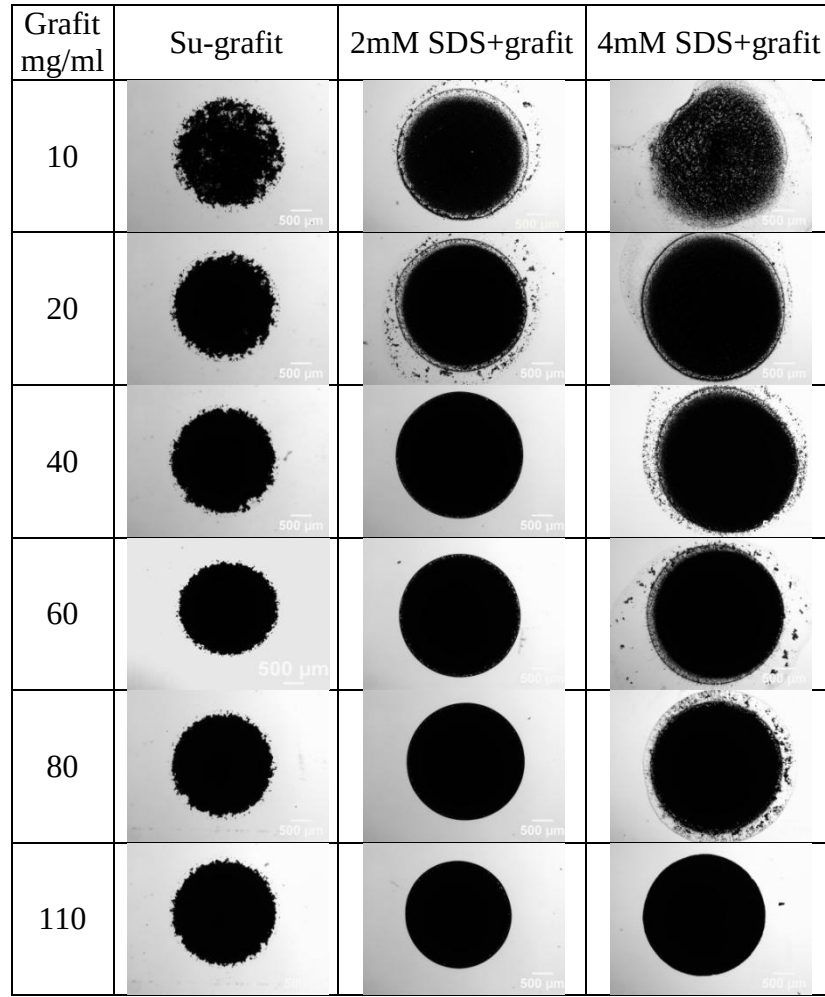
PVOH yüzeyi üzerine damlatılan 2 μ l başlangıç hacmindeki farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarında hazırlanmış dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, θ_i ; başlangıç temas çapı, L ve kalıntılara ait ortalama çap, D_{ort} ile % azalma değerleri Tablo 10.38’de verilmiştir.

Tablo 10.38: PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı, buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap ve % azalma değerleri.

PVOH		Grafite konsantrasyonu (mg/ml)					
		10	20	40	60	80	110
Su+grafite	$\theta_i (^{\circ})$	56	59	61	63	63	62
	$L (\mu m)$	2617	2553	2520	2470	2440	2467
	$D_{ort} (\mu m)$	2653	2495	2419	2362	2383	2429
	% azalma	-1.0	2.0	4.0	4.0	2.0	2.0
2mM+ grafite	$\theta_i (^{\circ})$	40	43	44	51	51	64
	$L (\mu m)$	2993	2917	2910	2737	2723	2460
	$D_{ort} (\mu m)$	3112	3084	3025	2870	2766	2521
	% azalma	-4.0	-6.0	-4.0	-5.0	-2.0	-2.0
4mM+ grafite	$\theta_i (^{\circ})$	34	36	40	43	45	49
	$L (\mu m)$	3200	3147	3003	2903	2880	2757
	$D_{ort} (\mu m)$	3462	3795	3498	3354	3246	2867
	% azalma	-8.0	-2.1	-1.6	-1.6	-1.3	-0.4

PVOH yüzeyi 61° su temas açısına sahip hidrofil bir yüzeydir ve üzerine yerleştirilen damla yayılacaktır. Bu sebeple geniş başlangıç çapına sahip damlalar elde edilir ve dolayısıyla elde edilen kalıntıların çapları da büyüktür.

PVOH yüzeyi üzerinde farklı SDS ve grafit konsantrasyonlarına sahip dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılara ait optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10.72 ile verilmiştir.



Şekil 10.72: PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

PVOH yüzeyi grafit miktarı arttırılsa da düzgün küresel geometride kalıntı elde edilmesine çok uygun bir yüzey olmadığı Şekil 10.72’den görülmektedir. PVOH yüzeyinde sadece 2 mM SDS konsantrasyonunda 60 mg/ml ve daha fazla grafit konsantrasyonlarında içleri dolu dairesel şekilli homojen kalıntılar elde edilmiştir.

PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri Şekil 10.73 ile verilmiştir.

Grafit mg/ml	Su-grafit	2mM SDS+grafit	4mM SDS+grafit
10			
20			
40			
60			
80			
110			

Şekil 10.73: PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.

PVOH yüzeyi üzerinde su/grafit dispersiyonlarında 60 mg/ml ve üzeri konsantrasyonlarda kalıntı yüksekliklerinde artış görülmektedir. SDS konsantrasyonunun artması kalıntı çapının artmasına dolayısıyla yüksekliklerin azalmasına sebep olur. 2 mM SDS konsantrasyonunda anca 80 mg/ml ve 110 mg/ml de kalıntı yüksekliklerindeki artış belirgin olmaktadır. 4 mM SDS dispersiyonlarında ise 110 mg/ml de bile kalıntı yüksekliği diğer dispersiyonlara nazaran çok az olan kalıntılar elde edilmiştir.

İndikatif olarak çalışma aralığındaki en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda her tür dispersiyon için kalıntı yükseklikleri ölçülmüş ve Tablo 10.39’da verilmiştir.

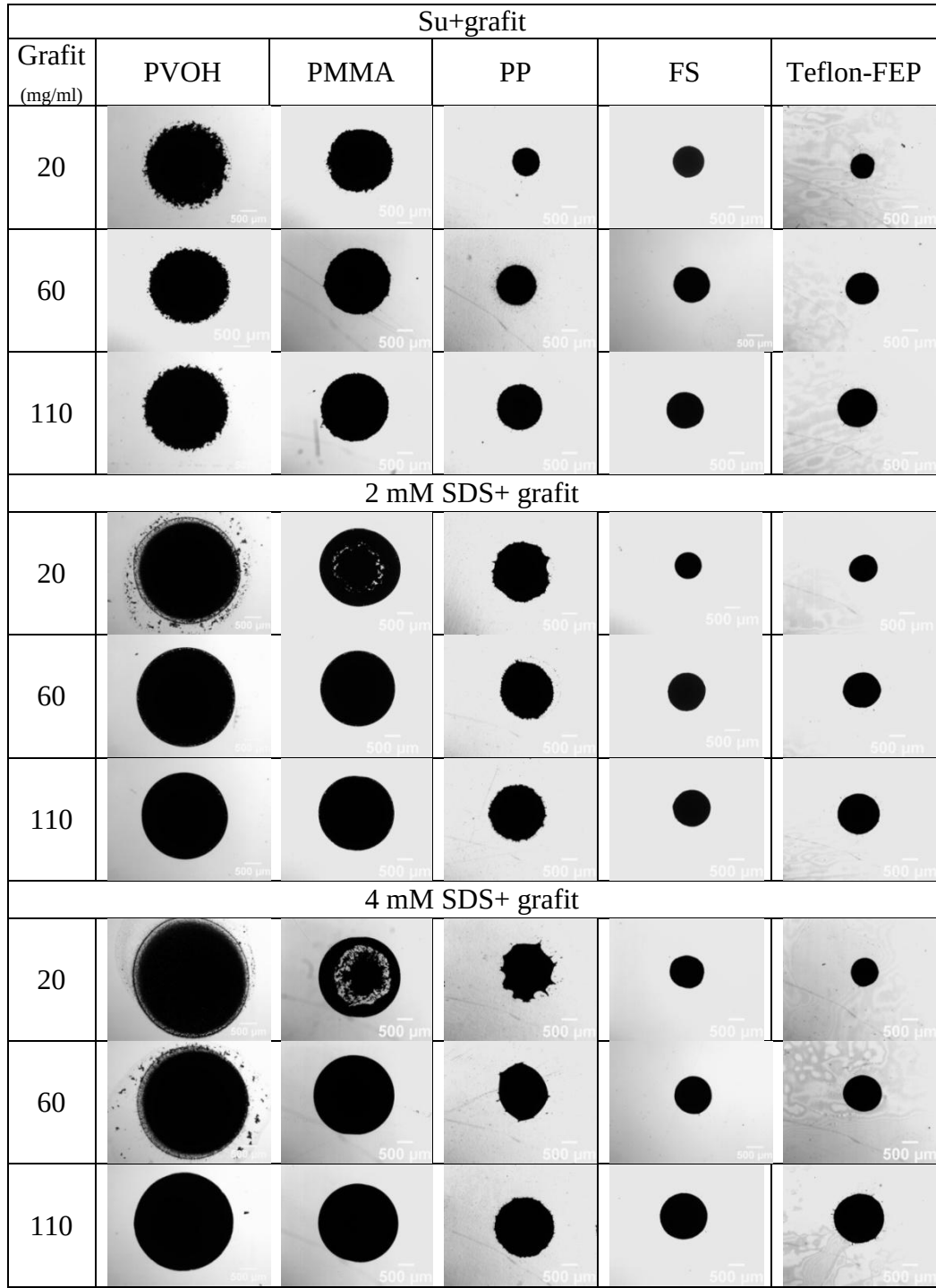
Tablo 10.39: PVOH yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonucu elde edilen kalıntılara ait yükseklik değerleri.

PVOH	h (mm)
10mg/ml	0.05
2mM-10mg/ml	0.04
4mM-10mg/ml	0.04
110mg/ml	0.17
2mM-110mg/ml	0.16
4mM-110mg/ml	0.15

10 mg/ml grafit içeren sulu dispersiyonun buharlaşması sonunda elde edilen kalıntı yüksekliği 0.05 mm iken, grafit konsantrasyonu 110 mg/ml olduğunda elde edilen kalıntı 0.17 mm yüksekliğe sahiptir. Dispersiyondaki grafit miktarının arttırılması kalıntı yüksekliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarı arttırılmasının ise yüksekliklerin azaldığı sayısal olarak da tablodaki değerlerden görülmektedir.

10.4.6. Farklı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Grafit Kalıntılarının Çap ve Yüksekliklerinin Karşılaştırılması

Dispersiyon damlaları her bir yüzey üzerinde bağıl nemi kontrol edilen hücre ortamı içerisinde buharlaştırılmış ve buharlaşma sonunda elde edilen kalıntılar incelenmiştir. Tüm yüzeylerde aynı koşullarda elde edilen kalıntıları bir arada görebilmek adına aralıklı grafit konsantrasyonlarında Teflon-FEP için Şekil (10.49), FS için Şekil (10.53), PP için Şekil (10.56), PMMA için Şekil (10.59), ve PVOH için Şekil (10.61)’den alınan özet bir tablo hazırlanmıştır. Tüm yüzeyler için 20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 10.74 ile verilmektedir.



Şekil 10.74: 20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların 20X büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Hidrofil yüzeylerde daha büyük çapa sahip kalıntılar elde edilmektedir. Yüzeyin hidrofobluğu arttıkça kalıntı çapı azalmaktadır. SDS konsantrasyonu arttıkça daha büyük kalıntılar elde edilmiştir. Dispersiyondaki grafit miktarının artırılmasıyla hidrofobik yüzeyler üzerinde daha büyük çapa sahip kalıntılar elde

edilirken, hidrofilik yüzeylerde hemen hemen aynı çapta kalıntılar elde edilmektedir. Teflon-FEP ve FS yüzeylerinde her tür dispersiyonda düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntılar elde edilmiştir. PP yüzeyinde su/grafit dispersiyonları ile düzgün kalıntılar elde edilmekle birlikte, SDS dispersiyonu ile çalışılacaksa yüksek grafit konsantrasyonundaki dispersiyonlar ile çalışılması daha iyi sonuç verir. PP yüzeyinde SDS konsantrasyonu arttığında düzgün geometrik şekle sahip kalıntılar elde edilememektedir. 2 mM SDS konsantrasyonunda 40 mg/ml ve sonrasında, 4 mM SDS konsantrasyonunda ise 80 ve 110 mg/ml grafit miktarlarında düzgün dairesel kalıntılar elde edilmektedir. PMMA içinde aynı durum söz konusudur. SDS konsantrasyonu arttığında içi daha çok SDS dolu kalıntılar elde edilirken, grafit miktarı 40 mg/ml den sonra çapı büyük düzgün kalıntılar elde edilmektedir. PVOH yüzeyinde su/grafit dispersiyonlarında kenarları düzgün olmayan kalıntılar elde edilmiştir. Ayrıca SDS miktarının artırılması SDS ve grafitin homojen olmayan görüntüde kalıntı oluşturmaya sebep olmaktadır. Bu yüzden SDS dispersiyonları kullanılarak kalıntı elde edilmek istenirse yüksek grafit konsantrasyonlarında çalışılması ile daha iyi sonuç alınacaktır. Yüzeyin hidrofobluğunu, kullanılacak dispersiyonun SDS ve grafit konsantrasyonlarını değiştirerek istenilen çapta ve düzgün geometrik şekle sahip kalıntılar elde etmek mümkündür.

Elde edilen kalıntıların tablet şeklinde mi, yoksa içleri boş kahve lekeli şeklinde mi, küresel kep şeklinde mi nasıl bir profil verdiklerini anlamak üzere kalıntıların yan profilleri incelenmiş ve yükseklikleri tespit edilmiştir. Tüm yüzeylerde aynı koşullarda elde edilen kalıntıları bir arada görebilmek adına aralıklı grafit konsantrasyonlarında Teflon-FEP için Şekil (10.50), FS için Şekil (10.54), PP için Şekil (10.57), PMMA için Şekil (10.60), ve PVOH için Şekil (10.62)'den alınan özet bir tablo hazırlanmıştır. Tüm yüzeyler için 20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların KSV CAM 200 cihazı ile yan profilden çekilmiş yükseklik görüntüleri Şekil 10.75 ile verilmektedir.

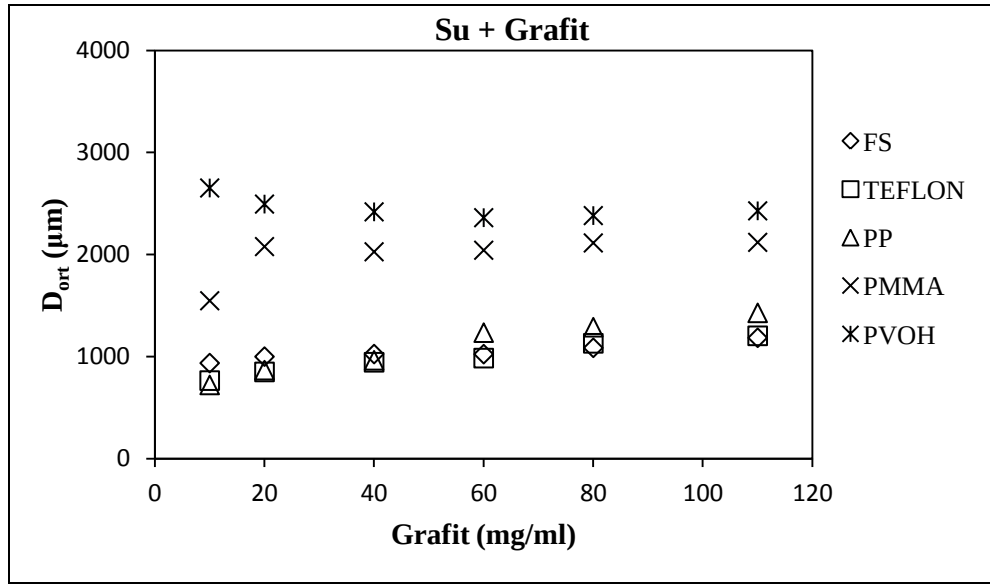
Su-grafit					
Grafit (mg/ml)	PVOH	PMMA	PP	FS	Teflon-FEP
20					
60					
110					
2 mM SDS+ grafit					
20					
60					
110					
4 mM SDS+ grafit					
20					
60					
110					

Şekil 10.75: 20-60-110 mg/ml grafit içeren su/grafit, 2 mM SDS/ grafit, 4 mM SDS/ grafit dispersiyon damlalarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntıların yan profil yükseklik görüntüleri.

Şekil 10.75'e göre hidrofobik yüzeyler olan Teflon-FEP ve FS üzerinde küresel kep şeklinde ve milimetrik yükseklikte kalıntılar elde edilmiştir. Grafit konsantrasyonu artmasıyla tüm yüzeylerde kalıntı yükseklikleri artmaktadır. SDS miktarının artması ise kalıntı çapını arttırarak yüksekliğin azalmasında rol

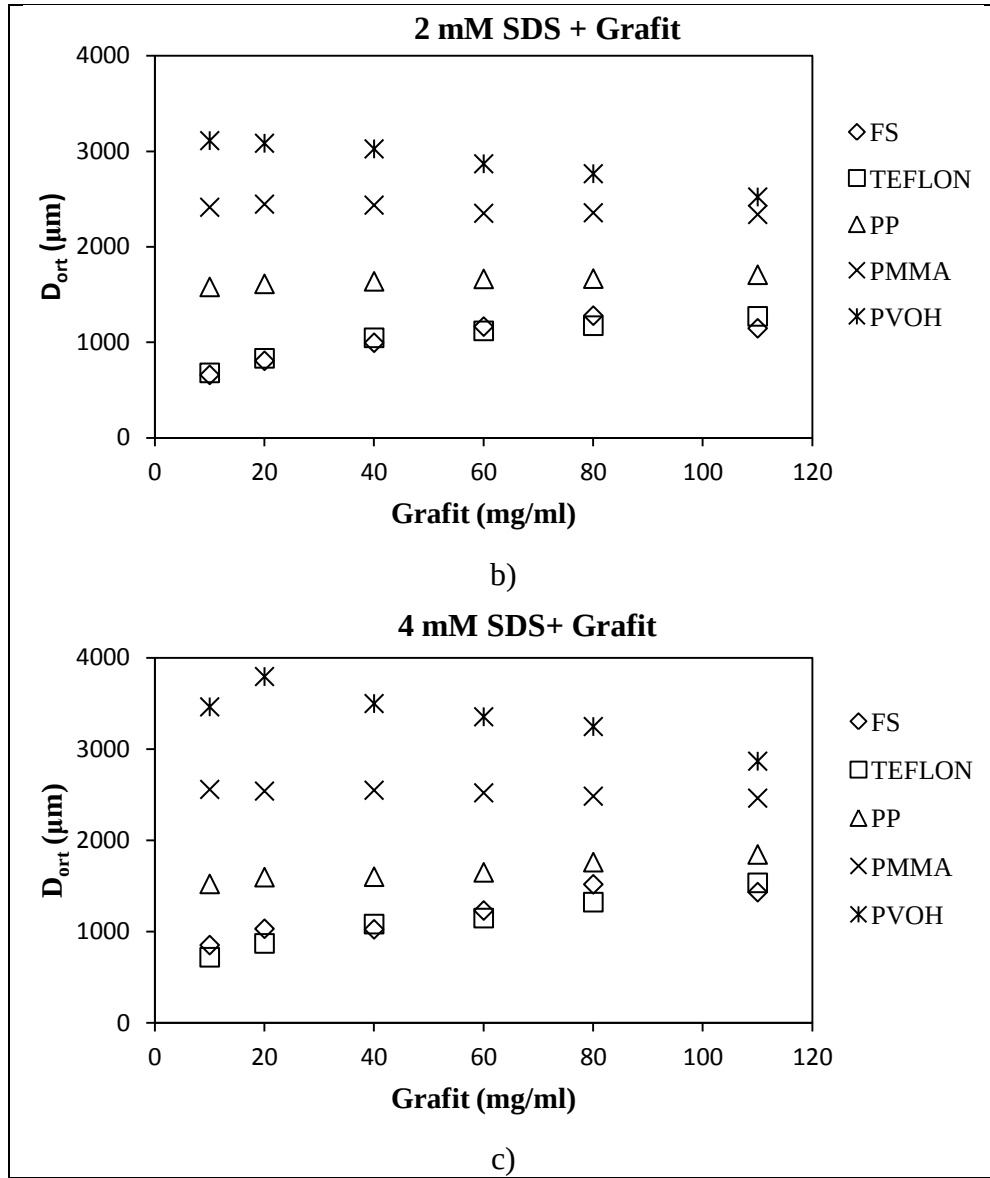
oynamıştır. PP yüzeyinde su/grafit dispersiyonlarında grafit miktarının artışıyla yüksekliği artan küresel kep şeklinde kalıntılar elde edilmiştir. SDS dispersiyonlarında ise yayılmanın hâkim olduğu, kalıntı çapının arttığı ve yüksekliklerin azaldığı daha yassı kalıntılar görülmektedir. Kısmi hidrofilik PMMA ve hidrofilik PVOH yüzeylerinde ise artık yüksekliklerde belirginlik kaybolmakta, tamamen yayılmış dispersiyon damlalarından özellikle PVOH yüzeyi üzerinde daha yassı kalıntılar elde edildiği görülmektedir.

Su/grafit, 2 mM SDS/grafit ve 4 mM SDS/grafit konsantrasyonlarında elde edilen kalıntıların çaplarının grafit konsantrasyonu ile değişimi Şekil 10.76 ile verilmiştir.



a)

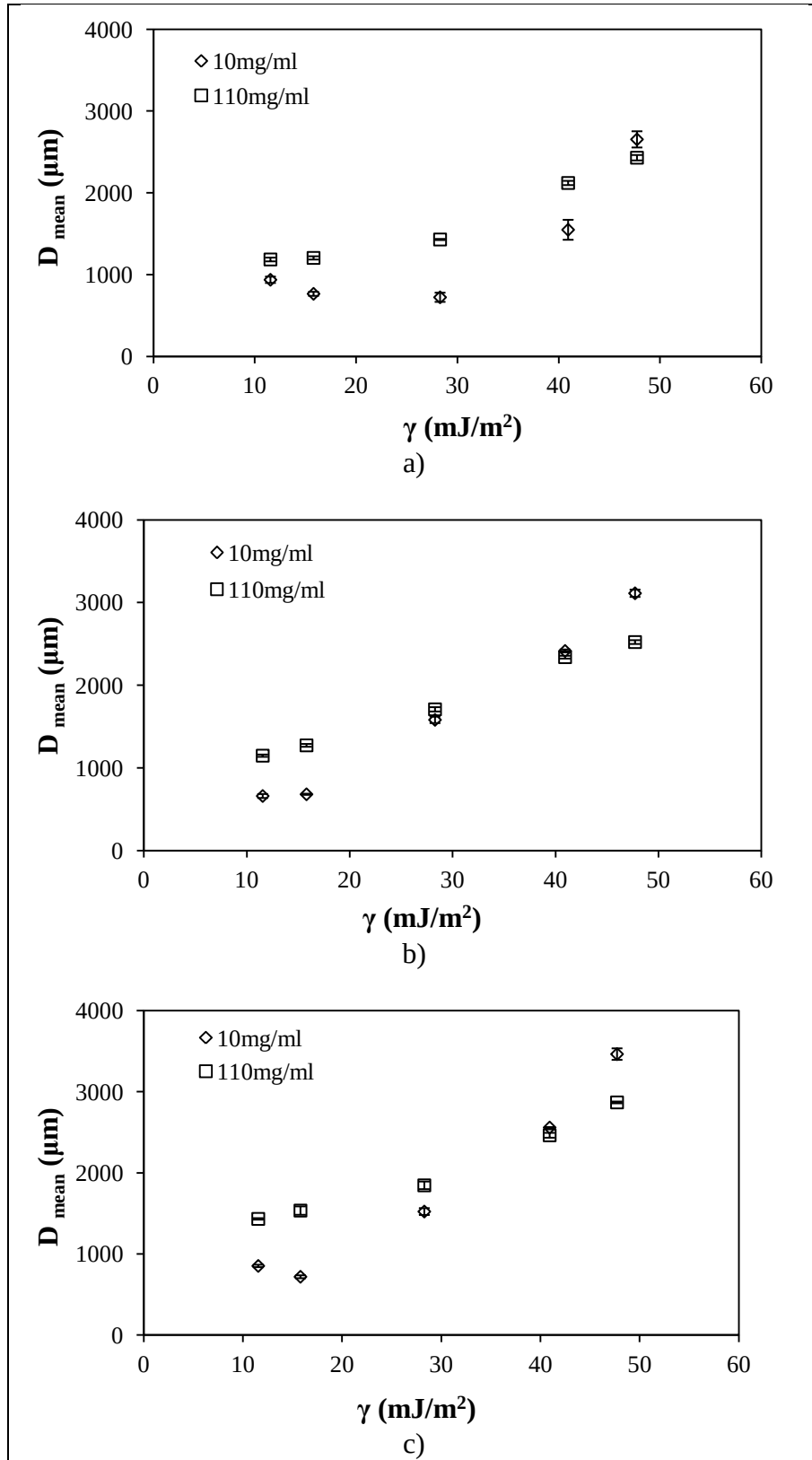
Şekil 10.76: Tüm yüzeyler için farklı grafit konsantrasyonlarına sahip a) su/grafit, b) 2 mM SDS/grafit, c) 4 mM SDS/grafit dispersiyonlarına ait kalıntı çapının grafit konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 10.76: devam.

Hidrofobik yüzeyler olan Teflon-FEP, FS ve PP üzerinde kalıntı çapının grafit konsantrasyonu ile arttığı, kısmen hidrofilik PMMA ve hidrofilik PVOH yüzeylerinde ise dispersiyon damlasının yüzeyde yayılmasından dolayı kalıntı çapının çok fazla değişmediği Şekil 10.76'dan açıkça görülmektedir.

10 mg/ml ve 110 mg/ml grafit konsantrasyonundaki su/grafit, 2 mM SDS/grafit ve 4 mM SDS/grafit dispersiyonlarından elde edilen kalıntıların çaplarının yüzey gerilimi ile değişimi Şekil 10.77 ile verilmiştir.



Şekil 10.77: 10 ve 110 mg/ml grafit içeren a) su/grafit, b) 2 mM SDS/grafit, c) 4 mM SDS/grafit dispersiyonlarına ait kalıntı çapının yüzeylerin serbest yüzey enerjisi ile değişimi.

Kalıntı çapı ile katının serbest yüzey enerjisi arasında lineer bir ilişki vardır. Serbest yüzey enerjisi arttıkça buharlaşma sonunda elde edilen kalıntıların çapları da artmaktadır.

Sonuç olarak, kalıntı oluşumu açısından en kararlı yüzeyler Teflon ve FS yüzeyleridir. Grafit miktarı ve SDS konsantrasyonunun değişmesiyle yüzey üzerinde çapları ve yükseklikleri birbirinden farklı düzgün dairesel kalıntılar elde edilebilmektedir. Kalıntıların yükseklikleri grafit miktarıyla, çapı ise SDS miktarı ile ayarlanabilmektedir.

10.4.7. Aynı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren ve SDS/Grafit Kalıntılarının Çaplarının Karşılaştırılması

Tez çalışmasının bu kısmında Teflon-FEP, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde aynı konsantrasyonlardaki grafit veya fulleren dispersiyonlarının buharlaşması sonunda elde edilmiş SDS/fulleren ve SDS/grafit kalıntılarının karşılaştırması yapılmaktadır. Bunun için dispersiyon damlalarının yüzeyler üzerinde başlangıç temas açıları, temas çapı ve kalıntı çapı değerleri Tablo 10.40 ile verilmiştir.

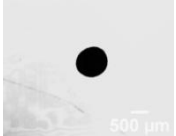
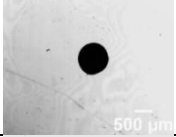
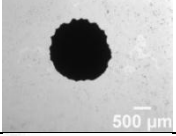
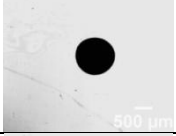
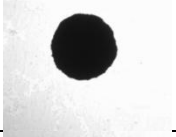
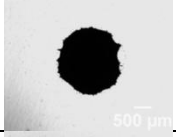
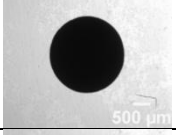
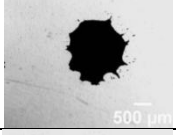
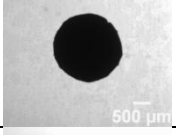
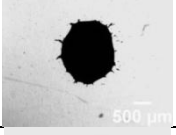
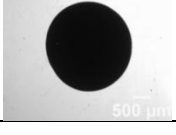
Tablo 10.40: Teflon-FEP, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde farklı konsantrasyonlardaki SDS/grafit ve SDS/fulleren dispersiyon damlalarına ait başlangıç temas açısı, başlangıç temas çapı ve buharlaşma sonucu elde edilen kalıntılara ait ortalama çap değerleri.

Yüzey	Dispersiyon	Fulleren			Grafit		
		θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)	θ_i (°)	L (μm)	D_{ort} (μm)
Teflon-FEP	2 mM + 40 mg/ml	106.8	1738	-	104	1763	833
	4 mM + 20 mg/ml	90.1	2035	-	98	1860	870
	4 mM + 40 mg/ml	98.5	1858	1803	99	1833	1082
PP	2 mM + 40 mg/ml	94.3	1944	1890	93	1960	1612
	4 mM + 20 mg/ml	81	2180	2214	85	2077	1596
	4 mM + 40 mg/ml	88.7	2023	2003	85	2090	1601
PMMA	2 mM + 40 mg/ml	70.33	2340	2379	66	2420	2447
	4 mM + 20 mg/ml	61.91	2539	2661	59	2540	2539
	4 mM + 40 mg/ml	62.51	2517	2569	60	2523	2548

Tablo 10.40 incelendiğinde her bir dispersiyon için fulleren ya da grafit ilavesinin başlangıç temas açısı veya temas çapını genel olarak etkilemediği görülmektedir. 2 mM SDS+ 40 mg/ml grafit dispersiyonunun Teflon-FEP üzerindeki başlangıç temas açısı 106° iken, aynı konsantrasyonlardaki fulleren dispersiyonu 104° temas açısı vermektedir. Temas çapları ise grafit dispersiyonu için 1738 μm iken fulleren dispersiyonu için 1763 μm dir. Genel itibariyle sonuçlar birbirine çok yakındır ve dispersiyona grafit veya fulleren ilave edildiğinde temas çapı ve temas açısı aynı değerleri vermektedir.

2 mM ve 4 mM SDS içeren 20 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarında grafit veya fulleren içeren dispersiyonların buharlaşması sonunda elde edilmiş kalıntılar Şekil 10.78 ile toplu halde verilmiştir.

Teflon-FEP yüzeyinde 3 dispersiyon türü içinde fulleren dispersiyonları ile düzgün kalıntı elde edilemezken, PP ve PMMA üzerinde oldukça homojen, düzgün dairesel şekle sahip kalıntılar elde edilmiştir. Grafit dispersiyonlarında ise en iyi kalıntılar Teflon-FEP üzerinde elde edilirken, aynı dispersiyonlar için PP ve PMMA yüzeylerinde düzgün kalıntılar elde edilememiştir. PMMA üzerinde 4 mM SDS+ 40 mg/ml de homojen kalıntılar elde edilebilmektedir. Kalıntı çapları incelendiğinde her dispersiyon türü ve her yüzey üzerinde fulleren dispersiyonları ile daha büyük çapa sahip kalıntılar elde edilmiştir.

Yüzey	Dispersiyon	Fulleren	Grafit
Teflon-FEP	2 mM+ 40 mg/ml		
	4 mM+ 20 mg/ml		
	4 mM+ 40 mg/ml		
PP	2 mM+ 40 mg/ml		
	4 mM+ 20 mg/ml		
	4 mM+ 40 mg/ml		
PMMA	2 mM+ 40 mg/ml		
	4 mM+ 20 mg/ml		
	4 mM+ 40 mg/ml		

Şekil 10.78: Teflon-FEP, PP ve PMMA yüzeyleri üzerinde 2 mM veya 4 mM SDS içeren 20 ve 40 mg/ml grafit veya fulleren dispersiyonlarının buharlaşması sonunda elde edilen kalıntılar.

Sonuç olarak, grafit dispersiyonları ile yüzey enerjisi düşük yüzeylerde (Teflon-FEP, FS), fulleren dispersiyonları ile ise yüzey enerjisi büyük yüzeyler üzerinde (PP, PMMA) daha iyi kalıntılar elde edilmektedir.

11. TARTIŞMALAR

Kullanılan polimerler Bölüm 9, Materyal ve Metot kısmında Tablo 9.1’de gösterildiği gibi yüzeylerinde farklı kimyasal gruplara sahiptirler. Yüzeylerin denge su temas açısı 110° ile 19° arasında, yüzey gerilimi ise 11.5 ile 64.1 mJ/m^2 aralığında değişmektedir. Tez çalışmasında serbest yüzey enerjisi ve hidrofobiklikleri birbirinden farklı Teflon-FEP, FS, PP, PS, PMMA, PVOH ve cam yüzeyleri ile çalışılmıştır (Tablo 10.1 ve 10.2).

Bölüm 10’da 4 ana başlık altında toplanan tez çalışması için Tartışma bölümü, saf su damlası ve katı içermeyen SDS çözeltisi damlası buharlaşması sonuçları; katı içermeyen SDS çözeltisi buharlaşması sonucu elde edilen kalıntı çapı sonuçları; farklı konsantrasyonlarda fulleren ve SDS içeren; farklı konsantrasyonlarda grafit ve SDS içeren sulu dispersiyonların buharlaştırılması ve aynı yüzeyler üzerinde elde edilen SDS/fulleren ve SDS/grafit kalıntılarının çaplarının karşılaştırılması olmak üzere 5 ana başlık altında incelenecektir.

11.1. Saf Su Damlası ve Katı İçermeyen SDS Çözeltisi Damlası Buharlaşması Sonuçları

Saf su damlaları genel olarak Şekil 10.8’den de görüldüğü üzere hidrofob yüzeyler üzerinde sabit temas açısı modeline göre buharlaşırken; hidrofilik yüzeylerde sabit temas çapı ile buharlaşırlar. Su molekülleri hidrofilik yüzeyler ile daha çok etkileşim halinde olduklarından yüzeye tutunurlar ve bu sebeple temas yarıçapı buharlaşma boyunca takılı kalırken, temas açısı azalarak buharlaşma devam eder. Hidrofob yüzeyler ise su itici özelliklerinden dolayı, hidrofil su molekülleri ile minimum etkileşimde olmak isterler ve temas çapını sürekli azaltarak sabit temas açısı modeli ile buharlaşırlar. Damla yükseklikleri ise her yüzey üzerinde buharlaşma modeli fark etmeksizin zamanla lineer olarak azalır [Birdi and Vu, 1987], [Rowan et al., 1995], [Erbil and Meriç, 1997], [Meriç and Erbil, 1998], [Erbil and Avci, 2002], [Hu and Larson, 2002], [McHale et al., 2005], [Shanahan et al., 2011], [Orejon et al., 2011].

Saf su damlalarına SDS surfaktanı ilave edildiğinde hava/su ve katı/su ara yüzeylerine surfaktan adsorpsiyonu olacağı için bu ara yüzey gerilimleri değişir ve

katı yüzeylerin ıslatılabilirliği de değişir. Hidrofobik yüzeyler SDS molekülünün hidrofobik hidrokarbon zinciri ile etkileşirler, yüklü sülfat baş grubu ise yüzeyden uzağa su fazına doğru yönelir. Böylelikle hidrofobik yüzey daha az hidrofobik hale gelir. Bu olay SDS içeren dispersiyon damlalarının yüzeyde daha fazla yayılmasına ve sabit damla hacmi için, başlangıç temas açısının düşmesine sebep olur. Şekil 10.10'da görüldüğü üzere SDS varlığı temas açısının düşmesine, başlangıç temas çapının ise artmasına sebep olmuştur [Binks et al., 2010], [Elworthy and Mysels, 1966], [Doganci et al., 2011a], [Doganci et al., 2011b]. Teflon-FEP yüzeyi üzerine SDS adsorpsiyonunun yani katı/su ara yüzeyine yapılan adsorpsiyonun, hava/su ara yüzeyine göre % 76 oranında olduğu tespit edilmiştir [Doganci et al., 2011a].

SDS surfaktanının varlığı özellikle seyreltik konsantrasyonlarda damlanın buharlaşma hızını etkilememektedir [Lunkenheimer and Zembala, 1997], [Moroi et al., 2004], [Fainerman et al., 2007], [Nakahara et al., 2008], [Doganci et al., 2011a]. Teflon-FEP yüzeyinde Şekil 10.27'de gösterilen SDS damlası buharlaşması sonuçlarına göre seyreltik çözeltilerde, başlangıç koşulları dâhil olmak üzere, buharlaşma hızı saf su damlası sonuçlarına (Şekil 10.1) çok yakındır ve genel olarak buharlaşma sabit temas açısı modeli ile olur. Çünkü az miktardaki SDS suyun özelliklerini değiştirmeye yetmemektedir ve özellikle cmc altındaki SDS konsantrasyonlarında çözeltinin yüzey gerilimi ve yüzey üzerindeki başlangıç temas açısı değerleri suya çok yakındır. Buharlaşma ile zamanla damlanın içindeki su miktarı azaldıkça dispersiyon damlası içindeki SDS konsantrasyonu artar ve cmc değerini geçer. Seyreltik surfaktan çözeltileri için, buharlaşma ilerledikçe önce damlanın yüzeyinde ve sonra içerisinde kritik misel konsantrasyonu aşılır. Buharlaşma sırasında temas çapı zamanla azalırken konsantrasyon 500 mM ulaştığında temas çapında takılma görülür. Bu sırada kalıntı oluşumu başlamıştır ve temas çapı sabitlenir. Başlangıç konsantrasyonu cmc ve üzeri olduğunda buharlaşma modeli de konsantrasyon artışına bağlı olarak değişmeye başlamaktadır. 500 mM ve üzeri başlangıç konsantrasyonlarında ise buharlaşma modeli saf su ve seyreltik SDS çözeltilerinden tamamen farklıdır. Temas çapı buharlaşmanın başında takılır ve buharlaşma sonuna kadar sabit temas çapı modeli ile devam eder [Doganci et al., 2011a]. Ayrıca SDS ilavesi ile yüzey daha hidrofilik hale geleceğinden buharlaşma modelinin hidrofilik yüzeylerdeki buharlaşma modeli olan sabit temas çapı modeli ile olması uyumlu bir sonuçtur.

11.2. Katı İçermeyen SDS Çözeltileri Buharlaştırması Sonucu Elde Edilen Kalıntı Çapı Sonuçları

SDS çözeltilerinin buharlaştırmasıyla damla içerisindeki suyun miktarı azaldıkça SDS konsantrasyonu artar. Şekil 10.28'den görüldüğü üzere SDS konsantrasyonu damla içerisindeki su tamamen buharlaştığında sonsuza doğru gitmektedir [Dogancı et al., 2011a]. Katı üzerinde SDS kalıntısının oluşması için geçen zaman, başlangıç SDS konsantrasyonuna bağlıdır ve sabit hacimdeki damla için başlangıç konsantrasyonu ne kadar yüksekse, buharlaşmanın tamamlanması o derece kısa sürmekte ve hızla kalıntı oluşmaktadır. SDS konsantrasyonu arttıkça kalıntı oluşumu için gerekli konsantrasyona daha çabuk ulaşılır ve temas çapı buharlaşmanın daha erken safhalarında takılma yapacağı için seyreltik çözeltilere göre daha büyük kalıntı çapı elde edilir. Seyreltik çözeltilerde ise kalıntı oluşumu için gerekli konsantrasyona çok daha geç ulaşılır ve damla o zamana kadar temas çapını küçülteceğinden kalıntı çapı da küçük olur. 500 mM ve sonrasında ise damla buharlaşmaya başladığında kalıntı da hemen oluşacaktır. Damlanın başlangıç temas çapı ile kalıntı çapı arasında Şekil 10.26'dan görüldüğü üzere çok az fark olur ve ($L-D_{ort}$) farkı sıfıra yaklaşır. Kalıntı çapı her bir yüzeyde SDS konsantrasyonu ile lineer bir şekilde artmaktadır (Şekil 10.44a). Ayrıca SDS konsantrasyonu arttıkça içleri daha dolu ve şekilleri daha düzgün kalıntılar elde edildiği görülmektedir (Şekil 10.43).

Buharlaşmanın gerçekleştiği katıların serbest yüzey enerjisi de kalıntı çapını belirlemede önemli etkenlerden biridir. Yüzeyin hidrofilikliğinin artması ile SDS damlaları başlangıçta yüzey üzerinde daha çok yayılacaktır ve buna bağlı olarak başlangıç temas çapı da artar. Aynı SDS konsantrasyonunda başlangıç temas çapı daha büyük olan hidrofilik yüzeylerde buharlaşma sonunda kalıntının oluşacağı, damlanın takılı kaldığı çap değeri de büyük olacaktır. Hidrofob yüzeylerde ise daha başlangıçta damla o kadar yayılamayacağından, kalıntı oluştuğundaki çap hidrofob yüzeylere göre daha küçüktür. Kalıntı çapının, yüksek regresyon vermese de yüzey gerilimi değişimi ile lineer olarak arttığı görülmektedir (Şekil 10.44).

11.3. SDS ve Fulleren (C₆₀) İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaşıma Sonuçları

Çok küçük (yaklaşık 1-4 nm) partikül çapına sahip fullerenler organik solventlerde kolayca dispersiye olsa da, su içerisindeki dispersiyonlarını hazırlamak zordur. Bu tez çalışmasında, fullerenlerin sulu dispersiyonlarının hazırlanmasında farklı konsantrasyonlarda SDS surfaktanı kullanılmıştır. SDS molekülleri C₆₀ fulleren yüzeyine hidrofobik kuyruk kısımları ile adsorplanırlar (Bölüm 8.1.2). SDS adsorplanmasından sonra fulleren yüzeyi negatif yüklü hale gelir ve adsorplanmış SDS moleküllerinin iyonik kısmı sulu dispersiyondaki C₆₀ nanopartiküllerinin aglomerasyonunu önlemektedir [Mchedlov-Petrosyan et al., 1997], [Tseluikin et al., 2005], [Tseluikin et al., 2006], [Todorovic Markovic et al., 2009], [Torres et al., 2011].

SDS çözeltilerine fulleren nano partikülleri ilave edildiğinde adsorpsiyon etkisi ön plana çıkar ve SDS'nin fullerene adsorplanmasına göre temas açısı ve temas çapı değişir. Sabit SDS konsantrasyonunda ortamdaki fulleren miktarı arttırıldığında, SDS adsorpsiyonu daha çok olacağı için, damlanın içindeki SDS miktarı azalacak, bu da dispersiyon damlasının aynı miktarda SDS içeren çözeltiye göre daha yüksek temas açısına sahip olmasına sebep olacaktır. Eğer fulleren miktarı SDS'nin hepsini adsorplamaya yetecek kadar ise o zaman dispersiyonun temas açısı saf suyun o yüzeyde verdiği temas açısına yaklaşacaktır. Ayrıca, SDS içeren fulleren çözeltilerinde damla yayılacağından, adsorplanmaya bağlı çözeltideki serbest SDS miktarı azalacak dolayısıyla temas çapı da azalacaktır. Yani sabit SDS konsantrasyonunda fulleren miktarı arttıkça temas açısı artarken başlangıç temas çapı azalacaktır. Ancak çalışmamızda özellikle 2 mM SDS dispersiyonu için başlangıçta SDS'nin tamamı fulleren üzerine adsorplanacağından, bu durumda fulleren miktarındaki artış damlanın başlangıç temas açısı ve temas çapı değerlerini değiştiremez. Sabit fulleren konsantrasyonunda SDS miktarının arttırılması ise beklendiği gibi başlangıç temas açısını azaltacak, temas çapını da arttıracaktır. Özetle SDS/fulleren dispersiyon damlalarının yüzeyler üzerindeki başlangıç temas açısı ve damla temas çapı fulleren ve SDS konsantrasyonlarına bağlıdır ve sabit SDS konsantrasyonunda fulleren konsantrasyonundaki artış, SDS artışı yanında daha önemsiz bir etkiye sahiptir. Kalıntı çaplarındaki değişim ise başlangıç temas

çapındaki değişime paralel bir şekilde değişir. SDS miktarının artması ile daha büyük kalıntı çapına sahip kalıntılar elde edilir.

Diğer yandan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi fulleren dispersiyon damlalarının özellikleri ve geometrisi kontrolünde de önemli parametrelerden biridir. Bulgular Bölüm 10.3’de Tablo (10.20)- (10.24) den görüldüğü üzere serbest yüzey enerjisindeki artış ile başlangıç damla çapı artmakta ve başlangıç temas açıları ise azalmaktadır. Aynı zamanda yüzeylerin serbest yüzey enerjisi Şekil (10.52)- (10.54) ile gösterilen fulleren kalıntılarının şekli ve çapı üzerinde de önemli etkiye sahiptir. Buna göre yüzeylerin serbest yüzey enerjisine bağlı olarak; küçük çapa sahip dairesel kalıntılar hidrofobik yüzeyler üzerinde elde edilirken, daha büyük çapa sahip kalıntılar hidrofil yüzeyler üzerinde elde edilmiştir. Düzensiz şekilli kalıntılar hidrofobik yüzey olan Teflon-FEP yüzeyinde elde edilmiştir. Kahve-lekesi şeklindeki kalıntılar ise SDS içeren dispersiyon damlalarının yüzeye güçlü takılması sebebiyle hidrofilik cam yüzeyi üzerinde elde edilmiştir. Cam üzerinde buharlaşan dispersiyon damlalarının buharlaşması kayma- yapışma modeli ile olmaktadır. Buna göre damlanın tutunma yaptığı yerde partiküller birikmektedir. Kayma- yapışmanın peşi sıra olduğu durumda da iç içe geçmiş halka şeklinde yapılar oluşmaktadır. PS ve PMMA yüzeyleri ise düzgün geometrik şekle sahip fulleren kalıntılarının elde edilmesine en uygun yüzeyler olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yüzeylerde ise kayma-yapışma hareketi gözlenmemekte, buharlaşma süresince partiküller damlanın merkezine çekilerek buharlaşmakta ve ortada toplanmış homojen kalıntılar elde edilmektedir. Kalıntı çapı ile serbest yüzey enerjisi arasındaki grafikler yüksek regresyon katsayısı verecek şekilde lineer artmaktadır (Şekil 10.55). Literatürde fulleren ve SDS içeren dispersiyon damlalarının buharlaşması ile oluşan kalıntıların incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır, buda çalışmanın orijinallliğini göstermektedir.

Sonuç olarak, PS ve PMMA yüzeyleri her tür fulleren dispersiyonu ile düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntıların elde edilmesine en uygun yüzeylerdir. PP üzerinde kenarları çok düzgün olmasa da homojen kalıntılar elde edilmiştir. Hidrofob yüzey olan Teflon-FEP yüzeyi ise düzgün ve homojen fulleren kalıntı elde edilmesine uygun bir yüzey olmadığı tespit edilmiştir. Fulleren miktarı ve SDS konsantrasyonun değişmesiyle kalıntıların yüksekliklerinde önemli değişiklik gözlenmezken, özellikle SDS konsantrasyonunun değiştirilmesi ile kalıntıların çapları ayarlanabilmektedir.

11.4. SDS ve Grafit İçeren Dispersiyon Damlası Buharlaşıma Sonuçları

Saf suya ve SDS çözeltilerine grafit eklendiğinde elde edilen dispersiyonlar farklı özellikler gösterirler. Su içerisine başka bir katkı maddesi olmadan grafit eklendiğinde, elde edilen dispersiyon damlalarının özellikle hidrofobik yüzeyler üzerindeki temas açısı değerleri saf suyun değerlerine yakındır. İnert bir malzeme olan grafit su ile etkileşime girmez ve adsorplanma gibi bir durum söz konusu değildir. O sebeple grafit konsantrasyonunun artırılması dispersiyon damlasının özelliklerini değiştirmemektedir. Başlangıç temas çapı değerleri de farklı grafit konsantrasyonlarındaki her bir dispersiyon damlası için yaklaşık olarak aynıdır.

Su-grafit çözeltileri saf suyun özelliklerini değiştirmedikinden buharlaşma modeli de değişmemektedir. Teflon-FEP yüzeyi üzerinde grafit içeren sulu dispersiyonların buharlaşma modelleri incelendiğinde Şekil 10.63'den görüldüğü üzere saf suda olduğu gibi sabit temas açısı modelinin hakim olduğu buharlaşma modeli görülmektedir (ve hatta en düşük konsantrasyon olan 10 mg/ml dataları grafikte neredeyse saf su ile çakışmaktadır). Konsantrasyon artırıldığında aynı hacimdeki dispersiyon damlası içindeki saf su miktarı daha az olduğundan su daha kısa zamanda buharlaşacak ve kalıntı oluşumu daha çabuk başlayacaktır.

SDS içeren çözeltilere grafit ilave edildiğinde ise durum daha da farklılaşacaktır. Çünkü burada fulleren çözeltilerinde olduğu gibi SDS'nin grafit üzerine adsorplanması söz konusudur (Bölüm 8.2.2). SDS moleküllerinin grafit üzerine adsorpsiyonu, surfaktanın kuyruk grupları ile grafit partikülleri arasındaki van der Waals etkileşimleri ile olur, surfaktanın baş grubu suya yönelir. Aynı SDS konsantrasyonunda grafit miktarındaki artış dispersiyondaki daha çok SDS molekülünün grafit üzerine adsorplanmasına sebep olacaktır. Bu da grafit miktarı arttıkça çözeltideki adsorplanmamış SDS'nin tükenmesine, sonuçta dispersiyonun tamamen adsorplanma olduğunda su/grafit dispersiyonu gibi davranmasına sebep olacaktır. Yani temas açısı su açısına yaklaşacak şekilde artış gösterecek, temas çapları ise bir miktar azalacaktır. Bu sonuçlar Teflon-FEP için Tablo (10.27), FS için Tablo (10.29), PP için Tablo (10.34), PMMA için Tablo (10.36) ve PVOH için Tablo (10.38)'de görülmektedir. Aynı grafit konsantrasyonunda SDS miktarının artırılması ile SDS'nin suyun yüzey gerilimini düşürmesinden dolayı, temas açısı azalacak ve

damla yüzeyde daha çok yayılacağı için beklendiği üzere temas çapında artış olacaktır.

Teflon-FEP yüzeyi üzerinde buharlaşan SDS ve grafit içeren dispersiyon damlasının buharlaşma modeline bakıldığında; 2 mM SDS+ 10 mg/ml de buharlaşma sırasında yüzeyde takılmaların ve sıçramaların görüldüğü kayma-yapışma modelinde olduğu gibi buharlaşma gerçekleşmektedir. SDS konsantrasyonu sabit tutulup grafit konsantrasyonu 110 mg/ml ye arttırıldığında ise çözelti içerisinde grafit üzerine SDS adsorpsiyonu fazla olacağından, dispersiyondaki SDS'ler grafitte adsorplanacak ve temas açısı su açısına yaklaşacak şekilde artacaktır. Buharlaşma modeli de yine SDS'nin grafit üzerine adsorplandığını ispatlar şekilde saf suyun ve aynı zamanda kalıntı oluşumu olduğu için 110 mg/ml dispersiyon damlasının buharlaşma modeline yaklaşmaktadır (Şekil 10.63).

Yüzeyin hidrofobisitesi de dispersiyon damlalarının başlangıç koşullarını etkilemektedir. Bilindiği gibi hidrofilik yüzeyler üzerinde daha çok yayılma yapacağından dispersiyon damlası hidrofobik yüzeylere kıyasla daha büyük başlangıç temas çapına ve daha küçük temas açısına sahip olacaktır. Bu duruma paralel olarak hidrofobik yüzeyler üzerinde küçük çapa sahip kalıntılar elde edilirken, hidrofil yüzeylerde daha büyük çapa sahip kalıntılar elde edilmektedir. Şekil 10.77'den de görüldüğü üzere yüzeylerin serbest yüzey enerjisi arttıkça buharlaşma sonunda elde edilen kalıntıların çapları da artmaktadır.

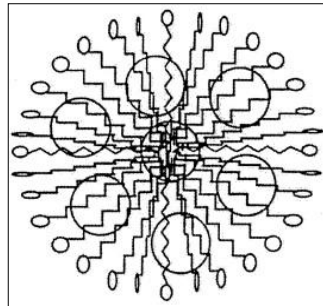
SDS konsantrasyonu arttıkça beklendiği üzere daha büyük grafit kalıntıları elde edilmiştir. Dispersiyondaki grafit miktarının arttırılmasıyla hidrofobik yüzeyler üzerinde kalıntı çapı artarken, hidrofilik yüzeylerde dispersiyon damlasının yüzeyde yayılmasından dolayı Şekil 10.76'dan görüldüğü üzere hemen hemen aynı çapta kalıntılar elde edilmektedir. Grafit konsantrasyonu arttıkça tüm yüzeylerde elde edilen kalıntıların yüksekliklerinde artış olmaktadır. Hidrofobik yüzeyler olan Teflon-FEP ve FS üzerinde küresel kep şeklinde ve milimetrik yükseklikte kalıntılar elde edilmiştir. SDS miktarının artması ise kalıntı çapını arttırarak yüksekliğin azalmasında rol oynamaktadır. PP yüzeyinde su/grafit dispersiyonlarında grafit miktarının artışıyla yüksekliği artan küresel kep şeklinde kalıntılar elde edilmiştir. SDS dispersiyonlarında ise yayılmanın hâkim olduğu, kalıntı çapının arttığı ve yüksekliklerin azaldığı daha yassı kalıntılar görülmektedir. PMMA ve PVOH yüzeylerinde ise artık yüksekliklerde belirginlik kaybolmakta, tamamen yayılmış

dispersiyon damlalarından ötürü özellikle PVOH yüzeyi üzerinde daha yassı kalıntılar elde edildiği görülmektedir.

Sonuç olarak, Teflon-FEP ve FS yüzeyleri her tür grafit dispersiyonu ile düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntıların elde edilmesine en uygun yüzeylerdir. Grafit miktarı ve SDS konsantrasyonun değişmesiyle yüzey üzerinde çapları ve yükseklikleri birbirinden farklı düzgün dairesel kalıntılar elde edilebilmektedir. Kalıntıların yükseklikleri daha çok grafit miktarıyla, çapları ise SDS miktarı ile ayarlanabilmektedir.

11.5. Aynı Yüzeyler Üzerinde Elde Edilen SDS/Fulleren ve SDS/Grafit Kalıntılarının Çaplarının Karşılaştırılması

SDS konsantrasyonu, damla hacmi, partikül konsantrasyonu koşulları aynıken sadece kullanılan dispersanın partikül boyutları farklıdır. Fulleren 1-4 nanometre çapında küresel partiküllere sahipken, grafit ortalama 10 mikrometre partikül çapına sahiptir ($<20\ \mu\text{m}$). SDS surfaktanı hem grafitte hem de fullerene adsorplanmaktadır. 1 nm çapındaki fullerenlerin SDS surfaktanı ile adsorpsiyonu şematik olarak Şekil 11.1’de gösterilmiştir [Treubig and Brown, 2000]. Fullerenler nanopartikül olduğu için SDS ile adsorplanmaları daha kolaydır. SDS partiküllere adsorplandığı zaman damla çözeltisi içinde kalan SDS konsantrasyonu düştüğü için damlanın başlangıç temas açısı daha büyük olacaktır. Yani bu temas açısı, adsorpsiyon miktarının kalitatif bir göstergesidir. Dispersiyon damlalarının temas açılarının saf SDS çözeltisi damlasına göre yüksek olması adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir.



Şekil 11.1: Fulleren SDS etkileşimi.

SDS adsorplanmış fulleren ve grafitlerin yüzeyi hidrofilik hale geçer. O sebeple serbest yüzey enerjisi daha yüksek yüzeylerde etkileşimi daha fazla olacağından partiküllerin yüzeye yerleşmesi daha geniş ve düzgün olacaktır. Fulleren dispersiyonları ile Teflon-FEP yüzeyinde düzgün kalıntılar elde edilememiştir. Çünkü SDS adsorplanmış partiküller yüzeylerindeki sülfat grupları nedeniyle hidrofilik özellik gösterdiğinden hidrofobik Teflon-FEP yüzeyi ile etkileşime girmek istemeyecek ve yüzeye yerleşimleri düzgün olmayacaktır. Aynı sebepten hidrofobisitesi Teflon-FEP yüzeyine göre daha düşük olan PP yüzeyi üzerinde daha düzgün kalıntılar elde edilmiştir. Hidrofilik bir yüzey olan PMMA yüzeyi ise hidrofilikliği artmış fulleren partikülleri ile daha çok etkileşimde olacağından diğer yüzeylere kıyasla daha düzgün kalıntılar elde edildiği Şekil 10.78 ile görülmektedir.

Grafit partikülleri ise daha büyük çapa sahip mikro partiküller olduğundan SDS adsorplanması sonunda partikül yüzeyine kaplayan SDS alanı oranı, aynı miktardaki fulleren partiküllerine göre daha az olacaktır. SDS ile kaplanamamış grafit hidrofobdur ve hidrofobik grafit partiküllerinin, hidrofobik yüzeylerde daha düzgün yerleşmiş kalıntı vermesi bu sebeptedir. Teflon-FEP yüzeyi üzerinde kalıntı çapları daha küçük ve düzgün homojen kalıntılar elde edilmiştir. Hidrofobisitesi daha düşük PP yüzeyi üzerinde Teflon-FEP yüzeyine kıyasla kenarları düzgün olmayan kalıntılar elde edilmiştir. PMMA yüzeyinde ise SDS adsorpsiyonunun az olduğu dispersiyonlarda kalıntı içerisinde beyaz bölgeler oluşarak dispersiyondaki fazla SDS molekülleri kalıntıda ayrı faz oluşturmuştur. PMMA yüzeyinde 4 mM SDS içeren dispersiyonun grafit miktarı anca 40 mg/ml olduğunda düzgün kalıntı elde edildiği görülmektedir. Burada grafit miktarı arttığından SDS adsorpsiyonu fazla olmuş ve hidrofilik hale geçen grafit partikülleri ile PMMA yüzeyinin daha fazla etkileşmesi sonucu daha düzgün kalıntılar elde edilmiştir.

Fullerenler ile PP yüzeyi üzerinde SDS konsantrasyonu 4 mM olduğunda 20 ve 40 mg/ml fulleren dispersiyonları ile PMMA yüzeyi üzerinde 2 mM ve 4 mM SDS konsantrasyonlarında 20 ve 40 mg/ml fulleren içeren dispersiyonlar ile düzgün kalıntılar elde edilmiştir. Grafitte ise Teflon-FEP yüzeyi üzerinde 2 mM ve 4 mM SDS konsantrasyonlarında 20 ve 40 mg/ml grafit içeren dispersiyonlar ile PMMA ise 4 mM SDS içeren dispersiyonda grafit miktarı anca 40 mg/ml olduğunda düzgün kalıntılar elde edilmiştir.

Sonuç olarak grafit dispersiyonları ile yüzey enerjisi düşük yüzeylerde (Teflon-FEP), fulleren dispersiyonları ile ise yüzey enerjisi büyük yüzeyler üzerinde (PP, PMMA) daha iyi kalıntılar elde edilmektedir. Serbest yüzey enerjisi yüksek yüzeylerde ancak SDS adsorplanmış grafit partiküllerinin sayısı artınca düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntılar elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

12. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında bulunan önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

i) Saf su damlalarına SDS surfaktanı ilave edildiğinde çözelti damlalarının buharlaşma modeli SDS konsantrasyonuna göre değişiklik gösterir. Seyreltik SDS içeren damlaların Teflon-FEP yüzeyi üzerinde saf su damlası buharlaşmasında olduğu gibi sabit temas açısı modeli ile buharlaşır. SDS konsantrasyonu 500 mM olduğunda kalıntı oluşumu başlar ve buharlaşma sırasında bu konsantrasyona ulaşıldığında damlanın temas çapında takılma görülür. Diğer taraftan, aynı yüzey üzerinde başlangıç SDS konsantrasyonu 500 mM ve üzeri olduğunda SDS çözeltisi damlaları sabit temas çapı modeli ile buharlaşır. Katı yüzeylerin ıslatılabilirlikleri ise surfaktanın yüzeye adsorplanması sebebiyle değişir. Buna göre, SDS varlığı ve konsantrasyonunun artışı ile her tür dispersiyon damlalarının temas açısı düşer ve başlangıç temas çapı ise artar.

Buharlaşma sonunda kalan SDS kalıntılarının şekli de başlangıç SDS konsantrasyonuna bağlıdır. SDS konsantrasyonu arttıkça içleri daha dolu, şekilleri daha düzgün ve daha büyük çapta SDS kalıntıları elde edilirken, seyreltik SDS çözeltilerde daha küçük çapa sahip kalıntılar elde edilir. Grafit ve fulleren gibi dispersan içeren SDS çözeltilerinde, benzer şekilde SDS konsantrasyonunun artışı ile dispersan kalıntısının çapı da artar. Kalıntı çapı her yüzeyde SDS konsantrasyonu ile lineer bir şekilde artmaktadır. Kalıntı çapını etkileyen en önemli etkenlerden biride yüzeylerin serbest yüzey enerjisidir. Hidrofilik yüzeylerde daha büyük, hidrofobik yüzeylerde daha küçük çapta kalıntılar elde edilir. Kalıntı çapı genel olarak yüzey gerilimi değişimi ile lineer olarak artar.

ii) SDS çözeltilerine inert fulleren nano partikülleri ilave edildiğinde tezde çalışılan konsantrasyonlarda, seyreltik SDS konsantrasyonunda SDS moleküllerinin hepsi fulleren üzerine adsorplandığından, fulleren miktarının arttırılması ile dispersiyon damlasının temas açısı ve temas çapında değişiklik olmaz. Başlangıç SDS konsantrasyonu yüksek iken fulleren artışı ile SDS adsorpsiyonu da artacağından temas açılarında artış görülmektedir. Literatürde fulleren ve SDS içeren dispersiyon damlalarının buharlaşması ile oluşan kalıntıların incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır, bu da çalışmanın orijinalliğini göstermektedir. SDS içeren fulleren

dispersiyonları ile kısmen hidrofilik yüzeyler üzerinde daha küçük çapa sahip ve daha düzgün kalıntılar elde edilmiştir. PS ve PMMA yüzeyleri her konsantrasyondaki fulleren dispersiyonları ile düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntıların elde edilmesine en uygun yüzeylerdir. Teflon-FEP yüzeyinde düzgün ve homojen fulleren kalıntıları elde edilememekte ayrıca cam yüzeyinde ise “kahve lekesi” şeklinde iç içe halkalar elde edilmektedir. Buna göre cam yüzeyi üzerindeki buharlaşma kayma-yapışma modeli ile oluşmaktadır ve damlanın tutunduğu yerde partikül birikmesi ile iç içe halkalar oluşmaktadır.

iii) Grafit de inert bir malzeme olduğu için saf su içerisine grafit eklenmesi başlangıç temas açısı değerlerini değiştirmemektedir. Aynı zamanda buharlaşma modeli de değişmemekte ve grafit konsantrasyonundaki artışla bile buharlaşma saf suda olduğu gibi sabit temas açısı modeli ile olmaktadır. SDS içeren çözeltilere grafit ilave edildiğinde SDS molekülleri grafit üzerine adsorplanmakta ve aynı SDS konsantrasyonunda grafit miktarı arttırıldığında temas açısı su açısına yaklaşacak şekilde artış göstermekte, temas çapları ise bir miktar azalmaktadır.

Yüzeylerin serbest yüzey enerjisine bağlı olarak; küçük çapa sahip dairesel grafit kalıntıları hidrofobik yüzeyler üzerinde, daha büyük çapa sahip kalıntılar hidrofil yüzeyler üzerinde elde edilmektedir. Teflon-FEP ve FS yüzeyleri her konsantrasyondaki grafit dispersiyonları ile düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntıların elde edilmesine en uygun yüzeylerdir. Hidrofobik yüzeyler üzerinde küresel kubbe şeklinde ve milimetrik yükseklikte kalıntılar elde edilmektedir. Grafit konsantrasyonu arttıkça elde edilen kalıntıların yükseklikleri de artmakta, SDS miktarının artması ile kalıntı çapı artarak yükseklikler azalmaktadır. Kalıntıların yükseklikleri daha çok grafit miktarıyla, çapları ise SDS miktarı ile ayarlanabilmektedir.

iv) Aynı SDS konsantrasyonu, damla hacmi, partikül konsantrasyonu koşulları altında nanopartikül fulleren ve mikropartikül grafit kullanıldığında her iki dispersanın SDS adsorpsiyonlarının farklı miktarlarda olmasından dolayı bu dispersiyonların kalıntılarının özellikleri değişmektedir. Fullerenler nanopartikül olduğu için SDS ile adsorplanmaları daha kolaydır. Grafit partikülleri ise çok daha büyük çapa sahip mikro partiküller olduğundan SDS adsorplanması sonunda partikül yüzeyine kaplayan SDS alanı oranı, aynı miktardaki fulleren partiküllerine göre daha az olacaktır. SDS molekülleri, partiküllere adsorplandığı zaman damla çözeltisi içinde kalan SDS konsantrasyonu düştüğü için, dispersiyon damlalarının temas

açıları saf SDS çözeltisi damlasına göre daha yüksektir. Farklı SDS ve dispersan konsantrasyonlarındaki dispersiyonlar için, grafit partikülleri ile serbest yüzey enerjisi düşük Teflon-FEP yüzeyi üzerinde düzgün ve homojen kalıntılar elde edilirken, fulleren nanopartikülleri ile serbest yüzey enerjisi yüksek PMMA yüzeyi üzerinde düzgün ve homojen kalıntılar elde edilebilmiştir. SDS adsorplanmış grafit partiküllerinin ancak serbest yüzey enerjisi yüksek yüzeyler üzerinde düzgün geometrik şekle sahip ve içleri homojen kalıntılar verebileceği sonucuna varılmıştır.

12.1. İleride Yapılması Planlanan Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında fullerenlerin içinde hiç SDS çözünmemiş saf su içerisinde dispersiyonları ile çalışılmamıştır. Fulleren içeren saf su dispersiyonları hazırlanarak elde edilen damlaların buharlaşma testleri yapılarak kalıntıların ve buharlaşma modellerinin kıyaslaması yapılabilir. Fullerenlerin konsantrasyonları artırılarak, özellikle cam yüzeyi üzerindeki kayma-yapışma hareketleri ve hangi konsantrasyondan sonra bu davranışı gösterdikleri incelenebilir. Ayrıca bu tez çalışmasında fulleren ve grafit sadece SDS surfaktanı varlığında dispersiye edilmiştir. Fullerenleri dispersiye edecek CTAB gibi farklı surfaktanlar ile çalışma yapıp surfaktanın oluşan kalıntı sonuçları üzerindeki etkisi incelenebilir. Grafit dispersiyonlarının cam üzerindeki kalıntıları oluşturularak fulleren sonuçları ile kıyaslanabilir. Ayrıca farklı sıcaklık ve bağıl nem koşulları altında çalışmalar yapılabilir.

Farklı partikül büyüklüklerine sahip ve sadece karbon içeren bir materyal olan grafen nano partikülleri ile çalışılma yapıp fulleren ve grafit çalışması sonucu elde edilen sonuçlar ile kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- Adams J. R., Merz A. R., (1929), "Hygroscopicity of fertilizer materials and mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry*, 21 (4), 305-307.
- Agarwal M., Griffiths R., (2006), "Measurement of humidity", *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, 7 (3), 95-96.
- Alargova R. G., Deguchi S., Tsujii K., (2001), "Stable colloidal dispersions of fullerenes in polar organic solvents", *Journal of the American Chemical Society*, 123, 10460-10467.
- Amer M. S., Abdu M. T., (2009), "On the evaporation kinetics of C₆₀ /toluene solutions", *Philosophical Magazine Letters*, 89 (10), 615-621.
- Amer M. S., Wang W., (2012), "Effect of fullerene nanospheres on water evaporation kinetics and first-order thermal transitions", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 8216-8222.
- Anantharaju N., Panchagnula M., Neti S., (2009), "Evaporating drops on patterned surfaces: Transition from pinned to moving triple line", *Journal of Colloid Interface Science*, 337, 176-182.
- Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Vovk O. M., Shelkovskyb V. S., Vashchenko L. A., (1995), "On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12, 1281-1282.
- Askounis A., Sefiane K., Koutsos V., Shanahan M. E. R., (2013), "Structural transitions in a ring stain created at the contact line of evaporating nanosuspension sessile drops", *Physical Review E*, 87, 1-8.
- Bacakova L., Grausova L., Vandrovцова M., Vacik J., Frazcek A., Blazewicz S., Kromka A., Rezek B., Vanecek M., Nesladek M., Svorcik V. Vorlicek V. Kopecek M., (2008), "Carbon Nanoparticles as Substrates for Cell Adhesion and Growth", 1st Edition, Nova Science.
- Baena J. R., Gallego M., Valcarcel M., (2002), "Fullerenes in the analytical sciences", *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (3), 187-198.
- Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G. K., (2007), "Medicinal applications of fullerenes", *International Journal of Nanomedicine*, 2 (4), 639-649.
- Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N., (2008), "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Letter*, 8, 902-907.

- Benn T. M., Westerhoff P., Herckes P., (2011), "Detection of fullerenes (C₆₀ and C₇₀) in commercial cosmetics", *Environmental Pollution*, 159, 1334-1342.
- Bernardes J. S., Rezende C. A., Galembeck F., (2010), "Morphology and self-arranging of SDS and DTAB dried on mica surface", *Langmuir*, 26 (11), 7824-7832.
- Bindon H. H., (1965), "A Critical Review of Tables and Charts Used in Psychrometry", 1st Edition, Reinhold.
- Binks B. P., Johnson A. J., Rodrigues J. A., (2010), "Inversion of 'dry water' to aqueous foam on addition of surfactant", *Soft Matter*, 6, 126-135.
- Birdi K. S., Vu D. T., Winter A., (1989), "A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface", *Journal of Physical Chemistry*, 93, 3702-3703.
- Birdi K. S., Vu D. T., (1993), "Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7 (6), 485-493.
- Bormashenko E., Bormashenko Y., Whyman G., Pogreb R., Musin A., Jager R., Barkay Z., (2008), "Contact angle hysteresis on polymer substrates established with various experimental techniques, its interpretation, and quantitative characterization", *Langmuir*, 24, 4020-4025.
- Bormashenko E., Musin A., Zinigrad M., (2011), "Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line", *Colloids Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 385, 235-240.
- Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M., (2003), "Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 913-923.
- Bourges C. M., Shanahan, M. E. R., (1995), "Influence of evaporation on contact angle", *Langmuir*, 11, 2820-2829.
- Buntar V., Weber H. W., (1996), "Magnetic properties of fullerene superconductors", *Superconductor Science and Technology*, 9, 599-615.
- Calvert P., (2001), "Inkjet printing for materials and devices", *Chemistry of Materials*, 13, 3299-3305.
- Carr D. S., Harris B. L., (1949), "Solutions for maintaining constant relative humidity", *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (9), 2014-2015.
- Cazabat A. M., Guena G., (2010), "Evaporation of macroscopic sessile droplets", *Soft Matter*, 6 (12), 2591-2612.
- Chen L. M., Hong Z., Li G., Yang Y., (2009), "Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells", *Advanced Materials*, 21, 1434-1449.

Chen G., Mohamed G. J., (2010), "Complex protein patterns formation via salt-induced self-assembly and droplet evaporation", *European Physics Journal E*, 33, 19-26.

Cui L., Zhang J., Zhang X., Li Y., Wang Z., Gao H., Wang T., Zhu S., Yu H., Yang B., (2012a), "Avoiding coffee ring structure based on hydrophobic silicon pillar arrays during single-drop evaporation", *Soft Matter*, 8, 10448-10456.

Cui L., Zhang J., Zhang X., Huang L., Wang Z., Li Y., Gao H., Zhu S., Wang T., Yang B., (2012b), "Suppression of the coffee ring effect by hydrosoluble polymer additives", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 2775-2780.

Crivoi A., Duan F., (2013a), "Effect of surfactant on the drying patterns of graphite nanofluid droplets", *Journal of Physical Chemistry B*, 117, 5932-5938.

Crivoi A., Duan F., (2013b), "Elimination of the coffee-ring effect by promoting particle adsorption and long-range interaction", *Langmuir*, 29, 12067-12074.

Crivoi A., Duan F., (2013c), "Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nanofluid droplets", *Physical Review E*, 87, 3-8.

Çengel Y. A., Boles M. A., (1998), "Thermodynamics: An Engineering Approach", 3th Edition, McGraw-Hill.

Dandan M., Erbil H. Y., "Evaporation rate of graphite liquid marbles: comparison with water droplets", *Langmuir*, 25 (14), 8362-8367.

Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., Huber G., Nagel S. R., Witten T. A., (1997), "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops", *Nature*, 389, 827-828.

Deegan R. D., (2000), "Pattern formation in drying drops", *Physical Review E*, 61 (1), 475-485.

Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., Huber G., Nagel S. R., Witten T. A., (1997), "Contact line deposits in an evaporating drop", *Physical Review E*, 62 (1), 756-765.

Deguchi S., Alargova R. G., Tsujii K., (2001), "Stable dispersions of fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in water. Preparation and characterization", *Langmuir*, 17, 6013-6017.

Dhawan A., Taurozzi J. S., Pandey A. K., Shan W., Miller S. M., Hashsham S. A., Tarabara V. V., (2006), "Stable colloidal dispersions of C₆₀ fullerenes in water: evidence for genotoxicity", *Environmental Science & Technology*, 40, 7394-7401.

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., (2011a), "Diffusion-controlled evaporation of sodium dodecyl sulfate solution drops placed on a hydrophobic substrate", *Journal of Colloid and Interface Science*, 362, 524-531.

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., Binks B. P., Salama I. E., (2011b), “Liquid marble stabilized by graphite particles from aqueous surfactant solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 384, 417-426.

Dominguez H., (2007), “Self-aggregation of the SDS surfactant at a solid liquid interface”, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 4054-4059.

Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E. Y., (2008), “Approaching ballistic transport in suspended graphene”, *Nature Nanotechnology*, 3, 491-495.

Dugas V., Broutin J., Souteyrand E., (2005), “Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing”, *Langmuir*, 21, 9130-9136.

Duggal R., Hussain F., Pasquali M., (2006), “Self-Assembly of single-walled carbon nanotubes into a sheet by drop drying”, *Advanced Materials*, 18, 29-34.

Dutschk V., Sabbatovskiy K. G., Stolz M., Grundke K., Rudoy V. M., (2003), “Unusual wetting dynamics of aqueous surfactant solutions on polymer surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 456-462.

Duursma G. R., Sefiane K., David S., (2010), “Advancing and receding contact lines on patterned structured surfaces”, *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 737-743.

Dyer I., (2012), “Measurement of humidity”, *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, 13 (3), 121-123.

Eizenberg M., Blakely J. M., (1970), “Carbon monolayer phase. Condensation on Ni (111)”, *Surface Science*, 82, 228-236.

El-Hefian E. A., Yahaya A. H., (2011), “Investigation on some properties of SDS solutions”, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5 (7), 1221-1227.

Elworthy P. H., Mysels K. J., (1966), “The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation”, *Journal of Colloid Interface Science*, 21, 331-347.

Engel M., Small J. P., Steiner M., Freitag M., Green A. A., Hersam M. C., Avouris P., (2008), “Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays”, *ACS Nano*, 2, 2445-2452.

Eral H. B., Augustine D. M., Duits M. H. G., Mugele F., (2011), “Suppressing the coffee stain effect: how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting”, *Soft Matter*, 7, 4954-4958.

Erbil, H. Y., Meriç, R. A., (1997), “Evaporation of sessile drops on polymer surfaces: ellipsoidal cap geometry”, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6867-6873.

Erbil H. Y., (1998), "Determination of the peripheral contact angle of sessile drops on solids from the rate of drop evaporation", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 9234-9238.

Erbil H. Y., McHale G., Rowan S. M., Newton M. I., (1999a), "Determination of the receding contact angle of sessile drops on polymer surfaces by evaporation", *Langmuir*, 15 (21), 7378-7385.

Erbil H. Y., McHale G., Rowan S. M., Newton M. I., (1999b), "Analysis of evaporating droplets using ellipsoidal cap geometry", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13 (12), 1375-1391.

Erbil H. Y., (1999), "Determination of the peripheral contact angle of sessile drops on solids from the rate of drop evaporation", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13 (12), 1405-1413.

Erbil H. Y., Dogan M., (2000), "Determination of diffusion coefficient-vapor pressure product of some liquids from hanging drop evaporation", *Langmuir*, 16, 9267-9272.

Erbil H. Y.; Avci Y., (2002), "Simultaneous determination of toluene diffusion coefficient in air from thin tube evaporation and sessile drop evaporation on a solid surface", *Langmuir*, 18, 5113-5119.

Erbil H. Y., McHale G., Newton M. I., (2002), "Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode", *Langmuir*, 18, 2636-2641.

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

Erbil H. Y., (2012), "Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review", *Advances in Colloid Interface Science*, 170, 67-86.

Fainerman V. B., Makievski A. V., Krägel J., Javadi A., Miller R., (2007), "Studies of the rate of water evaporation through adsorption layers using drop shape analysis tensiometry", *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 249-253.

Fang X., Li B., Petersen E., Ji Y., Sokolov J. C., Rafailovich M. H., (2005), "Factors controlling the drop evaporation constant", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 20554-20557.

Fang X., Pimentel M., Sokolov J., Rafailovich M., (2010), "Dewetting of the three-phase contact line on solids", *Langmuir*, 26 (11), 7682-7685.

Fang X., Pahi A. B., Li H., Somasundaran P., (2012), "Enhancement of water transport through the liquid-vapor interface by surfactants", *Soft Matter*, 8, 8959-8964.

Farn R. J., (2006), "Chemistry and Technology of Surfactants", 1st Edition, Blackwell.

Fowkes F. M., Harkins W.D., (1940), "The state of monolayers adsorbed at the interface solid-aqueous solution", *Journal of American Chemical Society*, 62, 3377-3386.

Fowkes, F. M., (1964), "Attractive forces at interfaces", *Industrial & Engineering Chemistry*, 56 (12), 40-52.

Furuta T., Sakai M., Isobe T., Nakajima A., (2009a), "Evaporation behavior of microliter- and sub-nanoliter-scale water droplets on two different fluoroalkylsilane coatings", *Langmuir*, 25 (20), 11998-12001.

Furuta T., Nakajima A., Sakai M., Isobe T., Kameshima Y., Okada K., (2009b), "Evaporation and sliding of water droplets on fluoroalkylsilane coatings with nanoscale roughness", *Langmuir*, 25 (10), 5417-5420.

Geankoplis, C. J., (2003), "Transport Process and Separation Process Principles", 4th Edition, Prentice Hall.

Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183-191.

Ginzburg B. M., Tuichiev S., Tabarov S. Kh., Lavrent'ev V. K., Melenevskaya E. Y., Pozdnyakov A. O., Pozdnyakov O. F., Shepelevskii A. A., Shibaev L. A., (2005), "Effect of fullerene C₆₀ on structuring of toluene", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78 (6), 1027-1030.

Ginzburg B. M., Ugolkov V. L., Fedorova G. N., Melenevskaya E. Yu., Shibaev L. A., Tuichiev Sh., (2006), "Influence of fullerene C₆₀ on the kinetics of toluene evaporation", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79 (7), 1202-1203.

Green J., Dyer I., (2009), "Measurement of humidity", *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, 10 (1), 45-47.

Greenspan L., (1977), "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions", *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 81 (1), 89-96.

Golovko D. S., Butt H. J., Bonaccorso E., (2009), "Transition in the evaporation kinetics of water microdrops on hydrophilic surfaces", *Langmuir*, 25, 75-78.

Good, R. J., (1993), "Contact Angle Wettability and Adhesion", 1st Edition, VSP Utrecht.

Good, R. J., (1952), "A Thermodynamic derivation of Wenzel's modification of Young's equation for contact angles; together with a theory of hysteresis", *Journal of American Chemical Society*, 74, 5041-5042.

Gönül N., (2000), "Çok Fazlı Sistemler (I) Yüzey kimyası ve Kolloidler", *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, 81, 33-80.

Halford B., (2006), "Fullerene for the face", Chemical & Engineering News: Science & Technology, 84 (13), 47-50.

Helmy A. K., Ferreiro E. A., de Bussetti S. G., (2007), "The water/graphitic-carbon interaction energy", Applied Surface Science, 253, 4966-4969.

Heo S. H., Ihsan A., Yoo S. H., Ali G., Cho S. O., (2010), "Stable field emitters for a miniature x-ray tube using carbon nanotube drop drying on a flat metal tip", Nanoscale Research Letter, 5, 720-724.

Hu H., Larson R. G., (2002), "Evaporation of sessile droplet on a substrate", Journal of Physical Chemistry B, 106, 1334-1344.

Hu H., Larson R. G., (2005a), "Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet", Langmuir, 21, 3963-3971.

Hu H., Larson R. G., (2005b), "Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet", Langmuir, 21, 3972-3980.

Hu H., Larson R. G., (2006), "Marangoni effect reverses coffee-ring depositions", Journal of Physical Chemistry B, 110 (14), 7090-7094.

Huang L., Cui X., Dukovic G., O'Brien S. P., (2004), "Self-organizing high-density single-walled carbon nanotube arrays from surfactant suspensions", Nanotechnology, 15, 1450-1454.

Hungerbühler H., Guldi D. M., Asmus K. D., (1993), "Incorporation of C₆₀ into artificial lipid membranes", Journal of American Chemical Society, 115, 3386-3387.

Hyung H., Kim J. H., (2009), "Dispersion of C₆₀ in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes", Water Research, 43, 2463-2470.

Ivanova N. A., Starov V., Johnson D., Hilal N., Rubio R., (2009), "Spreading of aqueous solutions of trisiloxanes and conventional surfactants over PTFE AF coated silicone wafers", Langmuir, 25, 3564-3570.

Ivanova N. A., Starov V. M., (2011), "Wetting of low free energy surfaces by aqueous surfactant solutions", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16, 285-291.

Janczuk B., Białopiotrowicz T., Zdziennicka A., (1999), "Some remarks on the components of the liquid surface free energy", Journal of Colloid and Interface Science, 211, 96-103.

Jiang L., Gao L., Sun J., (2003), "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes", Journal of Colloid and Interface Science, 260, 89-94.

Kai Y., Komazawa Y., Miyajima A., Miyata N., Yamakoshi Y., (2003), "[60] Fullerene as a novel photoinduced antibiotic", Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures, 11 (1), 79-87.

Kim J. H., Ahn S. II, Kim J. H., Zin W. C., (2007), "Evaporation of water droplets on polymer surfaces", *Langmuir*, 23, 6163-6169.

Kiraly Z., Findenegg G. H., Klumpp E., Schlimper H., Dekany I., (2001), "Adsorption calorimetric study of the organization of sodium n-decyl sulfate at the graphite/solution interface", *Langmuir*, 17, 2420-2425.

Ko H. Y., Park J., Shin H., Moon J., (2004), "Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet", *Chemistry of Materials*, 16, 4212-4215.

Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., (1985), "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318, 162-163.

Lee K. S., Starov V. M., (2007), "Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers: Influence of solubility and micelles disintegration", *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 631-642.

Lee K. S., Ivanova N., Starov V. M., Hilal N., Dutschk V., (2008), "Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 144, 54-65.

Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., (2008), "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321, 385-388.

Lens M., (2011), "Recent progresses in application of fullerenes in cosmetics", *Recent Patents on Biotechnology*, 5 (2), 67-73.

Levi N., Hantgan R. R., Lively M. O., Carroll D. L., Prasad G. L., (2006), "C₆₀-Fullerenes: Detection of intracellular photoluminescence and lack of cytotoxic effects", *Journal of Nanobiotechnology*, 4 (14), 1-11.

Li Q., Zhu Y. T., Kinloch I. A., Windle A. H., (2006), "Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13926-13930.

Li G., Flores S. M., Vavilala C., Schmittl M., Graf K., (2009), "Evaporation dynamics of microdroplets on self-assembled monolayers of dialkyl disulfides", *Langmuir*, 25 (23), 13438-13447.

Li Y. F., Sheng Y. J., Tsao H. K., (2013), "Evaporation stains: suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis", *Langmuir*, 29, 7802-7811.

Lim S. C., Lee D. S., Kim K. K., Choi Y. C., Kim H. S., Lee J. H., Paik U., Lee Y. H., (2009), "Fluidic properties of carbon nanotube inks and field emission properties of ink jet-printed emitters", *Japanese Journal of Applied Physics*, 48, 1-5.

Liu R., Ding H., Lin J., Shen F., Cui Z., Zhang T., (2012), "Fabrication of platinum-decorated single-walled carbon nanotube based hydrogen sensors by aerosol jet printing", *Nanotechnology*, 23, 1-7.

Lu G., Yu K., Chen J., (2012), “Ordered assembly of sorted single-walled carbon nanotubes by drying an aqueous droplet on a meshed substrate”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 6968-6976.

Lucassen-Reynders E. H., (1963), “Contact angles and adsorption on solids”, *Journal of Physical Chemistry*, 67, 969-972.

Lunkenheimer K., Zembala M., (1997), “Attempts to study a water evaporation retardation by soluble surfactants”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 188, 363-371.

Maeyoshi Y., Saeki A., Suwa S., Omichi M., Marui H., Asano A., Tsukuda S., Sugimoto M., Kishimura A., Kataoka K., Seki S., (2012), “Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics”, *Scientific Reports*, 600, 1-6.

Majumder M., Rendall C. S., Eukel J. A., Wang J. Y. L., Behabtu N., Pint C. L., Liu T. Y., Orbaek A. W., Mirri F., Nam J., Barron A. R., Hauge R. H., Schmidt H. K., Pasquali M., (2012), “Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying”, *Journal of Physical Chemistry B*, 116, 6536-6542.

Manne S., Cleveland J. P., Gaub H. E., Stucky G. D., Hansma P. K., (1994), “Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer”, *Langmuir*, 10, 4409-4413.

Meric R. A., Erbil H. Y., (1998), “Evaporation of sessile drops on solid surfaces: pseudo-spherical cap geometry”, *Langmuir*, 14 (7), 1915-1920.

Minami D., Horikoshi S., Sakai H., Abe M., (2011), “Simulation of dynamic behavior of surfactants on a hydrophobic surface using periodic-shell boundary molecular dynamics”, *Journal of Oleo Science*, 60 (4), 171-176.

McHale G., Rowan S. M., Newton M. I., Banerjee M. K., (1998), “Evaporation and the wetting of a low-energy solid surface”, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1964-1967.

McHale G., Erbil H. Y., Newton M. I., Natterer S., (2001), “Analysis of shape distortions in sessile drops”, *Langmuir*, 17, 6995-6998.

McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., Erbil H. Y., (2005), “Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface”, *Langmuir*, 21, 11053-11060.

Mchedlov N. O., Klochkov V. K., Andrievsky G. V., (1997), “Colloidal dispersions of fullerene in water: some properties and C₆₀ regularities of coagulation by electrolytes”, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 93 (24), 4343-4346.

Milne A. J. B., Amirfazli A., (2010), “Autophilic effect: wetting of hydrophobic surfaces by surfactant solutions”, *Langmuir*, 26 (7), 4668-4674.

- Moroi Y., Yoshida N., (1997), "A new approach to micellization parameters: its application to sodium dodecyl sulfate micelle", *Langmuir*, 13, 3909-3912.
- Moffat J. R., Sefiane K., Shanahan M. E. R., (2009a), "Nanofluid droplet evaporation kinetics and wetting dynamics on flat substrates", *Journal of Nano Research*, 7, 75-80.
- Moffat J. R., Sefiane K., Shanahan M. E. R., (2009b), "Effect of TiO nanoparticles on contact line stick slip behavior of volatile drops", *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 8860-8866.
- Nakahara H., Shibata O., Rusdi M., Moroi Y., (2008), "Examination of surface adsorption of soluble surfactants by surface potential measurement at the air/solution interface", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 6398-6403.
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666-669.
- O'Brien F. E. M., (1948), "The control of humidity by saturated salt solutions", *Journal of Science Instruments*, 25, 73-76.
- Oregon D., Sefiane K., Shanahan M. E. R., (2011), "Stick-slip of evaporating droplets: Substrate hydrophobicity and nanoparticle concentration", *Langmuir*, 27, 12832-12843.
- Osawa E., (1970), "Superaromaticity", *Chemical Abstracts*, 25, 854-863.
- Owens D. K., Wendt R. C., (1969), "Estimation of the surface free energy of polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1741-1747.
- Panwar, A. K., Barthwal, S. K., Ray, S., (2003), "Effect of evaporation on the contact angle of a sessile drop on solid substrates", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17, 1321-1329.
- Park C., Song H. J., Choi H. C., (2009), "The critical effect of solvent geometry on the determination of fullerene (C₆₀) self-assembly into dot, wire and disk structures", *Chemical Communications*, 4803-4805.
- Paruchuri V. K., Nguyen A. V., Miller J. D., (2004), "Zeta-potentials of self-assembled surface micelles of ionic surfactants adsorbed at hydrophobic graphite surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 250, 519-526.
- Picknett R. G., Bexon R., (1977), "The evaporation of sessile or pendant drops in still air", *Journal of Colloid and Interface Science*, 61 (2), 336-350.
- Pycke B. F. G., Benn T. M., Herckes P., Westerhoff P., Halden R. U., (2011), "Strategies for quantifying C₆₀ fullerenes in environmental and biological samples and implications for studies in environmental health and ecotoxicology", *Trends in Analytical Chemistry*, 30 (1), 44-57.

Rowan S. M., Newton M. I., McHale G., (1995), "Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces", *Journal of Physical Chemistry*, 99, 13268-13271.

Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C., (1993), "Solubility of C₆₀ in a variety of solvents", *Journal of Physical Chemistry*, 97, 3379-3383.

Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K., (1975), "Studies of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions by activity measurements", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48 (5), 1397-1403.

Sathish M., Miyazawa K., (2007), "Size-tunable hexagonal Fullerene (C₆₀) nanosheets at the liquid liquid interface", *Journal of American Chemical Society*, 129, 13816-13817.

Sathish M., Miyazawa K., Hill J. P., Ariga K., (2009), "Solvent engineering for shape-shifter pure fullerene (C₆₀)", *Journal of American Chemical Society*, 131, 6372-6373.

Schönfeld F., Graf K. H., Hardt S., Butt H. J., (2008), "Evaporation dynamics of sessile liquid drops in still air with constant contact radius", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 3696-3699.

Schweighofer K. J., Essmann U., Berkowitz M., (1997), "Simulation of sodium dodecyl sulfate at the water-vapor and water-carbon tetrachloride interfaces at low surface coverage", *Journal Physical Chemistry B*, 101, 3793-3799.

Sefiane K., (2010), "On the formation of regular patterns from drying droplets and their potential use for bio-medical applications", *Journal of Bionic Engineering*, 7, 82-93.

Semenov K. N., Charykov N. A., Keskinov V. A., Piartman A. K., Blokhin A. A., Kopyrin A. A., (2010), "Solubility of light fullerenes in organic solvents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 13-36.

Semenov S., Trybala A., Agogo H., Kovalchuk N., Ortega F., Rubio R. G., Starov V. M., Velarde M. G., (2013), "Evaporation of droplets of surfactant solutions", *Langmuir*, 29, 10028-10036.

Shanahan M. E. R., Bourges, C., (1994), "Effects of evaporation on contact angles on polymer surfaces", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14 (3), 201-205.

Shanahan M. E. R., (1995), "Simple theory of "stick-slip" wetting hysteresis", *Langmuir*, 11, 1041-1043.

Shanahan M. E. R., Sefiane K., (2009), "Kinetics of triple line motion during evaporation", *Wettability and Adhesion*, 6, 19-31.

Shanahan M. E. R., Sefiane K., Moffat R. J., (2011), "Dependence of volatile droplet lifetime on the hydrophobicity of the substrate", *Langmuir*, 27, 4572-4577.

Sharma R., Lee C. Y., Choi J. H., Chen K., Strano M. S., (2007), “Nanometer positioning, parallel alignment, and placement of single anisotropic nanoparticles using hydrodynamic forces in cylindrical droplets”, *Nano Letter*, 7 (9), 2693-2700.

Sharma R., Strano M. S., (2009), “Centerline placement and alignment of anisotropic nanotubes in high aspect ratio cylindrical droplets of nanometer diameter”, *Advanced Materials*, 21, 60-65.

Shi L., Shen P., Zhang D., Lin Q., Jiang Q., (2009), “Wetting and evaporation behaviors of water-ethanol sessile drops on PTFE surfaces”, *Surface and Interface Analysis*, 41, 951-955.

Shin D. H., Lee S. H., Jung J. Y., Yoo J. Y., (2009), “Evaporating characteristics of sessile droplet on hydrophobic and hydrophilic surfaces”, *Microelectronic Engineering*, 86, 1350-1353.

Shrestha L. K., Hill J. P., Tsuruoka T., Miyazawa K., Ariga K., (2013a), “Surfactant-assisted assembly of fullerene (C₆₀) nanorods and nanotubes formed at a liquid-liquid interface”, *Langmuir*, 29 (24), 7195–7202.

Shrestha L. K., Yamauchi Y., Hill J. P., Miyazawa K., Ariga K., (2013b), “Fullerene crystals with bimodal pore architectures consisting of macropores and mesopores”, *Journal of American Chemical Society*, 135, 586-589.

Sirotkin A. K., Zarubaev V. V., Poznyakova L. N. , Dumpis M. A., Muravieva T. D., Krisko T. K., Belousova I. M., Kiselev O. I., Piotrovsky L. B., (2006), “Pristine fullerene C₆₀: Different water soluble forms-different mechanisms of biological action”, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 43, 327-333.

Small W. R., Walton C. D., Loos J., in het Panhuis M., (2006), “Carbon nanotube network formation from evaporating sessile drops”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13029-13036.

Socol Y., Guzman I. S., (2006), “Fast ring-shape self-assembling in water-based ink-jetted droplets”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 18347-18350.

Soltman D., Subramanian V., (2008), “Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect”, *Langmuir*, 24, 2224-2231.

Song J. W., Kim J., Yoon Y. H., Choi B. S., Kim J. H., Han C. S., (2008), “Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern”, *Nanotechnology*, 19, 2-7.

Starov V. M., Kosvintsev S. R., Velarde M. G., (2000), “Spreading of surfactant solutions over hydrophobic substrates”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 185-190.

Starov V. M., (2004), “Surfactant solutions and porous substrates: spreading and imbibition”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 111, 3-27.

Starov V., Ivanova M., Rubio R. G., (2004), "Why do aqueous surfactant solutions spread over hydrophobic substrates?", *Advances in Colloid and Interface Science*, 161, 153-162.

Suzuki K., Yamaguchi T., (2011), "Spiral alignment of fullerene microcrystals via dewetting", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 539, 83-87.

Suzuki T., Ito H., Oishi S., (2002), "Evaluation of interparticle pore network of porous carbon material using macro crystal model", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 388, 477-480.

Still T., Yunker P. J., Yodh A. G., (2012), "Surfactant-induced Marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops", *Langmuir*, 28, 4984-4988.

Stokes R. H., Robinson R. A., (1949), "Standard solutions for humidity control at 25° C", *Industrial and Engineering Chemistry*, 41 (9), 2013-2013.

Szymczyk K., Janczuk B., (2008), "Wetting behavior of aqueous solutions of binary surfactant mixtures to poly(tetrafluoroethylene)", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22, 1145-1157.

Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B., (2012a), "Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 402, 132-138.

Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B., (2012b), "Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system: II. Work of adhesion and adsorption of surfactant at polymer-solution and solution-air interfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 402, 139-145.

Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., (2006), "Chemistry of carbon nanotubes", *Chemical Reviews*, 106, 1105-1136.

Todorovic B. M., Jokanovic V., Jovanovic S., Kleut D., Dramicanin M., Markovic Z., (2009), "Surface chemical modification of fullerene by mechanochemical treatment", *Applied Surface Science*, 255, 7537-7541.

Torres V. M., Posa M., Srdjenovic B., Simplicio A. L., (2011), "Solubilization of fullerene C₆₀ in micellar solutions of different solubilizers", *Colloids and Surfaces B*, 82, 46-53.

Thompson B. C., Frechet J. M J., (2008), "Polymer-fullerene composite solar cells", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 58-77.

Treubig Jr. J. M., Brown P. R., (2000), "Novel approach to the analysis and use of fullerenes in capillary electrophoresis", *Journal of Chromatography A*, 873, 257-267.

Truskett V. N., Stebe K. J., (2003), "Influence of surfactants on an evaporating drop: fluorescence images and particle deposition patterns", *Langmuir*, 19, 8271-8279.

Tseluikin V. N., Tolstova I. V., Gunkin I. F., Pankstyanov A. Y., (2005), "Preparation of aqueous colloidal dispersion of C₆₀ fullerene", *Colloid Journal*, 67 (4), 522-523.

Tseluikin V. N., Chubenko I. S., Gunkin I. F., Pankstyanov A. Y., (2006), "Colloidal dispersion of fullerene C₆₀ free of organic solvents", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79 (2), 325-326.

van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J., (1988), "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", *Chemical Reviews*, 88, 927-941.

Wanless E. J., Ducker W. A., (1996), "Organization of sodium dodecyl sulfate at the graphite-solution interface", *Journal of Physical Chemistry*, 100, 3207-3214.

Wanless E. J., Davey T. W., Ducker W. A., (1996), "Surface aggregate phase transition", *Langmuir*, 13, 4223-4228.

Werder T., Walther J. H., Jaffe R. L., Halicioglu T., Koumoutsakos P., (2003), "On the water carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1345-1352.

Weon B. M., Je J. H., (2010), "Capillary force repels coffee-ring effect", *Physical Review E*, 82, 5-7.

Winston P. W., Bates, D. H., (1960), "Saturated solutions for the control of humidity in biological research", *Ecology*, 41 (1), 232-237.

Xia X. R., Monteiro N. A., Riviere J. E., (2006), "Trace analysis of fullerenes in biological samples by simplified liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1129, 216-222.

Yoshida Z., Osawa E., (1971), "Aromaticity", *Kagaku Dojin*, 22, 174-178.

Young T., (1805), "An essay on the cohesion of fluids", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.

Yunker P. J., Still T., Lohr M. A., Yodh A. G., (2011), "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions", *Nature*, 476, 308-311.

Zeng H., Kristiansen K., Wang P., Bergli J., Israelachvili J., (2011), "Surface-induced patterns from evaporating droplets of aqueous carbon nanotube dispersions". *Langmuir*, 27, 7163-7167.

Zettlemoyer A. C., (1968), "Hydrophobic surfaces", *Journal of Colloid Interface Science*, 28, 343-369.

Zhang J., Kim S. K., Sun X., Lee H., (2007), “Ramified fractal-patterns formed by droplet evaporation of a solution containing single-walled carbon nanotubes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 292, 148-152.

Zhang S., Li Q., Kinloch I. A., Windle A. H., (2010), “Ordering in a droplet of an aqueous suspension of single-wall carbon nanotubes on a solid substrate”, *Langmuir*, 26 (3), 2107-2112.

ÖZGEÇMİŞ

Merve DANDAN DOĞANCI 1984 yılında Sakarya’da doğdu. İlköğrenimini 50. Yıl İlkokulu’nda, orta öğrenimini Erenler Ortaokulu’nda ve lise öğrenimini 2001 yılında Adapazarı Atatürk Süper Lisesi’nde tamamladı. Aynı yıl başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ndeki lisans eğitimini 2005 yılında tamamlayarak, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Ocak ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde doktora eğitimine başladı. Ardından Kasım ayında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., (2011), “Diffusion-controlled evaporation of Sodium Dodecyl Sulfate solution drops placed on a hydrophobic substrate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362, 524-531.

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., Binks B. P., Salama I. E., (2011), “Liquid marbles stabilized by graphite particles from aqueous surfactant solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, 417-426.

Doğancı M. D., Erbil H. Y., (2013), “Shape and diameter control of C₆₀ fullerene micro-stains by evaporation of aqueous SDS-fullerene dispersion drops”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 432, 104-109.

Doğancı M. D., Erbil H. Y., (2013), “Geometric Control of C₆₀ Fullerene Stains by Evaporation of Aqueous SDS-Fullerene Dispersion Drops”, 1st International Workshop on Wetting and Evaporation: Droplets of Pure and Complex Fluids, Marseilles, France, 17-20 June.

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., (2010), “PTFE Yüzeyi Üzerindeki Su Damlasında Sodyum Dodesil Sülfat Sürfaktan Varlığının Buharlaşıma Hızına Etkisi”, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs.

Doğancı M. D., Sesli B. U., Erbil H. Y., (2010), “Sodyum Dodesil Sülfat Çözeltisi ile Hazırlanan Grafit Sıvı Bilya Damlasının Buharlaşıma Hızı”, 19. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 22-25 Haziran.

Çavuşoğlu S., Doğancı M. D., Erbil H. Y., (2011), “Geometric Control of Graphite Micro-Stains by Drop Evaporation of SDS-Graphite Dispersions”, 7. Türkiye Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, NanoTR-VII, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 27 Haziran-1 Temmuz.

Doğancı M. D., Erbil H. Y., (2012), “Damla Buharlaşması Sonucu Oluşan SDS Sürfaktan Kalıntısı Çaplarına SDS Konsantrasyonu Etkisi”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, Koç Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 3-6 Eylül.