

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

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT
ORTAMINDA SENTEZLENEN
FLOROAKRİLAT KOPOLİMERDEN
SÜPER-HİDROFOBİK, SÜPER-OLEOFOBİK
YÜZEY VE SIVI BİLYA ELDESİ VE
UYGULAMALARI

UĞUR CENGİZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE

2012

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

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT
ORTAMINDA SENTEZLENEN
FLOROAKRİLAT KOPOLİMERDEN SÜPER-
HİDROFOBİK, SÜPER-OLEOFOBİK YÜZEY
VE SIVI BİLYA ELDESİ VE UYGULAMALARI

UĞUR CENGİZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. H. YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/06/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Uğur Cengiz'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Sezai SARAÇ (İTÜ)

ÜYE

: Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet EROĞLU (Marmara Üniversitesi)

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA SENTEZLENEN FLOROAKRİLAT KOPOLİMERDEN SÜPER-HİDROFOBİK, SÜPER-OLEOFOBİK YÜZEY VE SIVI BİLYA ELDESİ VE UYGULAMALARI

YAZAR ADI: UĞUR CENGİZ

Süperoleofobik (süper yağ-itici) ve süperhidrofobik (süper su-itici) yüzeyler, üzerlerinde sırasıyla yağ ve su sıvılarının 150° 'den büyük temas açısı ve çok düşük “temas açısı karmaşası” veren yüzeyler olarak tanımlanır. Bu yüzeylerin, hava veya su içerisindeki organik, inorganik veya biyolojik maddelerin sebep olduğu kirlenmeyi önlemek gibi pratikte birçok uygulaması vardır. Bu konu, son zamanlarda özellikle fırın ve ocak gibi mutfak yüzeylerinde yağ itici yüzeylerin kullanımının artması ile endüstriyel olarak ciddi önem kazanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, süperhidrofob ve süperoleofob yüzey eldesin de kullanılacak düşük yüzey enerjili perfloroakrilat kopolimerleri, CO_2 -genişletilmiş monomer içerisinde sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının, reaksiyona beslenen perfloroakrilat miktarı arttıkça doğrusal olarak düştüğü ve toplam monomer başına CO_2 oranının artmasıyla da doğrusal olarak arttığı bulunmuştur. Bu kopolimerlerden faz ayrımı tekniği ile sentezlenen pürüzlü süperhidrofob yüzeyler başarı ile yapılsa da, bu yüzeylerin süperoleofob olmadığı saptanmıştır. Ancak daha sonra hegzadekan damlasının 152° açı verdiği süperoleofob yüzey, sıvı CO_2 ortamında polimer çözeltisine silika partiküller karıştırılarak elde edilmiştir.

Ayrıca, yüzey gerilimleri 20,7-72,8 mN/m arasında değişen 14 farklı sıvı damlası, flor içeren polimer tozlar ile kaplanarak sıvı bilyeler elde edilmiş ve bunların ömürleri saptanmıştır. Sıvı bilyelerin partikül çaplarının, $8\ \mu\text{m}$ ' den $60\ \mu\text{m}$ ' ye artması ile su üzerindeki su bilye ömürlerinin 170 dakikadan 1 dakikaya düştüğü

görülmüştür. En kararlı sıvı bilye ise cam ve su üzerinde bir haftaya yakın bir sürede küresel şeklinde bir değişiklik olmayan hegzadekan sıvı bilyesidir.

Öte yandan, çapları 410-1450 nm arası değişen boncuksuz ve boncuk içeren fiberler, elektrospinning tekniği ile floroakrilat terpolimer kullanılarak sentezlenmiştir. Fiber çaplarının terpolimer molekül ağırlığı, DMF içerisindeki konsantrasyonu ve akış hızı artması ile arttığı, uygulanan elektrik alanın düşmesi ile azaldığı bulunmuştur. Hiyerarşik bir düzen içinde olan boncuk fiber yüzeyinde su, gliserin ve etilen glikol damlalarının temas açısı değerleri sırasıyla 172°, 167° ve 163° olduğu bulunmuştur. Hegzadekan damlası temas açısı değerleri ise boncuk fiber yüzeylerinde 70° iken, boncuksuz fiber yüzeylerinde 0° temas açısı vererek yayılmaktadır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: FORMATION OF SUPERHYDROPHOBIC AND SUPEROLEOPHOBIC SURFACES FROM FLUOROACRYLATE COPOLYMERS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM AND LIQUID MARBLE AND APPLICATIONS

AUTHOR: UĞUR CENGİZ

Superoleophobic and superhydrophobic surfaces are defined as surfaces on which oil and water drops form a contact angle larger than 150° and having a very low “contact angle hysteresis”. These surfaces are applied to prevent the contamination caused by organic, inorganic or biological substances which are present in air or water. This subject has recently gained high industrial interest as a result of the usage of oil repellent surfaces in the kitchen ovens, benches and stoves.

Low surface energy of perfluoroacrylate copolymer surfaces were synthesized in the CO_2 -expanded monomer phase and used to obtain superhydrophobic and superoleophobic surfaces. It was found that the molecular weights of the synthesized copolymers linearly decreased as the ratio of perfluoroacrylate feed to the reactor increased and also linearly increased as the CO_2 /total monomer ratio increased. Rough superhydrophobic surfaces were successfully synthesized from these copolymers via the phase separation method. However, these surfaces were not superoleophobic. A superoleophobic surface was obtained where a hexadecane drop gives a 152° degree by mixing silica particles into a perfluoropolymer solution in the liquid CO_2 environment.

Liquid marbles were also obtained by encapsulating fluor containing polymer particles onto 14 different liquids in which their surface tension values were between 20.7-72.8 mN/m. Life-times of these liquid marbles were also determined. It was observed that the life-time of water marbles on water surface decreased from 170

minutes to 1 minute by increasing the particle diameter of the liquid marbles from 8 to 60 μm . The most stable liquid marble was the hexadecane marble, whose spherical shape did not change for almost a week on both glass and water surfaces.

Beads containing and uniform fiber with diameters ranging from 410 to 1450 nm were synthesized by the electrospinning technique using fluoroacrylate terpolymer. It was determined that the fiber diameters increased with the terpolymer molecular weight, polymer concentration in DMF and flow rate increase, and it decreased with the decrease of applied electric field. The contact angle of the water, glycerine and ethylene glycol drops on the bead-fiber layer surface having a hierarchical order was also found as 172° , 167° and 163° , respectively. It was determined that the contact angle values of hexadecane drops on bead containing fiber surfaces was 70° , while it spreads on the uniform fiber layers with a contact angle of 0° .

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamı yapabilmem için gerekli tüm imkânları sağlayan, doktora eğitimim boyunca benden bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yol gösteren ve destek olan, çalışma azmi ve başarısı ile önümüze ışık tutan, sayın hocam Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Tüm hayatım boyunca maddi, manevi her türlü desteğini ve sevgisini benden esirgemeyen, var oluşları ile kendimi hayattın tüm zorluklarına karşı güçlü olmamı hissettiren sevgili anneciğim, anneanneciğim, dayım, teyzem ve erkek kardeşime,

Doktora eğitim süresince her türlü maddi ve manevi zorlukları benimle paylaşıp, tüm sıkıntılı zamanlarımda büyük bir özveri ile benim yanımda olup, sevgisi ile bana moral kaynağı ve çalışma azmi sağlayan, desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşim Candan CENGİZ'e,

Bilgilerini her zaman benimle paylaşan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve yoğun çalışma temposunda anlayışlarını her zaman yakından hissettiğim laboratuvar arkadaşlarım Dr. C. Elif ÖZEN CANSOY, Arş. Gör. İkrime ORKAN UÇAR, Nevin ATALAY GENGEÇ ve Salih ÖZBAY'a

Çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Hikmet OKKAY, Uzm. Başak TEMUR ERGAN, Arş. Gör. Öznur KAYAN ve Ömür ARAS'a

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim ismini yazamadığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma ve bu dönemde bana karşı anlayış ve sabır gösteren tüm sevdiklerime teşekkürümü sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR	5
2.1. Süperkritik Akışkan Özellikleri	5
2.2. Süperkritik CO ₂ ve Özellikleri	6
2.3. Süperkritik CO ₂ 'in Kullanım Alanları	8
2.3.1. Polimerizasyon Ortamı Olarak CO ₂	10
2.3.1.1. SkCO ₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon	11
2.3.1.2. Heterojen Polimerizasyon	16
2.3.1.2.1. SkCO ₂ içerisinde Çökelme Polimerizasyonu	16
2.3.1.2.2. SkCO ₂ içerisinde Dispersiyon Polimerizasyonu	18
2.3.1.2.3.CO ₂ -Genişletilmiş Monomer Faz Polimerizasyonu	22
2.3.2. Kaplama Yöntemi Olarak CO ₂ Kullanımı	26
2.3.2.1. SkCO ₂ Kullanarak Püskürtme Yöntemi ile Kaplama	26
2.3.2.2. Sıvı CO ₂ Kullanarak Serbest-Menüsküs Kaplama	27
3. YÜZEY GERİLİMİ	30
3.1. Yüzey Gerilimi / Arayüzey Gerilimi	30
4. MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞİMLER	32
4.1. Polar Etkileşimler	33
4.2. London Dispersiyon Etkileşimleri	35
4.3. Hidrojen Bağı Etkileşimleri	35
5. TEMAS AÇISI	37
5.1. Temas Açısı Tanımı	37

	<u>Sayfa</u>
5.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları	39
5.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü	40
5.2.2. İğne-Şırınga ile Dinamik Temas Açısı Ölçümü	41
5.2.2.1. İlerleyen (Advancing)/Gerileyen (Receding) Temas Açısı Ölçümü	41
5.2.2.2. Damla Buharlaşması ile Gerileyen Temas Açısı Tayini	43
5.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)	43
5.3.1. Temas Açısı Karmaşasına Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi	45
5.3.2. Temas Açısı Karmaşasına Kimyasal Heterojenliğin Etkisi	46
5.3.3. Moleküllerin Oryantasyonundan ve Katı Yüzeylerdeki Deformasyondan Kaynaklanan Karmaşa	48
5.3.4. Damla Büyüklüğünden Kaynaklanan Karmaşa	48
5.3.5. Sıvı Adsorpsiyonundan Kaynaklanan Karmaşa	48
6. TEMAS AÇISINDAN KATI YÜZEY GERİLİMİ HESAPLANMASI	49
6.1. Statik Temas Açısı ile Yüzey Gerilimi Tayini	49
6.1.1. Zisman Metodu ile Yüzey Gerilimi Tayini	49
6.1.2. Geometrik Ortalama Metodu (Fowkes ve Owens & Wendt)	50
6.1.3. Asit-Baz Metodu (van Oss-Good)	52
7. SÜPERHİDROFOBİK ve SUPEROLEOFOBİK YÜZEYLER	55
7.1. Süperhidrofobik/Superoleofobik Yüzey Sentezi Stratejisi	55
7.2. Süperhidrofobik Yüzeyler	58
7.2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler	58
7.2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler	62
7.3. Süperoleofobik Yüzeyler	66
8. ELEKTROSPİNNİNG	75
9. SIVI BİLYE	78
9.1. Sıvı Bilye Damlası Sentezi ve Özellikleri	79
9.2. Sıvı Bilye Uygulama Alanları	84
10. MATERYAL – METOT	88
10.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	88
10.1.1. Monomerler	88

	<u>Sayfa</u>
10.1.2. Kullanılan Çözücüler	89
10.1.3. Deney Sistemi ve Kalibrasyonu	90
10.2. METOT	93
10.2.1. CO ₂ Ortamında Polimerizasyon	93
10.2.1.1. SkCO ₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon	94
10.2.1.2. CO ₂ –Genişletilmiş (Expanded) Monomer Ortamında Heterojen Polimerizasyon	95
10.2.2. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	97
10.2.2.1. Kopolimer Monomer İçeriklerinin ¹ H-NMR ile Belirlenmesi	97
10.2.2.2. Kopolimer Molekül Ağırlıklarının GPC ile Belirlenmesi	97
10.2.2.3. Kopolimer İntrinsik Viskozite Değerlerinin Ubbelohde Viskozimetresi Belirlenmesi	97
10.2.2.4. Kopolimer Termal Geçiş Sıcaklıklarının TGA ve DSC ile Belirlenmesi	98
10.2.2.5. Kopolimer Camsı Geçiş Sıcaklıklarının ve Serbest Hacimlerinin Teorik Hesaplanması	98
10.2.3. Süperhidrofob/Süperoleofob Yüzey Sentezi	100
10.2.3.1. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Yüzeyler	100
10.2.3.1.1. Kloroform Kullanılarak Zonyl-TM Kopolimerlerden Pürüzsüz Yüzey Kaplama Yapılması ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları	100
10.2.3.1.2. THF/Ethanol ve THF+MEK/Metanol Kullanılarak Faz Ayrımı Tekniği ile Pürüzlü Yüzey Sentezi ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları	102
10.2.3.2. SkCO ₂ Ortamından RESS Püskürtme Yöntemi ile Polimer Kaplı Cam Lam Üzerine Kaplama	104
10.2.3.3. Sıvı CO ₂ İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Pürüzlü Yüzey Sentezi	105
10.2.3.4. Elektrosponning Yöntemi ile Mikro-fiber Sentezi	106
10.2.4. Sıvı Bilye Yapımı	107

	<u>Sayfa</u>
10.2.4.1. Hidrofob Partikül Sentezi	107
10.2.4.2. Hidrofob Partiküllerden Sıvı Bilye Oluşturulması	108
10.2.4.3. Etkin Yüzey Gerilimi Ölçümü	109
10.2.4.4. Sıvı Bilye Ömrü Denemeleri	110
11. BULGULAR	112
11.1. SkCO ₂ Ortamında Polimerizasyon ve Polimer Karakterizasyonu	112
11.1.1. SkCO ₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon	112
11.1.2. CO ₂ -Genişletilmiş Monomer Ortamında Heterojen	113
Kopolimerizasyon	
11.1.3. CO ₂ -Genişletilmiş Monomer Ortamında Sentezlenen	119
Kopolimerlerin Karakterizasyon Sonuçları	
11.1.3.1. Kopolimerlerde Monomer İçeriklerini Veren ¹ H-NMR	119
Sonuçları	
11.1.3.2. Kopolimer Molekül Ağırlıkları, İntrinsik Viskozite	120
Sonuçları ve CO ₂ Miktarının Polimer Molekül Ağırlıkları Üzerine Etkisi	
11.1.3.3. Kopolimerde Bozunma Sıcaklığı (TGA) ve Tg (DSC)	124
Sonuçları	
11.1.3.4. Kopolimer Tg'sinin ve Serbest Hacminin Homopolimer	125
Değerlerinden Teorik Hesaplanması	
11.2. Süperhidrofob/Süperoleofob Yüzey Sentezi	128
11.2.1. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Yüzeyler	128
11.2.1.1. Kloroform Kullanılarak Zonyl-TM Kopolimerlerden	129
Pürüzsüz Yüzey Kaplama Yapılması ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları	
11.2.1.2. THF/Methanol Faz Ayrımı Tekniği ile Pürüzlü Yüzey	134
Sentezi ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları	
11.2.1.2.1. Zonyl-TM-MMA Kopolimeri Kullanılarak	134
11.2.1.2.2. Zonyl-TM-Stiren Kopolimeri Kullanılarak	141
11.2.2. ScCO ₂ Ortamından RESS Püskürtme Yöntemi ile Polimer kaplı	144
Cam lam üzerine Kaplama	
11.2.2.1. P(Zonyl-TAN) Homopolimeri Kullanarak Püskürtme	145
ile Kaplama	

11.2.2.2. Parafin-Wax Kullanarak Püskürtme ile Kaplama	146
11.2.3. Sıvı CO ₂ İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Pürüzlü Yüzey Sentezi	148
11.2.4. Elektrospinning Yöntemi ile Mikro-Fiber Sentezi	152
11.3. Sıvı Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu	155
11.3.1. Flor İçeren Hidrofob Partiküllerin RESS Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu	155
11.3.2. Sıvı Bilye Sentezi ve Etkin Yüzey Gerilimi Hesabı	157
11.3.3. Sıvı Bilye Ömrü	160
11.3.3.1. Cam Üzerindeki Sıvı Bilye Ömrü	161
11.3.3.2. Su Üzerindeki Sıvı Bilye Ömrü	172
12. TARTIŞMA	175
12.1.CO ₂ -Genişletilmiş Monomer Ortamında Heterojen Kopolimerizasyon Sonuçları	175
12.2. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Süperhidrofob Yüzey Sonuçları	176
12.3. Süperolefob Yüzey Sentezi ve Karşılaşılan Zorluklar	177
12.4. Sıvı Bilye Sentezi ve Etkin Yüzey Gerilimi Hesabı	179
12.5. Sıvı Bilye Ömrünün Uzatılması	180
12.6.Elektrospinning Yöntemi ile Mikro-Fiber Sentezi ve Karakterizasyonu	182
12. SONUÇLAR	184
KAYNAKLAR	187
ÖZGEÇMİŞ	198

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. CO ₂ 'in faz değişim grafiği	7
2.2. 35 °C'de saf CO ₂ 'in basınçla yoğunluk değişimi	7
2.3. Farklı sıcaklıklarda CO ₂ 'in basınçla yoğunluk değişimi	8
2.4. Farklı basınçlarda CO ₂ 'in sıcaklıkla yoğunluk değişimi	9
2.5. SkCO ₂ ortamında polimer davranışlarının sınıflandırılması [DeSimone, 1994].	11
2.6. MMA'ın sterik olarak kararlı CO ₂ ortamındaki dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [DeSimone, 1994].	19
2.7. Yüzey aktif madde olarak PFOA homopolimeri ağırlıkça a) % 1,0 b) % 2,5 c) % 7,5 d) % 11,1 oranında kullanılması ile oluşan PS partikülleri SEM görüntüleri. [Shiho and DeSimone, 1999].	20
2.8. 90 mL paslanmaz çelik reaktörün safir penceresinde polimerizasyon esnasında görünüm a) Şeffaf polimerizasyon çözeltisi (J _{krit} öncesi), b) opak karışım (J _{krit} sonrası) [Zetterlund, 2009].	22
2.9. SKM Kaplama Yöntemleri, a) Akıtma (drainage) b) Sürekli c) Dip Daldırma (withdrawal) d) Slot e) "treu" roll [Novick, 2004].	28
2.10. Sıvı CO ₂ içerisinde akıtma (dranj) yöntemi ile kaplamanın şematik gösterim. V1,V2,V3,V4: Vanalar; VS1:Çözelti hazırlama kabı; VS2:Kaplama kabı; P1:Yüksek basınç sirkülasyon pompası; P2: Yüksek basınç şırınga pompası; S1: CO ₂ tüpü [Novick, 2004].	29
3.1. Sıvı içerisinde ve yüzeyinde moleküllerin birbirleriyle etkileşimleri. Figürün içerisindeki resim: Pond Skater (Gerris Lacustris) balmumuyla kaplı bacaklarıyla yüzey geriliminden faydalanarak su üzerinde rahatlıkla yürüeyebilen bir böcek türü (http://en.wikipedia.org/wiki/Gerridae).	30
4.1. (a) Kohezyon işi (b) Adezyon işi şematik gösterimi	32
4.2. HCl molekülleri arası kalıcı dipol-dipol etkileşimleri http://textbook.s-anand.net/ncert/class-11/chemistry/5-states-of-matter	34
4.3. CO ₂ molekülünde görülen quadropol moment	34
4.4. Dispersiyon kuvvetlerinin şematik gösterimi	35

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.5.	Metoksimetan ile Etanol moleküllerinin 3-boyutlu grafikleri	36
5.1.	İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler	37
5.2.	Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı.	38
5.3.	Katı yüzey üzerinde sıvı damlası http://www.ramehart.com/glossary.htm	39
5.4.	Optik temas açısı cihazıyla (Gonyometrik metotla) kaydedilmiş bir görüntüde veri işleme ve temas açısı ölçüm penceresi.	40
5.5.	Sıvı damlasının ilerleyen (a) ve gerileyen (b) temas açılarının şematik ölçümü gösterimi ve analizi.	42
5.6.	Su damlalarının eğimlendirilmiş farklı yüzeylerdeki davranışları [Öner, 2000].	44
5.7.	Wenzel teorisine göre sıvı damlasının pürüzlü yüzey üzerindeki davranışı	45
5.8.	Cassie-Baxter teorisine göre sıvı damlasının pürüzlü yüzey üzerindeki davranışı.	47
6.1.	Polietilen ince filmin Zisman grafiği ile kritik yüzey enerji ölçümü	49
7.1.	Farklı 4 yüzey üzerinde ıslanabilirliğin şematik gösterimi [Bhushan, 2009].	59
7.2.	a) Tora yaprağı üzeri su damlaları b) ve c) tora yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. c) Figür içerisindeki su damlası temas açısı değeri $159 \pm 2^\circ$ dir. d) India canna yaprağı üzeri su damlaları e) ve f) India canna yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. f) Figür içerisindeki su damlası temas açısı değeri $165 \pm 2^\circ$ dir. h) Nilüfer çiçeği üzeri su damlaları i) ve j) Nilüfer yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. [Guo, 2007; Bhushan, 2009; Yan, 2011].	60
7.3.	a) Su üzerinde duran bir Su böceği (Gerris remigis) b) ve c) su böceğinin bacağına SEM büyütme, skale barlar sırasıyla 20 μm ve 200 nm. d) Su damlaları olan kelebek kanatları (http://www.biomachinations.com/wordpress/wp-content/a3139_1582.jpg) e) ve f) Kelebek kanadının SEM büyütme g) bir tür kertenkele (Gekko) parmakları h) ve i) kertenkele parmağının SEM büyütme. [Gao, 2004; 2005; Feng, 2006; Sun, 2009; Yan, 2011]	61

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
7.4.	Kırmızı gül petal yüzey a) Su damlası petal yüzeydeki denge temas açısı 152,4° b) Damla petal yüzeyde ters çevrildiği zaman asılı kalıyor [Feng, 2008; Yan, 2011].	62
7.5.	Ağırlıkça a) % 0,1 b) % 1,2 oranında silika partikül içeren 100 nm boyutundaki FAS-Np kaplı yüzeyler (Skale bar: 1µm).	64
7.6.	P(HDFDA) ile modifiye edilmiş pamuk yüzeyi üzerinde a) İzopropil alkol b) Heptan sıvı damlaları optik mikroskop görüntüsü	70
7.7.	a) Perflorooktanoik asit ile modifiye edilmiş Al-levha üzeri sıvı damlaları [Yang, 2011] b) Bakır perfloroaktanat ile kaplanmış cam yüzey sıvı damlaları c) Üzerinde bir damla hegzadekan sıvısı ile hegzadekan dolu petri içerisinde yüzen perfloroaktanat ile kaplanmış cam yüzey [Yang, 2011].	70
7.8.	Pürüzlü yüzeylerin SEM görüntüleri a) SN yüzey, b) OTS modifiye olmuş SN yüzey, c) PFOTS modifiye olmuş SN yüzey [Zimmermann, 2008].	71
7.9.	Su ve Yağ temas açısı değerlerinin artan ZnO ile değişimi [Steele, 2009].	73
8.1.	Elektrospinning tekniği ile hazırlanmış süperoleofobik yüzeyler a) %44 Floro-POSS içeren boncuklu-fiber yapısının SEM görüntüsü b) Yağ-su süzgeci: % 9,1 Floro-POSS ile elektrospinning kaplanmış kare boşluklu (1mm) çelik mesh, oktan sıvısı akarken, su yüzeyde kalıyor c) Lotus yaprağının elektrospinning tekniği ile PMMA+ %44 floro-POSS içeren karışımın kaplanması sonucu yüzeyde elde edilen su, MeI ₂ , metanol ve oktan damlaları [Tuteja, 2007; 2008].	77
9.1.	Katı üzerinde duran bir sıvı bilye damlasının şematik gösterimi ve farklı hacimlerdeki sıvı bilye damlalarının fotoğrafları [Cengiz, 2012].	78
9.2.	Su havuzunda bir sıvı bilye damlası [McHale, 2011].	79
9.3.	a) Sıvı bilye oluşumun b) katı partiküllerin serbest yüzey enerjisi değişimi ile sıvı damla üzerine yapışması c) Sıvı havuz içerisindeki sıvı bilyenin şematik gösterimi [McHale, 2011].	79
9.4.	Bir katı üzerinde bulunan sıvı mermer damlası için hidrofobik ve hidrofilik durumlardaki sıvı/ buhar ara fazı pozisyonu [Assuillous and Quéré, 2006].	80

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
9.5.	Su üzerindeki sıvı bilye bozunma türleri	83
9.6.	a) Farklı sıvılarla sentezlenen sıvı bilyeler b) Sıvı bilyelerin su ve hegzadekan üzerindeki davranışları c) Su üzerinde mıknatıs etkisi ile magnetik sıvı bilye hareketi	86
9.7.	(a) Dört grup sıvı bilye Su (merkez), fenolftalein, CoCl_2 , CuCl_2 çözeltileri sırasıyla beyaz, mavi ve mor daire içindedirler (b) Sıvı bilyeler amonyum gazına maruz kaldıktan sonra renk değiştirilmiş halleri	87
10.1	Kullanılan başlıca monomerlerin açık formülleri	88
10.2.	Zonyl-TM/TAN monomer karışımları CF_2 sayısının % dağılımı	89
10.3.	Genel CO_2 sistemi ve bu sistemin modifikasyonu ile a-Püskürtme ile kaplama, b-Kopolimer sentez sistemleri ve c-Sıvı CO_2 içerisinde kaplama sistemi 1) CO_2 Şırınga Pompası-Isco-260D 2) Thar reaktör (254 mL, 0-150 °C, 1-400 bar) 3) Safir pencere 4) Mekanik karıştırıcı (0-2400 rpm) 5) Sıcaklık ve basınç kontrol ünitesi 6) Püskürtme ucu (Nozzle) 7) Su/Etanol banyosu 8) HIP iğne vana 9) Silindir reaktör (20 ve 100 mL) 10) Isı bandı 11) 20 mL safir pencere reaktör 12) (76x26 mm) Cam slayt, P_T , P_1 ve P_2 sırasıyla, Thar reaktör, kaplama vesseli ve Basınç ayarı vesseli basınç ölçerler, T, Sıcaklık ölçer	90
10.4.	Deneysel Z_{CO_2} değerlerinin hesaplanan değerlerle karşılaştırılması [Kendall and Sage, 1951; Span and Wagner, 1996]	93
10.5.	P(Zonyl-TM) ve p(Zonyl-TAN) homopolimerler sentezi reaksiyonu.	94
10.6.	CO_2 -Genişletilmiş Monomer Fazda Heterojen Kopolimerizasyon a) p(Zonyl-TM-ran-MMA), b) p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) ve c) p(Zonyl-TM-ran-St), P_o =Polimerizasyon başlangıç sıcaklığı.	96
10.7.	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.	101
10.8.	RESS yöntemi ile kaplama anının fotoğraflanması a) CO_2 ortamında çözünmüş polimerin püskürtmeden önce b) Püskürtme işlemi için nozzle ucundaki musluğun açıldığı an c) püskürtme işlemi devam etmekte d) maksimum debi ile püskürtme anı. Fotoğraflar 0,5 sn aralıklarla çekilmiştir.	104

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
10.9. Electrospinning şematik deney düzeneği	107
10.10. Sıvı bilye oluşumunun şematik olarak gösterimi	108
10.11. İki farklı pH değerine sahip su bilyelerin yüksek hızda birbirlerine ve petri kabına çarpma görüntüleri	109
10.12. Sıvı bilye yüksekliğinin sıvı bilye hacmi artışı ile büyümesi	110
10.13. Su üzerindeki sıvı bilyenin bozunma türleri a) Su üzerinde kararsız sıvı bilyelerin partiküller arasına su sızması ile parçalanarak bozunması b) Su üzerinde kararlı bir sıvı bilyenin partiküller arası buhar difüzyonu ile bozunması	111
10.14. Sıvı bilye fotoğrafları a) yandan cam üzerindeki damla profili b) üstten su üzerindeki damla profili (skale bar her iki damla için uygundur)	111
11.1. P(Zonyl-TAN) homojen polimerizasyonu a) Polimerizasyon başladıktan hemen sonra b) 24 saat sonra c) 48 saat sonra	113
11.2. TM ₁ , TM ₁₀ ve TM ₃₅ kopolimerizasyonlarının zamanın fonksiyonu olarak polimerizasyon esnasında fotoğraflanması.	115
11.3. CO ₂ -Genişletilmiş Monomer faz kopolimerizasyonu şematik anlatımı	116
11.4. Örnek ¹ H-NMR spektrumları (a) TM ₁ ve TM ₃₅ kopolimleri (b) BT ₂ kopolimeri	120
11.5. Kopolimerdeki beslenen Zonyl-TM ile kopolimer molekül ağırlığı değişimi	123
11.6. Kopolimerdeki toplam monomer başına CO ₂ oranının kopolimer molekül ağırlığı üzerine etkisi.	123
11.7. TM ₃₅ kopolimerinin TGA grafiği	124
11.8. TM, TMSt ve BT serisi polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırılması (Figür içerisindeki DSC termogramı BT ₃ terpolimerine aittir)	125
11.9. Artan Zonyl-TM içeriği ile TM kopolimerlerinin Tg değerleri değişimi ve modellenmesi	126
11.10. Kopolimerdeki artan Zonyl-TM ile hegzadekan sıvı damlası temas açısı değişimi	132
11.11. Kopolimerdeki artan Zonyl-TM ile kopolimer SFE değişimi	133
11.12. Yüzey pürüzlüğü ve yüzeydeki flor gruplarının, PMMA yüzeyi temas açısı değeri üzerine etkisi	134

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
11.13. TM serisi kopolimerlerin bulanma noktaları ve pürüzlü yüzey kaplama anındaki üçlü faz diyagramı	136
11.14. TM ₁ kopolimeri denge temas açısı değerlerinin artan metanol miktarı ile değişimi	136
11.15. TM serisi kopolimerleri 2-D pürüzlü yüzeyleri (500X)	137
11.16. TM ₁ kopolimeri a) Pürüzlü yüzey 2D optik mikroskop-500X görüntüsü (bulanma noktasından %10 az etanol ilave edilmiş hali) c) b yüzeyi 3D profilometre görüntüsü (ortalama pürüzlülük daha iyi tanımlanması için 3 kez büyütülmüştür, gerçek boyutlar: x=180 µ; y=150 µ; z=5 µ)	138
11.17. TM serisi pürüzlü yüzeylerde artan Zonyl-TM miktarı ile su (RCAH-W) ve hegzadekan (RCAH-H) CAH değerleri değişimi.	140
11.18. Atramin ve düz cam üzerine daldırma tekniği ile kaplama sonucu su temas açısı değerinin ortamdaki metanol miktarı ile değişimi.	142
11.19. 25 mg/mL TMSt ₂₁ kopolimer çözeltisi pürüzlü yüzeylerin SEM görüntüleri (5000X). Pürüzlü yüzeyler daldırma tekniği ile 2 farklı hızda hazırlandı. Örnek a-f: 41 cm/dk hızda, g ve h: 20 cm/dk daldırma hızında kaplama yapılmıştır. Çözücü: THF-MEK % 50:50 üzerine ağırlıkça a) %18,5 b) %21,4 c) %24,1 d) % 31,2 e) % 33,3 f) %35,3 g) % 33,3 h) % 35,3 metanol ilave edilmiştir.	143
11.20. P(Zonyl-TAN) homopolimerinin Atramin kaplı cam üzerine RESS yöntemi kaplanması optik mikroskop görüntüleri (500X).	145
11.21. Parafin wax'ın CO ₂ içerisinde farklı basınç farklılıklarında püskürtülmesi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen optik mikroskop görüntüleri (500X)	147
11.22. Deneme 11.21-c'nin Atramin kaplı cam yerine direk cam üzerine tekrarlanması ile elde edilen optik mikroskop görüntüleri (a) su damlası damlatılmadan önce (200X) b) su damlası damlatıldıktan sonra (500X)	148
11.23. P(Zonyl-TAN) homopolimeri sıvı CO ₂ ortamında kaplamasının AFM-2D ve Profilometre-3D görüntüleri	150
11.24. Silika partiküllerle pürüzlendirilmiş p(Zonyl-TAN) homopolimeri kaplamasının Profilometre-3D görüntüsü	152

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
11.25. BT serisi kopolimerlerin fiber ve boncuk fiber morfolojisine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	153
11.26. BT ₁ yüzeyi üzerinde bir su damlasının iğne ile yüzeye yapışmaması	155
11.27. P(Zonyl-TAN) homopolimeri partikül analizi sonucu	156
11.28. PTFE partiküllerinin artan sıvı hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi	157
11.29. P(PFA-8) partiküllerinin artan su ve formamid hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi	158
11.30. Farklı partikül çaplarına sahip sıvı bilyelerin artan sıvı hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi	158
11.31. P(Zonyl-TAN) partikül çapı değişimine karşı sıvı bilye etkin yüzey geriliminin ve kapiler etkileşim değerlerinin değişimi	160
11.32. Bir sıvı bilyenin su üzerindeki partikül çapına bağlı olarak davranışının şematik gösterimi	161
11.33. Cam üzerinde 5 µL su sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25±1 °C)	162
11.34. Cam üzerinde 10 µL su sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25±1 °C)	162
11.35. Su sıvı bilyelerin cam üzerinde ilk bozunma anına kadar (buckling time) olan zamanla hacim değişikliği	163
11.36. % Bağıl nem ile PTFE-sıvı bilye bozunma süreleri arasındaki ilişki [Tosun and Erbil, 2009]	164
11.37. Cam üzerinde 5 µL formamide sıvı bilye görüntüsü (% 40±2 nem, 25 °C)	165
11.38. Formamid sıvı bilyesinin cam üzerinde ilk bozunma anına kadar (buckling time) olan zamanla hacim değişikliği	166
11.39. Cam üzerinde MeI ₂ sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	166
11.40. Cam üzerinde metanol sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	167
11.41. Cam üzerinde etanol sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	167
11.42. Cam üzerinde aseton sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	167
11.43. Cam üzerinde oktan sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	168
11.44. Cam üzerinde ksilen sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	168
11.45. Cam üzerinde toluen sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	168

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
11.46. Cam üzerinde kloroform sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	169
11.47. Cam üzerinde dikloroetan sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	169
11.48. Cam üzerinde THF sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	169
11.49. Cam üzerinde TEA sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)	170
11.50. Yüzey gerilimleri 22,0 ile 30,1 arasında değişen sıvıların (çizelge 10.22, hegzadekan hariç) buhar basınçları ile sıvı bilye bozunama süreleri arasındaki ilişki (% 40 nem, 25 °C)	171
11.51. 10 µL Hegzadekan sıvı bilye: a) Yan profil-Cam Üzerinde b) Üstten bakış-Su üzerinde	172
11.52. Su üzerinde yüzen 10 µL Su sıvı bilyesi: a) Yan profil b) Üstten bakış	173

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı SKA' ların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri	5
2.2. Bir maddenin gaz, sıvı ve SKA hallerinin fiziksel özellikleri	6
7.1. Farklı yüzey gerilimine sahip yağlarla sentezlenen süperoleofob yüzeyler	67,68
9.1. Oligemerik tetrafloroetilen kaplı iyonik sıvı bilye görüntüleri	85
10.1. Kullanılan monomerlerin bazı fiziksel özellikleri	89
11.1. P(Zonyl-TM-ran-MMA) kopolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları	114
11.2. P(Zonyl-TM-ran-Stiren) kopolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları	114
11.3. P(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) terpolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları	115
11.4. TM, BT ve TMSt kopolimerleri intrinsik viskozite ve GPC sonuçları.	121
11.5. TM, BT ve TMSt kopolimeri için hesaplanmış Mark Houwink sabitleri	121
11.6. P(Zonyl-TM-ran-MMA) ve p(Zonyl-TM-ran-Stiren) kopolimerleri molekül ağırlığı üzerine CO ₂ etkisi.	122
11.7. PALS sonuçları [Bomford, 2006] ve TM serisi kopolimerleri Serbest hacim değerleri	127
11.8. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeyleri su θ_e , θ_a , θ_r ve CAH değerleri	129
11.9. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeyleri metilen iyodür, α -bromo naftalin, formamide, etilen glikol ve hegzadekan sıvı denge temas açıları	130
11.10. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeylerin SFE değerleri (van Oss-Good yöntemi ile hesaplandı)	132,133

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
11.11. TM serisi kopolimerlerin bulanma noktaları ve pürüzlü yüzey kaplama anındaki üçlü faz ağırlıkça % bileşimleri	135
11.12. TM serisi kopolimerlerin pürüzlü yüzeyleri su ve hegzadekan denge, ilerleyen, gerileyen temas açısı ve CAH sonuçları	139
11.13. Cam üzerine daldırma tekniği ile atılan pürüzlü yüzey temas açısı değişimlerinin metanol miktarı ile değişimi.	141
11.14. Antramin kaplı cam üzerine daldırma tekniği ile atılan pürüzlü yüzey temas açısı değişimlerinin metanol miktarı ile değişimi.	142
11.15. RESS yöntemi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen kaplamaların su ve hegzadekan damlaları denge temas açısı değerleri ve deney şartları	145
11.16. RESS yöntemi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen kaplamaların su ve hegzadekan damlaları denge temas açısı değerleri ve deney şartları	147
11.17. P(Zonyl-TAN) homopolimeri sıvı temas açısı ve SFE değerleri	148
11.18. Sıvı CO ₂ ortamında yapılan düz ve silika içeren kaplı yüzeylerin sıvı temas açısı sonuçları ve ortalama pürüzlülük sonuçları.	151
11.19. Elektrospinning deney koşulları	153
11.20. Fiber ve boncuk-fiber yüzey su ve test sıvı temas açısı değerleri	154
11.21. Sıvı bilye sentezinde kullanılan polimerler ve ortalama çapları	156
11.22. Sıvı bilye etkin yüzey gerilim ve kapiler etkileşim değerleri	159
11.23. P(PFA-8) polimer tozları ile elde edilen 5 µm çapındaki sıvı bilyelerin % 40 bağıl nem, 25 °C sıcaklıktaki cam üzerindeki ilk bozunma süreleri	170

1. GİRİŞ

Süperoleofobik (süper yağ-itici) yüzeyler, üzerinde düşük yüzey enerjili organik hidrokarbon çözücülerin 150° 'den büyük temas açısı veren yüzeyler olarak tanımlanır. Benzer şekilde süperhidrofob (süper su-itici) yüzeyler de su ile temas açısı 150° 'den büyük veren yüzeyler olarak ifade edilir. Her iki tipte de yüzeyin düşük “temas açısı karmaşası” değerine sahip olması istenilir. Süperoleofobik ve süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında, son 20 yıl içerisinde özellikle doğadan esinlenerek önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Düşük yapışma özellikli süperhidrofobik yüzeyler ilk kez “lotus” çiçeğinden esinlenerek sentezlenmiştir. Lotus çiçeğindeki mikro ve nano hiyerarşik yüzey, çiçeğin kendi kendini temizleme özelliğini ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan deniz yüzeyindeki bir geminin yan taraflarının petrol ürünü ile kirlenmesine karşılık, aynı su içerisindeki balıkların yüzeylerinde bir kirlenme olmaması, bilim adamlarının balık yüzeyinden esinlenerek su altı süperoleofob yüzey sentezlemelerine yardımcı olmuştur. Bu yüzeylerin hava veya su içindeki organik, inorganik veya biyolojik maddelerin sebep olduğu kirlenmeyi önlemek gibi birçok pratik uygulaması vardır. Son zamanlarda özellikle mutfaklarda fırın, ocak ve davlumbaz gibi yağ ürünlerinin çok sık kullanıldığı yüzeyler ve ayrıca bina ve yapı yüzeyleri için, su ve yağ kirliliğine karşı yağ itici yüzeylerin kullanımı artmakta ve endüstriyel olarak ciddi bir önem kazanmaktadır.

Süperoleofob ve süperhidrofob yüzeylerin laboratuvar ortamında sentezi için benzer prensipler geçerlidir: Birincisi, düşük yüzey enerjili bir yüzey oluşturmak gerekir. Düşük yüzey enerjili bir yüzey ise genellikle floropolimerler kullanılarak elde edilmektedir. İkincisi ise pürüzlülüğü yüksek ve hava paketçiklerinin bu pürüzler içinde barındığı bir yüzey oluşturulmalıdır. Ancak süperoleofobik yüzey elde etmek, süperhidrofobik yüzey elde etmeye göre çok daha zordur. Bunun sebebi süperoleofobik yüzeylerde ölçülen temas açısında kullanılan sıvıların düşük yüzey enerjili hidrokarbon veya yağ olmasıdır ve bunların yüzey gerilimleri 18-25 mN/m olup özellikle suya göre (72,8 mN/m) epey düşüktür. Diğer yandan, süperoleofobik yüzey karakterizasyonunda kullanılacak damla sıvısının cinsi, kelimenin anlamından dolayı literatürde bir karışıklığa yol açmıştır. Süper su itici yüzeylerin karakterizasyonu, yüzey gerilimi belli (72,8 mN/m) bir sıvı olan su ile yapılmaktadır.

Ancak, süper yağ itici yüzey karakterizasyonunda kullanılacak yağın yüzey gerilimi düşüktür ve bunlar sıvı temas açısını düşürmektedir. Literatürde bazı bilim insanları etilen glikol, gliserol ve diodometan gibi polar sıvılarla buldukları 150° ve üzeri temas açıları sonuçlarına dayanarak sentezledikleri yüzeyleri süperoleofobik olarak tanımlamışlardır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ise damla olarak hegzadekan sıvısı kullanımının öne çıkması ve bunun sahip olduğu düşük yüzey gerilimi nedeni ile tez çalışmasındaki tüm yüzeyler hegzadekan sıvısı ile karakterize edilmiştir. Öte yandan, elde edilen polimer filmler üzerinde hegzadekan ile 90° üzeri temas açısı elde edilmesinde karşılaşılan zorluklar yüzünden, süperoleofob yüzey sentezi için literatürde farklı yöntemlerin kullanıldığı görülmüştür. Bunların başında elektrospinning tekniği ile mikro-fiber tabakası sentezi gelmektedir.

Diğer yandan son zamanlarda, bir su veya yağ damlasının bir yüzeyde hiçbir yapışma olmadan hareketini temin etmek için, bu sıvı damlasının etrafının hidrofobik bir partikülle kaplanıp bir “sıvı bilye” oluşturularak bunun su, metal, cam... gibi herhangi bir yüzey üzerinde taşınması, süperhidrofob veya süperoleofob yüzeylere alternatif bir çözüm olarak bilim insanlarınca önerilmiş ve ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Özellikle, süperoleofob yüzey sentezinin zorluğu yüzünden, hegzadekan sıvı bilyesi sentezi ile bir hegzadekan damlasının cam veya su yüzeyinde herhangi bir kalıntı bırakmadan transferini çok önemli kılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında ilk amaç, süperhidrofob ve süperoleofob yüzeylerin sentezlenmesi için düşük yüzey enerjili polimerlerin sentezlenmesidir. Bu amaçla kullanılan polimerler perfloroakrilatlar olup, sentezi çevre ile dost bir teknoloji kullanılarak CO_2 ortamında yapılmıştır. Uçucu organik çözücüler kimya endüstrisinde özellikle polimer sentezinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ancak bu çözücülerin çoğu zehirli olup, özellikle floropolimer sentezinde kullanılan kloro-floro-çözücüler hem doğaya hem de insan sağlığına ciddi zararlıdırlar. O yüzden CO_2 , düşük sıcaklık ve basınçlarda süperkritik hale geçme özelliğine sahip olması ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$ ve $P_c = 73,8$ bar), ayrıca çok ucuz olması, kolay bulunabilirliği ve çevre ile uyumlu bir çözügen olması açısından çok avantajlıdır. Ancak CO_2 içerisinde homojen olarak sentezlenen floroakrilat homopolimerlerin, hem monomerlerinin pahalı olması, hem de organik çözücüler içerisinde çözünmemesi yüzünden, bu monomerlerin daha ucuz ve endüstriyel monomerler olan MMA, Stiren ve BA gibi

monomerlerden elde edilen kopolimerlerinin sentezlenmesi planlanmıştır. Perfloroakrilat monomerlerin endüstriyel monomerler ile CO₂-genişletilmiş sıvı fazda düşük basınçlarda kopolimerizasyonu başarılı ile yapılmış, polimerizasyon ortamı detaylı olarak incelenmiş ve polimer karakterizasyonları tamamlanmıştır. Bu kopolimerler sentezlenirken endüstriyel monomerler seçiminde, kopolimerin cam yüzeye daha kolay yapışma sağlayacak akrilat yapıların olması ve yüzeyde dairesel bir pürüzlülük veren halkalı stirenik yapıların olması istenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci amacı bu polimerleri kullanarak süperhidrofob ve süperoleofob yüzeylerin sentezidir. Yağ itici yüzeylerin en çok kullanıldığı mutfak yüzeyi uygulamaları bu tez çalışmasında doğrudan hedeflenmemiştir, ancak burada elde edilen sonuçlar endüstriyel uygulamalar için yol gösterecektir. Elde edilen kopolimerlerin düz filmlerinin yüzey gerilimleri düşük olması ve bu filmlerin faz ayrımı gibi tekniklerle pürüzlendirilerek süperhidrofobik yüzeylerin başarı ile sentezlemesine karşın, hegzadekan ile 90° üzeri temas açısı veren süperoleofobik yüzeylerin elde edilememesi yüzünden, tez çalışmasında farklı yöntemler kullanılmıştır. Bunlar, skCO₂ ortamında püskürtme ile kaplama ve sıvı CO₂ ortamında silika partiküller ile kaplama yapılarak pürüzlü yüzey sentezi çalışmalarıdır. SkCO₂ ortamında çözünmüş parafinin, Atramin kaplı bir yüzeye püskürtülerek elde edilen pürüzlü yüzeyler, hegzadekan damlası ile 153° sıvı temas açısı vermektedir. Ancak, elde edilen kaplamanın mekanik direnci çok zayıf olduğu için kolaylıkla yüzeyi bozunmuş ve süperoleofob özelliğini kaybetmiştir. Elde edilen kaplamaların hem mekanik hem de termal kararlılığı çok düşüktür. Diğer yandan, mekanik ve termal olarak dayanıklılığı daha yüksek olan süperoleofobik yüzeyler sıvı CO₂ içerisinde çözünen perfloroakrilat homopolimerler ve bu polimerin %10'nu kadar silika partiküller kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen pürüzlü yüzeylerin hegzadekan damlası ile 152° sıvı temas açısı verdiği görülmüştür.

Tez çalışmasının üçüncü amacı elektrospinning tekniği ile mikrofiber sentezidir. Electrospinning tekniği ile floroakrilat kopolimerler kullanılarak boncuk fiber ve boncuksuz fiber yüzeyler sentezlenmesi planlanmıştır.

Tez çalışmasının dördüncü amacı ise, hegzadekan sıvı bilye sentezidir. Çapları 8, 20 ve 60 µm olan perfloroakrilat homopolimer tozları ile çap aralığı 5-9

μm arasında değişen PTFE tozu kullanılarak, yüzey gerilimleri 20,7-72,8 mN/m arasında olan 14 farklı sıvı ile başarılı bir şekilde sıvı bilyeler elde edilmiştir. Bu sıvı bilyelerin cam ve su üzerindeki ömürleri saptanmış ve sıvı bilye etkin yüzey gerilimleri ve kapiler etkileşim değerleri hesaplanmıştır.

2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

2.1. Süperkritik Akışkan Özellikleri

Herhangi bir sıvı kapalı bir ortamda ısıtılmaya başladığı zaman, sıvı fazın yoğunluğu azalırken, buhar fazın yoğunluğu artar ve belli bir süre sonra bu iki fazın yoğunluğu birbirine eşitlenir. Sıvı fazın ve gaz fazın yoğunluğunun eşitlendiği sıcaklık değerine kritik sıcaklık (T_C), basınç değerine ise kritik basınç (P_C) denir [Çengel and Boles, 2008]. Süperkritik akışkan (SKA) ise, sıcaklık ve basınç değeri kritik değerlerin üzerinde olan bir akışkan olarak tanımlanır [Kemere and Meyer, 2005; Yoganathan, 2010]. SKA olarak kullanılan bazı maddelerin T_C ve P_C değerleri Çizelge 2.1’de görülmektedir [Cooper, 2000; Kemere and Meyer, 2005; Yoganathan, 2010].

Çizelge 2.1. Bazı SKA’ların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri

Madde	T_C (°C)	P_C (bar)	ρ_C (g/cm ³)
Tetraflorometan	-45,6	37,5	0,63
Trikloroafllorometan	198,1	44,1	0,55
Karbon Dioksit	31,1	73,8	0,47
Metan	-82,5	46,4	0,16
Etan	32,2	48,8	0,20
Etilen	9,3	50,4	0,22
Propan	96,7	42,5	0,22
Propilen	91,9	46,1	0,24
n-Pentan	196,5	33,7	0,23
Isopropanol	235,2	47,6	0,27
Metanol	239,5	81,0	0,27
Benzen	289	48,9	0,30
Hegzan	234,7	30,3	0,23
Tolüen	318,6	41,1	0,29
Su	374,2	220,5	0,32

SKA yoğunluk ve viskoziteleri açısından değerlendirildiğinde, sıvı benzeri yoğunlukta veya gaz benzeri kıvamlılıkta şeklinde tarif edilebilir. Çizelge 2.2’ de bir maddenin SKA, sıvı ve gaz hallerinin genel fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Bir maddenin gaz, sıvı ve SKA hallerinin fiziksel özellikleri

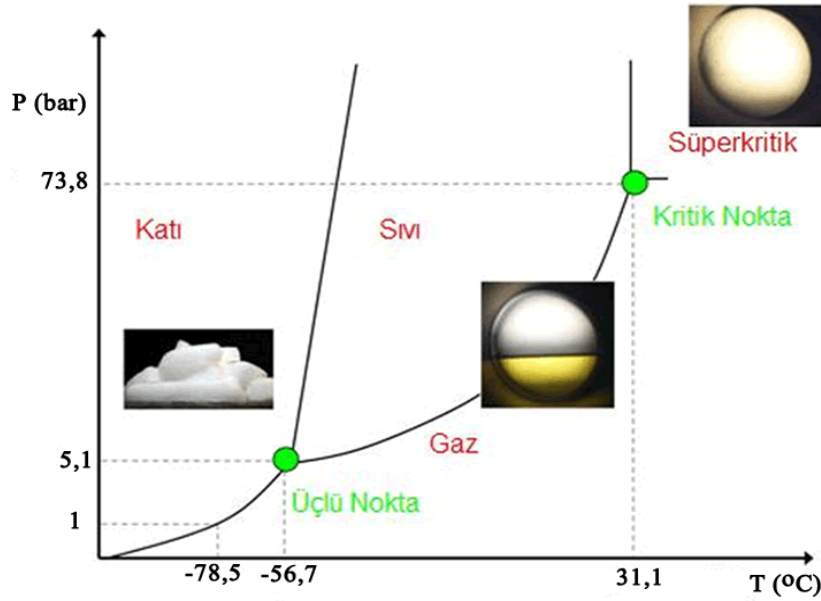
Özellik	Gaz	SKA	SIVI
Yoğunluk (g/cm^3)	0,0006-0,002	0,2-0,9	0,6-1,6
Difüzyon Katsayısı ($\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$)	0,1-0,4	0,0002-0,0007	0,000002-0,00002
Viskozite (cP)	0,01-0,03	0,01-0,09	0,2-0,3

Çizelge 2.2’den de anlaşılacağı gibi, bir SKA yoğunluk açısından sıvı gibi davranırken, akışkanlık açısından bir gaz gibi davranır [Canales and DeSimone, 1997; Cooper, 2000; Kemere and Meyer, 2005; Yoganathan, 2010]. SKA’nın çözme gücü ise, akışkanın yoğunluğu, ortam sıcaklık ve basıncı ile doğru orantılıdır [McHugh and Krukoniş, 1994]. Sabit sıcaklık altında bir SKA’nın basıncındaki çok küçük bir değişiklik, yoğunluğunda büyük bir değişikliğe sebep olur [McHugh and Krukoniş, 1994; Canales and DeSimone, 1997; Cooper, 2000; Yoganathan, 2010].

2.2. Süperkritik CO₂ ve Özellikleri

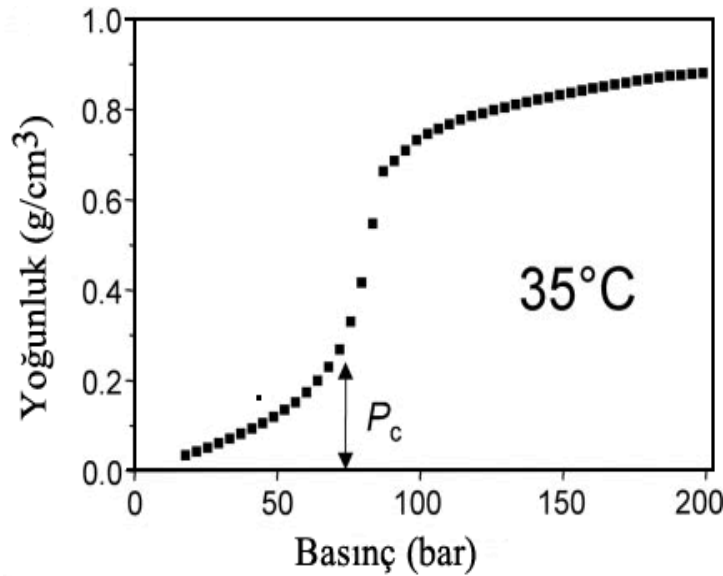
Karbondioksit (CO₂), en çok kullanılan SKA’ dır. Çizelge 2.1’de verilen gazlara göre CO₂’in daha yaygın ve endüstriyel olmasındaki başlıca sebepler; çevreyle uyumluluğu, ucuz olması, yanıcı ve parlayıcı olmaması, zehirli olmaması, kolay ulaşılabilir T_C (31,1°C) ve P_C (73,8 bar) değerlerine sahip olması sayılabilir [McHugh and Krukoniş, 1994].

Normal şartlar altında CO₂ gazı, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Basınç altında CO₂ gazı, -56°C ile 31°C arasında sıvı hale dönüştürülebilir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınç altında ise CO₂, katı hale gelir ve ‘kuru buz’ adıyla bilinir. 31,1°C’nin ve 73,8 bar’ın üzerinde CO₂ gazı, SKA haline dönüşür. Kritik basınç ve sıcaklık değerlerinin düşük olması nedeni ile süperkritik CO₂ (skCO₂) oluşturmak için gerekli enerji miktarı diğer SKA’lara göre çok daha düşüktür. Bir sıvının SKA haline geçişinde gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküs yok olur. Gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküsün yok olması ancak fazların yoğunlukları eşit hale gelmesi ile olur ve her iki faz tek bir faz olarak görünür. CO₂’in basınç ve sıcaklığa bağlı olarak, faz grafiği Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. CO₂'in Faz Değişim Grafiği

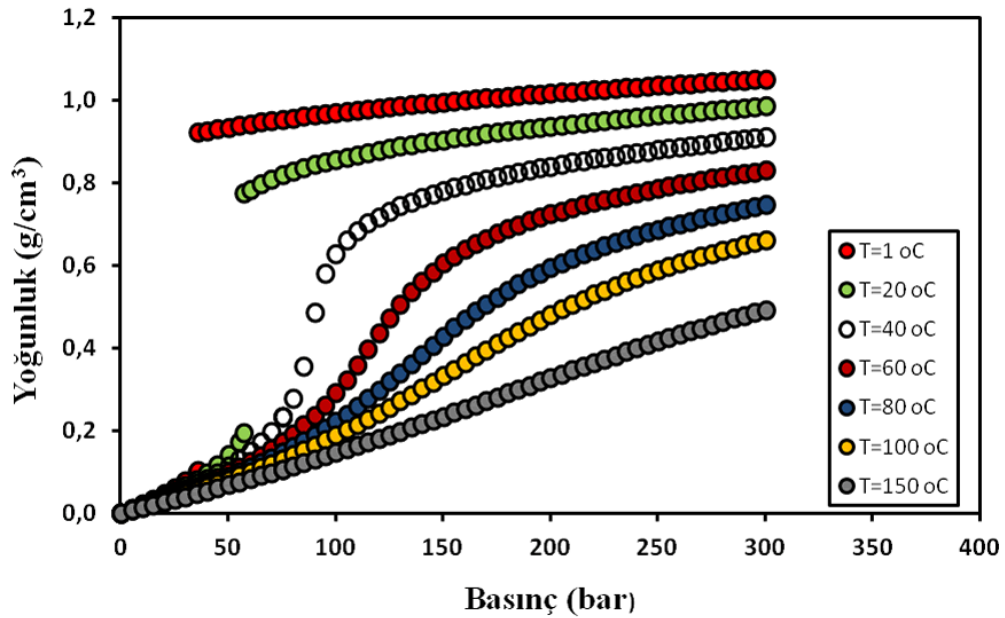
Kritik değerlerde, CO₂'in yoğunluğu 0,47 g/cm³ değerindedir [Cooper, 2000; Yoganathan, 2010]. Geleneksel organik çözücülerin yoğunlukları ise 0,8-1,0 g/cm³ arasında değişmektedir. Diğer yandan, kritik değerler üzerinde artan sıcaklık ve basınçla CO₂ yoğunluğu hızla artmaktadır. SkCO₂'in 35°C ve 60-80 bar arasında yoğunluğu, 0,6 g/cm³ değerine kadar çıkmaktadır (Şekil 2.2) ve bu hali ile CO₂, geleneksel organik çözücülere alternatif, çevre ile uyumlu bir çözücü olarak yerini almaktadır [Cooper, 2000; Davies, 2008].



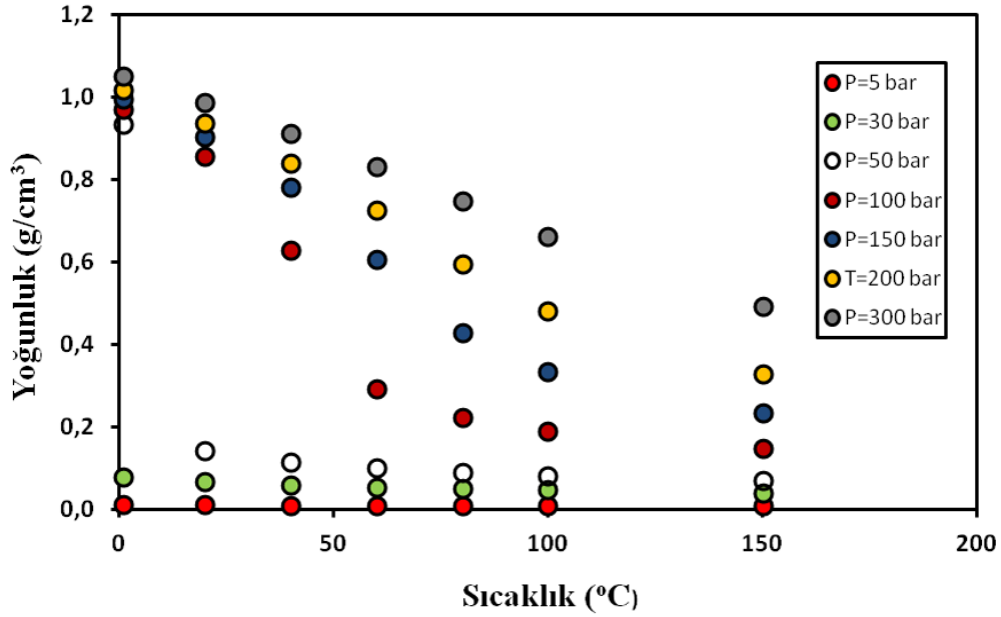
Şekil 2.2. 35 °C'de saf CO₂'in basınçla yoğunluk değişimi

2.3. Süperkritik CO₂'in Kullanım Alanları

SkCO₂'in gaz benzeri difüzyon ve sıvı benzeri yoğunluk özellikleri skCO₂'i polimerizasyon, çözünme, ekstraksiyon, fraksiyon ve kromatografi gibi alanlarda sıklıkla kullanılmasına neden olmuştur [McHugh and Krukonis, 1994; Savage, 1995; Ajzenberg, 2000; Wood, 2004; Kemere and Meyer, 2005; Yoganathan, 2010]. SkCO₂'in çözme gücü, yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanır ve skCO₂'in çözme gücü, sistemin sıcaklık ve basınç kontrolü ile ayarlanabilir [Dean, 1993; Kemere and Meyer, 2005; Lemmon, 2011]. Şekil 2.3 ve şekil 2.4'de sırasıyla, CO₂'in sabit sıcaklıkta basınç artışı ve sabit basınçta sıcaklık artışı ile yoğunluk değişim grafikleri verilmektedir [Lemmon, 2011]. Belirli bir sıcaklıkta, basıncın artması ile yoğunlukta da artış görülür. Böylece CO₂'in çözme gücü de artar (Şekil 2.3). Buna karşılık sabit basınçta sıcaklık artışı ile yoğunluk azalır (Şekil 2.4). CO₂'in çözme gücünden yararlanılacak işlemlerde yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde çalışmak daha iyi sonuçlar alınmasını sağlar. Bu yüzden genelde 150 bar ve üzeri basınçlarda, 50°C ve altındaki sıcaklık şartlarında, CO₂ geleneksel organik çözücülerle tam olarak yarışabilecek bir yoğunluğa sahiptir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).



Şekil 2.3. Farklı sıcaklıklarda CO₂'in basınçla yoğunluk değişimi



Şekil 2.4. Farklı basınçlarda CO₂'in sıcaklıkla yoğunluk değişimi

CO₂'in çözme gücünü sağlayan moleküller arası etkileşim, sahip olduğu güçlü kuadropol momentten kaynaklanır. Bu kuadropol momenti sayesinde CO₂, monomerler, başlatıcılar ve oligomerler gibi birçok küçük molekül ağırlıklı polar ve apolar bileşikler için iyi bir çözücüdür [Kirby and McHugh, 1999; Cooper, 2000]. Diğer yandan CO₂ içerisinde polimer gibi büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin çözünürlüklerinde bazı sınırlamalar vardır. Bir polimerin CO₂ içerisinde çözünmesi için polimerin -CF₂CF₃ gibi elektronegatif grupların olması ve belli bir polarite düzeyinde olması gerekir [McHugh and Krukonsis, 1994]. Başlıca CO₂ içerisinde çözünebilen polimerler floropolimerler ve siloksan polimerlerdir [Kemere and Meyer, 2004]. CO₂ içerisinde en yüksek çözünürlüğe sahip yüksek molekül ağırlıklı polimerler ise dallanmış, uzun yan zincire sahip floropolimerlerdir [Fried and Hu, 2003]. Fried et al., yaptıkları simülasyon çalışmasında CO₂ ile CH₄, CH₃-CH₃, CF₃-CH₃, CH₃-CH₂-CH₃ ve CF₃-CH₂-CH₃ molekülleri arasındaki etkileşim enerjilerini hesaplamışlar ve en yüksek dipol-kuadropol etkileşim enerjisini CO₂ ile CF₃-CH₂-CH₃ arasında olduğunu rapor etmişlerdir [Fried and Hu, 2003]. Uzun ve dallanmış yan zincire sahip polimerlerin CO₂ içerisindeki çözünürlüğü, yan zincir uzunluğu arttıkça, polimer matriksin serbest hacminin artması ile artar [Yoganathan, 2010]. SkCO₂ ortamında sentezlenmiş perflorometakrilat (PFMA) ve metilmetakrilat (MMA) istatistiksel kopolimerlerde, kopolimerdeki PFMA oranı arttıkça kopolimer

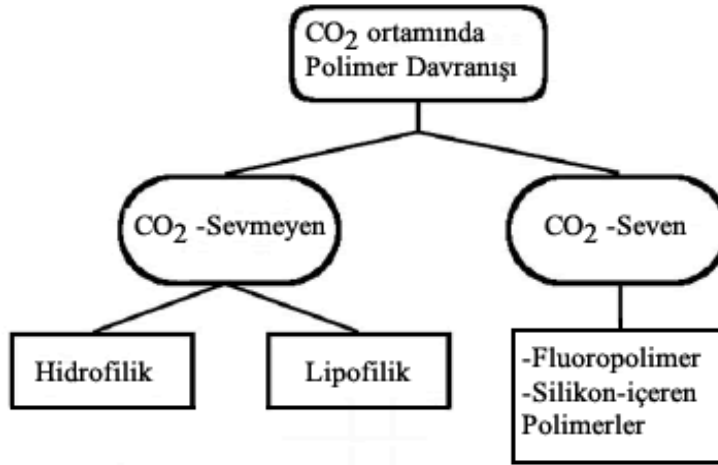
serbest hacminin arttığı ve dolayısı ile camsı geçiş sıcaklıklarının düştüğü gözlenmiştir [Cengiz, 2011].

Bunların dışında, CO₂ toksik olmadığı ve besinlerden kolayca ayrılabilirdiğinden dolayı çok yaygın olarak gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, CO₂ besinlerin aromasını da bozmadığı için özellikle kahve ekstraksiyonu gibi gıda uygulama alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır. CO₂ en çok kullanıldığı gıda uygulamaları ise kolestrol, vanilya, lila, bazı uçucu yağlar (fıstık, ayçiçeği ve soya yağı), karabiber, zencefil ve fesleğen gibi ekstraksiyon işlemleridir [Kıran and Sengers, 1994]. Diğer yandan, CO₂ ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. E vitaminin soya yağı içerisinden ekstraksiyonu [Kıran and Sengers, 1994], çeşitli ilaçların çözünürlüğü ve yeniden kristallendirilmesi örnek verilebilir [Dixon and Johnston, 1997].

2.3.1. Polimerizasyon Ortamı Olarak CO₂

Uçucu organik çözücü (UOÇ) yerine polimerizasyon ortamında çözücü olarak CO₂'in kullanılması, CO₂'in kolay bulunması, ucuz olması ve çevre ile uyumlu özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekici bir konudur. Ayrıca geleneksel çözücüler kullanılarak yapılan polimerizasyonlarda karşılaşılan yüksek viskozite ortamı, çözücünden kaynaklı zincir transferi ve ilave saflaştırma gereksiniminden kaynaklı problemlerin üstesinden CO₂ kullanımı ile gelinir [Scholsky, 1993; Canales and DeSimone, 1997; Wells and DeSimone, 2001]. SkCO₂ ortamında polimerizasyon, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen polimerizasyonda monomer, başlatıcı, oligomer ve nihai ürün polimer, CO₂ içerisinde çözünmüştür. Heterojen polimerizasyonda ise ortamda bulunan giren veya ürünlerden en az biri CO₂ içerisinde çözünmeyerek ayrı bir faz vermektedir. CO₂ içerisinde polimer davranışları Şekil 2.5'de özetlenmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, floropolimerler ve siloksan içeren polimerler CO₂-seven polimerler iken bu iki tip dışındaki polimerler CO₂-sevmeyen polimerlerdir ve genelde CO₂ içerisinde normal basınç ve sıcaklıklarda (300 bar ve 100°C altı) çözünmezler [DeSimone and Guan, 1992; DeSimone, 1994]. Özellikle floropolimer sentezinde CO₂ kullanımı oldukça avantajlıdır. Floropolimerlerin CO₂ içerisinde yüksek çözünürlükleri dolayısıyla organik çözücülere göre daha yüksek molekül ağırlığında sentezlenmeleri ve

dolayısıyla, yüksek molekül ağırlıklı floropolimerlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlükleri, floropolimer sentezinde kloroflorokarbon (CFC) ve CO₂ kullanımını zorunlu kılmıştır [Canales and DeSimone, 1997]. Bununla beraber, CFC'ların zehirli ve çevreye olan zararları dolayısıyla polimerizasyon ortamında CO₂ kullanımı oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir.



Şekil 2.5. SkCO₂ ortamında polimer davranışlarının sınıflandırılması [DeSimone, 1994].

2.3.1.1. SkCO₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon

Bir polimerizasyonun homojen polimerizasyon olarak tanımlanması için ortamdaki tüm türlerin monomerler, başlatıcı, oligomerler ve sonlanmış polimer zincirlerinin çözücü içerisinde çözünür olması gerekmektedir. Bu yüzden, CO₂ içerisinde homojen polimerizasyonlar floropolimerlerle sınırlıdır, çünkü diğer polimerlerin hiçbiri CO₂ ile güçlü bir etkileşimde bulunmazlar. İlk defa CO₂ içerisinde homojen polimerizasyon ile floropolimer sentezi DeSimone tarafından yapılmıştır [DeSimone and Guan, 1992]. Bu çalışmada 1,1-dihidroperflorooktil akrilat (FOA) monomerinden, PFOA homopolimer sentezi 20,7 MPa ve 59,4°C'de ve etilen, stiren (St), bütül akrilat (BA), ve metil metakrilat (MMA) monomerleri ile FOA istatistiksel kopolimerini 34,5 MPa ve 59,4°C'de skCO₂ ortamında homojen olarak, 48 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir [DeSimone and Guan, 1992]. Polimerizasyonlarda başlatıcı olarak Azobisisobütironitril (AIBN) toplam monomer kütlesinin %1'i kadar kullanılmıştır. Sentezlenen PFOA homopolimeri, CFC olan 1,1,2-triflorotrikloroetan (Freon-113) içerisinde çözünüp, metanol

içerisinde çöktürülmüş ve saflaştırılmıştır. PFOA homopolimeri molekül ağırlığı, yürütücü faz olarak Freon-113 ve farklı molekül ağırlıklarında floropolimer ile standartize edilmiş GPC ile tayin edilmiş ve 270 kg/mol olarak rapor edilmiştir. PFOA homopolimerinin NMR sonuçlarına, Freon-113 ve CdCl_3 çözelti karışımında çözülerek bakılmıştır. SkCO_2 ortamında homojen olarak sentezlenmiş FOA ile MMA, St, BA ve etilen kopolimerleri içerisindeki komonomer miktarı, NMR ile PFAO gibi aynı şartlarda analiz edilmiştir. Kopolimer NMR sonuçlarına göre kopolimerlerdeki beslenen FOA miktarı, kopolimer sonunda daha yüksek çıkmaktadır. Bu da CO_2 -seven monomerin CO_2 ortamı polimerizasyonunda daha etkin olduğunu gösterir. Kopolimer intrinsik viskozite sonuçları, Freon-113 çözücüsü kullanılarak Ubbelohde viskozimetresinde bakılmış ve 0,10-0,45 dl/g aralığında olduğu rapor edilmiştir [DeSimone and Guan, 1992]. Mawson et al., p(Zonyl-TAN) monomerini 20,7 MPa ve 59.4°C'de skCO_2 ortamında homojen olarak 48 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir [Mawson, 1995]. Sentezlenen p(Zonyl-TAN) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığını ve erime noktasını DSC ile ölçmüşler ve camsı geçiş sıcaklığını -23°C ve erime noktasını 88°C olarak rapor etmişlerdir [Mawson, 1995].

Arnold et al., FOA ve 1,1-dihidroperflorooktil metakrilat (FOMA) monomerlerini, başlatıcı olarak AIBN kullanarak 20,7 MPa ve 59.4°C'de skCO_2 ortamında homojen olarak 48 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir [Arnold, 2001]. Sentezlenen PFOA ve PFOMA polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarını DSC ile analiz etmişler ve sırasıyla -10°C ve 50°C olarak rapor etmişlerdir. Birbirine çok yakın ve aynı uzunlukta CF_2 yan gruplarının olmasına karşın PFOMA'nın Tg değerinin PFAO'ya göre 60°C daha yüksek çıkmasının tek sebebi PFOMA'daki α -metil grubunun zincir hareketini sınırlandırmasından kaynaklanmaktadır [Arnold, 2001]. Homopolimerlerin molekül ağırlık sonuçları Freon-113 ve metilen klorid çözücü karışımında GPC'de bakılmış ve her iki homopolimerin molekül ağırlıkları 10^6 g/mol'den büyük olduğu rapor edilmiştir [Arnold, 2001].

Hu et al., 1H,1H,1H,1H perfloroundekil akrilat (FUA) monomeri ile akrilik asit (AA) monomerlerini, başlatıcı olarak AIBN kullanarak 15 MPa ve 60°C'de skCO_2 ortamında homojen olarak 4 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir.

Sentezlenen kopolimerlerin saflaştırma işlemi 20 MPa ve 40°C'de skCO₂ ortamında ekstraksiyon ile yapılmıştır. Reaksiyona girmeyen FUA homopolimerleri bu sayede dışarı atılmıştır. Kopolimer çözünürlüğünün su içerisinde artan FUA oranı ile azaldığı ve dioksan içerisinde 20°C'de çözünebilir olduğu belirtilmiştir. FUA besleme oranı ağırlıkça % 0-23,1 arasında değişen altı farklı komonomer oranında kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri dioksan içerisinde 20°C sıcaklıkta yapılmış ve 1,10-1,24 dL/g olarak rapor edilmiştir. Kopolimer NMR sonuçlarına göre FUA monomeri dönüşümünün toplam kopolimer dönüşümüne göre daha az olduğu ve %50 civarında kaldığı rapor edilmiştir [Hu, 2002].

Kwon et al., 2,2,2-trifloroetil metakrilat (TFEMA) monomerini CO₂ ortamında homojen olarak 6,1-34,1 MPa basınç aralığında sentezlemiş ve CO₂ miktarının PTFEMA homopolimeri molekül ağırlığı üzerine etkisini incelemişlerdir. PTFEMA homopolimeri yapısında bir CF₃ grubu içermesinden dolayı THF içerisinde çözünabilmektedir ve polimerlerin NMR ve GPC karakterizasyonları yapılmıştır. CO₂ ortamında sentezlenen polimer molekül ağırlıklarının 16-80 kg/mol arası değiştiği ve polimerizasyon basıncı arttıkça polimer molekül ağırlıklarının düştüğü rapor edilmiştir. Farklı molekül ağırlıklarındaki polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçülmüş ve 52-77°C arası değiştiği bulunmuştur [Kwon, 2004].

Hwang et al., oligo (ethylene glycol) metakrilat (OEGMA) ve FOMA ile POEGMA-*ran*-PFOMA istatistiksel kopolimerini 34,5 MPa ve 65°C'de skCO₂ ortamında homojen olarak 8 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir. Polimerizasyon reaksiyonun ağırlıkça % 61 FOMA içeren kopolimer tamamen şeffaf başlayıp, şeffaf olarak bitmesi ve homojen ortamda sentezlenmesine karşın, ağırlıkça % 35 FOMA içeren kopolimerde reaksiyon sonlarına doğru hafif bir bulanma meydana gelmiştir. Reaksiyon sonunda kopolimer oda sıcaklığında 7 MPa basınçta sıvı CO₂ ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Saflaştırılmış kopolimerler dönüşümü % 75-80 aralığında bulunmuştur. Kopolimerlerin molar kompozisyonları ve moleküler ağırlıkları H-NMR ve GPC ile belirlenmiştir. GPC sonuçları, THF içerisinde çözünen kopolimerin PS standart homopolimerine göre belirlenmiş ve FOMA bileşiminin artması ile sayıca ortalama molekül ağırlığının arttığı ve 34-60 kg/mol aralığında olduğu rapor edilmiştir. H-NMR sonuçlarına göre kopolimerizasyonda

beslenen FOMA miktarının komonomer oranlarında düştüğü görülmüştür [Hwang, 2004].

Shin et al., heptadekaflorodekil akrilat (HFDA) monomerini, başlatıcısı AIBN kullanarak 30 MPa ve 70°C'de skCO₂ ortamında homojen olarak 24 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir [Shin, 2006]. Sentezlenen P(HDFDA) homopolimerinin molekül ağırlığının GPC ile ölçülmesinin flor grupları arasındaki güçlü etkileşimlerden dolayı zor olduğu için intrinsik viskozite ölçümü sonuçları rapor edilmiştir. İntrinsik vizkozite ölçümleri 31°C'de yoğunluğu 0,5 g/dL olan 1,1,1,3,3,3-hegzaflo-ro 2-propanol (HFIP) çözücüsü içerisinde ubhellohde viskozimetresi kullanarak yapılmış ve polimerizasyondaki ağırlıkça % AIBN konsantrasyonuna göre % 0,1 için 0,074 dL/g ve % 1 için 0,025 dL/g olarak rapor edilmiştir. Ayrıca P(HDFDA)-CO₂ ikili ve P(HDFDA)-HDFDA- CO₂ üçlü bulanma noktası denemeleri yapılmıştır. 80°C'de ağırlıkça % 0,94 oranında P(HDFDA) varlığında ikili sistem için bulanma noktası basıncı 18,64 MPa olarak rapor edilmiştir. P(HDFDA) oranı 4,99 olduğu zaman, basınç 22,99 MPa olmuştur. Diğer yandan ortamda HDFDA varlığında bulanma noktası basınçlarının düştüğü görülmüştür. Örneğin, ağırlıkça % 4,40 P(HDFDA) + 9,6 HDFDA + CO₂ için 80°C sıcaklıkta bulanma noktası 20,81 MPa ve % 4,87 poly(HDFDA) + 20,1 wt % HDFDA + CO₂ için 80°C sıcaklıkta bulanma noktası 18,11 MPa olarak rapor edilmiştir [Shin, 2006].

Guo et al., FOMA monomerini, başlatıcı olarak AIBN kullanarak, 34,5 MPa ve 60°C'de skCO₂ ortamında homojen olarak 24 saatlik bir reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir [Guo, 2006]. Sentezlenen PFOMA homopolimerinin sıvı ve skCO₂ ortamlarındaki çözünürlüğü incelenmiştir. Yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda sıcaklığın veya CO₂ yoğunluğunun artması ile polimerin CO₂ içerisindeki çözünürlüğünün arttığı vurgulanmıştır [Guo, 2006].

Kim et al., skCO₂ ortamında 20,69 Mpa, 60°C'de 24 saatlik reaksiyon süresinde 2-(perflorooktil)etil akrilat monomerini (FOEA) homojen serbest radikal polimerizasyonu ile başlatıcı olarak AIBN varlığında sentezlemişlerdir. Sentezlenen PFOEA homopolimerinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw), yürütücü faz

olarak triflorotolüen (TFT) kullanıldığı GPC’de ölçülmüş ve 26 kg/mol olarak ve PDI 1,9 olarak rapor edilmiştir [Kim, 2007].

Shin et al., heptadekaflorodesil metakrilat (HDFDMA) ve HDFDA monomerleri, başlatıcı olarak AIBN kullanarak, 20,5-30 MPa basınç aralıklarında 52,5 ile 72,5°C sıcaklıklarda ve 1-168 saat arasında değişen sürelerde, skCO₂ ortamında homojen olarak sentezlemişlerdir [Shin, 2007]. İntrinsik viskozite ölçümleri 31 ile 34 °C’de yoğunluğu 0,5 g/dL olan HFIP çözücüsü içerisinde ubhellohde viskozimetresi kullanarak yapılmış ve polimerizasyondaki ağırlıkça % AIBN konsantrasyonuna göre p(HDFDMA) homopolimeri için % 0,1 için 0,111 dL/g, % 0,5 için 0,071 ve % 1 için 0,049 dL/g olarak ve p(HDFDA) homopolimeri % 0,1 için 0,074 dL/g ve % 1 için 0,025 dL/g olarak rapor edilmiştir. Farklı AIBN bileşimlerinde hazırlanan homopolimerlerde AIBN oranının artması ile viskozite beklendiği gibi azalmış, verim ise artmıştır [Shin, 2007].

Liu et al., TFEMA monomeri ile PTFEMA homopolimerini ve *N*-vinil prolidon (NVP) monomeri ile istatistiksel P(TFEMA-ran-NVP) kopolimerini skCO₂ ortamında serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerler FTIR, H-NMR, GPC, TGA ve DSC ölçümleri alınarak karakterize edilmiştir. Polimerizasyonlar 25,0 MPa basınçta ve 70°C’de yapılmıştır. Polimer molekül ağırlıkları 18-40 kg/mol aralığında bulunmuştur [Liu, 2008].

Shin et al., 2008 yılında MMA’nın CO₂ içerisinde dispersiyon polimerizasyonu için yeni bir sürfaktant olarak sentezledikleri poli(HDFDMA-co-MMA) istatistiksel kopolimerini 30 MPa basınçta 70°C sıcaklıkta scCO₂ içerisinde sentezlemişlerdir. MMA besleme oranına göre polimerizasyonun seyri homojen ve heterojen olarak değişmektedir. Kopolimerdeki MMA besleme oranı ağırlıkça % 28,9’ü geçtiği zaman polimerizasyon heterojen fazda yürümektedir. Kopolimerdeki komonomer oranları H-NMR ile çözücü olarak CdCl₃ ve Freon-113 karışımı kullanılarak karakterize edilmiştir [Shin, 2008].

Guo et al., florlu alkil metakrilat ve stiren monomeri ile modifiye edilmiş florlu monomerlerin yan zincir -CF₂ sayısı farklı homopolimerlerini 60°C sıcaklık ve 34,5 MPa basınçta homojen olarak 24 saatlik polimerizasyon süresinde sentezlemişlerdir.

Polimerler TFT içerisinde çözünüp metanolde çöktürülmüştür. Homopolimerler TFT içerisinde çözünüp atılan ince filmlerin yüzey karakterisasyonu yapılmış ve SFE değerleri 9,8-18 mN/m arasında yan zincir uzunluğuna bağlı olarak rapor edilmiştir [Guo, 2008].

2.3.1.2. Heterojen Polimerizasyonu

CO₂ içerisinde polimerizasyon açısından çok daha fazla uygulama alanı olan heterojen CO₂ polimerizasyonunda, ortamda polimerizasyon esnasında herhangi bir anda, CO₂ dışında bir veya daha fazla faz gözlemlenir [Zetterlund, 2009; Yoganathan, 2010]. Dört tip heterojen polimerizasyon vardır: çökelme, dispersiyon, süspansiyon ve emülsiyon. Birçok monomer CO₂ ortamında çözündüğü için emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları CO₂ ortamında yapılması zordur [Ye and DeSimone, 2005]. Diğer yandan, CO₂ ortamında en sık kullanılan polimerizasyon tipleri, çökelme ve dispersiyon polimerizasyonlarıdır [DeSimone, 1994; Cooper, 2000; Ye and DeSimone, 2005; Zetterlund, 2009]. Bunların dışında CO₂ ortamında son yıllarda CO₂-genişletilmiş sıvı faz polimerizasyonu ve Kontrollü/Yaşayan heterojen radikal polimerizasyon teknikleri ile sentezlenen polimerlerle karşılaşmaktadır [Zwalok, 2006; 2008; Zetterlund, 2009].

2.3.1.2.1. SkCO₂ içerisinde Çökelme Polimerizasyonu

Çökelme polimerizasyonunda monomer ve başlatıcı polimerizasyonun başında CO₂ içinde çözünmüş olarak bulunurken, zaman ilerledikçe polimer zincirlerinin büyümesi ile artan molekül ağırlığına bağlı olarak polimer zincirleri çökelmeye başlar. Bu bir sonlanma değil, zincir büyümesi sonucu CO₂ içinde çözünürlük sınırını aşma ile alakalıdır. Polimerizasyon çökelme sonrası alt fazda devam edebilir veya sonlanabilir [Cooper, 2000; Zetterlund, 2009; Cengiz, 2012]. Çökelme polimerizasyonunun en önemli avantajı CO₂ dışarı alınıp, ortam basıncı 0,1 MPa düşürülünce, kuru saf polimer çökerek reaktör dibinde kalmasıdır [Cooper, 2000]

Çökelme polimerizasyonunda vinil monomerlerinin CO₂ ortamında polimerleştirilmesi endüstriyel açıdan önemlidir. Romack et al., akrilik asit

monomerinin, skCO_2 ortamında çökelme polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı ($M_n=150$ kg/mol) sentezlemişlerdir [Romack and DeSimone, 1995]. Polimerizasyon basıncı 12,5-34,5 MPa arası değiştirilerek, polimer molekül ağırlığı üzerine etkisi incelenmiş ve molekül ağırlıklarının çok değişmediği rapor edilmiştir. Diğer yandan, poli(akrilik asit) polimerinin molekül ağırlıklarının zincir transfer ajanı kontrolü ile sistematik kontrolü yapılmıştır. Zincir transfer ajanı konsantrasyonu arttıkça polimer molekül ağırlıklarının 2,9-153 kg/mol arasında değiştiği rapor edilmiştir. Benzer olarak CO_2 ortamında zincir transfer ajanı kullanılarak MMA [Mang, 1999] ve St [Beuermann,1999] monomerlerinin kontrollü molekül ağırlıklı çökelme polimerizasyonları ayrıca incelenmiştir. Kwon et al., 2008 yılında, 2-Metilen-1,3-dioksapen (MDOP) monomerini skCO_2 ortamında 70°C sıcaklıkta 30 MPa basınçta ve 24 saatlik reaksiyon süresinde % 37 dönüşümle çökelme polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirmişlerdir [Kwon, 2008]. Çalışmada aynı teknik ile MDOP monomeri ile NVP kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimerdeki NVP oranı arttıkça dönüşümün arttığı ve besleme olarak sadece NVP beslendiğinde dönüşümün % 100 olduğu rapor edilmiştir. Sentezlenen kopolimer ve homopolimerler biyolojik olarak uyumlu polimerler olup ilaç sanayinde kullanabilirliği rapor edilmiştir [Kwon, 2008].

Çökelme polimerizasyonu ile CO_2 ortamında yüksek performanslı floropolimerler de ayrıca sentezlenmiştir [Romack and DeSimone, 1995]. Romack et al., yaptıkları çalışmada tetrafloroetilen (TFE) monomeri ile heksafloropropen (HFP) ve perfloro propil vinil eter (PPVE) monomeri ile kopolimerlerini çökelme polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. TFE/HFP kopolimeri başlangıç basıncı 9-11 MPa iken, TFE/PPVE kopolimeri başlangıç basıncı 5-10 MPa arasında tutulmuştur. 35°C 'de 3-4 saatlik bir reaksiyon sonucunda TFE/HFP kopolimeri dönüşümleri % 26-62 arasında ve TFE/PPVE kopolimeri dönüşümleri ise % 99-100 arasında değiştiği rapor edilmiştir. Bu dönüşümlerde HFP'nin PPVE'ye göre daha az reaktif olmasından dolayı % verimin düşük olduğu rapor edilmiştir [Romack and DeSimone, 1995].

Çökelme polimerizasyonunda katyonik başlatıcılar kullanılarak düşük sıcaklıklarda sıvı CO_2 ortamında ve skCO_2 ortamında polimerizasyonlarda yapılmıştır. Clark et al., yaptıkları çalışmada sıvı CO_2 ve skCO_2 ortamında vinil

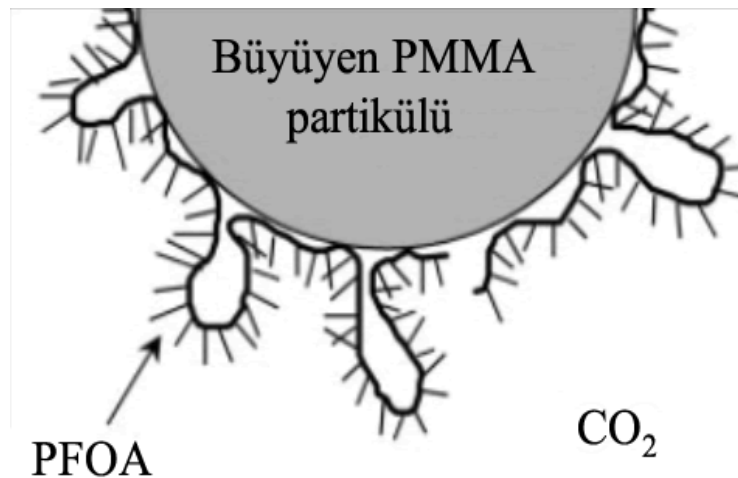
(IBVE) ve siklik eterin (BEMO) katyonik polimerizasyonunu yapmışlardır [Clark and DeSimone, 1995]. Çalışmada P(IBVE) polimeri 40-60°C sıcaklık aralığında 34,5 MPa basınçta 12 saatlik bir reaksiyon sonucunda % 87-92 arasında değişen verimlerde 7 ile 152 kg/mol molekül ağırlıkla polimerleri sentezlemişlerdir. Diğer yandan P(BEMO) ise -10°C'de 29,0 MPa basınçta 4 saatlik bir reaksiyon sonucunda % 43-67 arasında değişen verimlerde 7 ile 8 kg/mol molekül ağırlıklı polimerleri sentezlenmiştir [Clark and DeSimone, 1995].

2.3.1.2.2. SkCO₂ içerisinde Dispersiyon Polimerizasyonu

CO₂ ortamının sürekli faz olduğu serbest radikalik dispersiyon polimerizasyonu çökelme polimerizasyonu kadar CO₂ ortamı için uygundur. Her iki tip polimerizasyonunda da elde edilen ürünlerin verimleri veya molekül ağırlıkları karşılaştırarak, iki polimerizasyon türünün birbirine olan üstünlüğünü tartışmak yerine, hangi polimerizasyon türünün hangi monomerlerde uygulanması gerekliliği daha önemlidir. Örneğin AA'ın CO₂ içerisinde çökelme polimerizasyonu ile % 90'nın üzeri dönüşüm oranlarında yüksek molekül ağırlığı elde edilmesine rağmen [Romack and DeSimone, 1995], MMA için aynı teknikle % 40'ların altında düşük molekül ağırlıklı PMMA sentezlenmiştir [DeSimone 1994]. Dispersiyon ile çökelme polimerizasyonunda monomer, emülsiyon polimerizasyonuna zıt olarak, başlangıçta CO₂ ortamında çözünür [Cooper, 1998]. Polimerizasyon başladığında CO₂ ortamında homojen olarak çözünmüş monomer molekülleri polimerizasyon başlaması ile birlikte zincir büyümesi sonucu çökmeye başlar. Bu çökelpmenin başladığı anda polimerizasyon çökelme polimerizasyonu olarak devam eder. Eğer ortama polimerizasyon başlamadan önce, CO₂-seven kısımları olan bir polimer (genelde monomerin ağırlıkça % 1-10 arası değişen miktarda) ilave edilirse, bu polimer yüzey aktif madde olarak davranır ve çökelme yerine sistemin dispersiye olarak kararlı kalmasını sağlar [Scholsky, 1993; Canales and DeSimone, 1997; Cooper, 1998]. Çökelme ile dispersiyon polimerizasyonu arasındaki en büyük fark elde edilen polimer morfolojilerinin dispersiyon polimerizasyonunda kontrol edilebilir olmasıdır [Cooper, 1998]. Dispersiyon polimerizasyonu başlangıcı, çökelme polimerizasyonu ile aynı iken, kullanılan yüzey aktif maddeler sayesinde son ürün belli bir çapta küresel bir morfolojiye sahiptir. Burada yüzey aktif madde olarak görev yapan polimerin cinsi, ortamdaki miktarı ve molekül ağırlığı dispersiyon polimerizasyonu

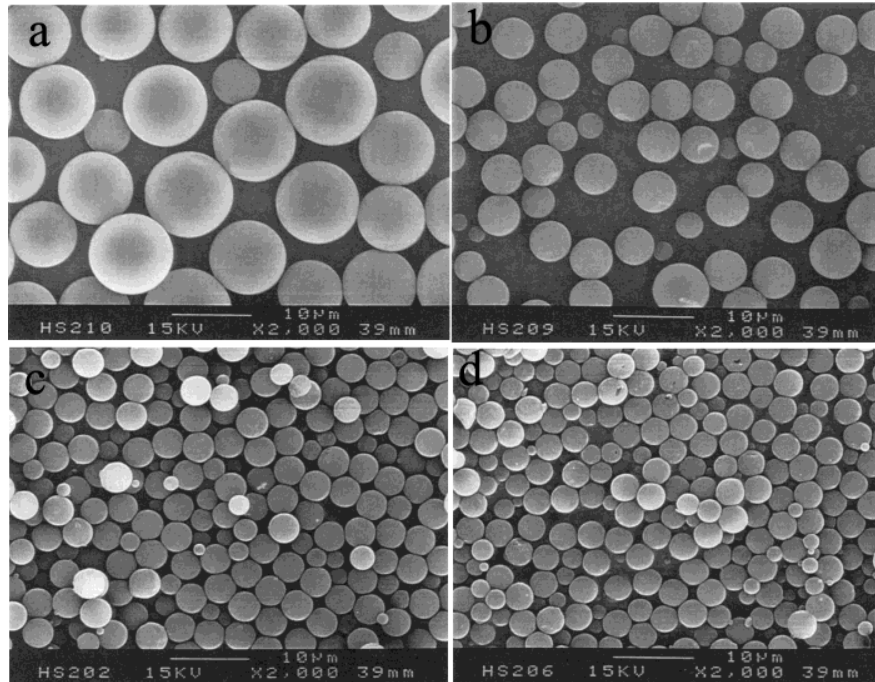
ürünü üzerine direk etkilidir [DeSimone, 1994; Canales and DeSimone, 1997; Cooper, 1998]. CO_2 ortamında kullanılan yüzey aktif maddeler iki fonksiyonel gruptan oluşur, bir kısmı CO_2 -seven diğer kısmı ise CO_2 -sevmeyen gruplar içermektedir. CO_2 -seven kısımları CO_2 içerisindeki yüksek çözünürlüğü nedeni ile flor veya silikon içeren grupları içermektedir [DeSimone, 1994].

DeSimone et al., ilk defa skCO_2 ortamında serbest radikal dispersiyon polimerizasyonunu rapor etmişlerdir [DeSimone, 1994]. Çalışmada, yüzey aktif madde olmadığı zaman MMA'nın CO_2 ortamındaki polimerizasyonu ile ortama eklenen PFOA polimeri ile elde edilen ürünü karşılaştırılmıştır. Ortamda hiç PFOA olmadığı zaman PMMA polimerizasyon verimi % 10-40 arasında ve polimer molekül ağırlığının ise 77-149 kg/mol aralığında değiştiği ve polimerizasyonun çökeltme polimerizasyonu şeklinde yürüdüğü rapor edilmiştir. Polimerizasyon ortamına ağırlıkça % 2-4 arasında CO_2 içerisinde çözünebilir PFOA homopolimeri eklendiği zaman polimerizasyon ortamının faz davranışının tamamen değiştiği vurgulanmıştır. Reaksiyon ortamının 65°C sıcaklıkta ve 20,4 MPa basınçta tamamen şeffaf olmayan beyaz bir koloidden oluştuğu ve PMMA ürününün % 90 üzeri bir verimde ortalama molekül ağırlığının ise 190-325 kg/mol aralığında değiştiği rapor edilmiştir. DeSimone et al., MMA'nın dispersiyon polimerizasyon ortamını Şekil 2.6'daki gibi şematize etmişlerdir. Polimerizasyon ortamı CO_2 dışarı çıkarıldığı zaman kuru beyaz PMMA toz partiküllerinin reaktör içerisinde kaldığı ve ortalama çapların 1,2-2,5 μm arası değiştiği bulunmuştur [DeSimone, 1994].



Şekil 2.6. MMA'nın sterik olarak kararlı CO_2 ortamındaki dispersiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [DeSimone, 1994].

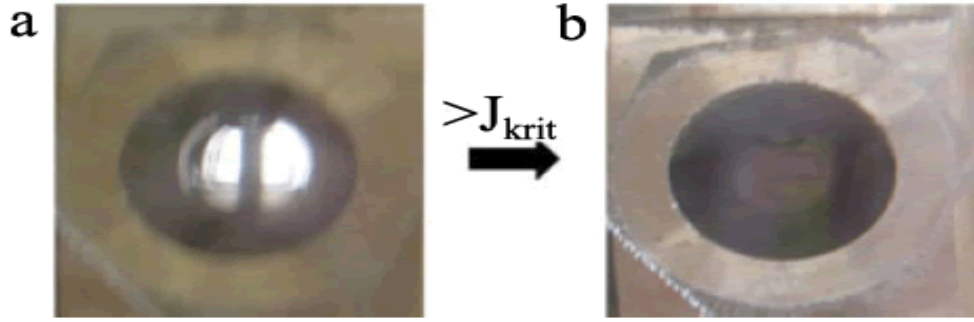
Akrilat bazlı PFOA ve PFOMA homopolimerinin yüzey aktif madde olarak kullanıldığı, St monomerinin CO₂ ortamında dispersiyon polimerizasyonu başarılı bir şekilde yapılmıştır [Shiho and DeSimone, 1999]. Çalışmada 40 saatlik bir reaksiyon sonucunda 65°C’de 37±2 MPa basınçta PFAO ve PFOMA yüzey aktif madde miktarı değiştirilerek farklı çaplarda ve molekül ağırlıklarında PS homopolimerleri sentezlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak PFOA’nın ağırlıkça % 1’den % 11,1’e arttırılması ile polimerizasyon verimi % 90-99 arasında ve Mn değeri ise 30,2-35,5 kg/mol aralığında, PFOA miktarından bağımsız olarak değiştiği rapor edilmiştir. Ancak PS partikülleri çapları artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak 9,6 µm’den 2,9 µm’ye düştüğü rapor edilmiştir. Benzer şekilde, yüzey aktif madde olarak PFOMA’nın ağırlıkça % 1’den % 11,3 arttırılması ile polimerizasyon verimi % 90-95 arasında ve Mn değerleri 27,7-35,0 kg/mol aralığında PFOMA miktarından bağımsız olarak değiştiği ve PS partikülleri çapları artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak 7,5 µm’den 2,9 µm’ye düştüğü rapor edilmiştir [Shiho and DeSimone, 1999]. Şekil 2.7’de genel dispersiyon polimerizasyonu ürünlerinin SEM görüntüleri ve PFOA homopolimeri miktarının PS partikülleri üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 2.7. Yüzey aktif madde olarak PFOA homopolimeri ağırlıkça a) % 1,0 b) % 2,5 c) % 7,5 d) % 11,1 oranında kullanılması ile oluşan PS partikülleri SEM görüntüleri. [Shiho and DeSimone, 1999].

Şekil 2.7’de de görüldüğü gibi dispersiyon polimerizasyonunda yüzey aktif madde oranı arttıkça polimer çapları düşmektedir. Dispersiyon polimerizasyon ürünü üzerine diğer önemli bir etki ise kullanılan yüzey aktif maddenin kimyasal yapısıdır. Shin et al., MMA’ın $scCO_2$ ortamında dispersiyon polimerizasyonu için yüzey aktif madde olarak kopolimerdeki MMA oranları ağırlıkça % 0-28,9 değişen p(HDFDMA-ran-MMA) istatistiksel kopolimerlerini sentezlemişlerdir [Shin, 2008]. Sentezledikleri p(HDFDMA-ran-MMA) kopolimeri MMA’ın dispersiyon polimerizasyonu için yüzey aktif madde olarak kullanmışlardır. Ağırlıkça % 10 miktarında yüzey aktif madde içeren dispersiyon polimerizasyonları 70°C ve 30 MPa’da 24 saatlik sürede yapılmıştır. Tüm polimerizasyonlar farklı kopolimer oranlarında yapılarak, yüzey aktif maddenin kimyasal yapısının dispersiyon ürünü polimer üzerine etkisini incelenmiştir. İstatistiksel kopolimerdeki MMA besleme oranı ağırlıkça % 12,3 ve altı durumunda PMMA homopolimerlerinin 7 µm ortalama partikül çapında homojen bir dağılım içerdiğini ancak MMA oranı arttığı zaman PMMA partikül çaplarının geniş bir aralıkta dağıldığını rapor etmişlerdir. İlâveten, yüzey aktif maddedeki MMA oranı arttıkça, dispersiyon ürünü PMMA molekül ağırlığının genel olarak düştüğü rapor edilmiştir [Shin, 2008].

Çökelme ve dispersiyon polimerizasyonları CO_2 ortamında son on yıl içerisinde ayrıca, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu (CLRP) tekniği ile endüstriyel bir öneme sahip olmuştur [Zetterlund, 2009]. CO_2 içerisinde, geleneksel radikal polimerizasyonlarında kompleks polimerlerin sentezi, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip kopolimer sentezi veya blok kopolimer sentezi yapılamamaktadır. CLRP’nin üstünlüğü ise radikal polimerizasyonu ile bu sorunların üstesinden gelmesidir [Zetterlund, 2009]. CO_2 ortamında heterojen olarak en çok kullanılan CLRP tekniği ise nitroksi ortam polimerizasyonu (NMP) [McHale, 2007] tekniğidir. NMP ile radikalik polimerizasyonda, polimerin homojen fazda devam ederken çökelmenin başladığı J_{krit} ile belirlenir. J_{krit} noktası polimerizasyonun homojen olarak yürüdüğü son noktadır. Bu noktadan sonra polimerizasyon heterojen fazda devam etmektedir. (Şekil 2.8). Bu şekilde J_{krit} öncesi ortam homojen ve polimer zincirleri büyürken, kritik zincir uzunluğu geçildikten hemen sonra ($>J_{krit}$) ortam bir anda heterojen olur ve çökelme başlar.



Şekil 2.8. 90 mL paslanmaz çelik reaktörün safir penceresinde polimerizasyon esnasında görünüm a) Şeffaf polimerizasyon çözeltisi (J_{krit} öncesi), b) opak karışım (J_{krit} sonrası) [Zetterlund, 2009].

2.3.1.2.3. CO₂-Genişletilmiş Monomer Faz Polimerizasyonu

Çevre ile uyumlu çözücüler üç ana başlıkta toplanabilir: *i.* skCO₂, *ii.* kritik nokta civarında su ve *iii.* gaz-genişletilmiş sıvı şeklindedir. Bunlardan 3. kapsamında olan CO₂-genişletilmiş sıvı, skCO₂'in özelliklerini ve organik çözücünün çözme gücünü bir arada taşır ve çok etkin bir çözelti karışımı haline gelir.

CO₂-genişlemiş organik çözücü fazı 1989 yılından itibaren bilinen bir çözücü karışımı olmasına karşın [Gallagher, 1989], ilk defa deneysel olarak etanol, asetonitril, etil asetat ve tolüen organik çözücüler ile CO₂-organik çözücü faz modellemesinin yapılması [de la Fuente Badilla, 2000] ve mikro ve nano partikül oluşumunda potansiyel bir uygulama alanı olarak kullanılmasına [Eckert, 2000] başlanmıştır. CO₂-genişletilmiş sıvı fazı heterojen kataliz oksidasyonu [Wei, 2002], hidrojenasyon [Combes, 2005], hidroformasyon [Jin, 2006] tekniklerinde ayrıca kullanılmaktadır. Diğer yandan, Wei et al., 2002 yılında ilk defa CO₂-genişletilmiş sıvı çözücü fazının kimyasal reaksiyonlardaki üstünlüğü vurgulanmıştır [Wei, 2002]. Bu çalışmada CO₂-sıvı organik çözelti fazının kimyasal reaksiyonlar ve homojen katalik oksidasyon için sınırları çizilmiş ve her iki sistem içinde sıvı organik fazın % 80'e kadar genişlemesinin uygun olduğu, ancak tamamen CO₂ tarafından yer değiştirmemesi gerektiği vurgulanmıştır [Wei, 2002]. Polimerizasyon ortamı olarak CO₂-genişletilmiş sıvı fazın kullanılması, bir organik çözücü ile birlikte ilk defa 2001 yılında stiren monomeri polimerizasyonu ile başlamıştır [Liu, 2001]. 2006 yılında ise CO₂ ortamında ikinci bir çözücü olmadan ilk defa sadece CO₂-genişletilmiş monomer fazında polimerizasyon yapılmıştır [Zwolak, 2006].

Liu et al., 2001 yılında, stiren monomerini, CO₂-genişletilmiş organik çözücü içerisinde, organik çözücü olarak THF ve siklohegzen kullanarak polimerleştirmişlerdir [Liu, 2001]. 62°C sıcaklıkta polimerizasyon basıncını 0,1-10 MPa arasında değiştirerek, hacim genişleme oranını 1-5 arasında tutmuşlardır. Polimerizasyon verimi ve molekül ağırlığının artan basınç ile düştüğü rapor edilmiştir [Liu, 2001].

Huang et al., AA ve itokonik asit monomerlerini CO₂-genişletilmiş metanol fazda ve su içerisinde polimerizasyonunu yapmışlardır. Her iki ortamdaki kopolimer molekül ağırlıkları ve verimlerini karşılaştırılmıştır. CO₂-genişletilmiş metanol ortamında polimerizasyonu 75°C ve 24.1 MPa basınçta, 2 saat içerisinde, su ortamında ise polimerizasyon 100°C sıcaklıkta 8-10 saat içerisinde sentezlendiği rapor edilmiştir. CO₂-metanol ortamda polimerizasyon verimleri % 75-80 ve molekül ağırlığı 32 kg/mol çıkarken, su ortamında verim % 60-70 arasında ve molekül ağırlığı 29 kg/mol olarak rapor edilmiştir [Huang, 2002].

Liu et al., MMA monomerinin CO₂-genişletilmiş organik çözücü içerisinde, organik çözücü olarak klorofom, etilasetat ve iso-amil asetat çözücüleri kullanarak polimerleştirmişlerdir [Liu, 2003]. 2001 yılında yapmış oldukları PS'nin CO₂-genişletilmiş organik çözücü içerisindeki polimerizasyona benzer olarak PMMA polimerizasyonunda da basınç artışı ile polimer verim ve molekül ağırlığının düştüğünü rapor etmişlerdir [Liu, 2003].

Xu et al., MMA monomerini CO₂-genişletilmiş THF fazında çökeltme polimerizasyonu ile sentezlemişler. Polimerizasyon sıcaklığı 62°C ve basıncını 8,5 MPa olarak ayarlamışlardır. PMMA polimerizasyonunda polimer molekül ağırlıkları hacim genişlemesi ile önce düşerken hacim genişleme sabiti 2'yi geçtikten sonra molekül ağırlığının arttığı rapor edilmiştir. Molekül ağırlığındaki bu değişim şu şekilde özetlenmiştir: öncelikle sıvı faz içerisine CO₂ basılması ile hacim genişlemesi sonucu sıvı faz içerisindeki monomer konsantrasyonu azalmakta ve dolayısıyla polimer molekül ağırlıkları azalmaktadır. CO₂ miktarı artmasıyla, sıvı faz ile CO₂ karışmış ve böylece CO₂ sadece seyreltici olarak görev yapmamış aynı zamanda koheziv enerji yoğunluğunu düşürmüştür. Hacim genişlemesi arttığı zaman radikal halindeki oligomerik zincirler çökecek ve polimerizasyon ortamı olarak çözelti

ortamı yerine polimer fazı olacaktır. Polimerizasyon polimer fazında devam ettiği ve hacim genişlemesi arttıkça polimer molekül ağırlıkları arttığı rapor edilmiştir [Xu, 2003].

Zwolak et al., MMA monomerini katalitik zincir transferi ile CO₂-genişlemiş monomer fazında sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ilk defa ikinci bir organik çözücü kullanılmadan polimerleştirilecek monomer fazının genişlemesi ile oluşan faz içerisinde polimerizasyon yapılmıştır. Polimerizasyon sıcaklığı 50°C sabit tutulup, polimerizasyon basıncının 0,1-6 MPa arasında değiştirilerek PMMA polimerinin molekül ağırlığının arttığı rapor edilmiştir [Zwolak, 2006]. Zwolak et al., bu çalışmayı 2006 yılında BA ve St monomerleri ile tekrarlamışlar ve her iki çalışma sonuçlarının da bir uyum içinde olduğunu, basınç arttıkça PBA ve PS homopolimerlerinin molekül ağırlıklarının arttığını rapor etmişlerdir [Zwolak, 2006]. Her iki çalışmada da, genişlemiş monomer fazındaki polimerizasyonun homojen genişleme limiti (HGL) olduğu ve bu limit üzerinde polimerizasyonda çökelmenin başladığı ayrıca vurgulanmıştır. PMMA için bu hacim genişleme limiti, PMMA molekül ağırlığına bağlı olarak % 65-85 arasında olduğu rapor edilmiştir. Diğer yandan aynı genişleme limiti PBA ve PS için 7 MPa olarak rapor edilmiştir [Zwolak, 2006].

2008 yılında Zwolak et al., CO₂-genişlemiş MMA polimerizasyonu ile PMMA sentezinde polimer molekül ağırlığının nasıl değiştiği ve CO₂-genişlemiş MMA fazında HGL değerinin polimer molekül ağırlığı üzerine etkisini detaylı bir şekilde açıklamıştır [Zwolak and Lucien, 2008]. Saf MMA ortamda AIBN yokken, 5 MPa basınçta % 64 genişlemektedir. Diğer yandan polimerizasyon esnasında 5 MPa basınçta, MMA genişlemesi % 75 olmaktadır. PMMA polimerizasyonu, 5 MPa basınçta 16 saat sonra % 25'in üzeri dönüşümle sonlandığı zaman polimerin bir kısmı sıvı fazdan CO₂ ortamına yer değiştirecektir. Çok az bir CO₂ ilavesi ile polimerin sıvı fazdan CO₂ ortamına geçip çökelmesine neden olabilir. Bu durumda polimerizasyon ortamında bir bulanma başlayacaktır. Polimerizasyon esnasında, HGL değeri polimerin sıvı fazda kalıp polimerizasyonu tamamlaması için gerekli maksimum genişleme basıncına olarak da ifade edilebilir. HGL, polimer dönüşümü ve polimer molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. PMMA için HGL basıncı % 25 dönüşümde 5,3 MPa olarak rapor edilmiştir [Zwolak and Lucien, 2008].

Pu et al., CO₂-genişlemiş MMA ortamında, PMMA polimerizasyonunu TEMPO varlığında NMP polimerizasyonu ile, 7 MPa basınçta ve 90°C sıcaklıkta yapmışlardır [Pu, 2010]. Burada ortam tamamen homojen olması için HGL değerinin altında çalışılmıştır. CO₂ olmadığı ortamlarda TEMPO varlığında MMA'nın NMP ile polimerizasyonu çok düşük verimlerde ürün verdiğinden dolayı, bu çalışmada CO₂ varlığı ile ortam viskozitesi düşürülerek polimer veriminin artacağı planlanmıştır [Pu, 2010]. NMR ve GPC sonuçlarına göre CO₂ varlığında nitroksit ile disproportionation reaksiyonları azaldığı için radikallerin yayılma fraksiyonlarını kaybettikleri görülmüş ve nitrokside ile yayılma radikalleri arasındaki deaktivasyon reaksiyonu CO₂ varlığında düşük viskozitelerde de ortaya çıktığı rapor edilmiştir [Pu, 2010].

Wang et al., MMA, St ve vinil asetat (VAc) monomerlerinin CO₂ ortamında hopolimerlerini sentezlemiştir. Polimerizasyonlar, CO₂-genişletilmiş monomer fazında yapılmış olmalarına rağmen, çalışma farklı bir şekilde anlatılmıştır [Wang, 2008]. Wang et al., yaptıkları polimerizasyonları monomerlerin CO₂ içerisindeki ikili faz davranışlarına göre yorumlamışlar ve sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarını ve % dönüşüm oranlarını bu faz geçişlerine dayandırmışlardır. Çalışmada hatalı olarak, monomer ile CO₂'in polimerleşme reaksiyonu olmadığı durumlardaki (ortamda AIBN yokken) basınç farklılıklarına göre sıvı-monomer etkileşimleri dikkate alınmıştır. Polimerizasyon basıncın single faz basıncından düşük olduğu durumlarda, yani ortamda monomer-CO₂ ikili faz geçişinde sıvı ve gaz faz her ikisi bir arada mevcut ise, polimerizasyonun monomerin daha yoğun olduğu sıvı fazda yürüdüğünü dolayısıyla da polimer molekül ağırlığı ve % dönüşümün arttığı rapor edilmiştir. Basınç yükseldiği zaman, monomer-CO₂ faz geçişlerinde sıvı fazın ortadan kaybolup tek bir faz meydana geldiği ve polimerizasyon monomer-CO₂ faz diyagramında tek faz basıncında yapıldığı zaman, polimer molekül ağırlıkları ve % dönüşüm oranların düştüğü rapor edilmiştir. Ayrıca, artan basınç ile bu düşüşün devam ettiği söylenmiştir. Bu çalışmada iki hatalı yorum vardır birincisi, tüm sonuçlar monomer-CO₂ etkileşim basınçlarına göre yorumlanmıştır, oysa polimerizasyon ortamında AIBN'nin varlığı ile polimerizasyon çok hızlı başlar ve tüm sistem daha polimerizasyonun ilk anlarında değişir. İkincisi ise polimerizasyonlar genişleyen MMA fazında yapılmıştır ve bu konuya çalışmada hiç değinilmemiştir [Wang, 2008].

2.3.2. Kaplama Yöntemi Olarak CO₂ Kullanımı

2.3.2.1. SkCO₂ Kullanarak Püskürtme Yöntemi ile Kaplama

CO₂ ortamında sprey ile kaplamada başlıca UNICARB, RESS (Rapid Expansion Supercritical Solution) ve RESS-N (Rapid Expansion Supercritical Solution with Nolsolvent) teknikleri kullanılmaktadır. CO₂'in kullanıldığı diğer kaplama yöntemleri GAS (Gas Anti-Solvent), SAS (Supercritical Antisolvent Process) ve SEDS (Supercritical antisolvent / dispersing agent process) olarak sıralanabilir. Ancak bunlardan en fazla kullanılan teknikler UNICARB, RESS ve RESS-N teknikleridir.

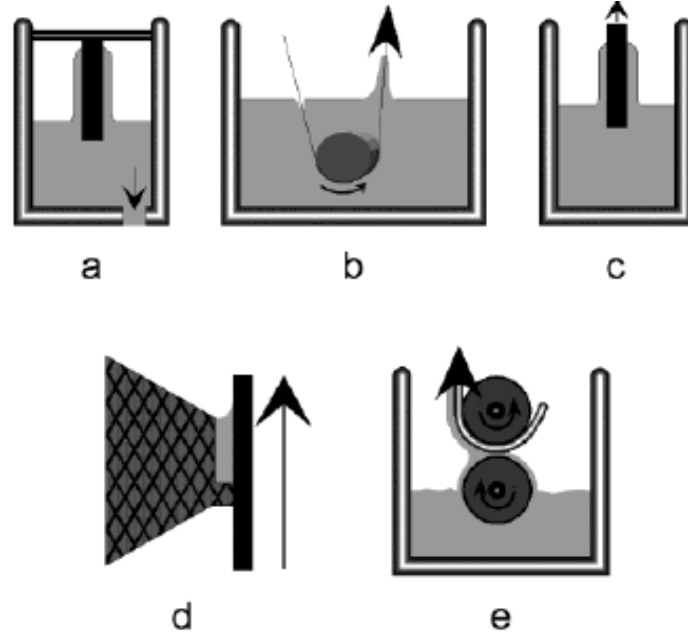
UNICARB prosesi Union Carbide şirketi (şuanda bu şirket Dow Chemical Corporation şirketinin bünyesindedir) tarafından patenti alınmış ve geleneksel kaplama yöntemlerinde kullanılan UOÇ miktarını azaltan ve sprey ile kaplamada ilk defa CO₂'nin kullanıldığı bir sistemdir [Lee, 1990]. Geleneksel kaplama yöntemlerinde organik çözücü polimerin viskozitesinin düşürülmesini sağlar ve böylece materyal daha kolay sprey olur, kaplama sonrası dağıtıcı çözücü uçar ve film yüzeyde kalır (airless / air sprey sistem). CO₂ kullanılan UNICARB yönteminde gene bir UOÇ kullanılır, bu organik çözücü polimeri çok iyi çözerken, polimer CO₂ içerisinde çözünmez. Ancak polimer +organik çözücü+ CO₂ üçlü sisteminde tam çözünme gözlenir. Püskürtme esnasında CO₂ organik çözücüler yer değiştirerek polimerin atomize olmasını sağlar ve böylece CO₂ kullanımı ile UOÇ emisyonunda da 2/3 oranında bir azalma meydana gelir [Lee, 1990].

CO₂'in çözücü olarak kullanıldığı ve ortamda hiç UOÇ bulunmadığı sprey ile kaplama tekniği olan RESS, 80 li yılların sonlarında çalışılmaya başlanmış [Larson and King, 1986; Matson, 1986; Chang and Randolph, 1989; Debenedetti, 1990] ve 90' ların sonuna kadar oldukça ilgi çekici bir konu olarak çalışılmaya devam etmiştir [Mawson, 1995; Domingo, 1997; Shim, 1999]. Geleneksel kaplama tekniklerine göre daha küçük partikül boyutlu kaplamalar elde edilmesi RESS yönteminin bir üstünlüğü olsa da CO₂ ortamında çözünebilir polimerlerin sınırlılığı nedeni ile bir dezavantaja sahiptir. Mawson et al., 1995 yılında CO₂ ortamda çözünebilir PFOA homopolimerini, konsantrasyon, püskürtme meme çapı, püskürtme mesafesi ve

püskürtme yolu sıcaklığı gibi deneysel parametreleri değiştirerek yüzeyde fiber morfolojisi ile küresel morfolojiye sahip yüzeyler sentezlemişlerdir [Mawson, 1995]. Diğer yandan, perfloroetil alkil akrilat (Zonyl-TAN) homopolimeri ve bu monomerin MMA ve BA ile yaptığı kopolimerlerle yapılan RESS çalışması sonucu elde edilen yüzeylerin süperhidrofop özellik taşıdığı görülmektedir [Cengiz, 2009]. RESS-N tekniği, RESS yönteminin CO₂ içerisinde çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sınırlı olması ve dolayısıyla CO₂ ortamında çözünürlüğü arttırmak ve püskürtme sonrası oluşan polimer birikmesini önlemek için ortama polar bir yardımcı çözücü eklenmesi ile oluşan bir tekniktir. Bu polar çözücüler genellikle metanol, etanol gibi alkoller ve aseton gibi diğer UOÇ çözücülere göre nispeten daha az zararlı çözücüler olduğundan tercih edilmektedir [Mishima, 2000; Matsuyama, 2001]. Buradaki kötü çözücü CO₂ için yardımcı bir çözücü iken, polimer için kötü çözücü olur ve polimerin topaklanmasını engeller [Cengiz, 2009].

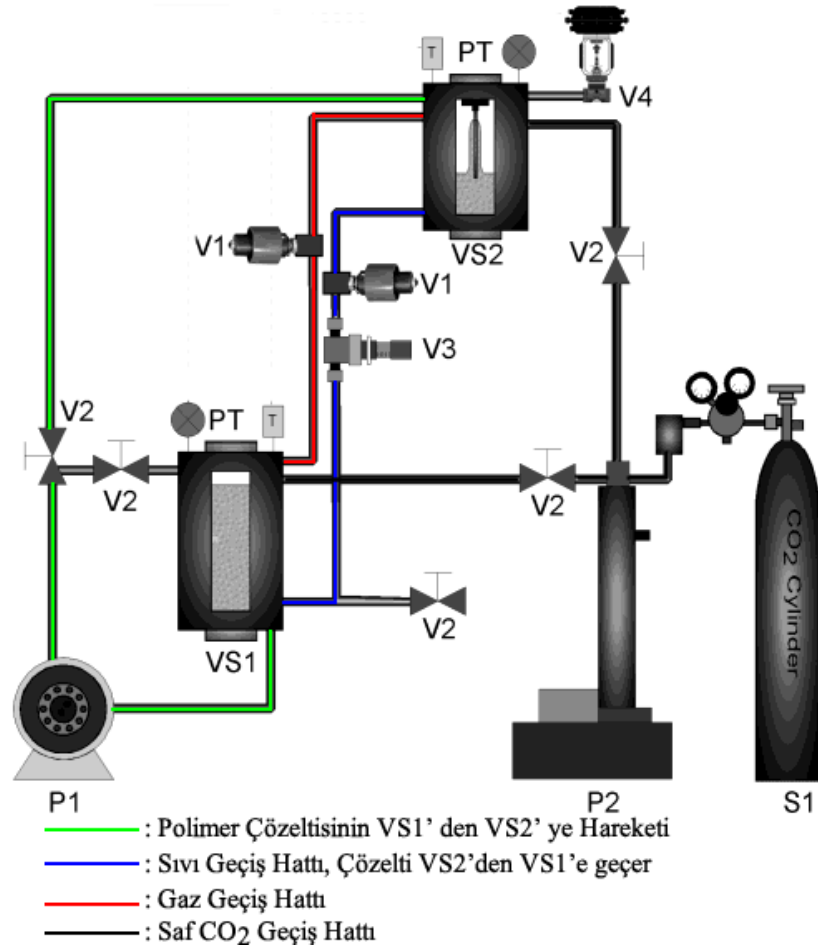
2.3.2.2. Sıvı CO₂ Kullanarak Serbest-Menüsküs Kaplama

İlk defa 2003 yılında Carbonell ve arkadaşları tarafından sıvı CO₂ kaplama sistemi, oda sıcaklığında sıvı CO₂ içerisinde çözünebilir perfloro polietilen bir polimerin, Serbest-Menüsküs Kaplama (Free-Meniscus Coating, SMK) yöntemi ile silikon tabakaların üzerine ince film kaplanması ile yapılmıştır [Carbonell, 2003; Novick, 2004]. SMK yöntemi uygulamaları Şekil 2.9’ da özetlenmiştir. Bu tekniklerden en yaygın olanı dip daldırma ve drenaj yöntemidir. Dip daldırma yönteminde kaplanacak örnek hareket halindedir ve kaplama çözeltisi içerisinde dalarak kaplama yapılır. Diğer yandan, drenaj yönteminde ise bunun tam tersi olarak, kaplanacak örnek sabit bir yerde dururken, kaplama çözeltisi hareket ederek örnek üzerinde kaplama yapılır [Novick, 2004]. Literatürde, sıvı CO₂ içerisinde ise drenaj yöntemi ile kaplama tekniği ile cam, silikon gibi örnekler üzerine floropolimerler kaplanmıştır [Carbonell, 2003; Novick, 2004; Kim, 2006; 2007; 2010].



Şekil 2.9. SKM Kaplama Yöntemleri, a) Akıtma (drainage) b) Sürekli c) Dip Daldırma (withdrawal) d) Slot e) “treu” roll [Novick, 2004].

Şekil 2.10’ de sıvı CO_2 içerisinde yapılan genel bir drenaj kaplama yöntemi özetlenmiştir [Carbonell, 2003; Novick, 2004]. Sıvı CO_2 içerisinde drenaj yöntemi ile kaplama tekniğinde iki yüksek basınç reaksiyon kabı kullanılır. Bu kaplardan biri kaplama çözeltisi hazırlama kabı (VS1) iken diğeri kaplama yapılacak örneğin sabit tutturulduğu kaplama kabı (VS2) olarak adlandırılır. Genelde, kaplamanın yapıldığı VS2 kabının hacmi, çözeltinin hazırlandığı VS1 kabının hacminden daha küçüktür. Böylece, kaplama çözeltisinin kaplama kabı içerisindeki örnek üzerini tam olarak doldurulduğundan ve kaplama çözeltisinin kaplama kabından tekrar çözelti kabına tamamen boşaldığından emin olunur [Novick, 2004]. VS1 kabına belli miktar CO_2 içerisinde çözünebilen florpolimer konur. Daha sonra VS1 içerisinde CO_2 ile doygunluk basıncına erişene denk sıvı CO_2 , oda sıcaklığında basılır. Çözelti belli bir süre karıştırılarak tamamen homojen olarak hazırlanır. VS1 den bağımsız olarak şırınga pompasından VS2 kabına doygunluk basıncına kadar CO_2 basılır. Daha sonra gaz geçiş hattı üzerindeki musluk (V1) açılarak VS1 ile VS2 basınçlarının dengeye gelmesi beklenir (Kırmızı yol). Yüksek basınç sirkülasyon pompası çalıştırılarak, VS1 kabının altından sıvı polimer çözelti, VS2 kabında sabitlenmiş olan örnek üzerinden akıtılarak VS2 kabı sıvı çözelti ile doldurulur (Yeşil yol).



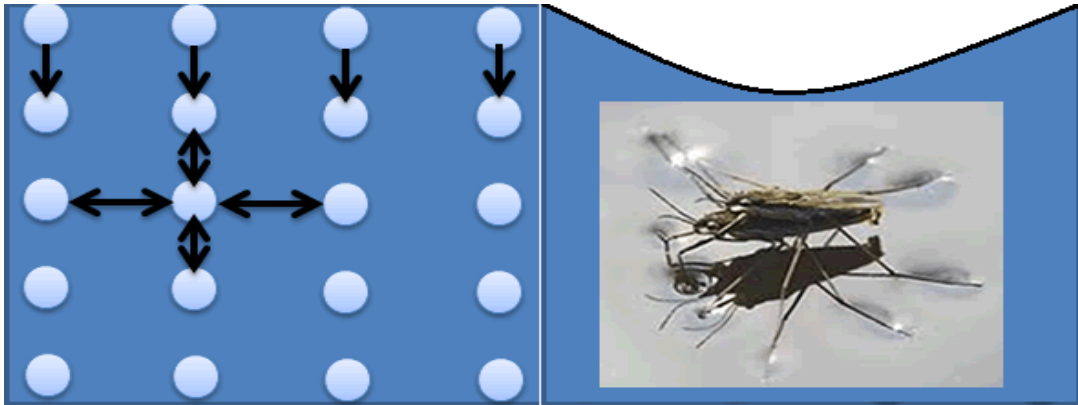
Şekil 2.10. Sıvı CO₂ içerisinde akıtma (dranj) yöntemi ile kaplamanın şematik gösterim. V1,V2,V3,V4: Vanalar; VS1:Çözelti hazırlama kabı; VS2:Kaplama kabı; P1:Yüksek basınç sirkülasyon pompası; P2: Yüksek basınç şırınga pompası; S1: CO₂ tüpü [Novick, 2004].

VS2 kabı tamamen homojen polimer çözeltisi ile P1 pompası yardımı ile doldurulduktan sonra, kaplanacak örnek 30 dakika çözelti ile muameleye bırakılır. Daha sonra VS2 kabı basıncı, VS1 kabı arasındaki basınç farkı kaplama kalınlığına direk etkileyen ΔP ($\Delta P = P_{VS1} - P_{VS2}$) basınç farkı oluşturacak kadar düşürülür. ΔP basınç farkı çok büyük değerler değildir ve 0-0,5 bar arasında değişir. ΔP arttıkça kaplama kalınlığı da artar. Böylece VS2 ile VS1 arasında oluşturulan ΔP 'lık bir basınç farkı ile V1 musluğunun açılmasıyla, VS2 den VS1'e sıvı çözelti akışı sağlanır (Mavi yol). Tüm sıvı çözelti tekrar VS1 kabına aktıktan sonra, VS2 kabı izole edilerek, içerisindeki basınç V4 musluğu yardımı ile saniyede 2,5-5 psi basınç azalması ile gaz CO₂ tamamen boşaltılır ve kaplanmış örnek VS2 kabından çıkarılır.

3. YÜZEY GERİLİMİ

3.1. Yüzey Gerilimi / Arayüzey Gerilimi

Sıvılarda kohezyon kuvvetleri molekülleri bir arada tutar. Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi, yüzey haricindeki sıvı moleküllerinin etrafı diğer sıvı molekülleri ile tamamen çevrilidir. Bundan dolayı, bu moleküllere etkiyen toplam kuvvet vektörü sıfır olur. Bu da molekülün sıvı içerisinde kararlı bir halde olmasını sağlar. Bununla beraber, yüzeydeki moleküller içteki ve kendine komşu olan moleküller tarafından çekilir. Buhar fazında sıvı faza göre çok az molekül olduğu için, yüzeyde aşağıdaki moleküllerin oluşturduğu kuvveti dengeleyecek bir zıt kuvvet yoktur. Yüzeydeki moleküller içteki moleküllerden daha hızlı ve sürekli bir şekilde aşağıya doğru hareket eder. Bu olay yüzeydeki moleküllerin sayısını azaltmaktadır. Dolayısıyla, sıvının yüzey alanını da azaltmaktadır. Bu yüzey daralması içteki yerleşme olası maksimum molekül sayısında olana kadar devam eder ve sıvının yüzeyinde bir gerilime sebep olur. Bu gerilime sıvının “yüzey gerilimi” denir [Erbil, 2006].



Şekil 3.1. Sıvı içerisinde ve yüzeyinde moleküllerin birbirleriyle etkileşimleri. Figürün içerisindeki resim: Pond Skater (Gerris Lacustris) balmumuyla kaplı bacaklarıyla yüzey geriliminden faydalanarak su üzerinde rahatlıkla yürüyebilen bir böcek türü (<http://en.wikipedia.org/wiki/Gerridae>).

Yüzey gerilimi sıvı üzerinde gözle görülmeyen esnek bir zar tabakasına benzetebiliriz, bu zar tabaksı sayesinde bazı böcek türleri su üzerinde yürümesine sebep olur (Şekil 3.1). Diğer yandan, birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında oluşan fiziksel sınıra ara yüzey gerilimi (yüzeyler arası gerilim) denir. Gerçekte bu şekilde tanımlanan bir zar yoktur. Bir yağmur damlasının gökyüzünden düşerken kendi

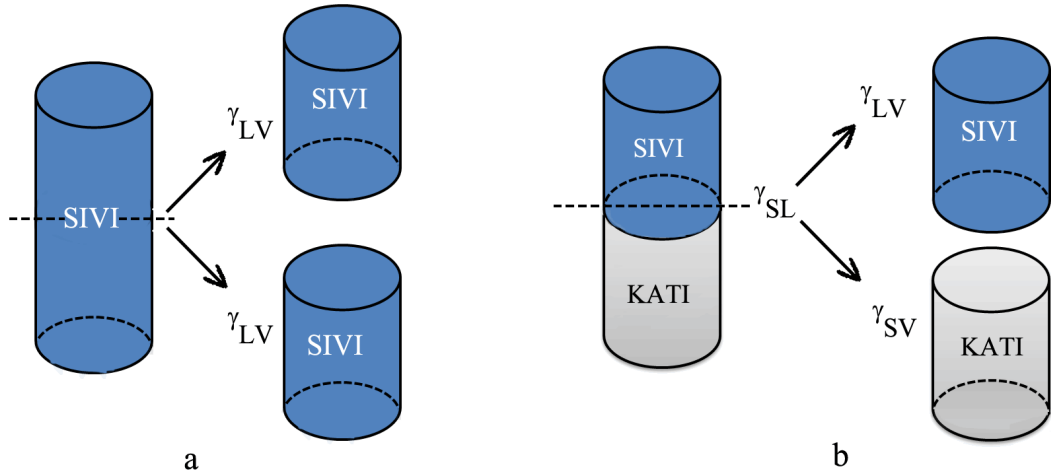
yüzey alanını minimize etme isteği onu küresel bir şekle sokar. Çünkü küre, en düşük yüzey alanına sahip geometrik bir şekildir. Termodinamik olarak yüzey geriliminin sebebi, sıvının kendi yüzeyinin serbest enerjisini minimuma indirmeye çalışması yani, sıvının toplam yüzey alanını minimuma indirmeye çalışmasından kaynaklanmaktadır.

Yüzey geriliminin birimsel olarak tanımı, sıvı yüzeyinde alınan tek bir molekülü sıvı içine doğru 1 m çekmek için harcanması gereken kuvvet olarak ifade edilir. Bu durumda yüzey gerilimi SI birim sistemine göre “N/m” veya genellikle kullanıldığı şekli ile “mN/m” şeklindedir. Diğer yandan serbest yüzey enerjisi (γ) ise, sıvı yüzeyini birim miktar arttırmak, yani yüzeyde 1 m² yeni yüzey alanı oluşturmak için yapılması gerekli olan işe denir. Serbest yüzey enerjisi, SI birim sistemine göre “J/m²” dir. Yüzey biliminde genellikle daha öncelerden kullanılan “erg/cm²” birimi ile eş tutabilmek için, serbest yüzey enerjisi birimi olarak “mJ/m²” kullanılmaktadır. Yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi boyutsal olarak eş değerdir ($N/m = J/m^2 = kg/s^2$) ve saf sıvıların buharları ile dengede olduğu durumda nümerik değerleri birbirine eşittir. Ancak yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi terimleri birbirinden farklıdır. Serbest yüzey enerjisi termodinamikte temel özelliktir. Yüzey gerilimi yüzeyde hiç adsorpsiyon olmadığı durumlarda serbest yüzey enerjisine eşit alınabilir. [Baykut and Berkem, 1975].

Birbiriyle karışmayan iki faz ve bunlar arasındaki ara yüzey dikkate alındığında ara yüzey gerilimi (γ_{12}) tanımlanmalıdır. Sıvılar arasındaki ara yüzey serbest enerjisi hem boyutsal ve hem de nümerik olarak ara yüzey gerilimine eşittir [Baykut and Berkem, 1975; Erbil, 2006]. Sıvıların yüzey ve ara yüzey gerilimlerinin belirlenmesi için pek çok metot mevcuttur ve uygun metodun seçimi, ölçülecek sıvının doğasına bağlıdır. Örneğin saf sıvıların yüzeyleri bir saniyeden kısa bir sürede ve kesin bir şekilde dengeye gelir. Fakat yüzey aktif maddeli saf veya ikili çözeltilerin dengeye ulaşması bazen dakikalar alabilmektedir.

4. MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞİMLER

Moleküller arasındaki fiziksel kuvvetler adezyon ve kohezyon kuvvetleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kohezyon aynı tip moleküller arasındaki fiziksel etkileşim kuvvetlerini, adezyon farklı türdeki moleküller arasındaki fiziksel etkileşim kuvvetlerini tanımlar (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. (a) Kohezyon işi (b) Adezyon işi şematik gösterimi

Kohezyon işi (W_i^k) bir katı veya sıvıyı birbiriyle temas edemeyecek sonsuz uzaklıkta iki kısma ayırmak ve dengede iki yeni yüzey meydana getirmek için birim alanda yapılması gereken tersinir iştir. Burada iki sıvı katmanını birim alana sahip iki kısma ayırmak için gerekli kohezyon işi iki yeni yüzey oluşturulduğu için sıvının yüzey geriliminin iki katına eşit olacaktır.

$$W_i^k = 2\gamma_i \quad (4.1)$$

Sabit basınç ve sıcaklık şartlarında saf sıvılar için $W_0^k = -\Delta G_0^s$ olarak ifade edilir. Buradaki eksi işareti sisteme dışarıdan yapılan iş ve sistemdeki sıvının serbest yüzey enerjisinin termodinamik olarak zıt yönlü olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, adezyon işi ($W_{12}^a = -\Delta G_{12}^a$) ise ara yüzeydeki iki farklı sıvıyı sonsuz uzaklıkta dengede yeni yüzeyler oluşturarak birbirinden ayırmak için birim alanda yapılması gereken tersinir iş olarak tanımlanır. Ancak adezyon işi ile kohezyon işi tanımlamalarında bir fark vardır. Şekil 4.1 üzerinden bu farkı açıklamaya çalışırsak,

adezyon işinde katı γ_{SV} ve sıvı γ_{LV} olmak üzere iki yeni yüzey oluşturulurken, daha önce var olan katı-sıvı γ_{SL} yüzeyi bu iki yeni yüzeyi oluşturma işine yardım eder (şekil 4.1.-b). Bu durumda adezyon işi yüzey gerilimi cinsinden Dupre tarafından türetilen eşitlikle aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.2)$$

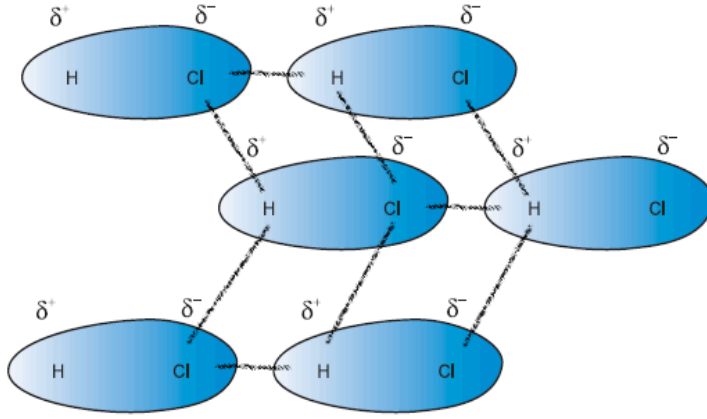
Moleküller arası etkileşimler birincil bağlar ve ikincil bağlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Birincil bağlar iyonik bağlar, metalik bağlar ve kovalent bağlar şeklinde tanımlanırken atomlar arası kuvvetli bağlardan. Moleküller arası birincil bağların dışında moleküller arası kohezyon ve adezyon kuvvetlerini ve onların çözme, çözünme, kayama, erime gibi fiziksel özelliklerini etkileyen ikincil bağlar, moleküller arası bağlar veya van der Waals kuvvetleri olarak tanımlanan kuvvetler vardır [Erbil, 2006].

4.1. Polar Etkileşimler

Bir molekülde birbirinden farklı elektronegatifliğe sahip iki atom bulunduğu zaman bu moleküldeki dipol momentten kaynaklı bir polarite meydana gelir. Moleküldeki polar kuvvetler tamamen moleküldeki dipol momentin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Birden çok atoma sahip bir molekülün dipol momentini aşağıdaki formül yardımı ile bulunabilir.

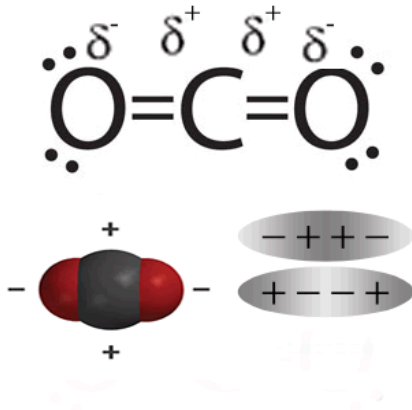
$$\mu_{molekül} = 2\mu_{bağ} \cos(\theta_b/2) \quad (4.3.)$$

Burada $\mu_{bağ}$ moleküldeki çeşitli bağların momentini, θ_b ise bağ açısını simgeler. Farklı atomlar içeren çok atomlu moleküller de yüksek simetriye sahip oldukları için kendi bağ dipolleri ortadan kalkacağından apolar özellik gösterebilirler. Örneğin, CO_2 molekülünde iki adet $C = O$ bağı bulunmaktadır ve bu bağın dipol momentini 2,3 – 2,7 arasındadır. CO_2 molekülü için bağları arasındaki açı 180° 'dir ve formüldeki $\cos(\theta_b/2)$ değeri 0 olacağı için CO_2 ' in dipol momentini 0 olarak bulunur [Erbil, 2006].



Şekil 4.2. HCl molekülleri arası kalıcı dipol-dipol etkileşimleri (<http://textbook.s-anand.net/ncert/class-11/chemistry/5-states-of-matter>)

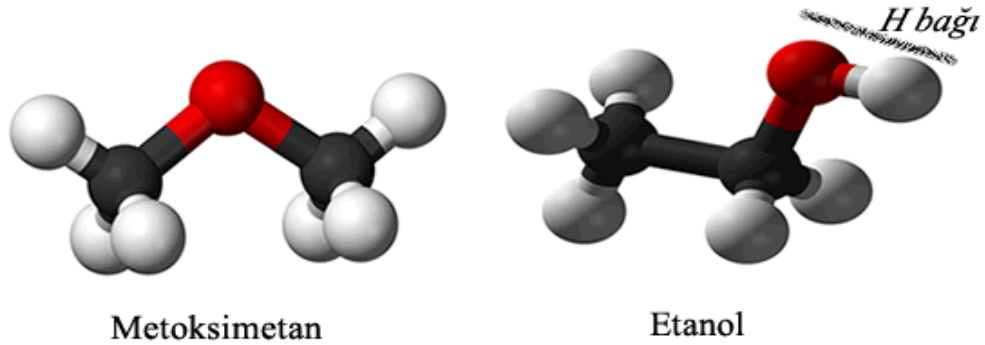
Moleküllerin kalıcı dipol momentleri moleküllerdeki kısmi yükler, iyonların yükleri ve ayrıca diğer polar moleküllerdeki kısmi yüklerle etkileşebileceğinden ve moleküler oryantasyona ve kohezyona neden olacağından önemlidir. Bipolar bir molekülün kalıcı dipol momentleri asimetrik olan yük dağılımının birinci momentini temsil eder ve δ^- ve δ^+ olmak üzere iki eşit kalıcı yüke ayrılır. Şekil 4.2’ de HCl molekülleri arası görülen birinci momentten kaynaklı dipol-dipol etkileşimleri görülmektedir.



Şekil 4.3. CO₂ molekülünde görülen quadropol moment

Birincil moment dışında, ikincil moment şeklinde de adlandırılan ve iki pozitif ve iki negatif yük olmak üzere dört adet yük içeren asimetrik yük dağılımına sahip momentlere quadropel moment denir. Bu momentlere en güzel örnek Şekil 4.3’de de görüldüğü gibi CO₂ molekülüdür. CO₂ molekülü sahip olduğu bu ikinci moment sayesinde monomerleri, bileşikleri ve bazı polimerleri çözme gücüne sahiptir [Rindfleish, 1996; Canales and DeSimone, 1997; Cooper, 2000].

zayıf birim “weak union” olarak ifade edilmiştir [Moore and Winmill, 1912]. Literatürde ilk defa H-bağını terim olarak 1920 yılında Latimer ve Rodebush tanımlamıştır [Latimer and Rodebush, 1920]. Daha sonraları tüm çalışmalarda H-bağı olarak ifade edilmiştir. Pauling 1939 yılında, H bağının kimyasal bağ kısmına hiç değinmeden, tamamıyla elektrostatik bir bağ olarak ele almış ve kuvvetli elektronegatif atomların eşleşmemiş elektronları ile meydana geldiğini açıklamıştır [Pauling, 1939]. Penguin bilimsel sözlüğünde hidrojen bağı tanımlanırken, yaşamın bu bağ olmadan imkansız olacağı ifade edilmiştir. H bağı, özellikle yapılarında N ve O atomları içeren ve normal çözücüler su olan biyolojik sistemlerde oldukça önemlidir. Bu yüzden, canlı maddelerin tümünde mevcut olan amino asitler ve nükleik asitler gibi biyolojik makro moleküller arasındaki etkili bağ H bağlarıdır. Aynı molekül formülüne, eşit elektron sayısına ve benzer moleküler uzunluğuna sahip etanol (k.n=78,5°C) ve metoksimetan (k.n=-24,8°C) arasındaki kaynama noktası farkı, hidrojen bağının ne kadar etkili olduğunu kısaca özetlemektedir (Şekil 4.5). Her iki moleküldeki van der Waals etkileşimleri de benzerdir ancak etanoldeki H atomu direkt olarak Oksijen atomuna bağlıdır ve etanol molekülleri arasında H bağı meydana gelir. Metoksimetanda ise, H atomları H bağı oluşturabilecek gibi uygun konuma sahip değildirler (Şekil 4.5).



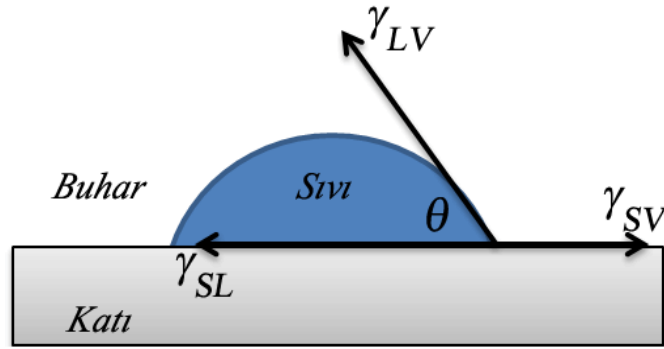
Şekil 4.5. Metoksimetan ile Etanol moleküllerinin 3-boyutlu grafikleri

Hidrojen bağının önemi, yapılan akademik çalışma sayılarıyla da vurgulanmaktadır. 2005 ile 2008 yılları arasında Science Finder “hydrogen bond/bonding” şeklindeki tarama sayılarına göre günde ortalama 28,3 tane hidrojen bağı ile ilgili çalışma yapılmaktadır [Arunan, 2011]. Ancak bu yoğunluktaki çalışmaya karşın, halen H bağını tam olarak tanımlayarak bunu evrensel hale getiren bir açıklama yoktur.

5. TEMAS AÇISI

5.1. Temas Açısı Tanımı

Bir katının serbest yüzey enerjisi ancak yüzeyine temas ettirilen saf bir sıvının yüzeyde vermiş olduğu temas açısı ile hesaplanır. Katı bir yüzeye saf bir sıvı temas ettirildiği zaman, sıvının yüzey gerilimine ve katının serbest yüzey enerjisine bağlı olarak sıvı damlası yüzey üzerinde katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) ara yüzey gerilimleri olarak tanımlanan üç kuvveti denkleştirerek dengede kalır (Şekil 5.1). Temas açısı, θ , sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında oluşturulan açıdır.



Şekil 5.1. İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler

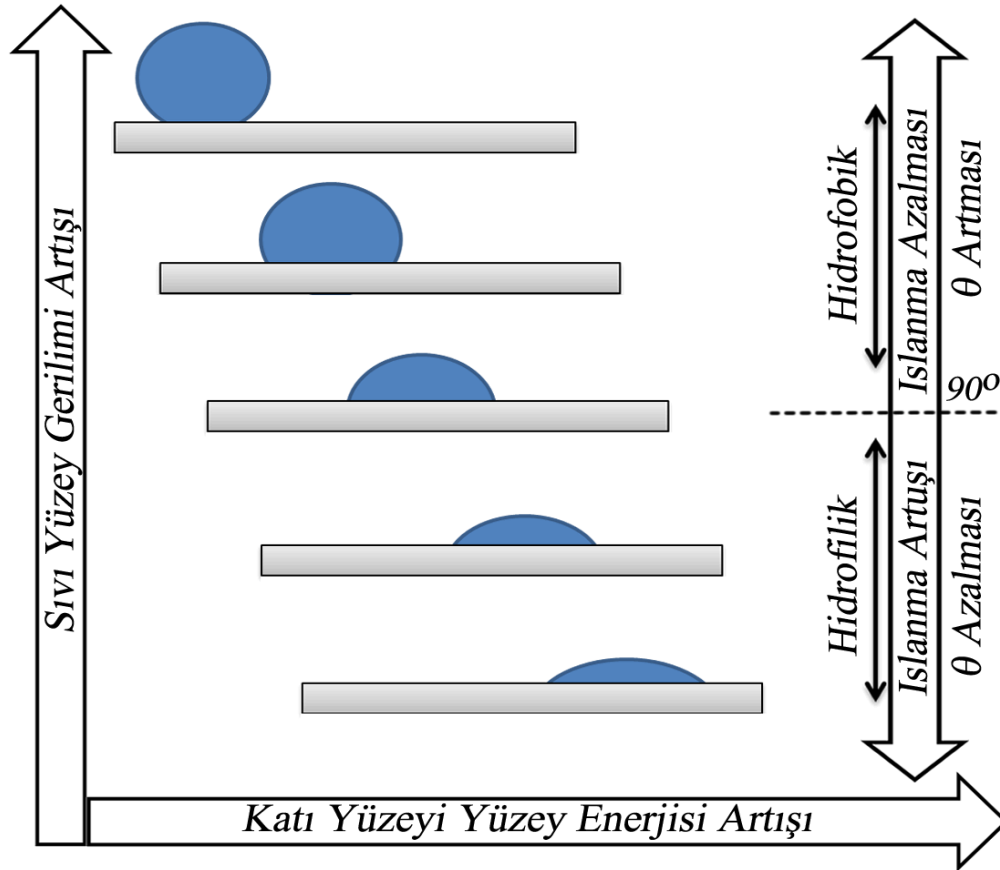
Temas açısı dengesi ilk kez 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (Eşitlik 5.1). Young eşitliği, ıslanabilirliğin nicel olarak tanımlanmasının temelidir ve ideal yüzeyler için tanımlanmıştır. İdeal bir yüzey, sert, homojen ve pürüzsüz bir yüzey olarak tanımlanır.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (5.1)$$

Şekil 5.1 incelendiği zaman, yukarı doğru olan kuvvet bileşeni ($\gamma_{LV} \sin \theta$), aşağı doğru olan kuvvet bileşeni $-(\gamma_{LV} \sin \theta)$ ile dengelenmektedir. Burada, θ , Young temas açısı ve γ_{SL} , γ_{SV} ve γ_{LV} sırasıyla katı-sıvı, katı-buhar (hava) ve sıvı-buhar ara

yüzey gerilimleridir. Young eşitliğine göre temas açısı değeri, $\theta = 0$ ise $\cos \theta = 1$ olur ve bu durumda sıvı, katı üzerinde tamamen yayılır [Young, 1805].

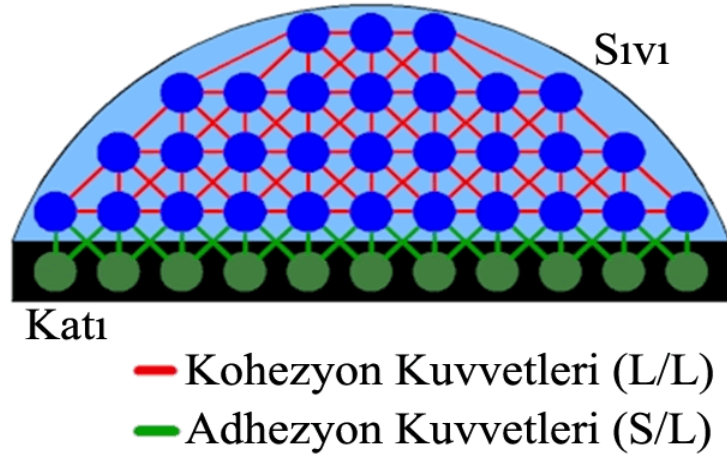
İdeal bir yüzey için, bir katı yüzeyle bir sıvının oluşturduğu temas açısı, sıvının yüzey gerilimine ve katının yüzey enerjisine bağlıdır. Sıvının yüzey gerilimi artması ve katının yüzey enerjisi azalması ile temas açısı değeri artar (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı.

Temas açısı değeri arttıkça, sıvı ile katının temas yüzeyi alanı azalır, böylece katı sıvı tarafından daha az ıslatılmış olur. Bu sayede, temas açısı katıların bir sıvı tarafından ıslanabilirliğinin ölçüsü olur. Bir katı yüzeyin sıvı tarafından ıslanabilirliği, katı ile sıvı arasındaki adezyon kuvvetleri ile sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinin bir yarısıdır (Şekil 5.3). θ 'nın küçük bir değere sahip olması sıvı ile katı arasındaki adezyon kuvvetlerinin, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine göre çok daha yüksek olduğu anlamına gelir. Bu durumda, sıvı katı yüzeyinde yayılır, yani ıslatır. Tam tersi durumda yani θ büyük bir değere sahip ise, katı ile sıvı arasındaki adezyon kuvvetleri zayıftır ve dolayısıyla

sıvının katı yüzeyi ıslatabilme özelliği zayıftır. Bir genelleme yapılırsa, eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvı, katı yüzeyi ıslatmaktadır ($\theta = 90^\circ$ durumu bir sınır olarak ele alınabilir), $\theta > 90^\circ$ ise sıvının katı yüzeyini ıslatmama durumu söz konusudur denilebilir (Şekil 5.2). Limit durumlarında $\theta > 150^\circ$ ise sıvı katı yüzeyini ıslatmaz ve $\theta < 30^\circ$ ise sıvı tamamen katı yüzeyi ıslatır şeklinde tanımlanabilir. Diğer yandan su temas açısı değerlerine göre yüzeyler su temas açısının 0° ile 90° arasında olduğu durumlarda hidrofilik, 90° ile 150° arasında olduğu durumlarda hidrofobik olarak ve temas açısı 150° 'den büyük ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Ayrıca temas açısı 5° ' den düşük olan yüzeyler süperhidrofilik ve temas açısı 170° ' den büyük olduğu yüzeyler ise ultrahidrofobik yüzeyler olarak tanımlanabilir



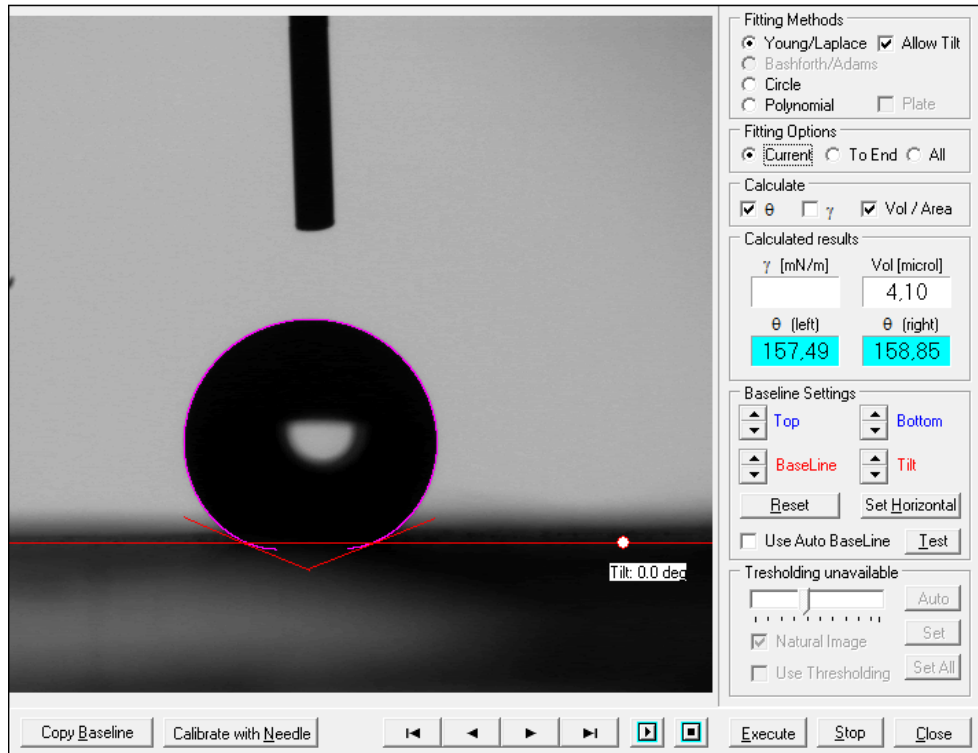
Şekil 5.3. Katı yüzey üzerinde sıvı damlası. (<http://www.ramehart.com/glossary.htm>)

5.2. Temas Açısı Ölçüm Metotları

Temas açısı ölçümü için farklı birçok metot geliştirilmiş olmasına rağmen günümüzde iki yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden tercih edilenlerden birincisi bir video kamera veya optik teleskop (gonyometre) kullanarak düz bir katı üzerine yerleştirilen damlanın statik temas açısının ölçümü şeklindedir. Diğer temas ölçüm yöntemi ise hareketli düz katı plakayı bir test sıvısına daldırılarak etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesini içeren ve tensiyometre kullanarak dinamik temas açısı ölçümü metodudur [Erbil, 2006]. İki temas açısı tekniğinde birbirine yakın sonuçlar elde edilse de, statik temas açısı ölçüm yöntemleri daha güvenilirlerdir.

5.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü

Gonyometre yöntemi ile statik temas ölçümü damla profilinin tanımlanmasına dayanır. Katı yüzey üzerinde dengeye gelmiş bir damlanın temas açısı gonyometre - açılçer göz merceği bulunan mikroskop kullanarak veya son zamanlarda daha geliştirilmiş uygun büyütme lensi olan, çektiği resimde tanjant değerini belirleyen resim- analiz yazılımı ile bilgisayar kontrollü bir video kamera kullanarak ölçülebilir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Optik temas açısı cihazıyla (Gonyometrik metotla) kaydedilmiş bir görüntüde veri işleme ve temas açısı ölçüm penceresi.

Gonyometrik olarak temas açısı iki şekilde ölçülür. Durgun damla yöntemi (Sesile Drop Method) ve yakalanmış kabarcık yöntemi (Capture Bubble Method). Durgun damla yöntemi katı- sıvı faz sisteminden oluşur. Damla profili fotoğraflanır, üçlü faz temas noktasındaki durağan damlanın tanjantı alınarak temas açısı hesaplanır. Statik temas açısı ölçümü yanında ilerleyen ve gerileyen temas açılarının ölçümleri de yapılabilmektedir. Yakalanmış kabarcık yöntemi ise üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Yakalanmış hava kabarcığı, katı ile temas eden sıvı içerisinde, katının alt yüzeyinde ucu kıvrık mikrometre şırınga yardımıyla oluşturulur. Temas açısı gonyometrik mikroskop veya video kamera ile ölçülür. Statik temas açısı ölçüm

yöntemleri basit ve kullanışlıdır. Ölçüm almaya yeterli derecede düz olan ve cihaza yerleştirilebilecek şekildeki herhangi bir katı ile ölçüm alınabilir. Denemeler çok az miktarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Ancak yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır: Ölçümlerde tanjant çizgisinin belirlenmesi araştırmacının tecrübesine ve tutarlılığına bağlıdır. Bu hatalı ölçüm alınmasına sebep olabilir.

5.2.2. İğne-Şırınga ile Dinamik Temas Açısı Ölçümü

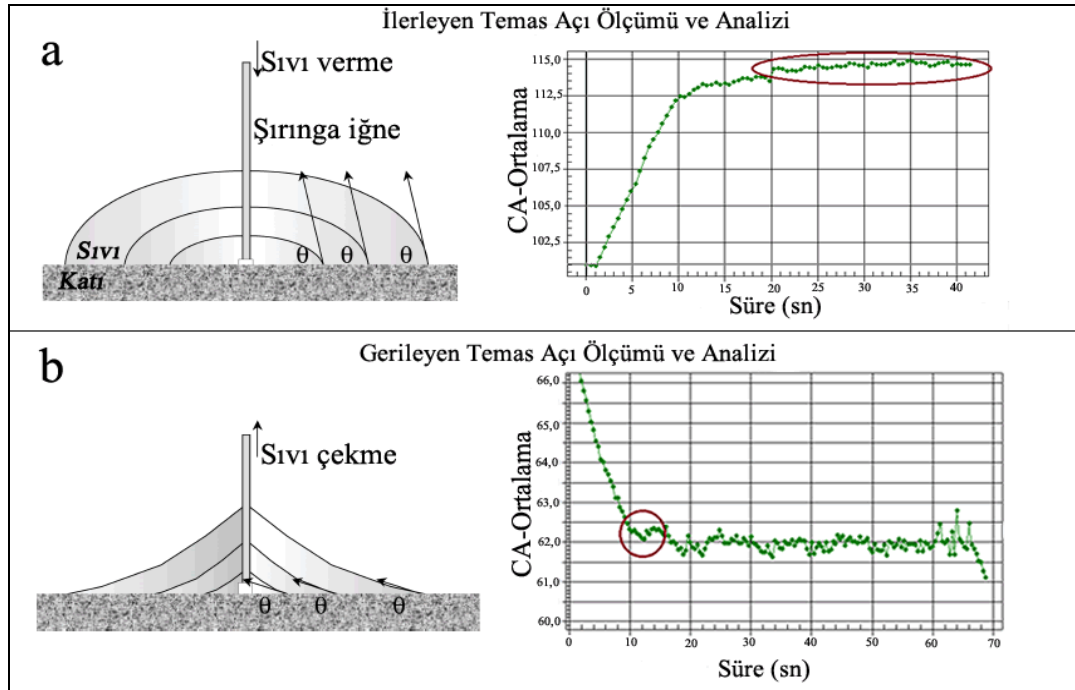
Statik temas açısı ölçümü ile katı-sıvı etkileşimlerini karakterize etmek tek başına yeterli değildir. Bu yüzden bir yüzeydeki statik temas açısı dışında ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açısı değerleri de ölçülür. Tensiyometrik ölçümlerle θ_a ve θ_r temas açısı değerleri kolayca ölçülmesine karşın, bazen hem ölçülecek katı yüzeylerin çift taraflı homojen kaplanamaması hem de test sıvısının azlığı nedeni ile iğne-şırınga kullanılarak bu açıların ölçümleri yapılır.

5.2.2.1. İlerleyen (Advancing)/Gerileyen (Receding) Temas Açısı Ölçümü

Temiz ve önceden sıvı tarafından ıslatılmamış taze bir yüzey üzerine belli bir hacimde oluşturulan sıvı damlası (yaklaşık 3-4 μL) ve şırınga, birbiriyle temas ettirilerek sıvı damlasının hacmi zamanla arttırılır (10-12 μL ' ye kadar). Sıvı damlası yüzey üzerinde ilerlerken damlanın görüntüsü kamera tarafından belirlenen aralıklarla kaydedilir. Kaydedilen görüntüler analiz edilip her damla için temas açısı değeri cihaz tarafından hesaplanır. Damla hacmine karşı temas açısı grafiği çizildiğinde, temas açısı değeri 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 ilerleyen temas açısı olarak kayıt edilir (Şekil 5.5-a).

Gerileyen temas açısı, θ_r , önceden katı yüzeyde oluşturulan damladan, iğne ile sıvının geri çekilmesiyle ölçülür (Şekil 5.5-b). Gerileyen temas açısı ölçümünde damla hacmi azalırken damla üçgen şeklini almakta ve temas açısı değeri azalmaktadır. Damla hacmi azalırken bir noktada damla toparlanır ve bu noktadan sonra temas açısı artarak başlangıç açısına yakın bir değer alır, ancak başlangıç açısına eşit olmaz. Sıvı damlası yüzey üzerinde gerilirken damlanın görüntüsü

kamera tarafından belirlenen aralıklarla kaydedilir. Zamana karşı damla temas çapı grafiğe geçirildiğinde, temas çapı zaman artışıyla sabit kalır, ancak toparlanma anında temas çapı değişim gösterir. Temas çapının değişim gösterdiği zaman kaydedilir ve o zamana karşılık gelen damla hacmi belirlenerek hacim-temas açısı grafiğinden gerileyen temas açısı tespit edilir (Şekil 5.5-b).



Şekil 5.5. Sıvı damlasının ilerleyen (a) ve gerileyen (b) temas açılarının şematik ölçümü gösterimi ve analizi.

İlerleyen temas açısı ölçülürken damlanın hacmi minimum hızda sıvı verilerek arttırılmalıdır yoksa damlanın enerji bariyerlerine takılması engellenir ve temas açısı hatalı ölçülür. Ölçüm yaparken paslanmaz çelik iğne sıvı damlasının içerisinde ve tam ortasında tutulmalıdır. İlerleyen temas açısı ölçerken iğnenin damla içerisinde katı yüzeye olan mesafesi önemlidir ve iğne damlanın ortalarında bir yükseklikte tutulmalıdır. İğne ayrıca parafin ile kaplanarak, sıvı ile iğnenin metali arasındaki kuvvetli adezyon kuvvetinden kaynaklanan, sıvıların iğne üzerinde yükselmesi de engellenebilir. Gerileyen temas açısı ölçerken iğne damlanın içerisinde ve aşağıda tutulmalıdır. İğnenin aşağıda tutulmasının nedeni küçük gerileyen temas açılarını da doğru olarak ölçebilmek içindir. Temas açısının hatalı ölçülmemesi için damladan sıvının geri çekilmesi mümkün olan en düşük hızda yapılmalıdır. Gerileyen temas açısının tam ve kesin ölçümü oldukça zordur (Cansoy, 2011). Bu yüzden gerileyen temas açısı ölçümünde sıklıkla damla buharlaşması tekniği kullanılır.

5.2.2.2. Damla Buharlaşması ile Gerileyen Temas Açısı Tayini

İğne ve şırınga ile gerileyen temas açısı ölçümlerinde sistemin doğasından kaynaklı bazı ölçüm hataları oluşabilmektedir. En önemli problem, damlanın hacmi azalırken metal iğnenin damla içerisinde, metal ile sıvı arasındaki adezyon kuvvetlerinden kaynaklı damla yüzeyinin bozulmasıdır. Eğer iğne damlanın içerisinde yüzeye oldukça yakın bir noktada tutulursa damla profilinin bozulmasına neden olur. Eğer iğne damla yüzeyine uzak bir noktada tutulursa bu sefer de sıvının kapiler yükselmesi meydana gelebilir ve bu da damla yüzeyinin bozulmasına neden olur [Erbil, 1999]. Diğer bir problem ise, yüzeyde oluşturulmuş damladan sıvıyı çekme hızının değişken olmasıdır (İğne-şırınga metodunda hassas bir ölçümde damlayı geri çekmek için en uygun hız 0,01-0,10 mm/dakikadır). Bu problemlerin, bir yüzey üzerine damlatılmış belli hacimdeki sıvı damlasının içerisine hiçbir metal şırınga temas etmeden, hacim azalması sıvının buharlaşma hızına göre belli zaman dilimlerinde sıvı profilinin fotoğraflanarak takip edilmesi ve gerileyen temas açısı değerinin ölçülmesi ile üstesinden gelinir [Erbil, 1999].

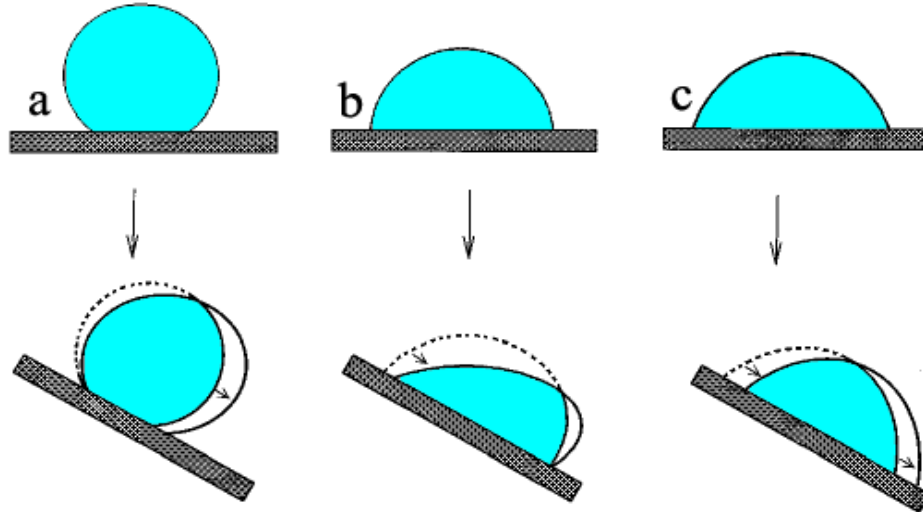
Başlangıç su damlası temas açısı 90° 'den küçük olan yüzeylerde buharlaşma temas açısının azalmasıyla ilerler ve temas yarıçapı sabittir. Buharlaşma süresinin büyük kısmında bu durum devam eder ve temas yarıçapı buharlaşmanın sonlarına doğru gerilemeye başlar. Temas yarıçapının gerilemeye başladığı noktada ölçülen temas açısı gerileyen temas açısını, θ_r , temsil eder. Temas yarıçapının kısılması düzgün bir şekilde devam etmez, yapışma-kayma hareketi ile gerileyen temas açısında pikler verir. Damla buharlaşması metodu, damladan minimum hızda sıvı çekilmesine izin vererek güvenilir gerileyen temas açısı sonuçları ölçülmesini sağlar [Erbil, 1999].

5.3. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Katı- sıvı etkileşimlerini karakterize etmek için tek bir statik temas açısı ölçümleri yeterli değildir. Young eşitliğini bir yüzeye uygulayabilmek için o yüzeyin ideal olması gerekir, yani yüzey kimyasal olarak homojen ve atomik ölçekte düz olmalı ve kimyasal etkileşimler veya buhar, sıvı adsorpsiyonu ile bozulmamış

olmalıdır. Ancak gerçekte böyle bir yüzey yoktur. Tüm katı yüzeyler, bir derece heterojenlik ve yüzey kusurları içerirler. Bu kusurlar nedeni ile θ_a ve θ_r temas açısı değerleri arasında bir fark oluşur. Bu fark “temas açısı karmaşası, (CAH)” olarak adlandırılır,

θ_a ve θ_r her ikisi de yüzey pürüzlülüğüne ve yüzeyin kimyasal heterojen olmasına bağlıdır. Şekil 5.6’ de farklı yüzeyler üzerinde farklı denge temas açısı değerleri veren yüzeyler görülmektedir [Öner, 2000]. Bu şekilde yüzeyler eğimlendirilmeden önceki hallerine bakıldığında zaman, en soldan en sağa doğru yüzeylerin hidrofobisitesinin azaldığı görülmektedir. Sadece yüzeylerin denge temas açısı değerlerine göre yorum yapılırsa, a yüzeyindeki su damlasının yüzeyde en hızlıca kendiliğinden ilerleyeceği düşünülebilir.



Şekil 5.6. Su damlalarının eğimlendirilmiş farklı yüzeylerdeki davranışları [Öner, 2000].

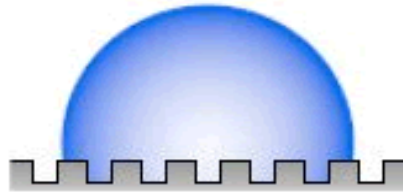
Ancak yüzeyler eğimlendirildiği zaman, a yüzeyinde alt kısımda damla ilerleyebilirken, üst kısım gerileyen temas açısına ulaşana kadar yüzey ilerleyememektedir. İlerlemeye karşı bir bariyer olduğundan dolayı damlanın şeklinde bir değişim meydana gelmektedir. Hacim sabit kalmaktadır, ancak su-hava ara yüzey alanı artmaktadır. B yüzeyinde ise tam tersi durum söz konusudur. Üst kısım geri çekilmekte, alt kısım ise ilerleyen açığa ulaşana kadar bitişik kalmaktadır. Burada da şekil değişikliğinden dolayı geri çekilmeye karşı bir bariyer vardır. c yüzeyinde damla şeklinde değişim olmaksızın kendiliğinden ilerleyebilmekte ve gerileyebilmektedir [Öner, 2000].

İdeal düz bir yüzeyde denge temas açısı (θ_e) ile θ_a temas açısı değeri birbirine eşittir ve θ_r bu iki açıdan düşüktür. Yüzey ne kadar ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar az olur (Şekil 5.6-c). Ancak genelde θ_e , θ_a ile θ_r arasında bir değere sahiptir, genellikle θ_a değerine daha yakındır. Denge temas açısı yüzey üzerinde ölçülen başlangıç açısını temsil etmez, bu nedenle bir yüzeyin gerçek temas açısı değerini rapor etmek için θ_a ve θ_r temas açıları da ölçülmelidir. θ_a ve θ_r değerleri yüzey pürüzlülüğüne ve ayrıca yüzeyin kimyasal heterojenliğine bağlıdır. CAH değeri genel olarak ölçümlerde 5–20° arasında değer alabilir. Bazı özel durumlarda ise temas açısı karmaşası 20–70° gibi büyük değerler olabilir [Cengiz, 2012].

5.3.1. Temas Açısı Karmaşasına Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi

Bir yüzey pürüzlü ise, gerçek yüzey alanı tepeden görünen (plan) yüzey alanından daha büyüktür. Dolayısıyla, pürüzlü yüzey üzerindeki sıvı-katı etkileşimi düz yüzey üzerindeki etkileşimden daha büyük olur. Eğer düz, pürüzsüz bir yüzeyde, yüzey üzerinde ölçülen temas açısı 90°'den büyükse yüzey pürüzlülüğünün artması ile temas açısı değeri artar. Temas açısının 90°'den küçük olduğu yüzeylerde ise, yüzey pürüzlülüğü arttıkça temas açısı değeri azalır. Yüzey pürüzlülüğünün etkilerinin nicel ölçümü tartışmalara yol açmaktadır.

1936 yılında Wenzel pürüzlü bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının yüzeydeki girintiler arasındaki boşlukları tamamen doldurduğunu varsaymış ve yüzey pürüzlülüğü ile temas açısını ilişkilendirmiştir (Şekil 5.7.) [Wenzel, 1936].



Şekil 5.7. Wenzel teorisine göre sıvı damlasının pürüzlü yüzey üzerindeki davranışı

Bir katı, bir sıvı tarafından ıslatılıyorsa, 3 farklı ara yüzey sınırı vardır: katı-sıvı, katı-hava ve sıvı-hava. Her ara yüzün kendine öz bir yüzey enerjisi vardır, ıslanma ile birlikte, ara yüz boyutuna göre toplam yüzey enerjisinde bir azalma veya artma

olur. Bu serbest enerji değişimi termodinamik bir prosestir ve enerji değişim miktarı ıslanma prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşemeyeceğini belirler.

Katı bir yüzey üzerinde bir su damlası oluşturulduğunda, katı yüzeyin ıslanan bölgesindeki katı-sıvı ara yüzey enerjisi ile ıslanmanın olmadığı katı-hava ara yüzey enerjileri birbirlerinden farklıdır. Eğer katı-sıvı yüzey enerjisi daha düşük ise damla kendiliğinden yayılma eğiliminde olacaktır, bu durumda damlanın altındaki ıslanmış alan ve serbest sıvı yüzeyi artacaktır. Bu katı yüzey pürüzlü ise, damlanın üst yüzeyindeki serbest sıvı alanının artışı, damlanın altında daha büyük bir gerçek yüzey alanının ıslanmasına neden olur. Sonuç olarak, pürüzlü yüzeylerin varlığında, yayılmaya neden olmak için daha büyük net enerji azalması gerçekleşir ve pürüzlü yüzey daha hızlıca ıslanacaktır. Eğer damla tam tersi su itici bir yüzeyde ise yani ıslanan bölgesindeki katı-sıvı ara yüzeyin enerjisi, katı hava ara yüz enerjisinden daha yüksek ise, bu durumda damla kendiliğinden yayılmama eğiliminde olacaktır. Bu katı yüzey pürüzlü ise damlanın şeklinde, serbest sıvının alanı ve toplam enerji içeriğindeki benzer değişim, katı sıvı ara yüzeyindeki gerçek yüzeyden daha fazla olacaktır. Pürüzlü yüzey için net enerji azalması böylece daha büyük olacaktır. Burada pürüzlü katı yüzey daha güçlü su itici özelliktedir. Bu durumda pürüzlülük ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında bir farka yani temas açısı karmaşasına neden olacaktır [Erbil, 2006].

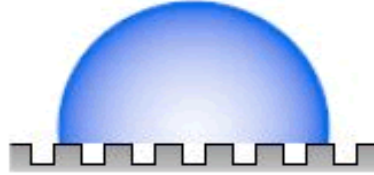
5.3.2. Temas Açısı Karmaşasına Kimyasal Heterojenliğin Etkisi

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. Perfluoroalkil metil metakrilat-MMA kopolimerlerin pürüzsüz düz yüzeylerinde temas açısı 50° civarı olarak bulunmuştur ve bu yüksek temas açısı karmaşasının bir sebebi olarak yüzeydeki heterojen yapı olduğu rapor edilmiştir [Cengiz, 2012].

Cassie-Baxter teorisine göre pürüzlü bir yüzey üzerinde su damlası oluşturulduğu zaman, su damlası pürüzler arasına gömülmeden hava paketçikleri üzerinde taşınır (Şekil 5.8) [Cassie, 1944].



Şekil 5.8. Cassie-Baxter teorisine göre sıvı damlasının pürüzlü yüzey üzerindeki davranışı.

Wenzel ve Cassie-Baxter teorileri yüzey pürüzlülüğünün temas açısı üzerine etkisini sadece nitel olarak öngörmektedir. Wenzel teorisine göre, yüzey pürüzlülüğü hem hidrofobikliği hem de temas açısı karmaşasını arttırmaktadır. Cassie-Baxter teorisinde ise yüzey pürüzlülüğünün etkisi hesaba katılmamaktadır ve yüzeydeki katı fraksiyonunun değişiminin temas açısı üzerine etkisinden bahsedilmektedir.

1984 yılında Joanny ve De Gennes, temas açısı karmaşasını açıklamak için katı yüzey üzerinde temas çizgisinin takılması temeline dayanan bir model geliştirmiştir. Bu model, pürüzlü yüzeyler ve kimyasal heterojen yüzeyler arasındaki benzerlikle dikkate alınmış ve model sonuçlarının her iki durum için de uygun olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak temas açısı ölçümü ne kadar basit bir yöntem olsa da temas açısı karmaşa problemi oldukça karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamaktadır [Joanny and DeGennes, 1984].

5.3.3. Moleküllerin Oryantasyonundan ve Katı Yüzeylerdeki Deformasyondan Kaynaklanan Karmaşa

Bir polimer zincirinin yığın (bulk) fazındaki moleküller yüzey özelliklerini belirlemekte rol oynamazken, yüzeyin en üst katmanındaki atomlar veya gruplar yüzeyin ıslanabilirlik özelliklerini belirler. Polimer yüzeylerde bazen moleküllerin yönlenmesinden ve katı yüzeylerdeki deformasyondan kaynaklanan karmaşa gözlenir. Polimer yüzeyindeki moleküller sıvı damlasıyla temas ettiğinde, özellikle polimerin yapısında F atomu gibi polar veya H bağı yapan kimyasal gruplar varsa, yüzeyde bir yön değiştirme görülmektedir. Perfluoroakrilat-MMA kopolimerlerin pürüzsüz yüzeylerdeki yüksek temas açısı karmaşası, yüzeydeki $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ gruplarının oryantasyonundan (yönlenmesinden) kaynaklanmaktadır [Cengiz, 2012]. İlerleyen temas açısı ölçümü daha öne ıslatılmamış bir yüzeyde yapıldığı için bir oryantasyon meydana gelmez. Ancak gerileyen temas açısı ölçümü daha önce ıslatılmış bir yüzey üzerinde ölçüm alındığı için, bu esnada moleküler bir oryantasyon meydana gelebilir. İlerleyen temas açısı değerini değiştirmeyen bu etki, gerileyen temas açısı değerini değiştirdiği için yüksek bir CAH değeri ölçülür [Cengiz, 2012].

5.3.4. Damla Büyüklüğünden Kaynaklanan Karmaşa

θ_a ve θ_r temas açısı değerleri, damla büyüklüğüne bağlı olarak değişebilir. Sıvı damla büyüklüğü azaldıkça, temas açısı değerleri de azalabilir. Bu azalma θ_r değerinde, θ_a değerine göre çok daha etkindir. Küçük damlalarda yerçekimi etkisi ihmal edildiğinden bu durum negatif çizgi geriliminin varlığı ile açıklanabilir.

5.3.5. Sıvı Adsorpsiyonundan Kaynaklanan Karmaşa

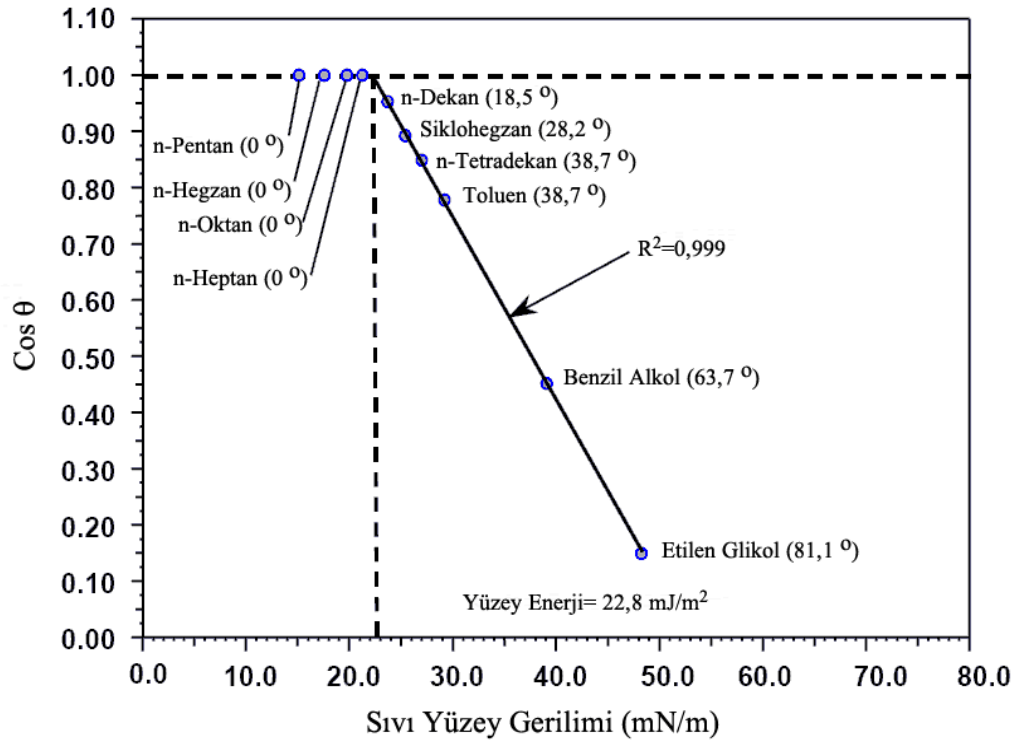
Sıvı molekülleri katı yüzey üzerine adsorplandığında, sıvı molekülleri yüzey konsantrasyonu, katı yüzeyi boyunca mesafe ve zamanın bir fonksiyonu olarak üçlü faz temas çizgisi civarında bant şeklinde değişir. Bu nedenle katı yüzey serbest yüzey enerjisi yoğunluğunda bir değişim meydana gelecektir. Üçlü faz temas çizgisinin yatay kuvvet bileşenini direkt olarak etkileyen bu değişim temas açısı karmaşasına neden olacaktır [Erbil, 2006].

6. TEMAS AÇISINDAN KATI YÜZEY GERİLİMİ HESAPLANMASI

6.1. Statik Temas Açısı ile Yüzey Gerilimi Tayini

6.1.1. Zisman Metodu ile Yüzey Gerilimi Tayini

Zisman et al., 1952 yılında herhangi bir denklem kullanmadan çok iyi tasarlanmış bir deneysel yöntemle, yüksek doğrulukta katı yüzeylerin kritik yüzey gerilimlerini (γ_c) hesaplamıştır [Zisman, 1952]. 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 koymuşlardır. Şekil 6.1’ de düşük yoğunluklu polietilen (PE) ince filmin bu şekilde çizilmiş Zisman grafiği görülmektedir.



Şekil 6.1. Polietilen ince filmin Zisman Grafiği ile Yüzey Enerji Ölçümü

Şekilde de görüldüğü gibi, PE ince filmin kritik yüzey enerjisi 22,8 mN/m olarak bulunmuştur. Zisman metodunun temeli, 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. 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. Bu bölüm 6.1.2 ve 6.1.3 de verilen yüzey ve ara-yüzey bileşimleri teorisinin öncüsü olmuştur.

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

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].

$$W_c = W_c^d + W_c^p + W_c^i + W_c^h + \dots \quad (6.1)$$

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + \dots \quad (6.2)$$

Bir sıvı ile katı arasındaki adezyon işinin dispersiyon bileşeni aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$W_a^d = \sqrt{(W_c^d)_S + (W_c^d)_{LV}} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} \quad (6.3)$$

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

$$\gamma_{SL} = \gamma_S^0 + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{S^0}^d \gamma_{LV}^d} \quad (6.4)$$

şeklindedir. Eşitlik (6.4) ile Young eşitliği (Eşitlik 5.1) birleştirilerek Fowkes-Young eşitliği türetilmiştir.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + 2\sqrt{\gamma_{S^0}^d \gamma_{LV}^d} - \gamma_{SV} \quad (6.5)$$

Fowkes, düşük enerjili katı yüzeyler için $\pi_{SV} = 0$ olarak kabul etmiş ve bu katılar üzerindeki yüksek enerjili sıvı damlaları için ideal denge temas açısını aşağıdaki eşitlikle ifade etmiştir.

$$\cos \theta_e = -1 + 2\sqrt{\gamma_{S^0}^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (6.6)$$

Aynı zamanda, tüm apolar sıvılar için $\gamma_{LV}^d = \gamma_{LV}$ olarak kabul etmiş ve eşitlik (6.6)'yı kullanarak bazı apolar polimerler için $\gamma_{S^0}^d$ değerlerini hesaplamıştır.

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. Owens-Wendt, sıvı ile temas halindeki bir polimerin adezyon kuvvetinin serbest enerjisini aşağıdaki eşitlikle ifade edilebileceğini kabul etmişlerdir [Owens and Wendt, 1969].

$$W_a = 2\left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}\right) \quad (6.7)$$

Bu eşitlik $\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$ ve $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}\right)$ kabulüne dayanmaktadır. Eşitlik (6.7), Young eşitliği ile birleştirilirse,

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_e) = 2\left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}\right) \quad (6.8)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 6.8 ile bir polimerin yüzeyine sadece 2 sıvı (su ve metilen iyodür) kullanılarak oluşturulan damlaların denge temas açısı 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 kullanılarak eşitlik (6.8) çözülür ve γ_{SV}^d ve γ_{SV}^p değerleri hesaplanır. Polimerin toplam yüzey gerilimini ise bu iki değer toplamı alınarak $(\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p)$ hesaplanır. Geometrik ortalama yaklaşımı, birçok makalede kullanılmış ve 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, $W_{SL}^p = 2\left(\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}\right)$ şeklinde geometrik ortalama yönteminin polar etkileşimlere uygulanması anlamsızdır.

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

İki faz arasındaki adezyon serbest enerjisini tanımlamak için, 1985 yılından sonra van Oss, Good ve Chaudhury, Lifshitz teorisine temel alarak daha ileri bir teori geliştirmişlerdir [Van Oss, 1988; Van Oss and Good, 1992]. Geliştirdikleri bu teoride, katı bir yüzeyin iki etkin kuvvetten meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. Bu kuvvetler, dispersiyon, apolar ve indüksiyon etkileşimlerini kapsayan Lifshitz-van

der Waals etkileşimleri (γ^{LW}) ve tüm elektron alıcı-verici etkileşimler ile H bağına kapsayan asit-baz etkileşimleri (γ^{AB}) olarak ifade edilmiştir. Buna bağlı olarak da adezyon işi aşağıdaki şekilde türetilmiştir.

$$-W_a = \Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} \quad (6.9)$$

$$\Delta G_{SL}^{LW} = \sqrt{\Delta G_S^{LW} \Delta G_L^{LW}} \quad (6.10)$$

Bu eşitliğin dispersiyon etkileşimleri kısmı Fowkes eşitliği ile uyumludur ve γ_{SL}^{LW} terimi;

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (6.11)$$

olarak yazılabilir. 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. Van Oss ve Good, asit-baz etkileşimlerini aşağıdaki eşitlikle ifade etmiştir,

$$-\Delta G_{SL}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}\right) \quad (6.12)$$

Burada, γ_i^+ yüzey geriliminin Lewis asit, γ_i^- Lewis baz parametresidir. Buradan, γ_{SL}^{AB} terimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_s^-}\right)\left(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_L^-}\right) \quad (6.13)$$

Diğer yandan, LW ara yüzey serbest enerjisi Young Dupre eşitliği birlikte yazılacak olursa;

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - \gamma_{SL}^{LW} \quad (6.14)$$

Eşitliği çıkar. Eşitlik (6.11) ve (6.14) birleştirirsek;

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (6.15)$$

eşitliği elde edilir. Toplam adezyon ara yüzey serbest enerji eşitliği ise eşitlik 6.9, 6.12 ve 6.15 birleştirilerek aşağıdaki şekilde türetilir.

$$-\Delta G_{SL} = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}\right) \quad (6.16)$$

Yayılma basıncının ihmal edilmesi ve Young-Dupre eşitliği ile eşitlik 6.16'nın birleştirilmesi sonrası, genel temas açısı denklemi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (6.17)$$

Eşitlik (6.17)' nin temas açısı verilerine uygulanabilmesi için referans sıvıların γ_L^{LW} , γ_L^- ve γ_L^+ değerlerine ihtiyaç vardır. Apolar sıvılar için $\gamma_L^{LW} = \gamma_L$ ' dir, ancak dipolar veya monopolar sıvılar için γ_L^- ve γ_L^+ değerlerinin saptanması o kadar kolay değildir. Van Oss ve Good su için keyfi bir ilişki tanımlamışlar ve diğer tüm sıvıları bu tanımlamayı temel alarak türetmişlerdir. Su için $\gamma^{AB} = 51,0 \text{ mJ/m}^2$ olduğundan $\gamma_w^+ = \gamma_w^-$ olarak kabul etmişler ve $\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ olarak hesaplamışlardır.

Referans sıvı yüzey gerilim bileşenlerini bulduktan sonra, polimer yüzeylerin γ_s^{LW} , γ_s^+ ve γ_s^- değerlerini hesaplamak için 2 metot vardır. İlk metotta, eşitlik (6.17) 2 tanesi polar sıvı olmak üzere 3 farklı sıvı değeri kullanılarak çözülür. İkinci metotta, γ_s^{LW} değeri apolar bir sıvı kullanılarak hesaplanır, daha sonra 2 tane polar sıvı kullanarak γ_s^+ ve γ_s^- değerleri hesaplanır. Bazen γ_s^+ ve γ_s^- 'nin karekök değerleri negatif olarak çıkabilmektedir. Bu durum henüz net olarak açıklanamamıştır ve bu teoriye karşı daha fazla itiraz edilmesine neden olmaktadır. Eğer polar sıvılar seçilecekse bunlardan birisi mutlaka su olmalıdır, aksi takdirde su haricinde 2 polar sıvı kullanılacaksa (örneğin etilen glikol veya formamid) oldukça değişken γ_s^+ ve γ_s^- değerleri elde edilebilir. Van Oss-Good metodu karışmayan sıvı-sıvı etkileşimlerinin açıklanmasında başarılı bir şekilde kullanılabilir.

7. SÜPERHİDROFOBİK ve SUPEROLEOFOBİK YÜZEYLER

Bir yüzeyin sınıflandırılması, yüzeyin hidrofobluğu, hidrofilliği veya oleofobluğu onun bir sıvı ile ıslanabilirliği veya sıvıyı yüzeyden itme özelliği ölçülerek tayin edilir [Erbil, 2006]. Bir yüzeyin herhangi bir sıvı ile ıslanabilirliği iki önemli faktöre bağlıdır; Yüzeyin kimyasal yapısı ve yüzey pürüzlülüğü [Tsuji, 1997; Shibuichi, 1998; McCharty and Kner, 2000; Erbil, 2003; Tuteja, 2007; Deng, 2012]. Yüzeyle bir sıvı damlası temas ettiği zaman, sıvı ya yüzeyde bir damla şeklini alır ya da yüzeyde ince bir sıvı film oluşturur. Eğer su veya yağ damlası yüzeye tamamen yayılırsa bu yüzey süperhidrofilik veya süperoleofilik olarak adlandırılır [Wang, 1998]. Diğer yandan, suyun veya yağ damlasının yüzeyde 150° ve üzeri temas açısı değerine ulaşması durumunda ise yüzeye süperhidrofob veya süperoleofob diye adlandırılır [Morra, 1989]. Superoleofobik ve superhidrofobik tanımlamaları dışında yüzey gerilimi 21.8 mN/m olan etanolden, yüzey gerilimi 72.8 mN/m olan suya kadar tüm sıvılarla süper itici yüzey oluşturan yüzeylere superlifophobik (superlyophobic) veya superamfiphobik(superamphiphobic) yüzey olarak ifade edilir [Ahuja, 2008; Darmanin, 2011].

7.1. Süperhidrofobik/Superoleofobik Yüzey Sentezi Stratejisi

Young eşitliği tamamıyla düz yüzeyler için geçerlidir (Eşitlik 5.1), yüzeyin en ufak bir pürüzlülük içermemesi gerekir. 1869 yılında Dupre, adezyon işi ve yüzeyler arası serbest enerji terimlerini ilişkilendirerek Young-Dupre eşitliğini tanımlamıştır

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (7.1)$$

Eşitlik 7.1 yüzeydeki temas açısı değeri ile yüzeydeki katı-sıvı arasındaki adezyon kuvveti ilişkisi ile alakalıdır. Bir sıvının yüzeyle yüksek temas açısı vermesi için, yüzeyin sıvıyı çekme kuvveti (adezyon) düşük olmalıdır. Young-Dupre eşitliğinde

görüldüğü gibi temas açısı 180 derece ise (sıvı cıva damlası gibi yüzeyde tamamen küresel olarak durmaktadır) yüzeyde adezyon işi yoktur, bu durum katı yüzey ile sıvı arasında hiçbir çekim kuvveti olmadığı anlamında gelir. Diğer yandan tamamen yayılma durumunda, yani $\theta=0^\circ$ ise $W_{SL}^a = 2\gamma_{LV}$ şeklindedir [Erbil, 2006]. Burada temas açısını değiştiren etmenlerden biri yüzey iken diğeri sıvının yüzey gerilimidir. Katı yüzey ile sıvı arasındaki olayları basite indirgeyip açıklayabilmek için aşağıdaki gibi bir eşitlik kabaca tanımlanabilir [Barthlott and Neinhuis, 1997; Cao, 2008].

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (7.2)$$

Young eşitliği ile eşlik (7.2.)' yı birleştiresek,

$$\left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^2 = \frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \quad (7.3)$$

eşitliği bulunur. Eşitlik 7.3' den de anlaşılaçağı gibi pürüzsüz bir yüzeyde 90° 'lik bir temas açısı elde etmek için yaklaşık olarak, katı yüzey geriliminin, sıvı yüzey geriliminin dörtte biri olması gerekmektedir. Kimyasal olarak pratikte mümkün olmasa da en düşük yüzey enerjisine sahip yapı hegzagonal paket şeklindeki CF_3 gruplarından oluşur, teorik olarak bu yüzeyin yüzey enerjisi 6,7mN/m dir [Nishino, 1999]. Bu durumda, bu derece düşük bir pürüzsüz bir yüzeyde maksimum su (72,8 mN/m) temas açısı değeri 120° olabileceğı bulunmuştur [Nakajima 1999]. Bu hesaba göre, pürüzsüz bir yüzeyde 90° 'lik hegzadekan veya dekan gibi bir yağ damlası için gerekli yüzey gerilimi 7-8 mN/m civarı olmaktadır. Bu yaklaşık hesaplamalar süperoleofobik yüzey sentezinin zorluğunu net bir şekilde göstermektedir ve bize süperoleofob veya süperhidrofob yüzey sentezi için pürüzlü yüzeyler sentezlenmesi gerekliliğini göstermektedir.

Temas açısı üzerine çalışmalar, 1936 yılında Wenzel [Wenzel 1936] öncülüğü ile başlamış, Cassie-Baxter [Cassie 1944] ile devam etmiştir. Wenzel pürüzlü bir yüzeydeki sıvı temas açısı (θ^w) ile katı yüzeydeki pürüzlülük faktörü (r) arasında, Young eşitliğini modifiye ederek, bir ilişki ileri sürmüştür (Eşitlik 7.4.).

$$\cos \theta^w = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} = r \cos \theta \quad (7.4)$$

Burada r , pürüzlülük faktörüdür ve gerçek yüzey alanının geometrik yüzey alanına oranı olarak ifade edilir. Wenzel teorisine göre, hidrofobik bir yüzey için $\theta^w > \theta > 90^\circ$, hidrofilik bir yüzey için ise $\theta^w < \theta < 90^\circ$ şeklindedir.

Cassie-Baxter, yüzeydeki hava ve katı fraksiyonu ile temas açısını ilişkilendiren bir eşitlik türetmiştir (Eşitlik 7.5.).

$$\cos \theta^C = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (7.5)$$

Burada f_1 katı yüzey alan fraksiyonudur ve yüzeydeki toplam katı alanının, hava + katı yüzey alanına oranıdır. Hava fraksiyonu $f_2 = 1 - f_1$ yazılır ve suyun havadaki temas açısı 180° olarak kabul edilirse eşitlik;

$$\cos \theta_c = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad (7.6)$$

halini alır. Young, Wenzel ve Cassie-Baxter teoremlerinin ana hatları Şekil 5.7 ve 5.8'de gösterilmiştir.

1963 yılında Johnson Dr. ve Dettre ideal yüzey üzerinde su temas açısını simüle etmişlerdir [Johnson and Dettre, 1963]. Yaptıkları çalışmada, Wenzel teorisinin baskın olduğu bölgelerde, hidrofobik pürüzlü bir yüzeyde temas açısı ve CAH'in pürüzlülük faktörü ile doğru orantılı olarak arttığını göstermişlerdir. Aynı zamanda pürüzlülük faktörü 1,7 gibi bir değere geldiğinde CAH de bir azalma başlarken, temas açısının artmaya devam ettiğini göstermişlerdir. CAH'deki bu azalmanın sebebi katı ve su arasındaki bölgede hava fraksiyonunun artmasından dolayı, Wenzel' den Cassie teorisine dönüşten kaynaklanır. CAH ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark şeklinde tanımlandığından, yüzey-su arasındaki bölgeye hava girebilecek kadar pürüzlülük oluşursa, su damlasının yüzeyle temas ettiği alan azalacaktır. Bu durumda su damlası daha az yüzeyi ıslattığı için gerileyen temas açısı ile ilerleyen temas açısı arasındaki fark azalacaktır, dolayısıyla CAH azalacaktır. Bunun anlamı da daha yüksek temas açısı oluşacağıdır. Eğer süper itici bir yüzey

elde etmek istiyorsak pürüzlülük faktörünün 1,7'yi geçtiği bölgeden sonraki bölgede çalışmamız gerekmektedir, yani Cassie-Baxter' a göre katının alan fraksiyonunu düşürüp, katı-sıvı arasında hava partiküllerinin girmesini sağlayarak, sıvının daha az yüzey alanı ile katıya teması sağlanmalıdır. Bu durumda katı adezyon çekim kuvveti değişmemesine rağmen, hava partikülleri sıvının katı yüzey tarafından daha az etkilenmesini sağlayacağından, sıvı doğal olarak durmak isteyeceği minimum yüzey alanı olan küreye dönmek isteyecektir. Bu doğal savaş, yani katının sıvıyı çekme isteği (adezyon işi) ve yerçekimi kuvveti' ne karşı sıvının küre şeklinde toplanma isteğinin yönü sistemin süper-itici olup olmadığını belirleyen faktördür. Aslında süper itici bir yüzey için katı yüzeyin minimum yüzey enerjisine sahip olması gerekir demektense, katı yüzeyi ile onu ıslatan sıvı arasındaki yüzey enerjileri farkı maksimum olmalıdır demek daha doğrudur. Pratik olarak ıslatma ve kirletme olayını doğada en fazla su daha sonra yağlardan kaynaklandığı için su ve yağ itici yüzeyler üzerinde durulmuştur. Yağların yüzey enerjileri düşük olduğundan dolayı, süper yağ itici bir yüzey oluşturmak oldukça zordur.

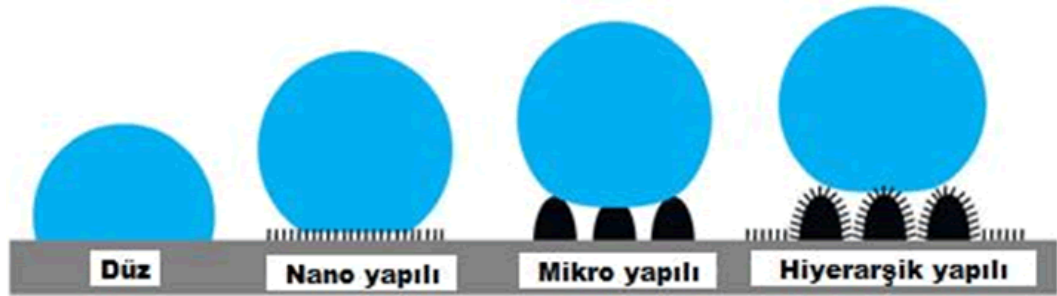
7.2. Süperhidrofobik Yüzeyler

Wenzel ve Cassie-Baxter denklemlerinde açıklandığı gibi, yüksek temas açılı yüzey sentezinde yüzey yapısı ve pürüzlülüğü çok önemli faktörlerdir. Süperhidrofobik yüzeylerin sentezi Nilüfer (Lotus) çiçeği yapraklarından esinlenmesi ile başlamıştır. Bu yüzeyler doğal ve yapay süperhidrofobik yüzeyler şeklinde ikiye ayrılırlar.

7.2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

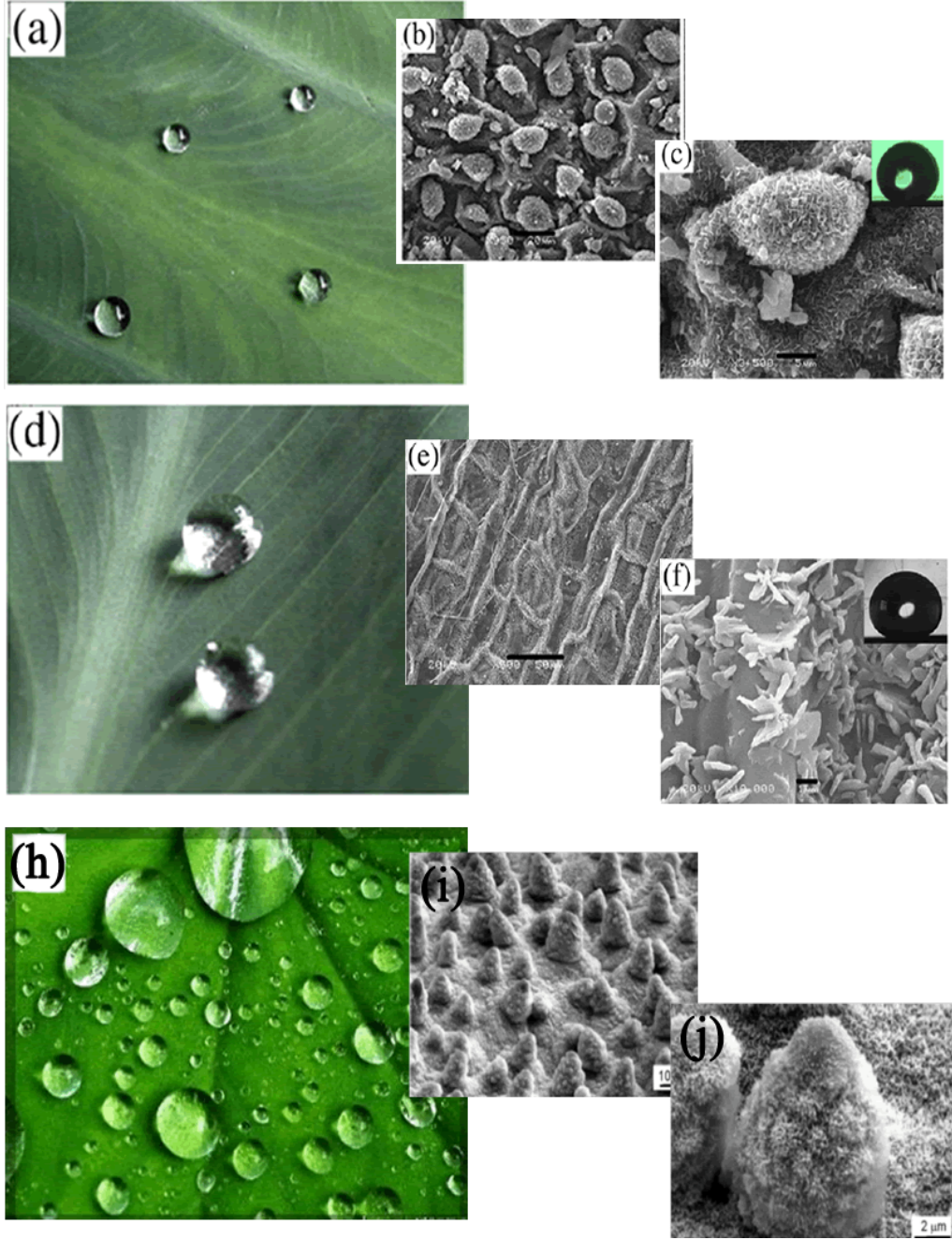
Nilüfer (Lotus) çiçeği doğal süperhidrofob yüzeylerin sentezinde bir semboldür. Nilüfer çiçeği yaprakları, yağmur damlalarının üzerlerinden yuvarlanarak akması ile yüzeylerindeki toz ve kirlilikleri temizlerler. Bu özellikleri ile Nilüfer çiçeği kendi kendini temizleyen yüzeylerin doğal öncüsüdür. Nilüfer yaprağının yüzeyi “papillae” veya mikron boyutta çıkıntılar oluşturan “papillose epidermal” hücrelerinden dolayı oldukça pürüzlüdür. Mikron ölçekteki pürüzlülüğe ilaveten papillae yüzeyi de hidrofobik ve uzun zincir hidrokarbon yapısındaki 3 boyutlu epikütiküler mum

yapısından meydana gelen nano ölçekteki çıkıntılar içerdği için mikro pürüzlülük üzeri nano pürüzlülük mevcuttur. Mikro ve nano pürüzlülüğün bir arada ve mikro pürüzlülük üzeri nano pürüzlülüklerin olduğu bu yapıya hiyerarşik pürüzlülük denir. Yapraklar üzerinde oluşturulan su damlası yuvarlanarak ilerlerken yüzeydeki tüm kirlilikleri uzaklaştırır ve bu davranış kendi kendini temizleme özelliğidir [Neinhuis and Barthlott, 1997]. Süperhidrofobik ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip olan yaprakların, sahip olduğu hiyerarşik yapılardan meydana gelmektedir [Koch, 2008; 2009]. Hiyerarşik yapılar yüzeyde hava paketçisi oluşumunu sağlar, hava paketçisi oluşumu da su damlasının yüzey üzerinde minimum temas alanına sahip olmasına neden olur. Şekil 7.1’ de nano yapı, mikro yapı ve hiyerarşik yapı yüzeylerdeki su damlası davranışları görülmektedir. Sıvı damlanın en az temas ettiği yüzey hiyerarşik yapı yüzeyde görülür. Temas alanının minimum olması temas açısı karmaşasını, kayma açısını ve adezyon kuvvetlerini de azaltır [Bhushan and Jung, 2008; Nosonovsky, 2008; Bhushan, 2009].



Şekil 7.1. Farklı 4 yüzey üzerinde ıslanabilirliğin şematik gösterimi [Bhushan, 2009].

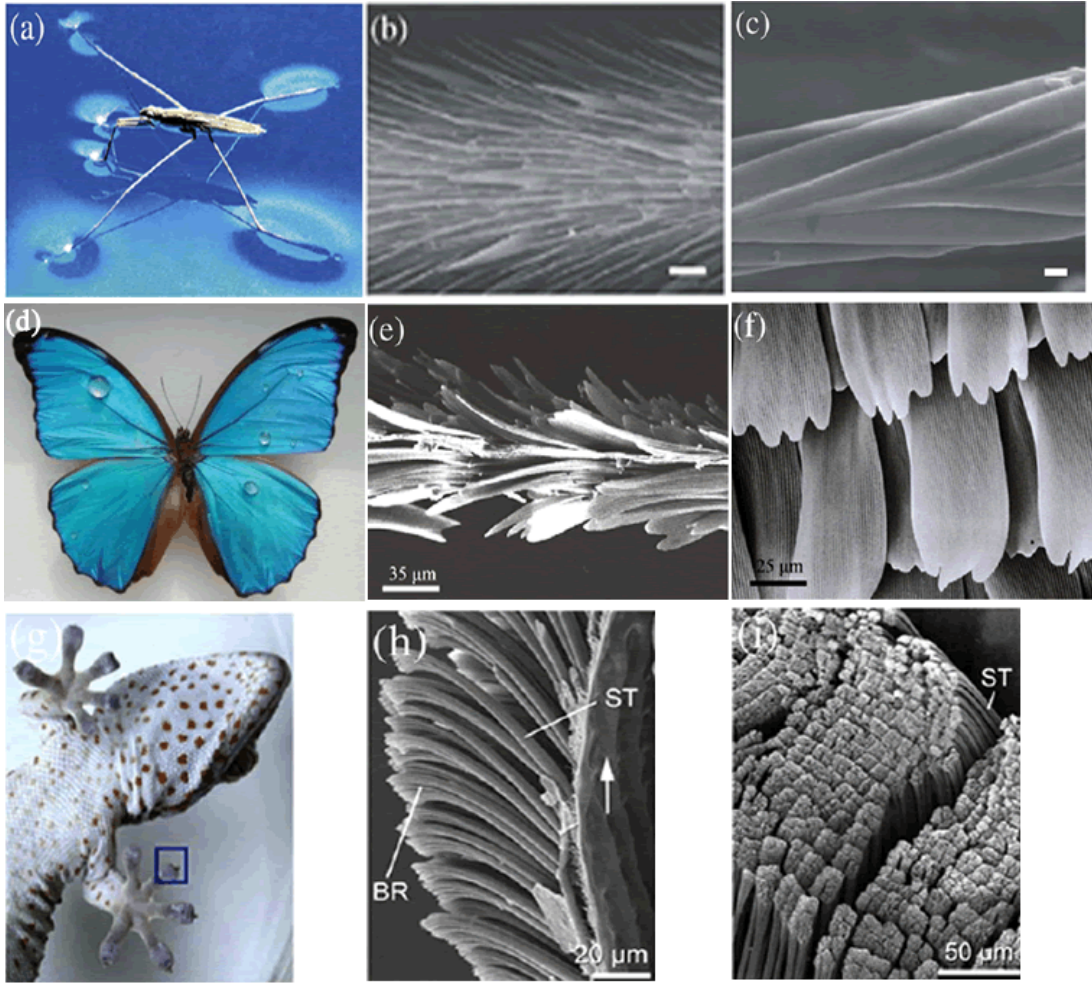
Şekil 7.2’ de Nilifer çiçeği ve doğada bulunan diğer süperhidrofob yaprakların görüntüleri ve hiyerarşik yapıları görülmektedir. Bu yüzeyler üzerinde su damlası, nano yapıların en yüksek noktaları üzerinde durmaktadır. Çünkü damlanın altında yer alan çukur yapılar hava paketçikleri ile doldurulmuştur. Bu yaprakların süperhidrofobik özellik göstermesinin nedeni hava paketçiklerinin varlığıdır. Nilüfer çiçeği yaprağı üzerinde ölçülen statik temas açısı ve temas açısı karmaşası değerleri sırasıyla 164° ve 3° ’dir (Şekil 7.2. h-j) [Guo and Liu, 2007; Bhushan, 2009; Koch, 2009; Yan, 2011].



Şekil 7.2. a) Tora yaprağı üzeri su damlaları b) ve c) tora yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. c) Figür içerisindeki su damlası temas açısı değeri $159 \pm 2^\circ$ dir. d) India canna yaprağı üzeri su damlaları e) ve f) India canna yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. f) Figür içerisindeki su damlası temas açısı değeri $165 \pm 2^\circ$ dir. h) Nilüfer çiçeği üzeri su damlaları i) ve j) Nilüfer yaprağının farklı büyütmelerindeki çekilmiş SEM görüntüleri. [Guo, 2007; Bhushan, 2009; Yan, 2011].

Doğada, yaprak yüzeyleri dışında bazı canlıların kanatlarında [Sun, 2009] veya bacaklarında [Gao and Jiang, 2004; Gao, 2005; Feng and Jiang, 2006] superhidrofobik özellik gösteren yapılar mevcuttur (Figür 7.3). Örneğin su böceği hareket etmeden su yüzeyinde batmadan kalabilmektedir (7.3-a), bu böceğin

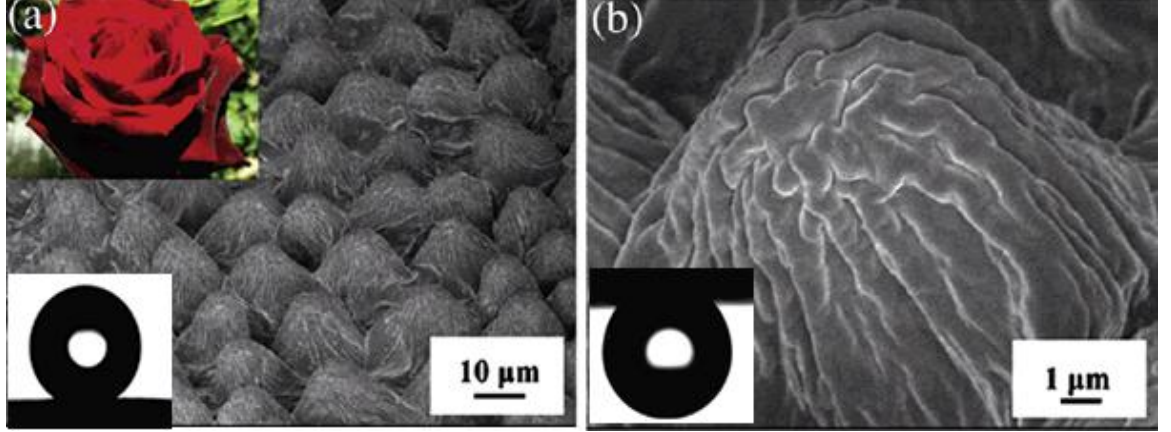
bacakları SEM ile büyütülüp görüntülendiği zaman birkaç yüz nm' den 3 μ m ye kadar değişen boyutta iğne biçiminde sivri kılcal borular olduğu görülür (7.3-b,c) [Gao and Jiang, 2004]. Diğer yandan bazı kelebek türlerinin kanatlarında su damlaları süperhidrofobik özellik gösterir (7.3-d-f) [Feng and Jiang, 2006]. Uzunlukları 30 ile 130 μ m arası değişen ve hiyerarşik bir görüntü sergileyen özel bir kertenkele (gecko) türünün parmakları da bu canlılara örnek olarak verilebilir (7.3-g-i) [Gao, 2005].



Şekil 7.3. a) Su üzerinde duran bir Su böceği (*Gerris remigis*) b) ve c) su böceğinin bacağının SEM büyütmeleri, skale barlar sırasıyla 20 μ m ve 200 nm. d) Su damlaları olan kelebek kanatları (http://www.biomachinations.com/wordpress/wp-content/a3139_1582.jpg) e) ve f) Kelebek kanadının SEM büyütmeleri g) bir tür kertenkele (*Gekco*) parmakları h) ve i) kertenkele parmağının SEM büyütmeleri. [Gao, 2004; 2005; Feng, 2006; Sun, 2009; Yan, 2011]

Süperhidrofobiklik tanımı sadece denge temas açısı değeri 150° ve üzeri olması şartı yetersizdir. Böyle tanımlanan yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğine sahip olacağı veya su damlasının bu yüzey üzerinden yuvarlanacağı anlamına

gelmemektedir. Bazı yüzeylerde denge temas açısı 150° ve üzeri iken gerileyen temas açısı değeri çok düşüktür. Bu yüzeylerde, damla yüzeye ilk damladığı anda yüksek temas açısı değeri verirken, damlanın yüzeyden yuvarlanması yüksek eğimlerde bile gerçekleşmez. Hatta yüzey ters düz edildiğinde bile damla yapıştığı yüzeyde kalır (Şekil 7.4). Bu yüzeylere petal yüzey, bu etkiye de “petal” etkisi denir [Feng, 2008; Yan, 2011]. Şekil 7.4’de kırmızı gül petal yüzeyi görülmektedir.



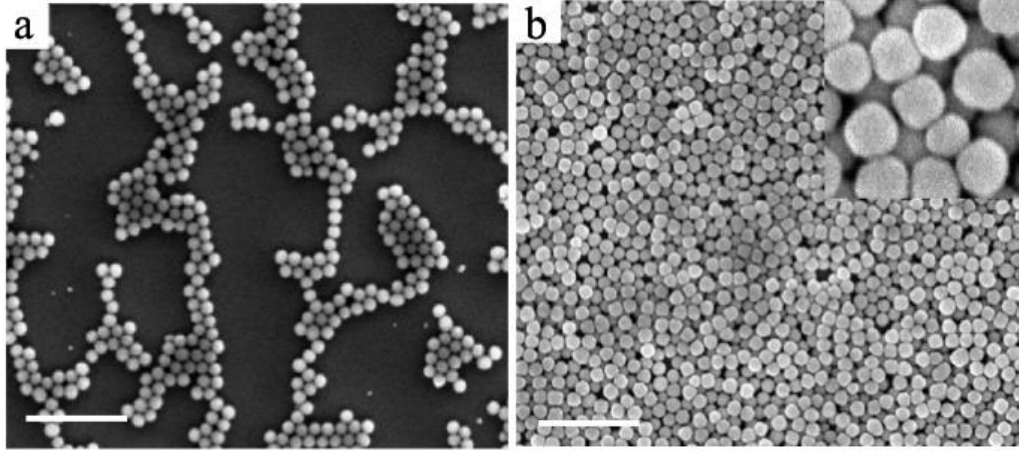
Şekil 7.4. Kırmızı gül petal yüzeyi a) Su damlası petal yüzeydeki denge temas açısı $152,4^\circ$ b) Damla petal yüzeyde ters çevrildiği zaman asılı kalıyor [Feng, 2008; Yan, 2011].

7.2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğadaki bitki ve diğer canlı özellikleri incelenerek ve esinlenerek yapay olarak süperhidrofobik yüzeyler yapılmıştır. Doğa incelendiği zaman, bir yüzeyin süperhidrofobik karakter göstermesi için en uygun yüzey mikro ve nano pürüzlülüğün aynı anda görüldüğü hiyerarşik yüzeylerdir. Nilüfer çiçeği yaprağı benzeri süperhidrofobik morfolojiler, litografi (lithographic), baskı tabanlı (template-based), plazma uygulamaları, kimyasal biriktirme (chemical deposition), tabaka olarak birikme (layer-by-layer deposition), koloidal birleşme, faz segragasyonu, elektrospining ve püskürtme gibi tekniklerle elde edilmiştir. Bu tekniklerden litografik yöntemler, baskı tabanlı yöntemler ve plazma uygulamaları yöntemleri oldukça pahalı yöntemlerdir ve çok küçük yüzeylerde gerçekleştirilebilir. Diğer yandan, faz segragasyonu, elektrospining ve püskürtme ile kaplama teknikleri hem daha ucuz ve hem de daha büyük yüzeylerde kaplama olanağı verir.

Shibuichi et al. alkilketendimeri (AKD) diye adlandırılan bir mum türü ile cam plaka üzerinde nilüfer yaprağı benzeri bir fraktal yüzey sentezleyerek herhangi bir florlama işlemi yapılmadan 170° den büyük temas açısı elde etmiştir [Shibuichi, 1996]. Benzer şekilde Onda et al. aynı şekilde AKD kullanarak süperhidrofobik fraktal yüzey sentezlemiş ve bu yüzeyler üzerinde 174° su temas açısı elde etmiştir. Yüzeylerde ölçülen temas açısı değerlerinin fraktal boyutlarının, fraktal davranışının ve yüzeye temas etme oranının bir fonksiyonu olarak tanımlandığı rapor edilmiştir [Onda, 1996].

Transparan (Işığı tam geçiren) süperhidrofob yüzey sentezi, yüzeyde oluşturulacak pürüzlülüğün ancak gözle görülemeyecek dalga boyu büyüklüğünde olması ile meydana gelir [Nakajima, 1999; Miwa, 2000; Xu, 2012]. Nakajima et al., yaptıkları çalışmada yüzey pürüzlülüğünü 20-50 nm arasında doğal Aliminyum oksit nano partiküller (boehmite) üzeri fluoroalkil silan (FAS) ile modifiye ederek transparan süperhidrofob yüzeyler sentezlemişlerdir [Nakajima, 1999]. Miwa et al., boehmite partiküllerini kullanarak transparan süperhidrofob yüzey sentezlemişlerdir. İlaveten yaptıkları çalışmada, farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip çeşitli süperhidrofobik filmler üzerinde kayma açısı, temas açısı ve yüzey yapısı arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Temas açısındaki artışın hidrofobikliğin yüksek olduğu bölgelerde suyun kayma açısında azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, mikro yapılardan meydana gelen yüzeylerde, yüzeyde hava paketçisi oluşumunun düşük kayma açısına sahip yüzeylerin hazırlanmasında önemli olduğunu da vurgulamışlar ve pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerde kayma açısı ile temas açısı arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir eşitlik türetmişlerdir [Miwa, 2000]. Xu et al., bir tür FAS ile modifiye ettikleri silika partikülleri döndürerek kaplama yöntemi ile cam yüzeylere kaplayarak transparan süperhidrofob yüzeyler elde etmişlerdir [Xu, 2012]. Çalışmada FAS ile modifiye edilmiş nanopartikül (FAS-N) miktarı arttıkça yüzeyin daha düzenli kaplandığı ve daha yüksek su temas açısı verdiği görülmüştür. Şekil 7.5’ da FAS-Np miktarı arttıkça elde edilen kaplama farklılığı görülmektedir [Xu, 2012].



Şekil 7.5. Ağırlıkça a) % 0,1 b) % 1,2 oranında silika partikül içeren 100 nm boyutundaki FAS-Np kaplı yüzeyler (Skale bar: 1µm).

Nanopartikül olarak FAS ile modifiye edilmiş TiO_2 foto katalizörü kullanarak ilk defa uzun ömürlü transparan süperhidrofobik filmler Nakajima ve grubu tarafından sentezlenmiştir [Nakajima, 2000]. Çalışmada ayrıca nanopartikül oranı arttıkça, kaplamaların transparan özelliğinin azaldığı vurgulanmıştır [Nakajima, 2000].

Süperhidrofobik yüzey sentezinde kullanılan en basit ve ucuz yöntem olan faz ayrımı tekniği birçok yöntemle uygulanabilir, buradaki amaç polimer çözünürlüğünün en az olduğu limit noktasında kaplama yapmaktır. Faz ayrımı yöntemi kullanılarak, çözücü uzaklaştırılması [Xie, 2004], çözeltiye kötü-çözücü ilavesi [Erbil, 2003; Wei, 2010; Cengiz, 2012] ve elektrospining [Cengiz, 2012] teknikleri ile süperhidrofob yüzeyler elde edilir.

Erbil ve grubu iyi çözücü/kötü çözücü faz ayrımı metodu ile ilk kez polipropilen gibi basit ve ucuz bir poliolefin polimerini kullanarak süperhidrofobik bir yüzey sentezlemiştir. Polimer konsantrasyonu ve film oluşturma sıcaklığının değiştirilmesinin temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisini inceleyerek yüzey pürüzlülüğündeki artışın düz polipropilenin temas açısını 104° den 160° ye kadar arttırdığını bulmuşlardır [Erbil, 2003]. Wei ve grubu, iyi çözücü/kötü çözücü faz ayrımı metodu kullanarak sitiren - perfluoro metakrilat kopolimerin THF içerisinde çözünmüş çözeltisi içerisine etanol ilavesi ile elde süperhidrofobik yüzeyler sentezlemiştir [Wei, 2010]. Çalışmada çözeltideki etanol konsantrasyonu arttıkça, pürüzlülüğün arttığı ve daha yüksek su temas açısı değerleri elde edildiği rapor edilmiştir.

Litografi yöntemi geniş alanda periyodik olarak yerleştirilmiş mikro/nano desenler elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Martines ve grubu, elektron ışını litografisi yöntemi ile düzenli yerleşmiş nano çubuk şeklindeki yapılarla desenlenmiş yüzeyler sentezlemişler ve desenleri FAS ile modifiye ederek yüzey florlaşmıştır. Bu yüzeyler 164° temas açısı ve 1° lik temas açısı karmaşası ile süperhidrofobik özellik göstermektedirler [Martines, 2005]. Jung ve Bhushan, PMMA üzeri soft litografi tekniği ile nilüfer çiçeği deseni örnek alınarak yükseklik-çap oranı düşük ve yükseklik-çap oranı yüksek olan pürüzlü yüzeyler sentezlemişlerdir. Bu yüzeyler FAS bileşiği ile kaplanarak süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir [Jung and Bhushan, 2006]. Bhushan ve Jung diğer bir çalışmalarında fotolitografi yöntemiyle Si disk üzerinde mikro desenli yapılar üretmiştir. Örnek yüzeylerine FAS bileşiği ile kendiliğinden yerleşme ile tek tabaka halinde uygulanmış ve bu metotla temas açısı 170° ye kadar çıkabilen süperhidrofobik yüzeyler sentezlemişlerdir [Bhushan and Jung, 2007].

Pürüzlü yüzeyler sentezlemek için kullanılan etkili yöntemlerden birisi de plazma, lazer, kimyasal veya elektrokimyasal teknikler kullanarak aşındırma yapılmasıdır [Ma, 2006]. Shiu ve grubu, tarafından geliştirilen yöntemle Teflon film oksijen plazma ile muamele edilerek 168° temas açısına sahip süperhidrofobik yüzey sentezlenmiştir. Florlanmış materyallerin pürüzlü hale getirilmelerini zorlaştıran sınırlı çözünürlükleri vardır. Fakat bu materyaller diğer materyallerle karışım yapılarak veya bağlanarak daha kolay pürüzlendirilebilirler ve süperhidrofobik hale getirilebilir [Shiu, 2004]. Teshima et al. polietilenteraftalat (PET) örnekleri seçici oksijen plazma aşındırması ve tetrametilsilan kullanarak plazma ile yükseltilmiş kimyasal buhar depozisyonu ile transparan süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir [Teshima, 2005]. Khorasani et al. yüzey için uyarma kaynağı olarak CO_2 titreşimli lazer aşındırma metodu kullanarak temas açısı 175° olan pürüzlü polidimetilsiloksan (PDMS) yüzeyler üretmişlerdir [Khorasani, 2005]. Lau et al., plazma kimyasal buhar depozisyonu tekniği ile dikey olarak sıralanmış karbon nanotüplerin yüzeylerini modifiye ederek süperhidrofobik yüzeyler sentezlemişlerdir [Lau, 2003]. Ayrıca dökme ve nano baskı metotları ile süperhidrofobik yüzeyler hazırlanmasına yönelik girişimler de başarılı sonuçlar vermektedir. Yabu ve Shimomura florlu blok kopolimer çözeltisinden dökme ile pürüzlü süperhidrofobik transparan membranlar hazırlamıştır [Yabu and Shimomura, 2005].

Derin reaktif iyon aşındırma (DRIE) yöntemi “silikon wafer” disk üzerinde belli oranlarında derin ve dik kenarlı çukurlar oluşturmak üzere kullanılan anizotropik aşındırma prosesidir [Cansoy, 2011]. Bu yöntem mikroeletromekanik (MEMS) sistemlerinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir fakat günümüzde birçok teknoloji alanında kullanılmaktadır. Cansoy et al., DRIE metodu ile Si diskler üzerinde sentezledikleri klorasilan ile modifiye edilmiş yüzeyler üzeri 170° 'ye varan su temas açısı değerleri rapor etmişlerdir [Cansoy, 2011]

7.3. Süperoleofobik Yüzeyler

Süperoleofop yüzey sentezi stratejisi, süperhidrofop yüzey sentezi stratejisi ile aynıdır. Ancak, literatürde hidrofob yüzeyler tanımlanırken bir eksiklik olmazken, oleofob yüzeyler tanımlanırken, oleofobluk (yağ sevmeyen) kelimesinin anlamından kaynaklı bir kargaşa mevcuttur. Süperhidrofob kelimesi çok fazla su itici yüzey demektir ve tüm değerlendirmeler yüzey gerilimi $72,8 \text{ mN/m}$ olan saf su ile yapılır. Bu yüzden tüm yüzey karşılaştırmaları belli bir temel esas alınmıştır, yüzey gerilimi $72,8 \text{ mN/m}$ olan bir sıvıya karşı aşırı derece itici bir yüzey şeklinde. Diğer yandan, süperoleofobik kelimesi ise çok fazla yağ iten anlamındadır ve değerlendirmeler yağ damlası ile yapılmaktadır. Burada hangi yağ ile deneme yapıldığı çok önemlidir. Kullanılan yağın yüzey geriliminin değişimi, ölçülen temas açısında ciddi farklılıklara neden olur.

Literatürde farklı yağlarla yapılmış süperoleofobik yüzeyler Çizelge 7.1. de özetlenmiştir. Bu çizelge incelendiği zaman gerçekte hangi yüzeyin süperoleofob olduğunun söylenmesi oldukça zordur. Çizelgedeki tüm yüzeyler süperoleofob olarak nitelendirilmiş olmasına rağmen, yüzey gerilimi veya cinsi belirtilmemiş yağlarla [Xie, 2004; Tian, 2006; Yan, 2007; Zhao, 2009; Steele, 2009] veya yağ özelliği taşımayan diodometan [Wang, 2006; Sheen, 2008; Liu, 2009], etilen gliserol [Hsieh, 2005; Liu, 2009] ve gliserol [Liu, 2009] gibi sıvılar kullanılarak, sentezlenen yüzeyler süperoleofobik olarak tanımlamada kullanılmıştır.

Çizelge 7.1. Farklı yüzey gerilimine sahip yağlarla sentezlenen süperoleofob yüzeyler

Yağ-ST (mN/m)	$\theta_{\text{Yağ}}$ (°)	Yüzey	Yöntem	Ref No
Pentan-15,7	>150	Florinated silsesquioxane PMMA karışım	Electrospinning Elektrospon fiber	2008 Tuteja
Oktan-21,6	160	Florinated silsesquioxane PMMA karışım	Electrospinning Elektrospon fiber	2007 Tuteja
Heptan-20,1	>150	Perforakrilat Polimer ile modifiye edilmiş Pamuk yüzeyi	Pulsed Plazma Polimerizasyon	2000 Coulson
Etanol-21,8	>150	Floropolimer	Reaktif iyon Aşındırma	2008 Ahuja
Dekan-23,8 Dodekan-25,3 Hegzadekan-27,5 Kolza Yağı -35,0	152 155 156 158	HCl asit ile aşındırılmış Al yüzey, perflorooktanoik asit ile modifiye edilmiş	Aşındırma (HCl çözeltisi ile.)	2011 Yang
Dekan-23,8 Dodekan-25,3 Hegzadekan-27,5 Kolza Yağı -35,0	>150	Cam, çelik ve bakır yüzeylere bakır Perflorooktanat ile modifiye edilmesi	Püskürtme	2011 Yang
Dekan-23,8 Kolza Yağı -35,0	127 150	Florinated monoalkil fosfat, F-MAP	Aliminyum Anyonik Oksidasyon	1997 Tsujii
Hegzadekan-27,5	156	Silica üzeri semifluorinated silane	Silanizasyon (CVD)	2012 Deng
Hegzadekan-27,5	154	Fluorinated Silane	Fotolitografik aşındırma	2012 Kim
Hegzadekan-27,5		Fluorinated etilen dioksipirrol	Elektrokimyasal Polimerizasyon	2012 Bellanger
Hegzadekan-27,5	158	Perfluoroalkil silan	Fotolitografik aşındırma	2011 Zhao
Hegzadekan-27,5	158	Micro/Nano pürüzlü silikon yüzey	Polyakrilamid template	2009 Liu
Hegzadekan-27,5	155	Perfluorinated homopolimer	Electrospinning Elektrospon fiber	2010 Choi
Hegzadekan-27,5 Ayçiçeği Yağı-31	144 155	Fluorinated Polymer	Electro-polimerizasyon	2011 Darmanin
Hegzadekan-27,5	140	Fluro modifiye yüzey	SN iplik yüzeylerin kaplanması	2008 Zimmermann
Hegzadekan-27,5 Kolza Yağı -35,0	135 150	Fluorinated monoalkil fosfat, F-MAP	Al. Anyonik Oksidasyon	1998 Shibuichi
Hegzadekan-27,5 Silikon yağı-22,0 Kolza Yağı-35,0 Diiodometan-50,8	150,4 155,0 153,2 155,3	Perfluoro octa dekiltrikloro silan	Alumina Nanotel anyonik oksidasyon	2009 Wu

Çizelge 7.1'in devamı

Kolza Yağı-35,0	161	Fluoroalkil silan (FAS)	CNT	2001 Li
Diiodometan-50,8	158,6	Perfluoro dekiltriethoxy silane	Spin coating	2008 Sheen
Diiodometan-50,8	>150	Silikon tabaka üzeri CF ₄	Plazma Modifikasyonu	2006 Wang
Diiodometan-50,8 Gliserol- Etilen Glikol-	165 162 170	Perfluoroalkil metakrilik polimer	Alumina anyonik oksidasyon	2009 Liu
Etilen Glikol-	144	Perfluoroalkil metakrilik kopolimer	Fractal Surface-TiO ₂	2005 Hsieh
Salata Yağı-??	130	Fluorinated Alkil Silan (FAS)	Elektrokimyasal Polimerizasyon	2007 Yan
DTE-11M Oil-??	157	Fluoroalkil metakrilik kopolimer	Sprey Atmoring	2009 Stele
Yağ?-Türü Belirtilmemiş	140	PMMA/FPU	Polimer segragasyonu	2004 Xie
Yağ?-Türü Belirtilmemiş	150	Altın yüzey üzeri perfluorodekanethiol kaplama	Elektrokimyasal deposition	2006 Tian
Yağ?-Türü Belirtilmemiş	156	Fluoroalkil Silan ile modifikasyon	Aşındırma	2009 Zhao

Literatürde bu zamana kadar oleofobisite hakkında bir sınır çizilmediği için, Çizelge 7.1 de incelenerek bu konuya bir açıklık getirmek gerekmektedir. Çizelge incelendiği zaman, bir yüzeyin oleofobisitesi hakkında bir karşılaştırma yapılabilmesi için hegzadekan sıvısının kullanılması gerektiği görülmektedir. Bir yüzeye süperoleofobik denmesi için hegzadekan ile minimum 150° ve üzeri temas açısı vermesi gereklidir. Hegzadekan sıvısından daha düşük yüzey enerjili pentan, oktan, heptan, dekan veya metanol gibi sıvılar ile 150° ve üzeri sıvı temas açısı veren yüzeylere ultraoleofobik yüzeyler olarak bir sınırlandırma getirilebilir. Diğer yandan, salata yağı, kolza yağı, ayçiçeği yağı gibi endüstriyel yağlarla 150° ve üzeri temas açısı veren yüzeylere yüksek oleofobik yüzeyler şeklinde tanımlanabilir. Ancak, diiodometan, gliserol, etilen glikol veya yüzey gerilimi veya yağ türü belirtilmemiş sıvıların 150° ve üzeri temas açıları hakkında bir oleofobluk tanımlanması yapılamaz.

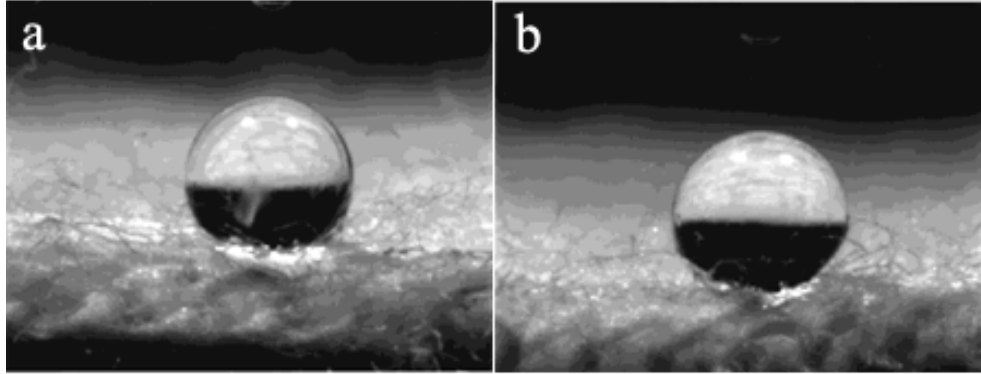
Tsujii ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları yaklaşımda, pürüzlü olmayan bir yüzeyin temas açısının 90° den büyük olması için, yüzeyin minimum yüzey gerilimi temas açısı ölçülecek sıvının yüzey geriliminin dörtte biri olması gerektiğini vurgulamışlardır [Tsujii, 1997]. Yağların yüzey gerilimleri suya nispeten oldukça

düşüktür, bu yüzden bir yağ ile pürüzsüz bir yüzeyde 90° bir açı oluşturmak oldukça zordur. Literatürde süperolefob yüzey sentezi için CNT (karbon nano tüp) [Li, 2007], anyonik oksidasyon [Tsujii, 1997; Shibuichi, 1998; Wu, 2009; Liu, 2009] plazma uygulaması [Coulson, 2000; Wang, 2006], polimer segregasyonu [Xie, 2004], elektrokimyasal polimerizasyon [Yan, 2007; Dairmanin, 2011; Bellanger, 2012], spray ile kaplama [Yang, 2011; Steele, 2009], spin coating [Sheen, 2008], elektrospinning [Tuteja, 2007, 2008; Choi, 2010], aşındırma yöntemleri [Ahuja, 2008, Yang, 2011; Kim, 2012; Zhao, 2009; 2011] ve elektrokimyasal veya buhar biriktirme yöntemleri [Tian, 2006; Deng, 2012] gibi yöntemlerle süperoleofobik pürüzlü yüzeyler sentezlemişlerdir (Çizelge 7.1). Bu pürüzlü yüzeylerin hepsinde flor içeren bir polimer veya bileşik ile kaplama ya da modifikasyon yaparak yüzeyde CF_3 grupları yoğun bir film oluşturmaya çalışmışlardır. Burada yüzeyi CF_3 grupları oluşturmak istenmesinin nedeni CF_3 gruplarının çok düşük yüzey enerjisine sahip olmasından kaynaklanır [Nishino, 1999]. Bu yüzden süperoleofob bir yüzey sentezlemek için, bir şekilde pürüzlü bir yüzey sentezlemek ve bu yüzeyi flor içeren bir polimer veya bileşikle kaplamak veya modifiye etmek gerekmektedir.

Ahuja et al., silikon tabakalar üzerini plazma yöntemi ile kontrollü aşındırarak farklı geometrilerde elde ettikleri yüzeyleri modifiye etmişlerdir. Modifikasyon işleminde önce SF_6 ile aşındırma sonrada yüzeyi C_4F_8 ile kaplamışlardır. Oldukça zahmetli bu aşındırma ve kaplama işlemleri sonrası metanol ile 149° , etanol-su karışımı (%95 etanol) 151° temas açısı değerine ulaşmışlardır [Ahuja, 2008].

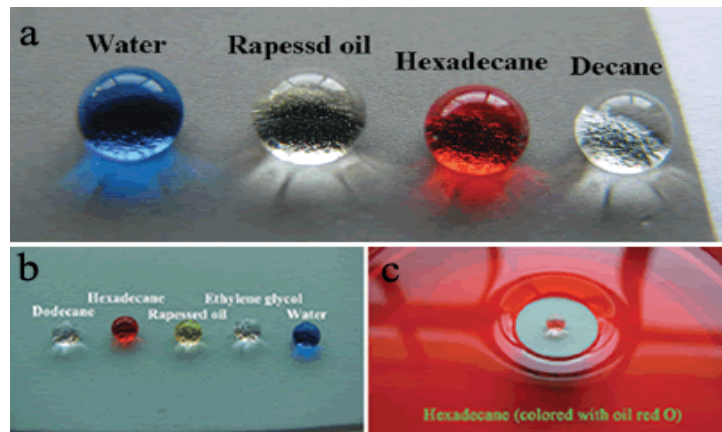
Coulson et al., uzun zincirli HDFDA monomerini plazma polimerizasyonu ile cam üzerine ince film sentezlemişlerdir [Coulson, 2000]. Sentezledikleri düz yüzeyde su (72,8 mN/m), isopropil alkol (21,3 mN/m), dodekan (25,4 mN/m), oktan (21,6 mN/m), heptan (20,1 mN/m), hegzan (18,4 mN/m) ve pentan (16,1 mN/m) sıvıları temas açıları ölçülmüştür. Farklı sıvı denge temas açısı değerlerini kullanarak Zisman metodu ile kritik SFE değerini 4,3 mN/m olarak rapor etmişlerdir. Düz bir yüzeyde bu kadar düşük yüzey gerilimi veren bir polimer pürüzlendirildiği zaman kolaylıkla süperoleofob olmuştur. Aynı polimerin pamuk yüzey üzerine plazma polimerizasyonu ile atılması ile elde edilen pürüzlü yüzeyin iso propil alkol ve

heptan gibi yüzey gerilimi çok düşük sıvılar ile 150° ve üzeri temas açısı sonucu vermiştir (Şekil 7.6) [Coulson, 2000].



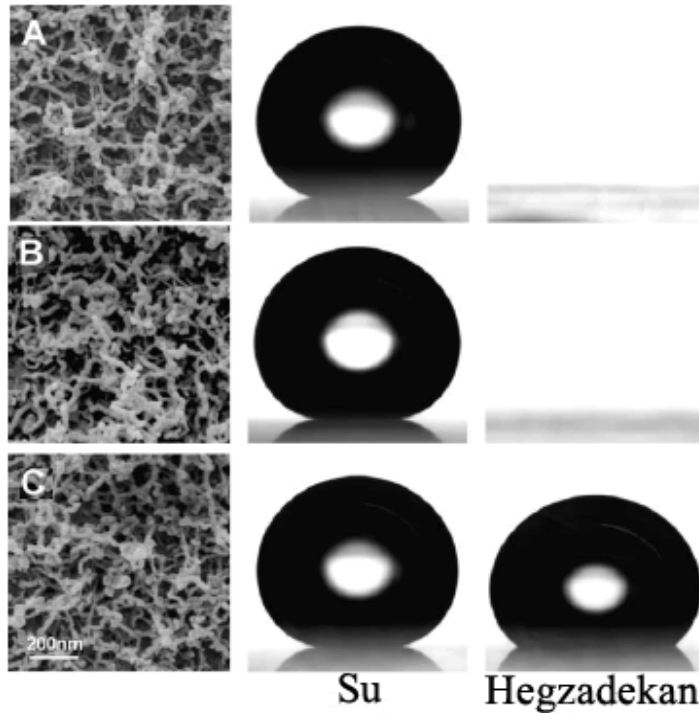
Şekil 7.6. P(HDFDA) ile modifiye edilmiş pamuk yüzeyi üzerinde a) İzopropil alkol b) Heptan sıvı damlaları optik mikroskop görüntüsü

Yang et al., oldukça kolay bir yöntemle, Al levhaların HCl asit ile aşındırılmış yüzeyleri perflorooktanoik asit ile modifiye ederek dekan, dodekan ve hegzadekan gibi oldukça düşük yüzey gerilimine sahip sıvılarla 150° ve üzeri temas açısı elde etmişlerdir (Şekil 7.7-a) [Yang, 2011]. Aynı grup, başka bir çalışmada, cam, bakır ve çelik üzerine bakır perfloro oktanat çözeltisini püskürtme ile kaplayıp ve basit bir şekilde yüzey gerilimi çok düşük sıvılarla 150° ve üzeri temas açısı rapor edilmiştir (Şekil 7.7-b,c) [Yang, 2011]. Ancak sentezlenen yüzeylerin çok dayanıklı olmadıkları ve kolay mekanik temaslarda bozulduğu vurgulanmıştır [Yang, 2011].



Şekil 7.7. a) Perflorooktanoik asit ile modifiye edilmiş Al-levha üzeri sıvı damlaları [Yang, 2011] b) Bakır perfloroaoktanat ile kaplanmış cam yüzey sıvı damlaları c) Üzerinde bir damla hegzadekan sıvısı ile hegzadekan dolu petri içerisinde yüzen perfloroaoktanat ile kaplanmış cam yüzey [Yang, 2011]

Zimmermann et al., silikon nano-iplik (SN) yüzeyleri oktadesil triklorosilan (OTS) ve 1H,1H,2H,2H-perfluorooktil klorosilan (PFOTS) ile modifiye edip super-hidrofobik ve süperolefobik yüzeyler sentezlemişlerdir [Zimmermann, 2008]. Modifiye edilmemiş SN yüzeyler su ile temas açısı 165° olup süper-hidrofob yüzeylerdir (Şekil 7.8-a). Ancak modifiye edilmemiş SN yüzeyler hegzadekan ile tam ıslanır, temas açısı yaklaşık 2° civarındır [Şekil 7.8-b]. Diğer yandan OTS ile modifiye olan SN yüzeylerinin su temas açısı 167° olmasına karşın hegzadekan sıvısı ile bir ilerleme sağlanamamıştır ve yüzey hegzadekan ile tam ıslanmaktadır (Şekil 7.8-B). Ancak, PFOTS ile modifiye olmuş yüzeyler ise su temas açısı 168° ve hegzadekan temas açısı 140° olarak rapor edilmiştir (Şekil 7.8-c). [Zimmermann, 2008].



Şekil 7.8. Pürüzlü yüzeylerin SEM görüntüleri a) SN yüzey, b) OTS modifiye olmuş SN yüzey, c) PFOTS modifiye olmuş SN yüzey [Zimmermann, 2008].

Doğal tasarlama kuralından yola çıkarak, yüzeyin kimyasal kompozisyonu ile hiyerarşik mikro / nano yapılar ve diğer faktörlerin birleştirilmesiyle yapay süperolefobik yüzeyler sentezlenmektedir. Liu et al., su altında balık pulunun kendi kendini temizleme özelliğinden esinlenerek yağ / su / katı üçlü faz sistemleri için katı yüzeyler üzerinde düşük adezyon kuvvetine sahip hiyerarşik yapılar içeren ve florlu kaplama olmadan süperolefobik özellik gösteren ara yüzeyler üretilmiştir. Çalışmada

sentezlediği yüzeylerin hava ortamınaa hegzadekan sıvısı ile tamamen yayıldığı ancak su altında hegzadekan ile 156° sıvı temas açısı verdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada, yüzey pürüzlülüğündeki artışın yağ damlalarının temas açısını arttırdığı ve adezyon kuvvetlerinin de belirgin bir şekilde azaldığı ayrıca belirtilmektedir [Liu, 2009].

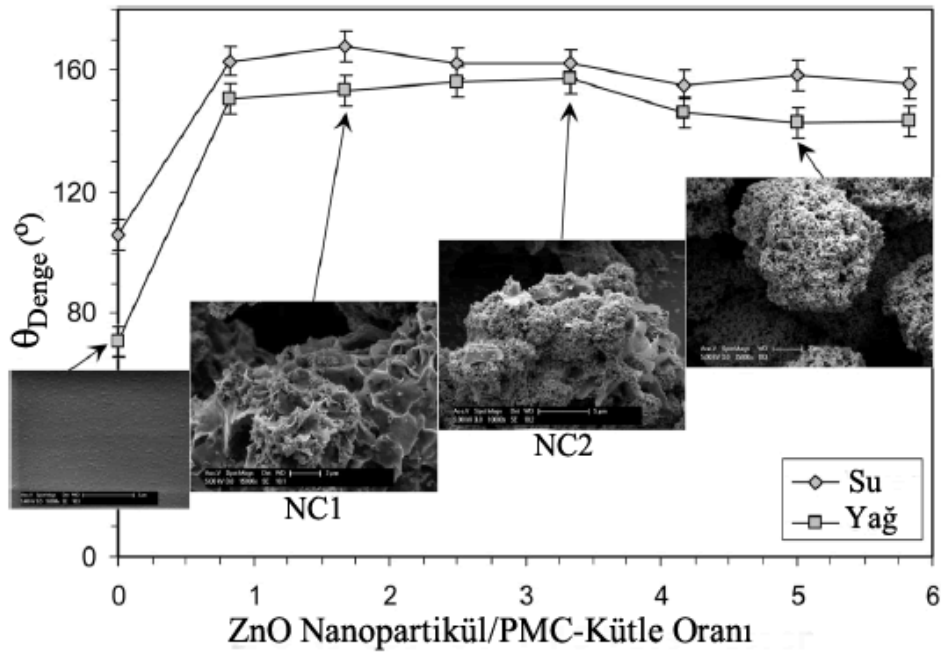
1997 ve 1998 yılında Tsujii ve grubu, Alüminyumun anyonik oksidasyonu ile fractal yüzey elde etmişler ve üzerini florlu monoalkil fosfat ile kaplayarak kolza yağı ile 150° üzeri temas açısı değeri ölçüp süper-oleofobik yüzey sentezlemişlerdir. Çalışmada aynı yüzeyin dekan ile temas açısı değeri 120° üzeri olarak tespit edilmiştir [Tsujii, 1997]. Diğer yandan 1998 yılında aynı yöntemle fraktal yüzey elde ederek, yüzeyi FAS ve fluorodecyl fosfat ile kaplamışlar ve su ile 160° , kolza yağı ile 150° üstü, dekan ile 120° üstü temas açıları ölçerek süper su itici ve süper yağ itici yüzeyler sentezlemişlerdir [Shibuichi, 1998]. Her iki çalışmada da elde etikleri yüzeylerin, Zisman yöntemi ile kritik yüzey gerilimlerini 17-18 mN/m olarak rapor etmişlerdir.

Hsieh et al., 2005 yılında, püskürtme ile kaplama yöntemi süperoleofob ve süperhidrofob yüzey sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, çeşitli oranlarda TiO_2 nano partiküller ile flor içerikli kopolimerleri karıştırılarak pürüzlü yüzeyler elde etmişler ve silisyum tabaka üzerine spreyle kaplama yaparak su ve etilen glikol ile temas açısı değerleri ölçmüşler ve artan TiO_2 miktarı ile yağ iticiliğin arttığını rapor etmişler [Hsieh, 2005]. Çalışmada ağırlıkça %1–6 oranında TiO_2 nano partiküller ve % 5,6 perfluoroalkil metakrilik içeren kopolimer (Zonyl 8740: floropolimer ve su karışımı emülsiyon, hacimce 70/30) karışımı spreyle silisyum tabaka üzerine kaplanmıştır. Kaplanan yüzeyler, 85°C de 12 saat kurutmuşlardır. Püskürtme çözeltisi içerisindeki TiO_2 miktarı artması ile daha pürüzlü yüzeyler elde edildiği ve su temas açısı değeri 105° 'den 164° ye ve Etilen glikol temas açısı değeri ise 96° 'den 144° ye yükseldiği rapor edilmiştir. Çalışmanın ilginç yanı etilen glikol ile 144° 'lik bir açının süperoleofob olarak nitelendirilmesidir.

Yan et al., 2007 yılında elektrokimyasal olarak iletken polimer olan poli(alkilpirol) polimerini, ITO üzerine kaplanması ile elde edilen fraktal iğne benzeri pürüzlü yüzeylerin su ile 150° üzeri ve salata yağı ile 130° üzeri temas açısı

değeri veren sıcaklığa ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan ve çevresel olarak kararlı bir yüzey sentezlemişlerdir [Yan, 2007]. Bu çalışmada kullanılan salata yağının kimyasal yapısı veya yüzey gerilimi hakkında hiçbir bilgi verilmemiştir.

Steele et al., 2009 yılında Dupont firmasından temin ettikleri perfluoroakril metakrilik kopolimer (PMC) emülsiyonunu, aseton ve ZnO nanopartikülleri ile karıştırarak havalı sprey yöntemi ile yüzey kaplama yapmışlardır [Steele, 2009]. Aseton düzenli pürüzlü yapı oluşturmak için yardımcı çözen olarak kullanılmıştır. Çalışmada ZnO miktarı sabit polimer konsantrasyonunda artırıldığı zaman pürüzlülüğün arttığı ve yağ (DTE 11M, Mobil?) temas açısının 120° den 150° ye çıktığı rapor edilmiştir (Şekil 7.9). Ancak çalışmada kullanılan yağın içeriği veya yüzey gerilimi ile ilgili bir bilgi verilmemiştir [Steele, 2009].



Şekil 7.9. Su ve Yağ temas açısı değerlerinin artan ZnO ile değişimi [Steele, 2009].

Xie et al., 2004 yılında çok yaygın kullanılan bir polimer olan PMMA ile flor son gruplu poliüretan (FPÜ) kullanarak süper-amfibobik (hem su ile hem de yağ ile 150° ve üstü temas açısı veren yüzey) sentezlemişlerdir [Xie, 2004]. Çekilen SEM fotoğrafları sonucunda, elde edilen yüzeyler lotus yüzeyi gibi mikro ve nano düzeninde (MNBS, mikro pürüzlülük üzerinde, nano boyutlarda pürüzlülük) pürüzlülüğe sahiptir. Çalışmada saf PMMA, DMF içinde çözünerek kendiliğinden buharlaşmaya bırakılmıştır. Normalde düz PMMA ince flim su temas açısı $70-80^\circ$

arası değişirken DMF, PMMA için zayıf çözücü olduğundan, çözücü buharlaşması sırasında pürüzlü bir yüzey oluşmuş. Bu yüzeyin su temas açısı 145° olarak rapor edilmiştir. PMMA için yapılan deneme FPÜ-PMMA karışımı için aynı şekilde tekrarlanmıştır. Çalışmada, DMF içerisinde çözünerek kendiliğinden buharlaşma ile lotus yüzeyi benzeri yüzeyler elde edildiği ve yüzeylerin su temas açısı 166° olarak yağ temas açısı ise 140° olarak rapor edilmiştir [Xie, 2004]. Ancak çalışmada kullanılan yağ ile alakalı en ufak bir açıklama yoktur, bu yüzden içeriği ile ilgili hiçbir bilgi olmayan bir sıvı ile 140° temas açısı sonucunda süperoleofob yüzey demek bilimsel değildir.

Zhao et al., 2009 yılında, CaLi içerikli metalik cam yüzeyi aşındırılarak, FAS bileşiği ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş yüzeyin su ve yağ temas açısının 150° ve üzeri olduğu rapor edilmiştir [Zhao, 2009]. 2004 Xie çalışması ile benzer olarak bu çalışmada da kullanılan yağ ile alakalı bir açıklama yoktur, bu yüzden içeriği ile ilgili hiçbir bilgi olmayan bir sıvı ile 150° temas açısı sonucunda süperoleofob yüzey demek bilimsel değildir.

8. Elektrosinning

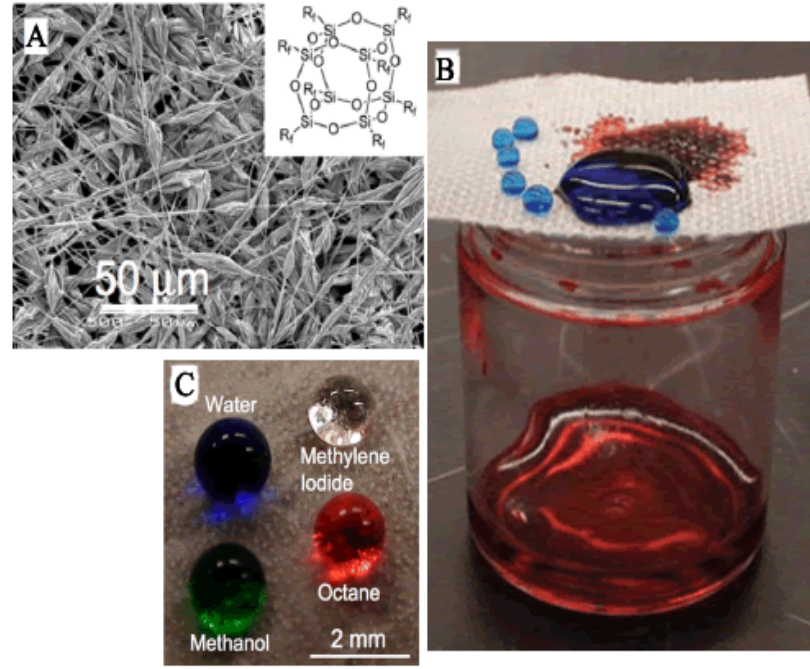
Elektrosinning, çapları birkaç nanometreye kadar düşebilen, sürekli fiber sentezi yapılabilen bir tekniktir. Elektrosinning düzeneği çok basit bir şekilde 3 ana kısımdan oluşur. Bunlar, şırınga veya kapiler, yüksek voltajlı güç kaynağı ve topraklanmış bir toplayıcı. Şırınga ucundaki polimer çözeltisini belli bir voltaj uygulandığında, daha önce topraklama yapılmış kaplama yapılacak yüzeye doğru çekilen bir jet oluşur. Bu jetin etkisinde, polimer fiberler toplayıcı üzerinde toplanırlar. Elektrosinning tekniği ile fiber sentezinin diğer fiber sentezi yöntemlerine göre bazı avantajları vardır. Sistemin ucuz olması, yüksek üretim hızına sahip olunması, fiber çapı ve özelliklerinin kolay kontrol edilebilmesi, birçok polimere uygulanabilir olması ve fiberlerin yüksek uzunluk/çap oranına sahip olmaları elektrosinning tekniğinin başlıca üstünlükleri olarak sayılabilir. Diğer yandan, elektrosinning tekniğinin en önemli dezavantajı ise sistemi etkileyen parametrelerin çokluğudur. Fiber çaplarını ve özelliklerini etkileyen parametreler, polimer çözeltisinden kaynaklanan, sistem özelliklerinden kaynaklanan ve çevresel faktörlerden kaynaklanan parametreler olmak üzere 3 ana faktörden oluşur. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler çözeltinin iletkenliği, yüzey gerilimi, çözelti viskozitesi, çözgen uçuculuğu ve dielektrik etki şeklindedir. Sistem değişkenlerinden kaynaklı parametreler ise, uygulanan voltaj, polimer çözeltisi akış hızı, şırınga-toplayıcı arası mesafe ve şırınga ucu çapı şeklindedir. Son olarak çevre faktörleri sıcaklık, nem ve basınç diğer etkiler olarak sınıflandırılabilir.

Basınç, sıcaklık ve nem gibi çevresel faktörlerin aynı olduğu koşullarda, bir polimerin farklı konsantrasyonlarda aynı çözgen içerisinde hazırlanmış çözeltilerinin elektrosinning yöntemi ile fiber sentezinde, yüzey morfolojisine en büyük etkiyi akış hızı, uygulanan voltaj, polimer intrinsik viskozitesi ve çözelti konsantrasyonu yapar. Akış hızının artması ile fiber çaplarının büyüdüğü görülmektedir [Koski, 2004; Yuan, 2004]. Uygulanan voltaj yükseltilirse ve toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki mesafenin kısaltılırsa daha küçük çapta fiberler elde edilir [Yuan, 2004; Wang, 2006].

Elektrospinning yöntemi ile elde edilen fiberler geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları, yaraların daha kolay iyileşmesini sağlayan ilaç katkılı yara bantları [Khil, 2003], kontrollü ilaç salınım denemeleri [Zeng, 2003], doku mühendisliği çalışmaları [Fang, 2008], filtre, membran ve sensör uygulama alanları [Huang, 2003] olarak sayılabilir. Son zamanlarda, florlu polimerler kullanarak elektrospinning yöntemi ile yağ ve leke tutmayan yüzeyler geliştirilmeye başlanmıştır [Tuteja, 2007; Han, 2009; Choi, 2010]. Fiber sentezi yanında farklı çaplarda boncuk morfolojisi yüzeyin lotus benzeri hiyerarşik bir morfolojiye sahip olmasını ve dolayısıyla yüksek yağ ve su temas açısı değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır [Tuteja, 2007;2008; Cengiz, 2012]. Boncuk fiber yapısının aynı anda oluştuğu yapılar polimer konsantrasyonunun düşük olduğu çözeltilerde meydana gelir. Koski et al, fiber yüzeyleri üzerine yaptığı çalışmada, polimer intrinsik viskozitesi (η) ile polimer konsantrasyonu çarpımı ($\eta \times C$) sonucunun birimsiz bir nümerik değer olarak boncuk fiber morfolojisinde en önemli parametre olduğunu tespit etmiştir [Koski, 2004]. Bu boyutsuz çarpım değerinin 9'un üstünde olması durumunda tekdüze fiberlerin oluşacağı diğer yandan, 9'un altında olması durumunda ise boncuk-fiber morfolojisinin oluşacağı rapor edilmiştir [Koski, 2004].

Elektrospining tekniği özellikle son zamanlarda sıklıkla süperhidrofobik yüzey sentezinde kullanılmaktadır [Ma, 2005; Cengiz 2012]. Bu teknikle, polimer çok az bir çözücü içerisinde çözülerek yüksek bir voltaj altında belli bir mesafedeki yüzeye kaplanır. Elektropining denemesinde çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj, akış hızı ve şırınganın kaplanacak yüzeye mesafesi gibi parametreler mevcuttur. Deneme şartlarına bağlı olarak boncuk, fiber veya boncuk/fiber morfolojisi elde edilir [Ma, 2005; Cengiz 2012]. Ma ve grubu, perfluoroalkil etil akrilat ile modifiye edilmiş poly(caprolactone) kullanarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir [Ma, 2005]. Çalışmada, en yüksek su temas açısının boncuk/fiber morfolojisinde gözlemlendiği ve fiber çapı arttıkça su temas açısı değerinin düştüğü rapor edilmiştir [Ma, 2005].

Tuteja et al., Elektrospinning tekniği ile boncuk fiber yapısında PMMA ile prefluoroakrilat ile modifiye edilmiş hidrofobik polihedral oligomerik silsesquioxan (POSS) karışımı yüzeyler elde etmiştir. Elde ettikleri yüzeylerde yüzey gerilimi 15,7 mN/m olan pentan [Tuteja, 2008] ve 21,6 mN/m olan oktan [Tuteja, 2007] sıvıları ile 150° ve üzeri temas açısı değerleri rapor etmişlerdir (Şekil 8.1).



Şekil 8.1. Elektrosinning tekniği ile hazırlanmış süperoleofobik yüzeyler a) %44 Floro-POSS içeren boncuklu-fiber yapısının SEM görüntüsü b) Yağ-su süzgeci: % 9,1 Floro-POSS ile elektrosinning kaplanmış kare boşluklu (1mm) çelik mesh, oktan sıvısı akarken, su yüzeyde kalıyor c) Lotus yaprağının elektrosinning tekniği ile PMMA+ %44 floro-POSS içeren karışımın kaplanması sonucu yüzeyde elde edilen su, MeI₂, metanol ve oktan damlaları [Tuteja, 2007; 2008].

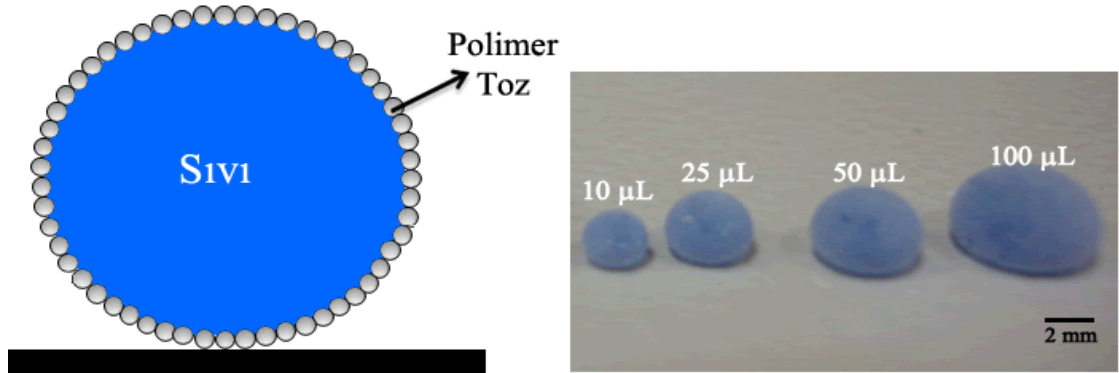
Şekil 8.1’ de Floro-POSS bileşiğinin uygulamaları görülmekte. Ağırlıkça %44 Floro-POSS içeren elektrosinning kaplama yüzeyde boncuk-fiber yapısında bir görüntü vermektedir (Şekil 8.1-a). %9.1 Floro-POSS içeren çözeltinin 1 mm kenar uzunluğuna sahip kare boşluklu, paslanmaz çelik üzerine elektrosinning ile atılması sonucu yağ ve suyu birbirinden ayıran bir süzgeç elde edilmiştir (Şekil 8.1-b). Son olarak lotus çiçeği yüzeyi su ile 150° ve üzeri temas açısı vermekteyken, üzerine atılan 44 floro-POSS +PMMA kaplaması oktan ve metanol gibi yüzey gerilmi çok düşük sıvılarla 150° ve üzeri temas açısı vermektedir (Şekil 8.1-c) [Tuteja, 2007; 2008].

Choi et al., PTFEMA polimerinin elektrosinning ile sık ağ örgülü yüzeyini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri yüzeyde hegzadekan ve su temas açısı değerini 150° üzeri olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışma tek düze fiber sentezi ile hegzadekan gibi düşük yüzey enerjili bir yağın 150° üzeri bir temas açısı elde eden ilk çalışmadır [Choi, 2010]. Çalışmada yüksek yağ temas açısı için sık örgülü, fiberler arası mesafenin az olduğu bir morfolojinin gerekli olduğu rapor edilmiştir [Choi, 2010].

9. SIVI BİLYE

Küçük bir miktar su veya herhangi bir sıvının bir katı yüzey üzerinde farklı bir noktaya taşınması, iki faz arasındaki temas özelliğinden dolayı kolay bir olay değildir. Bir sıvı damlasının hareketini ayarlamak ihmal edilemeyen kuvvetleri gerektirir ve genelde damlanın arkasında bir miktar sıvının bırakılmasıyla sonuçlanır. Bu sorunu aşmak için damlaların üzerlerini ıslatmadığı ve kirlilik problemlerinin de önüne geçildiği bölüm 7 de anlatılan süperhidrofobik veya süperoleofobik yüzeyler geliştirilmiş ve bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Ancak özellikle süperoleofobik yüzeylerin sentezinin zorluğu ve taşınacak sıvı mesafesi kadar yüzeyin homojen olarak süper su veya yağ itici olarak kaplanması zor bir iştir.

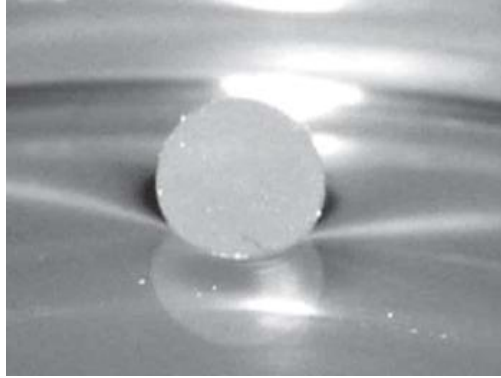
İki Fransız bilim adamı David Quéré ve Pascale Aussillous katı yüzey üzerinde sıvı taşıma işini, katı yüzeyi modifiye ederek süper sıvı itici yüzey hazırlamak yerine, taşınacak sıvı yüzeyini hidrofobik bir tozla kaplayarak, kirlenme ve ıslatma problemlerine başka bir bakış açısı getirerek çözmeye çalışmışlardır (Şekil 9.1). Böylelikle mikro-akışkan sistemlerinde ve farklı uygulamalarda da kullanılabilecek sıvı bilye damlaları üzerine olan çalışmaları başlatmışlardır [Aussillous and Quéré, 2001].



Şekil 9.1. Katı üzerinde duran bir sıvı bilye damlasının şematik gösterimi ve farklı hacimlerdeki sıvı bilye damlalarının fotoğrafları [Cengiz, 2012].

Bir sıvı bilye, üzeri hidrofobik bir tozla kaplanarak, üzerinde bulunduğu yüzeyi ıslatmadan kararlı bir şekilde duran ve ihmal edilebilecek bir kuvvetle yüzey üzerinde çok hızlı hareket edebilen sıvı damlalardır [[Aussillous and Quéré, 2001; Vella, 2004]. Sıvı bilye damlaları katı yüzey üzerinde kararlı bir şekilde durmasının

yanı sıra, bir sıvı havuz içerisinde de dağılmadan kalma özelliğine sahiptir (Şekil 9.2).

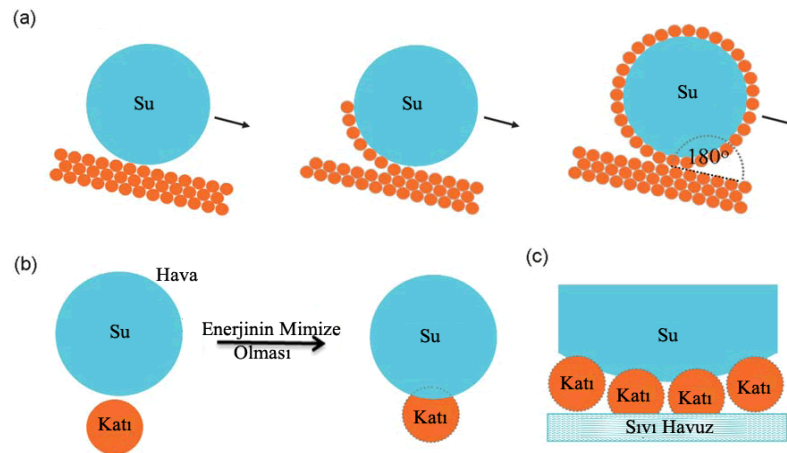


Şekil 9.2. Su havuzunda bir sıvı bilye damlası [McHale, 2011].

Damlaların hidrofobik toz parçacıkları ile kaplanması, sıvı damlasının yüzeye yapışmasını engellediğini gibi aynı zamanda su havuz içerisinde suyun difüze olmasını da engelleyerek sıvı üzerinde bir sıvı damlasının taşınmasına olanak sağlar [Aussillous and Quéré, 2001; Quéré, 2002; Barmeshenko, 2006; McHale, 2011 Barmeshenko, 2011].

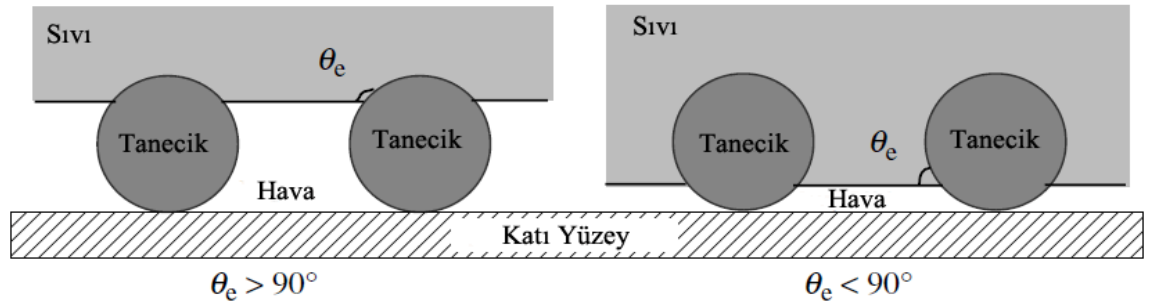
9.1. Sıvı Bilye Damlası Sentezi ve Özellikleri

Bir sıvı damlasının hidrofobik polimer bir toz yatağı içerisine damlatılıp, damlanın kendiliğinde sıvı yüzeye yapışması ile sıvı bilye oluşur (Şekil 9.3).



Şekil 9.3. a) Sıvı bilye oluşumun b) katı partiküllerin serbest yüzey enerji değişimi ile sıvı damla üzerine yapışması c) Sıvı havuz içerisindeki sıvı bilyenin şematik gösterimi [McHale, 2011].

Hidrofobik bir toz düzlemsel bir hava/su ara fazına yerleştirilirse, her bir tanecik ara fazda bir denge pozisyonu bulur. Eğer taneciklerin çapları, milimetrik kapiler uzunluğundan daha küçük ise, tanecik üzerinde kapiler kuvvetlerden dolayı yerçekimi daha baskın olur. Tanecik ve sıvı arasındaki temas açısı θ_e , hidrofobik materyaller için $\theta_e > 90^\circ$ dir. Dengedeki sıvı/ tanecik sisteminin yüzey enerjisi ΔE , sıvı yüzeyindeki herhangi bir taneciğin teğeti ile veya tamamen sıvıya daldırılmış bir tanecik ile kıyaslanarak değerlendirilebilir. Taneciklerin düzlemsel ve küresel olduğu ve yarıçapının R olduğu kabul edildiğinde, γ_{SV} , γ_{SL} ve $\gamma = \gamma_{LV}$ üç yüzey gerilimini temas açısına bağlayan $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta_e$ Young eşitliği ile klasik geometrik bağlantıları kullanarak ΔE türetilir. İlk durumda (havadan gelen tanecik) $\Delta E_1 = -\pi R^2 \gamma (1 + \cos \theta_e)^2$, ikinci durumda ise (sıvıdan gelen tanecik) $\Delta E_2 = -\pi R^2 \gamma (1 - \cos \theta_e)^2$ bulunur. Her iki durumda da, partiküller temas açısı fark etmez ara faza yapışarak kendi enerjilerini azaltırlar ve θ_e büyük olduğundan enerji farkı ΔE_2 daha büyüktür. İlave, Şekil 9.4’ de görüldüğü gibi, bir sıvı bilye katı bir yüzey üzerinde iken, sıvı/hava fazındaki hidrofobik bir partikül sıvı/hava ara yüzü ile katı yüzey arası mesafeyi arttırmak isteyecektir. Tam tersi hidrodofilik bir partikülde ise sıvı/hava ara yüzü yüzeye daha da yakınlaştırmak istemektedir. Bu olay, sıvı bilye oluşumunda neden hidrofobik karakterli toz kullanıldığını zaman daha kararlı olduğunu göstermektedir [Assuillous and Quéré , 2006].



Şekil 9.4. Bir katı üzerinde bulunan sıvı mermer damlası için hidrofobik ve hidrodofilik durumlardaki sıvı/ buhar ara fazı pozisyonu [Assuillous and Quéré , 2006].

Sıvı bilye oluşturmada kullanılan sıvı hacmi genelde 5-10 μL arasında değişmektedir. Sıvı ağırlığının küçük olduğu durumlarda yerçekimi etkisi ihmal edilebildiğinden, küresel sıvı bilyeler oluşmaktadır. Ancak, Bormashenko ve grubu, 10 ve 50 μL su damlası kullanarak yaptıkları denemelerde, sıvı ağırlığının sıvı bilye şekli üzerine etkisini araştırmışlar ve 10 μL sıvı bilye tam küreselken, 50 μL sıvı

bilyenin küresellikten saptığını ve ellipsoid bir şekil aldığını rapor etmişlerdir [Bormashenko, 2009]. Bu yüzden sıvı bilye şeklinden bahsederken iki şekilden bahsetmek gerekir: *i.*Küresel sıvı bilye ve *ii.* Puddle şeklinde sıvı bilye. Aussillous ve Quere, sıvı bilye çapı (R_o) eğer kapiler uzunluktan ($K^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$) küçükse bu durumda sıvı bilye şeklinin küresel olduğunu, ancak $R_o > \kappa^{-1}$ ise bu durumda sıvı bilye puddle şeklinde olduğunu rapor etmişlerdir [Assuillous and Quéré, 2006]. Ayrıca, bir sıvı bilyenin puddle şeklinde bir yüzeyi ıslatmadan maksimum miktarda sıvı aldıktan sonraki yüksekliği, (h) ise $h = 2K^{-1}$ olduğu bulunmuştur [Assuillous and Quéré, 2006]. Aussillous ve Quere ilk defa sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimlerini (γ_{eff}), sıvı bilye yüksekliğine bağlayarak hesaplamışlar. Yaptıkları çalışmada likopodyum tozları ile elde ettikleri sıvı bilyelerin sıvı hacimlerini arttırarak, sıvı bilye yüksekliklerini ölçmüşler. Artan sıvı hacmine karşı sıvı yüksekliği belli bir değerde sabit kalmıştır. Bu sabit kalan h değeri kullanılarak sıvı bilye etkin yüzey gerilimi hesaplanmıştır [Assuillous and Quéré, 2006]. Çalışmada 30 μm çapında likopodyum kaplı sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimi su ve gilisrol ile sırasıyla 51 and 45 mN/m olarak ve dikloro dimetil silan ile modifiye edilmiş 10 nm çapındaki Si partiküllerle elde edilmiş sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimi ise 72 mN/m olarak rapor edilmiştir [Assuillous and Quéré, 2006]. Aussillous ve Quere' den sonra literatürde sıvı bilye etkin yüzey gerilimleri farklı çaplarda toz polimerler kullanılarak 3 farklı yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Bunlar: *i.* Sıvı bilye şekli analizi yöntemi [Bormashenko, 2009;2010], *ii.*Vibrasyon yöntemi [Bormashenko, 2009] ve *iii.* Maksimum yükseklik metodudur [Assuillous and Quéré, 2006; Newton, 2007; Bormashenko, 2011; McHale2011]. Bu yöntemler haricinde Arbatan et al., 3 farklı çaptaki PTFE toz partiküllerin etkin yüzey gerilimlerini kapiler yükselme ve Wilhelmy tabakası yöntemleri ile ölçmüşler [Arbatan and Tian, 2011]. Bu yöntemler arasında en basit ve daha doğru sonuç veren yöntem maksimum yükseklik metodudur. Bu metotta sıvı bilye hacmi arttırılarak, artan hacme karşı sıvı bilye yüksekliği ölçülerek maksimum h değeri bulunur ve eşitlik 9.1 de yerine konarak sıvı bilye etkin yüzey gerilimi hesaplanır [Newton, 2007; Bormashenko 2009; 2010; McHale, 2011].

$$\gamma_{eff}^1 = \frac{\rho g h^2}{4} \quad (9.1)$$

Gennes et al., puddle şeklinde bir sıvı damlasının maksimum yüksekliğini,

$$h_{MAX} = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9.2)$$

eşitliği ile ifade etmiştir. Bormashenko, eşitlik 9.1 ve 9.2' yi birleştirerek,

$$\gamma_{eff}^{\theta} = \frac{\rho g h_{MAX}^2}{4 \sin^2(\theta/2)} \quad (9.3)$$

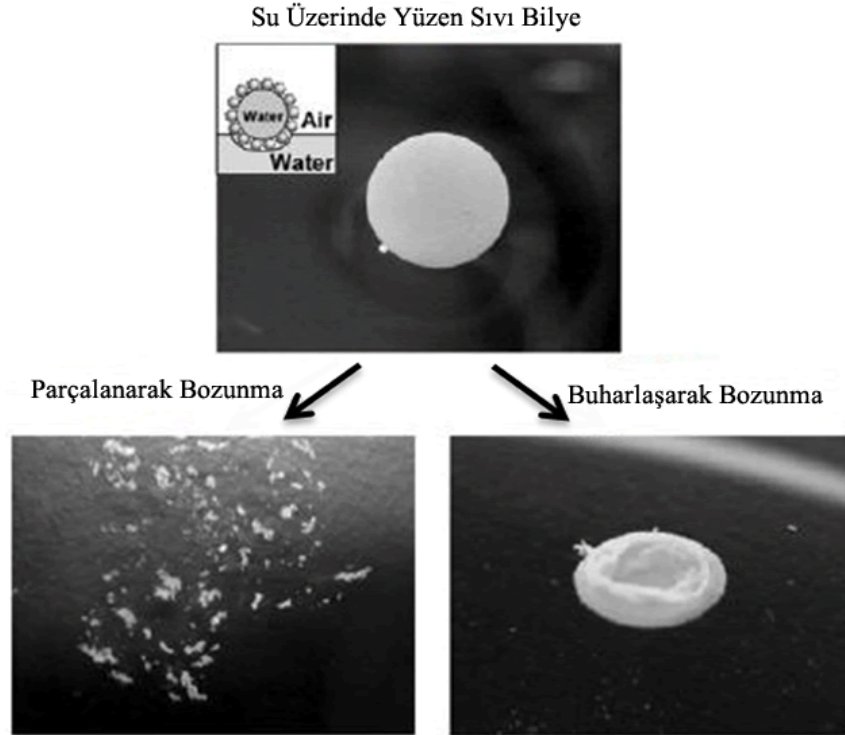
Eşitlik 9.3' ü bulmuştur ve sıvı bilye etkin yüzey gerilimini, sıvı bilyenin katı yüzey ile temas açısı ile ilişkilendirmiştir [Bormashenko, 2009]. Tüm eşitliklerde, ρ sıvı bilyede kullanılan saf sıvının yoğunluğu, g yerçekimi ivmesi ve θ ise sıvı bilye temas açısı değeridir. Diğer yandan, Eşitlik 9.4' de görüldüğü gibi, bir sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimi aynı zamanda sıvı bilye içerisindeki saf sıvının yüzey gerilimi ile toz partiküller arasındaki kapiler etkileşimlerin (γ_{int}) bir toplamı olarak da ifade edilebilir [Bormashenko, 2009].

$$\gamma_{eff} = \gamma_l + \gamma_{int} \quad (9.4)$$

Newton ve grubu, maksimum yükseklik metodu ile 17 ± 3 μm çapındaki likopodyum tozları ile elde ettikleri sıvı bilyelerin etkin yüzey gerilimlerini 53 mN/m olarak rapor etmişlerdir [Newton, 2007]. Bormashenko ve grubu farklı çaplardaki likopodyum (30 μm), PTFE (100-200 nm), PE (2 μm) ve PVDF (130 nm) tozları ile elde ettikleri sıvı bilyelerin etkin yüzey gerilimleri değerlerini maksimum yükseklik metodu ile sırasıyla 43 ± 4 , 52 ± 5 , 58 ± 4 , 61 ± 4 mN/m olarak eşitlik 9.1'i kullanarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada eşitlik 9.3 kullanarak sıvı bilyelerin yüzeye verdiği açıyı ölçerek γ_{eff}^{θ} değerlerini de ayrıca hesaplamışlardır ve γ_{eff}^{θ} değerlerinin γ_{eff} değerlerine göre % 13-22 oranında daha büyük olduğunu rapor etmişlerdir [Bormashenko, 2009]. Bormashenko et al. yaptıkları farklı bir çalışmada ise hidrofilik C-Siyahı tozları ile elde ettikleri sıvı bilyelerin etkin yüzey gerilimi değerlerini ise 66 mN/m olarak rapor etmişlerdir [Bormashenko, 2010]. Ancak literatürde henüz bir sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimini etkileyen faktörlerin

sistematik bir şekilde incelendiği ve etkin yüzey gerilimi ile sıvı bilyenin ömrü ve kararlılığı arasındaki ilişkiyi gösteren sistematik bir çalışma yoktur.

Sıvı bilyelerin bir katı yüzeyinde veya su yüzeyi üzerinde az bir kuvvet uygulanmasıyla hiçbir sızıntı olmaksızın hızlı bir şekilde hareket edebilme özelliği [Assuillous and Quéré, 2001; 2006; Bormashenko, 2009], sıvı bilyelerin bir mikro depo veya bir mikro reaktör gibi kullanılması sağlar [Gao and McCarty, 2007; Xue, 2010; Dupin, 2009; Fujii, 2010; Tian, 2010]. Bir sıvı bilyenin bir mikro depo gibi kullanılması ancak sıvı bilyenin katı veya sıvı bir yüzeyde kararlı bir şekilde uzun süre kalması ile alakalıdır. Burada kararlılık sıvı bilyenin ilk oluştuğu küresel şeklini koruyabilmesi olarak tanımlanır. Bu küresel şeklin bozulması iki yolla olur; birincisi, mekanik olarak yüksek kararlılığa sahip sıvı bilyenin, gözenekli yapısından dolayı içinde bulunan sıvının buhar basıncına bağlı olarak, sıvının gözenekli yapıdan yavaş yavaş difüze olması ile meydana gelen bozunmadır. Diğer bozunma ise sıvı bilyenin mekanik direncinin çok düşük olmasından dolayı, sıvı bilyenin içerisindeki sıvının difüze olmasına izin vermeden, dağılarak bozunmasıdır [Dupin, 2009; Fujii, 2010]. Bu her iki bozunma şekli de sıvının cinsine, sıvının etrafına kaplayan polimer toz partikülleri cinsine ve partikül çapına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 9.5’de bu iki bozunma prosesi özetlenmektedir.



Şekil 9.5 Su üzerindeki sıvı bilye bozunma türleri

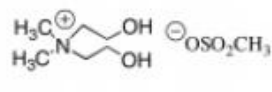
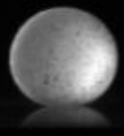
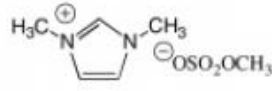
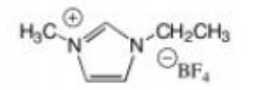
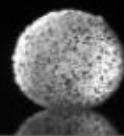
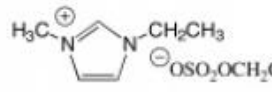
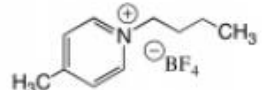
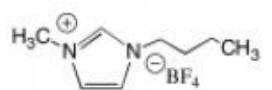
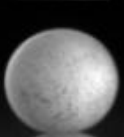
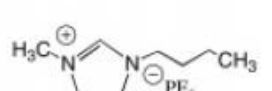
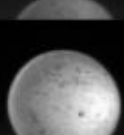
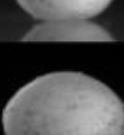
Şekil 9.5’ de görülen bozunma türlerinden parçalanarak bozunma sıvı bilyenin kararlı bir yapıda olmadığını göstermektedir. Oysa, buharlaşarak bozunmada, sıvı bilye su üzerinde, içerisindeki sıvının tamamen buharlaşmasına kadar kararlı şekilde bozunmadan kaldığını göstermektedir.

9.2. Sıvı Bilye Uygulama Alanları

Literatürde sıvı bilye sentezi ve uygulamaları hakkında yapılan çalışmalar genelde su üzerindeki davranışlarının incelenmesi [Bormeshenko and Musin, 2009; Bormeshenko, 2009], su yüzeyi kirliliğinin suyun yüzey gerilimi düşüşüne bağlı olarak tespit edilmesi [Bormeshenko and Musin, 2009] sıvı bilye bozunma ömrünün iyonik likit kristallerle uzatılması [Gao and McCharty, 2007], mikro reaktör olarak sıvı bilye kullanımı [Xue, 2010], ışığı tam geçiren saydam sıvı bilye sentezi [Bhosale, 2008], manyetik [Xue, 2010; Zhao, 2010] ve elektro-ıslanma [McHale, 2007; Newton, 2007] denemelerinde sıvı bilye kullanımı ve son olarak da pH değişimine [Dupin, 2009, Fujii, 2010] ve gaz değişimine [Tian, 2010] karşı duyarlı sıvı bilye sentezleri şeklindedir. Bununla birlikte bir sıvının kendiliğinden bir tozla sıvı bilye oluşturma kinetiği, sıvı yüzey gerilimine ve kullanılan polimer toz çapına bağlı olarak incelenmiştir [Eshtiaghi, 2009; Nguyen, 2010]. Bu çalışmada, sıvı yüzey enerjisi düştükçe, sıvı bilye sentezinin daha zor olduğu vurgulanmaktadır [Eshtiaghi, 2009]. Bormeshonko ve grubu yaptıkları çalışmalarda sentezledikleri sıvı bilyelerin su üzerindeki kararlılıklarını incelemişler ve pH indikatörler kullanarak, sıvı bilyenin içerisindeki sıvının, su çözeltisine sızmadığını kanıtlamışlardır [Bormeshenko, 2009]. Her ne kadar bir sıvı bilye etrafını saran toz partiküller sayesinde, normal sıvı damla haline göre çok daha uzun süre buharlaşmadan kalsada [Dandan, 2009] düşük buhar basıncına sahip sıvılarla sentezlenen sıvı bilyeler, toz partiküller arasından difüzlenmesi sonucu küresel şekillerinde bozunma meydana gelir. Sıvı bilyedeki küresel şeklin sıvı difüzlenmesi sonucu bozunmasından dolayı ve su ve gliserol gibi sıvılarda organik çözücülerin çözünmemelerinden dolayı doğan olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacı ile sıvı bilye sentezinde iyonik likit kristal kullanılmıştır [Gao and McCharty, 2007]. Çizelge 9.1’ de Gao ve MaCarthy tarafından sentezlenen iyonik sıvı bilyeler görülmektedir. Mikro reaktör olarak sıvı bilye kullanımı

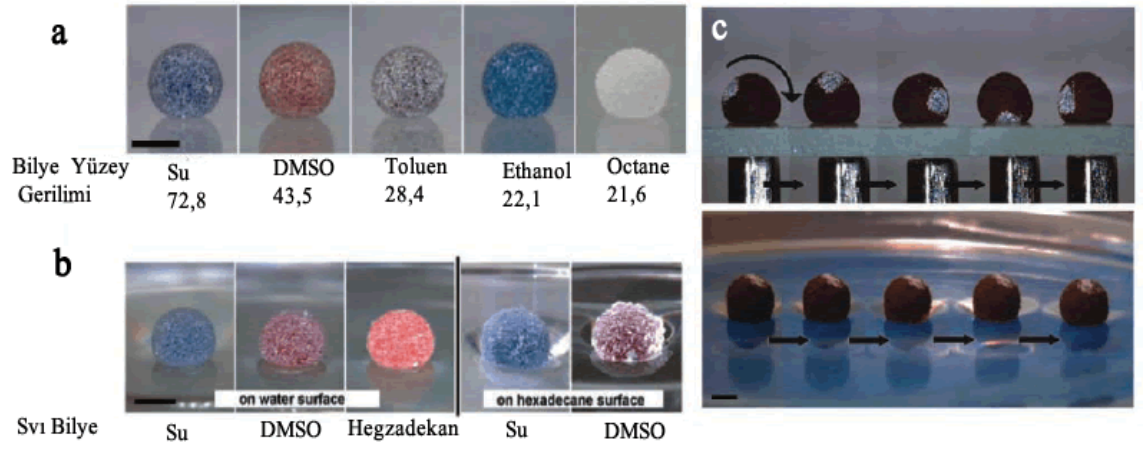
açısından iyonik likit kristaller önemli olmakla beraber, kullanılan likit kristallerin pahalı olması bir soru işareti oluşturmaktadır [Gao and McCharty, 2007].

Çizelge 9.1. Oligomerik tetrafloroetilen kaplı iyonik sıvı bilye görüntüleri

No	Sıvı	Yüzey Gerilimi (dyn/cm)	Mikroskop Görüntüsü
1	H ₂ O	72.8	
2		66.4	
3		64.2	
4		49.4	
5		49.2	
6		46.3	
7		45.6	
8		43.4	
9		39.8	

Bununla birlikte, Xue ve grubu iyonik likit kristal kullanmadan, organik sıvılarla küresele yakın sıvı bilye sentezleyerek mikro reaktör yapımında ileri bir adım atmışlardır [Xue, 2010]. Sentezledikleri sıvı bilyeler içerisine Fe₃O₄ manyetik

partiküller ekleyerek mikro sıvı bilye reaktörleri, manyetik alanda hareket özelliği kazandırmışlardır [Xue, 2010]. Şekil 9.6' da sentezlenen organik sıvı bilyeler (Şekil 9.6-a), bu sıvıların su ve hegzadekan üzerindeki davranışları ve manyetik özellik kazandırılan sıvı bilyenin su ve cam üzerindeki manyetik olarak hareketi (Şekil 9.6-b) görülmektedir. [Xue, 2010]. Diğer yandan, McHale ve grubu is elektrowetting sıvı bilye sentezini rapor etmişlerdir. Elektrik akımı ile likopodyum tozları ile elde edilen sıvı bilyelerin hareket özelliği kazandırılmıştır [McHale, 2007; Newton, 2007].

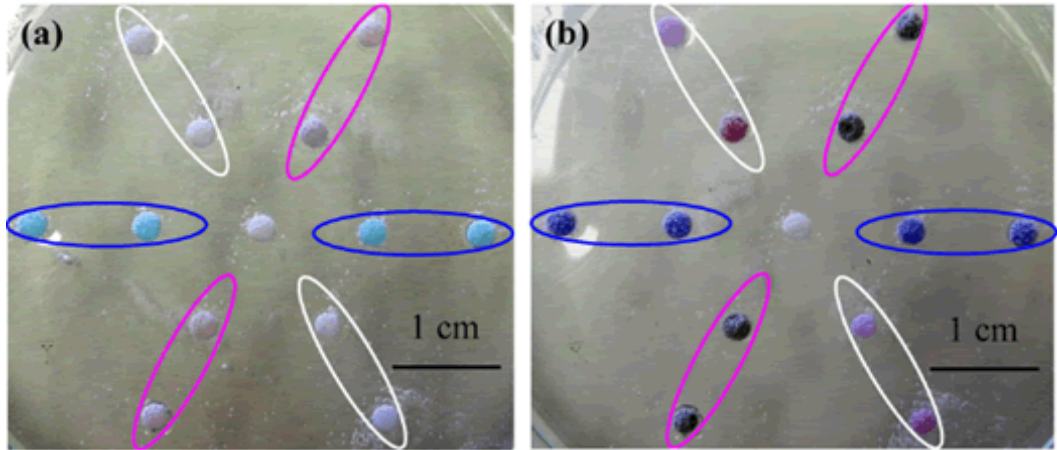


Şekil 9.6. a) Farklı sıvılarla sentezlenen sıvı bilyeler b) Sıvı bilyelerin su ve hegzadekan üzerindeki davranışları c) Su üzerinde mıknatıs etkisi ile magnetik sıvı bilye hareketi

Son zamanlarda pH değişimine [Dupin, 2009; Fujii, 2010] ve gaz değişimine [Tian, 2010] karşı duyarlı sıvı bilye sentezi yapılması, yeni sıvı bilye uygulama alanları doğmasına neden olmuştur. Dupin ve grubu 2009 yılında sentezledikleri stiren ile sonlanmış, 2-(dietilaminoo)etil metakrilat monomerini kullanarak, sulu emülsiyon polimerizasyon tekniği ile p(PDEA₅₀-St) sentezlemişler ve lateks partikül boyutunu ortalama 150 nm olarak rapor etmişlerdir [Dupin, 2009]. Farklı pH değerlerindeki (0-14) su çözeltileri ile elde ettikleri, p(PDEA₅₀-St) kaplanmış sıvı bilyelerin buharlaşarak kararlı kalma zamanlarını ölçmüşler ve yaptıkları denemelerde pH 7,5 da 260 dakika ile en uzun ömürlü sıvı bilye sentezini yapmışlardır [Dupin, 2009]. 2010 yılında Fujii ve grubu mikron boyutunda 2-vinilpridin monomerini sulu olmayan dispersiyon polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirmiş ve çapraz bağlı poli(2-vinilpridin) lateks sentezlemiştir. Poli(2-vinilpridin) toz partiküller kullanarak sentezledikleri sıvı bilyelerin pH çalışmasında,

daha önceki çalışmalarında [Dupin, 2009] olduğu kadar yüksek sürelerle ulaşamamış olmalarına rağmen daha düşük pH da uzun süreli kararlılığa ulaşmışlardır. pH 4.9 da 13 dakika gibi bir sıvı bilye ömrü rapor edilmiştir [Fujii, 2010].

Gazlara karşı duyarlı sıvı bilye sentezi ilk defa Tian ve grubu tarafından 2010 yılında başlamıştır [Tian, 2010]. Sıvı bilyenin gazlara karşı duyarlılığı, sıvının dışarı çıkmasını engel olan polimerik tabakasının, gaz ve buharların difüze olmasına izin vermesinden kaynaklanır. Bu özelliği sayesinde bir sıvı bilye gaz/buhar absorplama veya yayma özelliğine sahip olur ve bu sayede sıvı bilyeler, bir indikatör varlığında, gazlara karşı duyarlı mikro gaz reaktörler gibi kullanılır [Tian, 2010]. Şekil 9.7’ de Tian ve grubunun yaptığı sıvı bilyelerin farklı gazlara muamelesi sonra aldıkları renk farklılıkları görülmektedir [Tian, 2010].



Şekil-9.7 (a) Dört grup sıvı bilye Su (merkez), fenolftalein, CoCl_2 , CuCl_2 çözeltileri sırasıyla beyaz, mavi ve mor daire içindedirler (b) Sıvı bilyeler amonyum gazına maruz kaldıktan sonra renk değiştirilmiş halleri

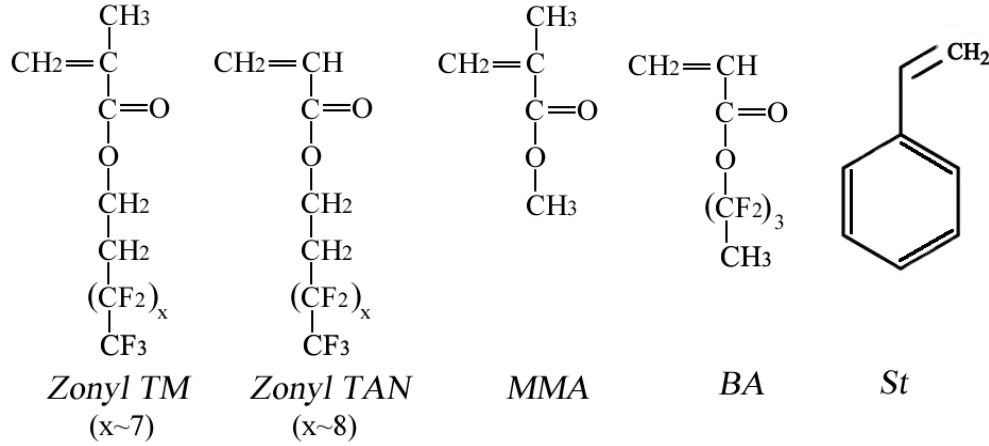
Literatürde yapılan bu çalışmalara rağmen halen sıvı bilye oluşumuna etkileyen parametreler tam olarak aydınlatılmamıştır. Örneğin, aynı polimerik tozun 1-100 μm arası değişen farklı partiküllerinin sıvı bilye bozunma süresi üzerine etkisini sistematik olarak inceleyen bir çalışma yoktur. Bununla birlikte, sıvı bilye küresel şeklinin bozulmadan uzun süre kararlı kalmasını sağlamak için, sürekli partikül çapı küçülmesine mi gidilmesi gerektiği yada belli bir partikül çapı küçülmesinden sonra farklı partikül çap dağılımı karışımının’ mı daha iyi sonuç vereceği ayrıca merak konusudur. Bunlarla beraber sıvı bilye etkin yüzey gerilimlerinin sıvı bilye ömrü üzerine etkisini inceleyen sistemastik bir çalışmada henüz rapor edilmemiştir.

10. MATERYAL – METOT

10.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

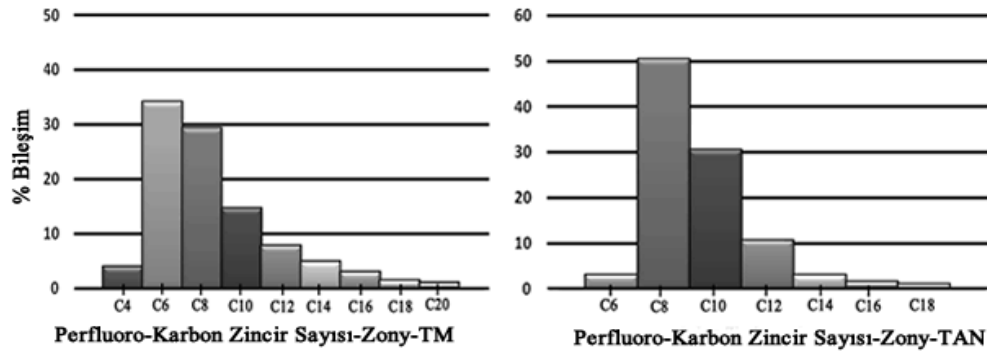
10.1.1. Monomerler

Denemelerde çoğunlukla iki fluoro monomer, perfluoro etil alkil metakrilat (Zonyl-TM), perfluoro etil alkil akrilat (Zonyl-TAN) ve endüstriyel monomerler (MMA, BA ve Stiren) kullanılmıştır. Kullanılan monomerlerin açık formülleri şekil 10.1’de görülmektedir.



Şekil 10.1. Kullanılan başlıca monomerlerin açık formülleri

Kullanılan fluoro monomerler, Dupont firmasının Türkiye yetkili bayisinden satın alınmıştır ve ilave bir saflaştırma yapılmadan direk kullanılmıştır. Zonyl-TM monomeri 4 ile 20 arasında, Zonyl-TAN monomeri ise 6-18 arasında -CF₂ sayısı içeren bir monomer karışımıdır. Şekil 10.2’ de -CF₂ sayının Zonyl monomerleri içerisindeki % dağılımı görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, Zonyl-TAN monomer dağılımı daha dar bir dağılım içerirken, Zonyl-TM monomer karışımı daha geniş bir dağılım içerir, bu sebepten ortalama -CF₂ sayısı Zonyl-TAN da daha yüksektir. Ortalama -CF₂ sayıları Zonyl-TM için 7, Zonyl-TAN için ise 8 olarak alınır [Dupont, 2008]. Bu sayılar kesin olmamakla birlikte, monomer ortalama molekül ağırlıkları göz önüne alınarak hesaplanır.



Şekil 10.2. Zonyl-TM/TAN monomer karışımları CF₂ sayısının % dağılımı

Çizelge 10.1’ de kullanılan monomerlerin bazı fiziksel özellikleri görülmektedir. Bu çizelgede de görüldüğü gibi % Flor atom içeriği Zonyl-TM monomerinde, Zonyl-TAN monomerinden daha azdır. Buda Zonyl-TAN monomerinin ortalama CF₂ sayısının bir fazla olmasından kaynaklanır.

Çizelge 10.1. Kullanılan monomerlerin bazı fiziksel özellikleri

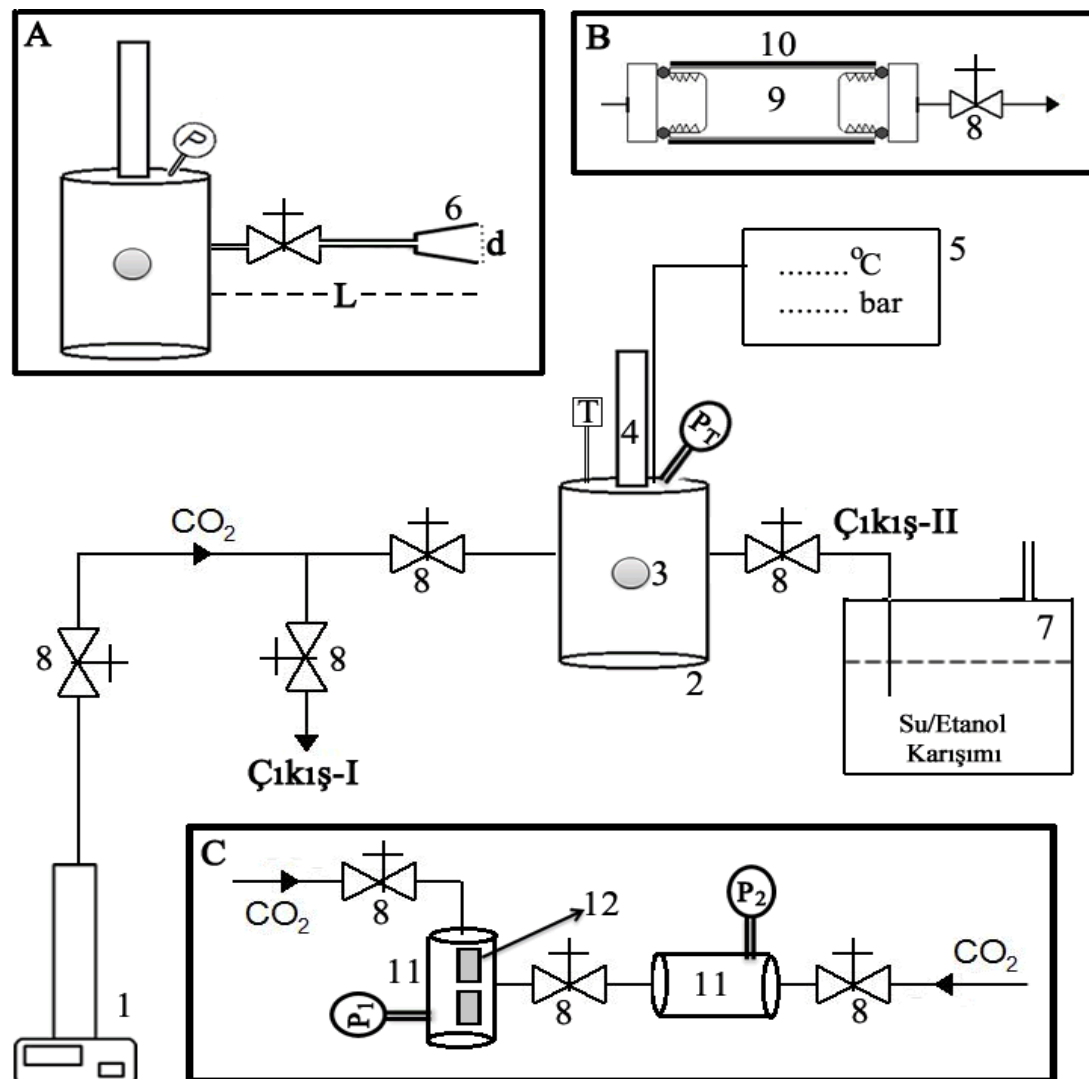
Fiziksek özellik	Zonyl-TM	Zonyl-TAN	MMA	BA	St
Cas Numarası	121940-19-0	27905-45-9	80-62-6	141-32-2	102-42-5
Molekül Ağırlık (g/mol)	534	569	100,12	128,17	104,15
Formu (25°C)	Sıvı	Katı	Sıvı	Sıvı	Sıvı
Erime Sıcaklığı (°C)	50-60	50-60	-48	-64	-30
Kaynama Noktası (°C)	210-350	100-220	101	148	145
% Flor atom içeriği	60,4	63,5	-	-	-
Yoğunluk (g/mL,25°C)	1,523	-	0,94	0,898	0,909
Parlama Noktası (°C)	>104	>100	435		145

10.1.2. Kullanılan Çözücüler

Denemelerde çözgen olarak en çok kullanılan kimyasal süperkritik, sıvı ve gaz hallerindeki CO₂’dir. CO₂ Linde Gaz firmasından temin edilmektedir. Sentezlenen polimer yüzeylerin temas açısı ölçümlerinde kullanılan su, diiodometan (MeI₂) formamide, α-bromo nafralin (α-BrNaft), etilen glikol, hegzadekan sıvıları merck firmasından alınmıştır. Ayrıca, sıvı bilye sentezinde kullanılan tolüen, o-ksilen, tetrahidrofuran (THF), trietilamin (TEA), dikloroetan, kloroform, metanol, etanol, aseton, oktan sıvıları da merck firmasından alınmıştır. Sıvı bilye sentezinde 5-9 µm ortalama partikül çapına sahip PTFE (poli terafluoroetilen) polimerleri (Microslip-519) Mikro Powder firmasından ABD’ den satın alınmıştır. Sentezlenen polimerlerin

saflaştırılması işleminde kullanılan tolüen ve metanol çözgenleri teknik kalitede olarak Tekkim firmasından alınmıştır. Polimer sentezinde reaksiyonu başlatabilmek için bir azo başlatıcı olan AIBN kullanılmıştır. Sigma-Aldrich'den satın alınan AIBN hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

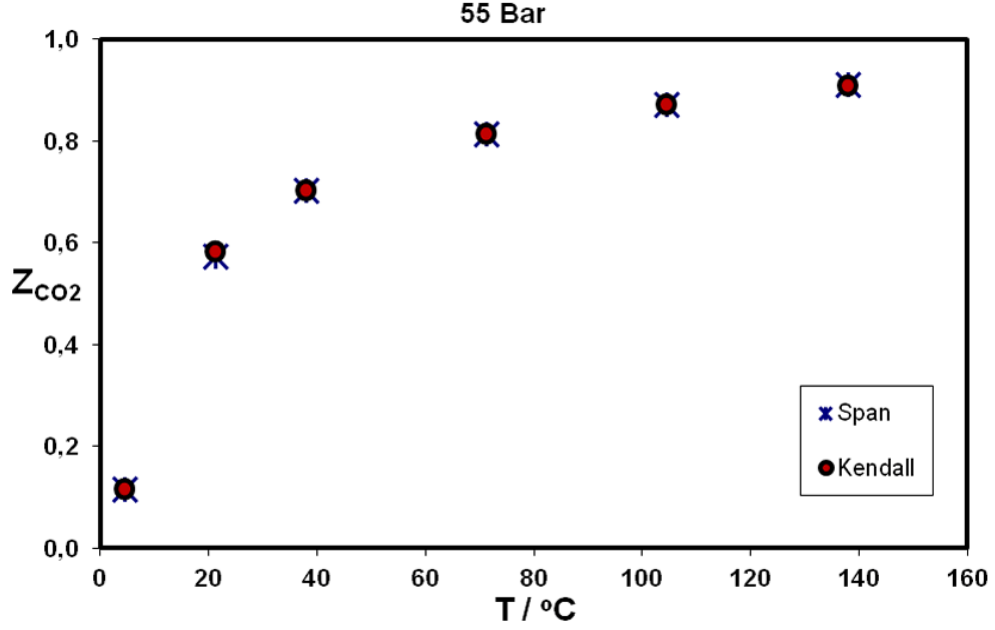
10.1.3. Deney Sistemi ve Kalibrasyonu



Şekil 10.3. Genel CO₂ sistemi ve bu sistemin modifikasyonu ile a-Püskürtme ile kaplama, b-Kopolimer sentez sistemi ve c-Sıvı CO₂ içerisinde kaplama sistemi 1) CO₂ Şırınga Pompası-Isco-260D 2) Thar reaktör (254 mL, 0-150 °C, 1-400 bar) 3) Safir pencere 4) Mekanik karıştırıcı (0-2400 rpm) 5) Sıcaklık ve basınç kontrol ünitesi 6) Püskürtme ucu (Nozzle) 7) Su/Etanol banyosu 8) HIP iğne vana 9) Silindir reaktör (20 ve 100 mL) 10) Isı bandı 11) 20 mL safir pencereli reaktör 12) (76x26 mm) Cam slayt, P_T, P₁ ve P₂ sırasıyla, Thar reaktör, kaplama vessel ve Basınç ayarı vessel basınç ölçerler, T, Sıcaklık ölçer

Denemelerde CO₂ sistemi farklı çalışmalarda modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır. Şekil 10.3'de denemelerde kullanılan CO₂ sistemleri görülmektedir. Şekilde genel CO₂ sistemi ve hatlarının yanı sıra a, b ve c kutularında sırasıyla püskürtme ile kaplama, kopolimer sentezi ve sıvı CO₂ içerisinde kaplama sistemleri görülmektedir. Bu sistemlerde, CO₂ hatlarına modifiye edilerek denemeler yapılır. CO₂ gazı, içi spiralli dip tüpten temin edilir. Tüp tam dolu iken oda sıcaklığında 60 bar civarında bir basınçlandırma yapar. Dip tüp den oda sıcaklığında gaz olarak çekilen CO₂, istenilen sıcaklık ve basınca getirmek için ISCO firmasından satın alınan Isco-260 D şırınga pompası kullanılır. Şırınga pompasının 0-517 bar arası basınçlandırma kapasitesi vardır ve maksimum hacmi 266,4 mL dir. Şırınga pompası içerisindeki gazın basıncı ve hacmi elektronik olarak $\pm 0,1$ bar ve °C hasiyette ölçülür. Gazın sıcaklığı şırınga etrafında içerisinde su geçişini izin veren bir ceket ile sağlanır. Sıcaklığı, basıncı ve hacmi bilinen gazın mol sayısı hesaplanabilir. Pompada istenilen deneme şartlarına getirilen CO₂ artık sıcaklığın ve basıncın bir fonksiyonu olarak süperkritik, gaz veya sıvı olarak 1/8 inc. çapında paslanmaz çelik borular vasıtasıyla denemelerin yapacağı ortama aktarılır. Denelerin bazıları 254 mL hacmindeki, 1-400 bar ve 1-150 °C çalışma aralığı olan ve 0-2400 rpm mekanik karıştırılabilme kapasitesi olan Thar reaktörde yapılır. Thar reaktör ABD menşeli Thar firmasından satın alınmıştır. Bu reaktör başlıca homopolimer sentezinde ve püskürtme ile kaplama çalışmalarında kullanılmıştır. Denelerin yapıldığı sistem arasında CO₂ gazı geçişini sağlayan 1/8 inc çapında paslanmaz çelik borular, tüm sistemde gazın geçiş noktalarında ve sistem kontrolünü sağlayan ve 100 MPa basınca dayanıklı iğne vanalar ABD menşeli HIP firmasından satın alınmıştır. Sistemde var olan diğer çevirmeli vanalar, 3 yöne gaz geçişi sağlayan T yolları, gazın geri basmasını engelleyip tek yön geçiş sağlayan güvenlik vanaları, her türlü boru bağlantısının yapılmasında kullanılan yüksek basınca dayanıklı somun ve yüksükler ABD menşeli Swageleog firmasından sağlanmıştır. Sisteme ek olarak Gebze Hasköy sanayi sitesinde Özdemirsan firmasında yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelik 316-SS reaktörler yapılmıştır. Özdemirsan firmasına 2 çeşit reaktör yaptırılmıştır, birincisi içerisinde gözlenmesi için safır pencere girişli 20 ve 50 ml hacimlerinde diğeri ise içerisinde gözlenmesi imkanı olmayan 100 mL hacmindeki paslanmaz çelik reaktörleridir. Bu reaktörlerin maliyeti yurt dışından satın alınmasına göre ortalama %90-95 daha ucuza getirilmiştir. Sistemin hat basıncı ve diğer reaktörlerin basınç kontrolleri Pakkens marka manometrelerle yapılmaktadır.

Çalışmalarda kullanılan CO₂'nin mol sayısının bilinmesi, sisteme hâkimiyet açısından oldukça önemlidir. Reaktör içerisine aktarılan CO₂, şırınga pompası ile yapılan hesaplama tam tutmaz, bir miktar gaz borularda, basınçölçerlerin boşluklarında ve sistemdeki musluklarda sıkışmış olarak kalmaktadır ve bir miktar gaz ise şırınga pompasının en sonunda aktarılamayan hacim olarak kalır. Ayrıca reaktör içerisinde bir çözücü, monomer... vs varsa bu durumda reaktörün okuduğu basınç ortama aktarılan CO₂'in yanı sıra ortamdaki diğer moleküllerle CO₂ arasındaki bir etkileşimde sonucudur. Hem sistemin doğruluğunun gösterilmesi için hem de sistemdeki tüm basınçölçerlerin güvenilirliğinin test edilmesi için deneme sistemi sistematik bir kalibrasyona tabi tutulur. Kalibrasyon kısaca şırınga pompasındaki saf CO₂'in borular vasıtasıyla denemenin yapıldığı reaktöre ne kadar aktarıldığı ile ilgilidir. Bu kalibrasyon ile ortama basılan CO₂ miktarı hesabı tam olarak yapılmış olur ve kapalı bir sistem olduğu için, şırıngadan aktarılan CO₂, boru içindeki ve reaktördeki CO₂ toplamına eşit olacağı için deney sisteminin kontrolü de bu şekilde yapılmış olur. Isco şırınga pompasından, reaktör içerisine basılan CO₂ miktarı hesabı, $PV=Z_{CO_2}nRT$ gaz denklemi kullanılarak yapılmıştır ve bu gaz sistemdeki maksimum gaz miktarıdır. Bu denklemde tek bilinmeyen olan CO₂ sıkıştırılabilirlik faktörüdür (Z_{CO_2}). Literatürde 1951 yılında Kendall ve Sage tarafından Z_{CO_2} değerleri deneysel olarak bulunmuştur [Kendall and Sage, 1951]. Ancak bu sonuçlar çok dar bir alanda deneysel veriler içermektedir. Bu yüzden denemelerdeki 0-30 MPa ve 0-150 °C arası Z_{CO_2} değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaçla, CO₂ gazının sıcaklık ve basınca göre yoğunluğunun verildiği Span ve Wagner çalışması kullanılmıştır [Span and Wagner, 1996]. Şekil 10.4' de 55 bar basınçta, 0-140 °C arası değişen sıcaklıkta Z_{CO_2} değerlerinin, Kendall deneysel sonuçları ile Span ve Wagner verileri ile hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 10.4. Deneysel Z_{CO_2} değerlerinin hesaplanan değerlerle karşılaştırılması [Kendall and Sage, 1951; Span and Wagner, 1996]

Şekilde 10.4’ dede görüldüğü gibi deneysel değerleri ile hesap değerleri tam örtüşmektedir. Bu örtüşme, sıkıştırılabilirlik faktörü rapor edilmemiş, kendi çalışma aralığımızda Span ve Wagner sonuçları ile genişletme imkanı tanımıştır.

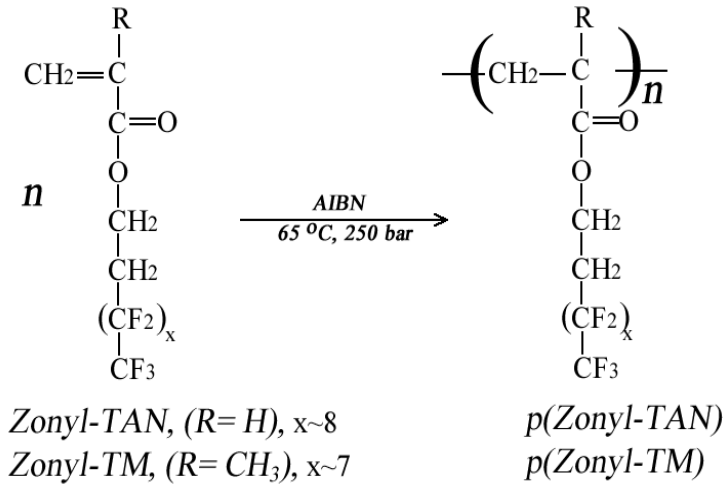
10.2. Metot

10.2.1. CO₂ Ortamında Polimerizasyon

Poli(perfluoroetil alkil metakrilat), p(Zonyl-TM), poli(perfluoroetil alkil akrilat), p(Zonyl-TAN) homopolimerleri, p(Zonyl-TM-ran-MMA) ve p(Zonyl-TM-ran-St) kopolimeri ve p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) terpolimeri CO₂ içerisinde homojen ve heterojen radikalik polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Homopolimerler Thar reaktör içerisinde (şekil 10.3) yapılırken, kopolimerler 100 ml içerisi gözlenemeyen ve 20 mL iki tarafında yüksek basınca dayanıklı safır pencereler ile içerisi gözlenebilen, silindirik reaktörde yapılmıştır (Şekil 10.3-b).

10.2.1.1 SkCO₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon

CO₂ seven monomerler Zonyl-TM ve Zonyl-TAN, CO₂ içerisinde homojen olarak radikalik polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmiştir. Polimerizasyonlar 250 bar basıncında, 65°C sıcaklığında, 24 saat içerisinde homojen olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 10.5). Polimerizasyon ortamı, Thar reaktörün sahip olduğu yüksek basınca dayanıklı safir pencereler sayesinde gözlenmiştir.



Şekil 10.5. P(Zonyl-TM) ve p(Zonyl-TAN) homopolimerler sentezi reaksiyonu.

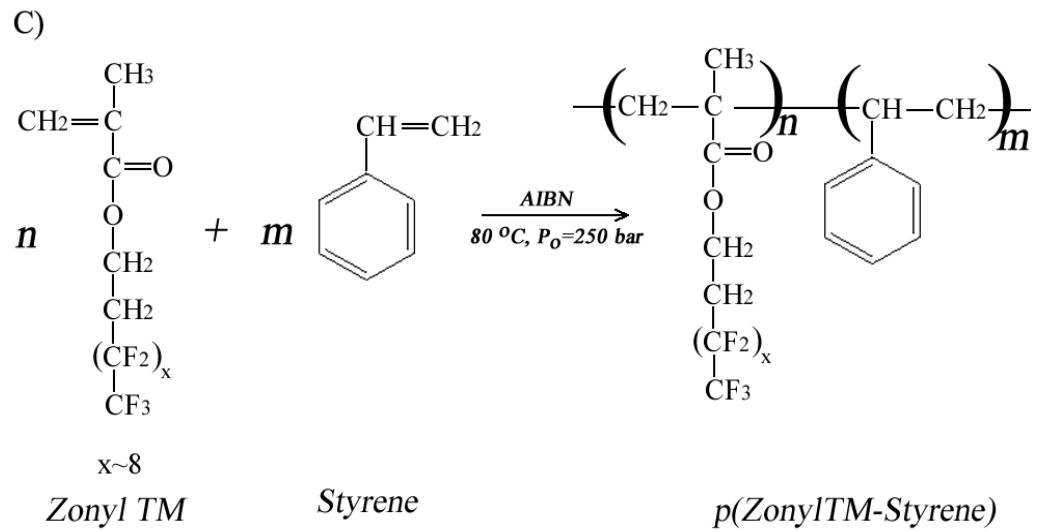
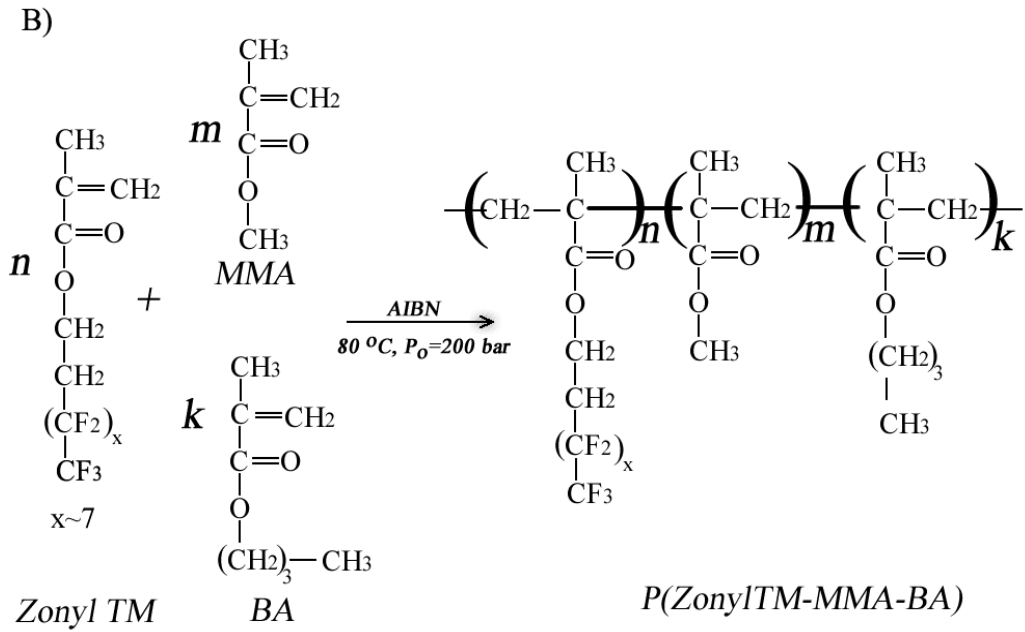
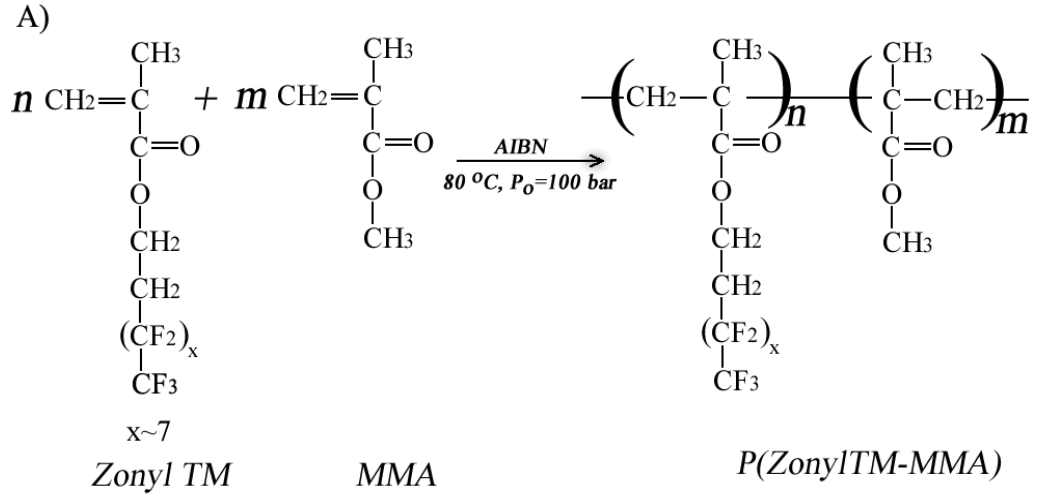
50 gr monomer ve onun ağırlıkça %1'i kadar AIBN Thar reaktör içine konur ve Thar reaktör kapağı kapatılır. Sıcaklık 65 °C ye ayarlanıp reaktör içerisinde çok az CO₂ gazı geçirilerek ortamdaki hava ve nem uzaklaştırılır. Daha sonra çıkış-II (Şekil 10.3) kapatılarak, Thar reaktör içerisine bir miktar CO₂ gazı basılır. Ortam sıcaklığı 65 °C ye gelince reaktör basıncı 250 bar oluncaya kadar bir miktar daha CO₂ basılır ve polimerizasyon 65°C ve 250 bar basınçta, 48 saat boyunca 750 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilir. 48 saat sonra, reaktör soğutulur, CO₂ bir su banyosu içerisine yavaş yavaş bırakılarak dışarı alınır (Şekil 10.3). Su banyosu kullanılma sebebi, Thar reaktör içerisindeki CO₂ atmosfere salınırken, CO₂ ile beraber gelen polimerlerin su banyosu içerisinde tutulması içindir. CO₂ boşaldıktan sonra, reaktör kapağı açılır ve beyaz, katı polimer toplanır. Homopolimerler, geleneksel organik çözücü içerisinde çözünmediği için saflaştırma işlemi çözüp/çöktürme şeklinde yapılmamaktadır. Bunun yerine, polimer 30-35°C sıcak etanol içerisinde karıştırılarak 3 kez yıkanır, böylece polimer içerisinde reaksiyona girmemiş monomer veya safsızlıklar uzaklaştırılır. Yıkama sonrası metanol süzülür ve dipte kalan polimer bir gün oda

sıcaklığında vakum etüvünde bekletilerek kurutulur. Vakum etüvünde sabit tartıma gelen polimer tartılarak gravimetrik olarak verim hesabı yapılır.

10.2.1.2 CO₂–Genişletilmiş (Expanded) Monomer Ortamında Heterojen Polimerizasyon

MMA, Stiren, BA gibi monomerler CO₂-sevmeyen başlıca ticari monomerlerdir. Bu monomerler CO₂ ortamında belli basınç ve sıcaklıklarda homojen faz verirken, polimerizasyon başlar başlamaz, polimer zincirlerinin büyümesi ile birlikte, polimer zincirleri CO₂ içinde çözünmezler ve heterojen bir faz verirler. Bu yüzden CO₂ içerisinde bu monomerlerin homopolimerleri veya belli bir orana kadar Zonyl-TM veya Zonyl-TAN ile kopolimerleri heterojen fazda yürür. Denemelerde, CO₂ ortamında p(Zonyl-TM-ran-MMA), p(Zonyl-TM-ran-St) ve p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) kopolimerleri, CO₂-geniletilmiş monomer fazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 10.6).

Kopolimerler yüksek basınca dayanıklı her iki tarafında safir pencere bulunan silindirik şeklindeki paslanmaz çelik reaktörlerde yapılmıştır (Şekil 10.3-b). Kopolimer sentezinde monomerler hassas terazide tartılır. Toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i kadar AIBN ile monomerler safir pencereli reaktör içerisine konur. Reaktör içerisinden çok yavaş hızda bir miktar CO₂ geçirilerek ortamdaki hava ve nem uzaklaştırılır. Reaktör çıkış vanası kapatılarak, daha önce kalibrasyonla ayarlanmış miktarda CO₂ basılır. Daha sonra reaktör istenilen sıcaklığa etrafında çevrili olan ısı bantları ile ayarlanarak getirilir. Isı bantları reaktörü, hızlı bir şekilde istenilen sıcaklığa ($\pm 0,1$ °C sıcaklık duyarlılığında) getirilir. Safir pencereden polimerizasyon sırasında farklı sürelerde fotoğraflar çekilerek polimerizasyonun gidişatı izlenmiştir. Polimerizasyon süresi tamamlandıktan sonra reaktör oda sıcaklığına soğutulur ve daha sonra CO₂ yavaşça su banyosu içine alınarak uzaklaştırılır. Reaktör açılır ve kopolimer toplanır. Reaksiyona girmemiş monomer veya kısa zincirli oligomerler kopolimerin tolüende çözülüp, metanolde çöktürülmesi ile uzaklaştırılır. Çökelek süzülüp, bir gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra, 1 gün vakum etüvünde kurutulur. Vakum etüvünde sabit tartıma gelen polimer tartılarak gravimetrik olarak verim hesabı yapılır.



Şekil 10.6. CO₂-Genişletilmiş Monomer Fazda Heterojen Kopolimerizasyon a) p(Zonyl-TM-ran-MMA), b) p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) ve c) p(Zonyl-TM-ran-St), Po= Polimerizasyon başlangıç sıcaklığı.

10.2.2 Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen kopolimerlerin polimer karakterizasyonlarında $^1\text{H-NMR}$, GPC, TGA ve DSC aletleri kullanılmıştır. Ayrıca molekül ağırlıkları GPC'nin yanı sıra intrinsik viskozite kullanılarak da rapor edilmiştir.

10.2.2.1 Kopolimer Monomer İçeriklerinin $^1\text{H-NMR}$ ile Belirlenmesi

Kopolimer içerisindeki, monomer yüzdeleri Inova-500 MHz spektrometre kullanılarak $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından yararlanılarak tespit edilmiştir. Cihazda çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. NMR değerleri iç standart TMS' ye karşı ppm olarak kayıt edilmiştir. Kopolimerdeki karakteristik piklerin altına kalan alan hesabından kopolimerdeki komonomer oranları hesaplanmıştır. H-MNR piklerinin alan hesaplamaları için "MestRec" adlı program kullanılmıştır.

10.2.2.2 Kopolimer Molekül Ağırlıklarının GPC ile Belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin sayıca (M_n) ve kütlece (M_w) molekül ağırlıkları GPC (Agilent 1100 GPC, Waters Styragel HR4E ve HR5E kolonları ile birlikte) cihazıyla, mobil faz olarak kromatografik saflıkta THF kullanılarak ölçülmüştür. GPC cihazı molekül ağırlıkları 10.000 ile 1.000.000 arası değişen primler standart PMMA ve PS ile kalibre edilmiştir. Kolondan polimer çözeltisi geçiş süresi 0,3 mL/dk olarak ayarlanmıştır.

10.2.2.3 Kopolimer Intrinsik Viskozite Değerlerinin Ubbelohde Viskozimetresi Belirlenmesi

Kopolimer intrinsik viskozite değerleri (η) Ubbelohde viskozimetresi ($\text{Çap}=3,15 \times 10^{-4}$ m, Ref. no: 50110) kullanılarak ölçülmüştür. Kopolimerler klorofom içerisinde 1,7 ile 10,0 g/dL arasında değişen 8 farklı konsantrasyonda hazırlanır. Önce saf klorofom viskozimetreden geçiş süresi bulunur (Saf kloroformun $3,15 \times 10^{-4}$ m çapına ait Ubbelohde viskozimetresinden ortalama akış süresi, $t_{klo}=43$ sn' dir). Daha sonra sırasıyla derişikten seyreltiğe doğru tüm kopolimer çözeltilerinin akış

süreleri ölçülür. Her bir ölçüm üç kez, aralarında maksimum 1 sn' lik bir sapma olacak şekilde tekrarlanır ve ortalaması alınır. Böylece, polimer konsantrasyonuna bağlı olarak Ubbelohde viskozimetresinden ortalama akış süreleri (t_{pol}) hesaplanır. Polimer çözeltilerinin ortalama akış sürelerinin, saf çözücünün akış süresine oranı relatif viskozite (η_r) değerini verir ($\eta_r = t_{pol}/t_{klo}$). Buradan spesifik viskozite değerine $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ ile hesaplanır. İntrinsik viskozite η değeri ise, (η_{sp}/c) ile c arasında çizilen grafiğin c=0 noktasındaki değeridir. Kopolimer η sonuçları ve GPC sonuçları MH denkleminde yerine konarak kopolimer Mark-Houwink (M-H) sabitleri olan K ve α değerleri hesaplanmıştır.

$$[\eta] = K (M_v)^\alpha \quad (10.1)$$

10.2.2.4 Kopolimer Termal Geçiş Sıcaklıklarının TGA ve DSC ile Belirlenmesi

Kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları 10 °C/dak tarama hızında, 25-700 °C arası bir sıcaklık taraması ile Mettler Toledo TGA 851 aleti kullanılarak kuru azot ortamında yapılır. Kopolimerlerin bozunmaya başladığı ilk sıcaklık, o kopolimerin sağlıklı bir şekilde kullanılabileceği limit sıcaklıktır. Bu yüzden kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) öncesi, kopolimer ilk bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Kopolimer Tg değerleri, Perkin Emler Jade DSC aleti kullanılarak bulunmuştur. Tg ölçümlerinde sıcaklık taraması 5 °C/dakika olacak şekilde -50 ile 150 °C arası yapılmıştır. Tg hesaplamalarında ikincil ısıtma eğrileri kullanılmıştır.

10.2.2.5 Kopolimer Camsı Geçiş Sıcaklıklarının ve Serbest Hacimlerinin Teorik Hesaplanması

Kopolimer ölçülen Tg değerleri, aynı zamanda Gordon-Taylor [Gordon and Taylor, 1952] ve Schneider [Schneider, 1997] eşitlikleri ile hesaplanarak deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Gordon-Taylor denklemi, komonomer ağırlık fraksiyonu (w) ve kopolimer T_g değerleri arasındaki ilişkiyi ortaya koyan ilk çalışmadır [Gordon and Taylor, 1952].

$$T_g = \frac{(w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2})}{(w_1 + k w_2)} \quad (10.2)$$

Gordon-Taylor denklemindeki k bir sabittir, w_i değerleri kopolimerdeki monomerlerin ağırlık fraksiyonları, T_{g1} ve T_{g2} ise kopolimerdeki monomerlerin camsı geçiş sıcaklıklarıdır. Monomer 2 olarak T_g değeri yüksek olan monomer seçilir. Diğer yandan, Schneider et al. deneysel T_g değerlerini daha iyi fit eden üçüncü derece viral bir denklem önermiştir (Denklem 10.3) [Schneider, 1997].

$$\frac{(T_g - T_{g1})}{(T_{g2} - T_{g1})} = (1 + K_1)\phi_2 - (K_1 + K_2)\phi_2^2 + K_2\phi_2^3 \quad (10.3)$$

Denklemdaki yüksek T_g değerine sahip komonomerin hacim fraksiyonu, $\phi_2 = k w_2 / (w_1 + k w_2)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. K_1 ve K_2 değerleri denklem sabitlerdir. Diğer yandan, kopolimerin serbest hacim değerleri (V_f),

$$V_f = 4/3 \pi R_H^3 \quad (10.4)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemdaki R_H değerleri boşluk yarıçapıdır. Kopolimer serbest hacim yüzdesi (F_v)

$$F_v = C * V_f * I_3 \quad (10.5)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Denklemdaki C sabiti birçok polimer için, 0,001 ile 0,002 $\text{\AA}^{-3}$ arasında değişmektedir C sabiti için ortalama bir değer olarak 0,0015 $\text{\AA}^{-3}$ olarak alınabilir [Hill, 1996].

10.2.3. Süperhidrofob/Süperoleofob Yüzey Sentezi

Süper su ve yağ itici yüzeylerin sentezlenmesi için pürüzlü yüzeylerin sentezlenmesi gerekmektedir. Bu yüzden bu yüzeylerin sentezinde, polimerler bazı teknikler kullanılarak pürüzlü hale getirilmiştir. Ancak pürüzlü bir kaplama öncesi polimerin yüzey özelliklerinin tam olarak anlaşılması için, polimerin pürüzsüz bir filminin incelenmesi gerekir. Bu amaçla çalışmalarda organik çözücülerin kullanıldığı kaplama teknikleri ve CO₂'in kullanıldığı kaplama teknikleri ile pürüzlü ve pürüzsüz yüzeyler sentezlenmiştir.

10.2.3.1. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Yüzeyler

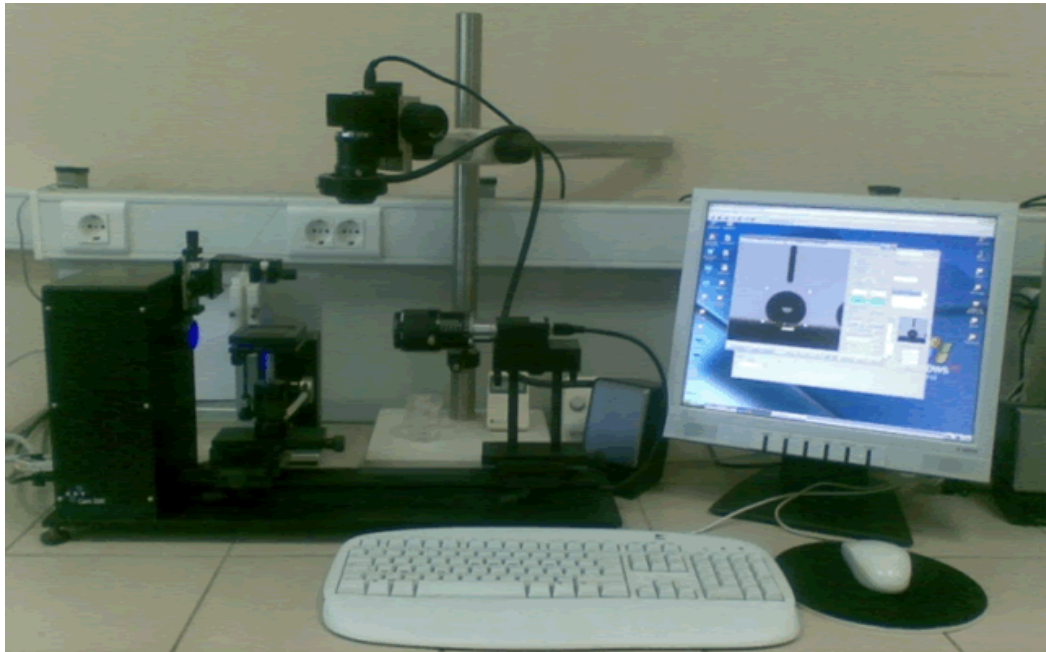
10.2.3.1.1 Kloroform Kullanılarak Zonyl-TM Kopolimerlerden Pürüzsüz Yüzey Kaplama Yapılması ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları

P(Zonyl-TM-ran-MMA) ve p(Zonyl-TM-ran-St) kopolimeri ve p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) terpolimeri kloroform içerisinde 50 mg/mL konsantrasyonda çözünerek daldırma tekniği ile pürüzsüz yüzeyler sentezlenmiştir. Kaplamalar bir gece kromik asit çözeltisinde temizlenmiş cam slaytlar (76x26 mm) üzerine yapılmıştır. Kromik asit çözeltisi, 50 gr potasyum kromat'ın üzerine potasyum kromatın tamamının çözünebileceği kadar az miktarda saf su ilavesi ile karıştırılarak çözünür (Burada saf su az tutulmalıdır, çok tutulması durumunda temizleme çözeltisinin etkisi azalır). Daha sonra üzerine, çeker ocak içerisinde dikkatli bir şekilde 1 L derişik sülfürik asit çözeltisi belli hacimlerde aralıklarla eklenir ve her ekleme sonrası karıştırılıp bir müddet çözeltinin soğuması beklenir. Bu temizleme çözeltisinde bir gece bekletilen cam slaytlar bol musluk suyu ve arkasından saf su ile yıkanır ve 110 °C de etüv içerisinde kurutulur.

Pürüzsüz ince film kaplamalar mekanik daldırma cihazı kullanılarak yapılır. Mekanik daldırma cihazı dik konuda dakikada 75 ile 764 mm hızda kontrollü olarak hareket eden bir daldırma cihazıdır. Kaplamalar, mekanik daldırma cihazı ucuna takılmış temiz cam slaydın, 612 mm/dk hızda oda sıcaklığında 50 mg/mL çözelti konsantrasyonu olan polimer çözeltisi içerisine daldırılıp, içeride 2 dakika

bekletildikten sonra tekrar aynı hızda geri çekilmesi ile yapılmaktadır. Kaplama sonrası polimer kaplı cam slayt 3-4 saat desikatörde bekletilir sonra 50 °C de vakum altında, 1 gün bekletilerek kaplama içerisinde kalmış çözümler tamamen uzaklaştırılır. Kaplama kalınlığı 3D profilometre ile (Clemex kamera monte edilmiş Eclipse-LV100D Mikroskop ve Clemex Professional Edt., 3-D modelleme Image Analiz Sistem) ölçülmüş ve ortalama 1 μm ' den az olduğu bulunmuştur.

Pürüzsüz polimerler yüzeyler üzerinde su damlasının denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı ölçümleri KSV Ins. CAM 200 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hem sıvı yüzey gerilimi, hem temas açısı ölçümlerinde görüntü kaydedilmesinde kullanılan sistem KSV CAM 200 optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm sistemidir (Şekil 10.7). Sistem, LED (Light Emitted Diode) ışık kaynağı, ayarlanabilir numune standı ve hızlı görüntü kaydedebilen firewire CCD kameradan oluşmaktadır. Sistemdeki LED ışık kaynağı, monokromatik ışın yaymakta olup bu ışınları doğrudan numuneye göndermektedir. Bu sayede arka beyaz fon üzerinde keskin görüntüler alınabilmiş ve fazla ısı yaymayan bu ışık kaynağı sayesinde hassas yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 10.7. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.

Denge temas açısı ölçümleri için, yüzeyler üzerinde 5 μl hacminde Merck su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturulmuştur.

Denge temas açısı ölçülürken iğne damla ile temas etmez. Yüzey üzerinde damla oluşturulduktan sonra damlanın profil görüntüsü KSV CAM 200 cihazı tarafından kaydedilir ve damlanın analizi yapılarak temas açısı ortalama değer olarak hesaplanır. İlerleyen temas açısı ölçmek için yüzeyler üzerinde ilk olarak 3 μl hacminde su damlası oluşturulur. Daha sonra iğne damla ile temas halinde tutularak su damlasının hacmi 8 μl ' ye çıkarılır. İlerleyen temas açısının doğru ve hassas olarak ölçülebilmesi için sıvı iğneden minimum hızda (0,1 $\mu\text{l}/\text{sn}$) verilerek damla hacmi arttırılmalıdır. Damla hacmi arttırılırken damla profilleri KSV CAM 200 tarafından kaydedilir ve damla profillerinin analiz edilmesiyle ilerleyen temas açısı hesaplanır. Gerileyen temas açısı ölçümünde ise, 8 μl hacmindeki su damlasından 4 veya 5 μl hacminde sıvı iğne damla ile temas halinde iken minimum hızda (0,1 $\mu\text{l}/\text{sn}$) geri çekilir. Damla hacmi 3, 4 μl ' ye düşürülürken damla profilleri cihaz tarafından kaydedilir ve kaydedilen damla görüntülerinin analiz edilmesiyle gerileyen temas açısı hesaplanır. Gerileyen temas açısının tayini için ayrıca damla buharlaşması yöntemi de uygulanabilir. Tez çalışmasında yüzeyler üzerinde oluşturulan su damlası buharlaşmaya bırakılarak da gerileyen temas açısı tayini yapılmıştır. Her ne kadar iğne-şırınga ve buharlaşma metoduyla ölçülen gerileyen temas açısı sonuçları birbirini desteklese de aralarında iğnenin etkisinden kaynaklı bir fark olmaktadır. Tüm deneme sonuçlarında daha güvenilir olan buharlaşma tekniği ile gerileyen temas açısı değerleri alınmıştır.

Kopolimer serbest yüzey gerilimleri (SFE) değerleri, ölçülen su, MeI_2 , formamid, α -bromo naftalin ve etilen glikol denge temas açısı değerleri kullanılarak bölüm 6.1.3' de detaylı olarak anlatılan van-Oss Good yöntemi ile hesaplanmıştır.

10.2.3.1.2 THF/Metanol ve THF+MEK/Metanol Kullanılarak Faz Ayrımı Tekniği ile Pürüzlü Yüzey Sentezi ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları

Faz ayrımı ile pürüzlü kaplama sentezinde p(Zonyl-TM-ran-MMA) ve p(Zonyl-TM-ran-St) kopolimeri kullanılmıştır. Pürüzlü kaplamalar yapılmadan önce faz ayrımı noktasının tespitinin yapılması gerekir. Kopolimer bulanma noktaları, polimer çözeltisine belli hacimlerde kötü çözücü (metanol) eklenmesi ile çözeltide olan faz ayrımına bağlı bulanıklıkla tespit edilir. Bir polimerin bir çözücüsünde çözünmesi, polimer zincirlerinin birbirinden uzaklaşması ve polimer zincirleri arasına çözgen

molekülleri girmesi ile meydana gelir. Ortama kötü çözügen ilavesi ile zincir etrafındaki çözügen moleküllerinin sahip oldukları çözme gücü olan çözünürlük parametre değerleri değişir ve çözügen moleküllerinin zincirleri birbirinden ayrı tutma gücünü kaybederler. Dolayısıyla polimer zincirleri birbirlerine yaklaşırlar ve çözeltinin ışık geçirgenliğinin azalır. Belli bir noktadan sonra çözelti içerisindeki karıştırıcı görülemeyecek kadar bulanma meydana gelir. Bu nokta çözeltinin bulanma noktasıdır. Faz ayrımı ile pürüzlü yüzey denemelerinde, kaplama bulanma noktasında gelmeden önceki homojen şeffaf fazda yapılır.

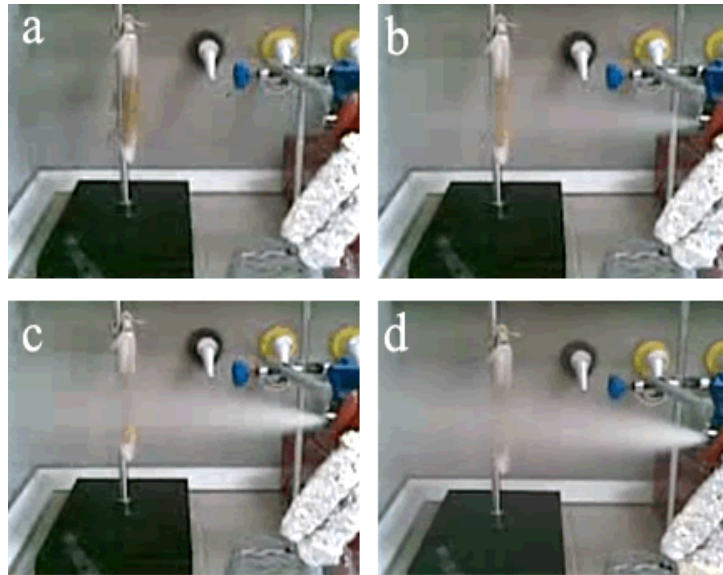
Pürüzlü yüzey sentezi için Zonyl-TM ile MMA ve St gibi farklı monomerlerin kopolimerleri denenmiştir. P(Zonyl-TM-ran-MMA) pürüzlü yüzey çalışmasındaki amaç, farklı Zonyl-TM içeren kopolimerlerin faz ayrımı noktasında elde edilen pürüzlülüğün Zonyl-TM içeriğine bağlı olarak karakterize edilmesidir. Bu yüzden kopolimerlerin her biri (TM₁ ile TM₃₅ arası 8 farklı fraksiyon) THF içerisinde ağırlıkça %7,5 polimer olacak şekilde 72,2 mg/mL çözelti konsantrasyonunda hazırlanır. Kopolimer çözeltilerine kopolimer çözeltisi içerisindeki karıştırıcının ilk gözlenemeyeceği ana kadar azar azar saf metanol eklenir ve bu an bulanma noktası olarak kayıt edilir. Faz ayrımı ile pürüzlü yüzey sentezinde çözeltinin bulanma noktasını geçmemiş olması önemlidir. Kaplamalar belli aralıklarla metanol ilavesinde artan metanol ilavesine karşı yapılır. En pürüzlü kaplama ise bulanma noktasına gelmeden önceki ağırlıkça %10 kadar daha az metanol ilavesinde anda sistemin görüntüsü tamamen şeffaf olduğu son anda yapılan kaplamadır. Kaplamaların tümü mekanik daldırma cihazı ile pürüzsüz kaplama prosedürü ile aynı yapılmaktadır. Pürüzlü kaplamalardaki tek farkı ise temiz cam slaytları daldırma ve çekme hızlarının 320 mm/dk olmasıdır. Her bir kopolimer için aynı prosedür tekrarlanır. Sentezlenen pürüzlü kaplamalar 3-4 saat desikatörde daha sonra bir gün 50 °C vakum etüvünde bekletildikten sonra yüzey karakterizasyonu yapılır.

P(Zonyl-TM-ran-St) kopolimeri ile pürüzlü yüzey sentezinde, p(Zonyl-TM-ran-MMA) gibi tüm kopolimer yerine TMSt₂₁ kopolimeri için deneme yapılmıştır. Bu çalışmadaki amaç ise, sabit Zonyl ve St miktarında artan kötü çözücü miktarına bağlı olarak kontrollü pürüzlü yüzeyler elde edilmesi ve kötü çözücü miktarının pürüzlülük üzerine etkisinin incelenmesidir. Bu çalışmada 2,5 gram TMSt₂₁

kopolimeri 100 mL (THF+MEK, hacimce 50:50) çözelti karışımı içerisinde çözünerek, kopolimer konsantrasyonu 0,025 ile 0,015 arasında değişecek şekilde çözelti içerisine 5'er mL metanol ilave edilmesi ile kaplamalar yapılır. Kaplamalar mekanik daldırma cihazı ile 320 mm/dk hızda p(Zonyl-TM-ran-MMA) pürüzlü yüzey çalışmasıyla aynı prosedürde yapılmıştır. Sentezlenen pürüzlü kaplamalar 3-4 saat desikatörde daha sonra bir gün 50 °C vakum etüvünde bekletildikten sonra yüzey karakterizasyonu yapılır. Sentezlenen pürüzlü yüzeylerin görüntüleri SEM ve 3-D profilometre ile görüntülenmiştir. Yüzeylerin temas açısı değerleri KSV-CAM-200 ile pürüzsüz yüzeyler ile aynı prosedürle ölçülmüştür.

10.2.3.2. SkCO₂ Ortamından RESS Püskürtme Yöntemi ile Polimer Kaplı Cam Lam Üzerine Kaplama

RESS yöntemi, polimer çözeltisi CO₂ içerisinde homojen çözöldükten sonra, hızlı bir şekilde basınç azalması ile belli mesafedeki kaplanacak yüzeye dik olarak püskürtülmesine dayanır (Şekil 10.8). Polimer CO₂ içerisinde çözöndükten sonra, çözelti püskürtme yoluna, HIP musluk açılması ile geçer ve çözelti püskürtme yolundan nozzle ucuna gelir ve oradan yüzey üzerine kaplanır. Çalışmalarda polimer olarak CO₂ içerisinde çözönebiyen p(Zonyl-TAN) ve erime noktası 52-54 °C olan parafin-wax kullanılmıştır.



Şekil 10.8. RESS yöntemi ile kaplama anının fotoğraflanması a) CO₂ ortamında çözönmüş polimerin püskürtmeden önce b) Püskürtme işlemi için nozzle ucundaki musluğun açıldığı an c) püskürtme işlemi devam etmekte d) maksimum debi ile püskürtme anı. Fotoğraflar 0,5 sn aralıklarla çekilmiştir.

Polimer olarak poli(Zonyl-TAN) kullanıldığı denemelerde, çözelti konsantrasyonu %2-2,5 olacak şekilde polimer tartılıp, Thar reaktör içerisine konur (Şekil 10.3-a), sonra içerisine şırınga pompasından daha önce ne kadar basılacağı kalibre edilmiş şekilde belli mol sayısında CO₂ basılır. Thar reaktör sıcaklığı 25°C sıcaklıkta 150 bar basınçta p(Zonyl-TAN) polimeri tamamen çözünmüş haldedir. Parafin-Wax kullanıldığı denemelerde ise farklı olarak reaktör sıcaklığı 80°C'ye ayarlanır. 80°C sıcaklıkta ağırlıkça %1,5-2 konsantrasyondaki parafin-wax 200 bar basınçta tamamen çözünmüş durumdadır. Thar reaktör safir pencerelerde içerisi gözlenerek kaplanacak polimer çözeltisi 800-1000 rpm hız aralığında karıştırılarak homojen bir çözelti hazırlanır. Thar reaktörün çıkışındaki HIP musluğun ucuna, L mesafesinde (polimer çözelti yolu) 1/8 inc. paslanmaz çelik boru ilave edilir. Bu boru etrafı ısı bantları ile çevrilir ve yalıtım sağlanır. Borunun hemen sonrasına püskürtme çapı (D) ve püskürtme açısı belli olan bir püskürtme ucu (nozzle) takılır. Bu püskürtme ucundan belli bir mesafeye kaplanacak yüzey yerleştirilir. Polimer çözeltisi basıncı, hızlı bir şekilde püskürtme ucuna giden yoluna hemen başındaki HIP musluk açılarak düşürülür ve çözeltinin dışarıya genişlemesine izin verilir. CO₂ 1 bar basınca düşünce, gaz olup havaya karışırken, polimer kaplanacak yüzeye topaklanarak çarpar. Bu topaklanma sonucu yüzeyde oluşacak morfoloji boncuk ve fiber-boncuk şeklindedir. Bu yüzey morfolojisi CO₂ içersinde çözünmüş polimer miktarına, L/D oranına, T_{ilk-sıcak} miktarına bağlıdır. Denemelerde bu değişkenler değiştirilerek elde edilen yüzeylerin özellikleri incelenmiştir.

10.2.3.3. Sıvı CO₂ İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Pürüzlü Yüzey Sentezi

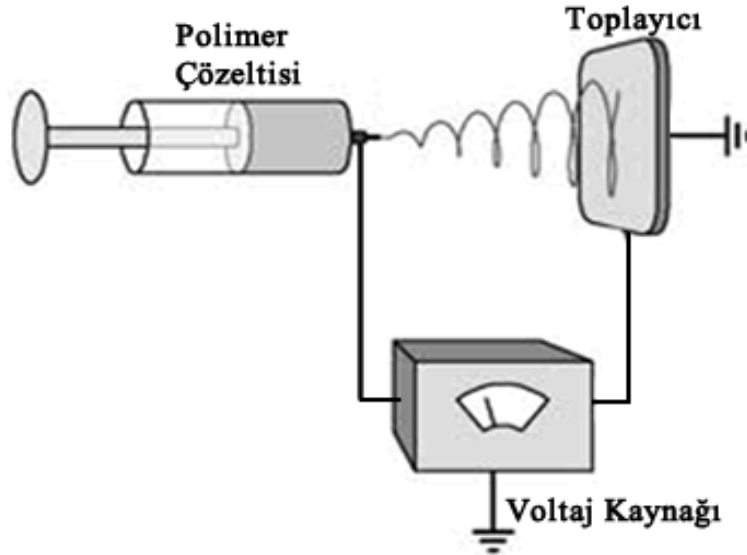
P(Zonyl-TAN) homopolimerleri tolüen, THF gibi geleneksel organik çözümler içerisinde çözünmezler. Bu homopolimerler sadece CO₂ veya CFC içerisinde çözünür. Bu yüzden bu polimerler sıvı CO₂ içerisinde çözülerek yüzey pürüzlülüğü denemeleri yapılmıştır. Denemelerde iki yol düşünülmüştür. Birincisi, polimer faz ayrımı noktasının polimerin basınç ve sıcaklık değişimi ile bulanma noktasının bulunması ve bu noktada pürüzlü kaplamaların yapılmasıdır. P(Zonyl-TAN) homopolimeri 25 °C ve 150 bar da homojen bir fazdadır, yani polimer tamamen sıvı CO₂ içerisinde çözünmüş haldedir. Bu sıcaklıkta, daha düşük basınçlarda bulanma başlamaktadır. Bulanma başlamadan hemen önceki noktalarda yapılan kaplamalarda bir pürüzlülük elde edilmesi ve bulanma noktası üzeri basınçlar düz filmler elde

edilmesi planlanmıştır. Yapılan denemelerde sıvı CO₂ içerisinde ortam sıcaklığının 25°C ve üzeri durumlarda kütlece %1 ile %5 arasındaki polimer konsantrasyonları düz bir kaplama yapmak için uygun olduğu bulunmuştur. Ancak, bulanma noktası civarlarında bir pürüzlü kaplama yapılamamıştır. Diğer yandan düz film elde edilen kaplama konsantrasyonunda, ortama silika partiküller koyarak kaplamalar pürüzlendirilmiştir.

Kaplama denemeleri 20ml'lik basınca dayanıklı paslanmaz çelik reaktör içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 10.3-c). Kaplama denemeleri için düz filmlerde öncelikle reaktörün içerisine cam lamel ve 0,92 g p(Zonyl-TAN) yerleştirilir ve reaktör içerisine polimerin çözüneceği basınç (150 bar) kadar sıvı-CO₂ ile (25,9 g) beslenir. Çözeltinin homojen olduğundan emin olmak için 30 dk beklenir. Daha sonra yaklaşık 60 mm/dk hızında CO₂ musluktan dışarı verilerek sistemden uzaklaştırılır. CO₂ ortamdan uzaklaşırken polimerler reaktör içerisindeki cam lamel üzerinde ince film oluşturur. Pürüzlü filmlerde aynı prosedürde gerçekleşirken eklenen polimerin kütlece %10' nu kadar silika partikülleri eklenmiştir.

10.2.3.4. Elektrospinning Yöntemi ile Mikro-fiber Sentezi

Belirli konsantrasyonlarda DMF içerisinde p(Zonyl-TM-MMA-BA) terpolimeri (Şekil 10.6-b) oda sıcaklığında 5 saat karıştırılarak homojen olarak hazırlanır. Hazırlanan 5 mL polimer çözeltisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya bölümü laboratuvarlarında bulunan elektrospinning sistemi kullanılarak belli mesafedeki Al-folyo üzerine uygulanır. Elektrospinning sistemi bir adet şırınga pompasından (NE-500 model, New Era Pump Systems, Inc., USA) ve bir adet DC güç kaynağından (ES50 model, Gamma High Voltage Inc.,USA) oluşur (Şekil 10.9). Elde edilen yüzeylerin fiber ve boncuk fiber morfolojileri, uygulanan voltaj, akış süresi, polimer konsantrasyonu, polimer intrinsik viskozitesi değerlerine bağlıdır. Deneme şartları değiştirilerek yüzey morfolojileri değişimi incelenmiştir.



Şekil 10.9. Electrospinning şematik deney düzeneği

10.2.4. Sıvı Bilye Yapımı

10.2.4.1. Hidrofob Partikül Sentezi

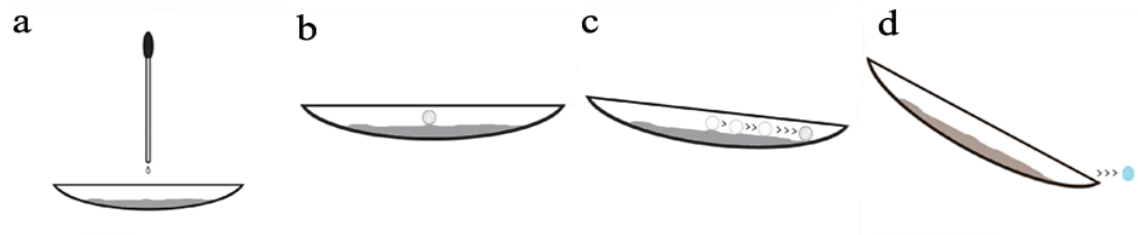
Süperkritik çözeltinin havaya veya bir ortama püskürtülerek partikül sentezi yöntemine “RESS” yöntemi denir. Bu yöntemde süper kritik akışkan içerisinde çözülmüş olan polimer, hızlı bir şekilde, basınç düşürülmesi ile bir ortama püskürtülür. Bu hızlı basınç azalması ile polimerler CO_2 içerisinde topaklanırlar ve belli bir partikül çapında püskürürler. Oluşacak partiküllerin çapları ve şekilleri (küresel veya lif) CO_2 içerisindeki çözelti konsantrasyonuna, püskürtme basınç farkına, püskürtme yolu mesafesinin (L), püskürtme çapına (d) oranına (L/d) ve püskürtme yolunun ilk sıcaklığına ($T_{\text{ilk-exp}}$) (gazın genişlemesi esnasında boru sıcaklığının ani düşmesi nedeni ile püskürtme yolu ilk sıcaklığı rapor edilir) bağlıdır. Şekil 10.3-a’ da püskürtme mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekil genel CO_2 sistemine monte edilerek, su-etanol karışımı içerisinde püskürtülerek farklı çaplarda partiküller elde edilmiştir.

25 °C’ de 250 bar içerisinde tamamen şeffaf olarak çözünen p(Zonyl-TAN) homopolimeri, çapı, $D=0,10$ cm uzunluğu, $L=10$ cm olan 1/8 in. borudan geçirilerek oda sıcaklığındaki etanol/su banyosu içerisinde püskürtülür (Şekil 10.3). Püskürtme

yolu (L) polimer çözeltisi geçerken topaklanmayı azaltmak için ısı bandı ile sarılarak boru sıcaklığı, $T_{ilk-exp}=50^{\circ}C$ de tutulmuştur. Sabit $L/D=100$ oranında tüm polimer çözeltisi etanol su banyosu içerisine, dakikada 1,5 MPa basınç azalması olacak şekilde, reaktör 750 rpm hızla karıştırılarak boşaltılmıştır. Püskürtme esnasında polimer 3 farklı partikül dağılıma sahip olacak şekilde dağılmıştır. Partiküllerin bir bölümü su/etanol banyosu dibine çökmüş şekilde birikmiş, bir bölümü su/etanol banyosu üzerinde çökmenden yüzeyinde kalmış ve son kısmı ise Thar reaktör içerisinde çökelti olarak kalmıştır. Partiküller ayrı ayrı toplanıp, partikül analiz cihazı ile karakterize edilmiştir ve 8 ile 60 μm arasında oldukları tespit edilmiştir

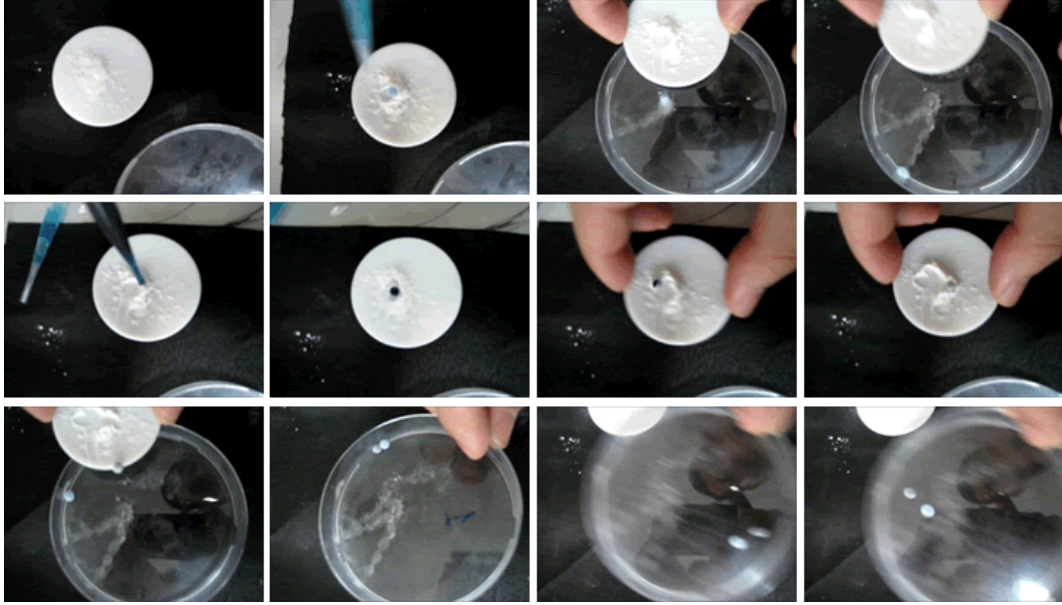
10.2.4.2. Hidrofob Partiküllerden Sıvı Bilye Oluşturulması

Sıvı bilye, hidrofob bir polimer tozun bir sıvı etrafını kaplamasıyla oluşan sistem olarak adlandırılır. Deneysel olarak basitçe, bir sıvının bir polimer toz üzerine bırakılıp, ileri-geri hareketlendirilmesi ile hazırlanır (Şekil 10.10). Önce bir sıvı damlası belli bir hacimdeki şırınga ile çekilerek teflon saat camı üzerindeki polimer tozların üzerine bırakılır (10.10-a). Sonra Teflon saat camı ileri-geri hareket ile sıvı üzerine polimerin kaplanması sağlanır (10.10-b ve c). Elde edilen sıvı bilye hafif bir hareketle dışarı alınır (10.10-d).



Şekil 10.10. Sıvı bilye oluşumunun şematik olarak gösterimi

Şekil 10.11’ de ise biri $pH=7$ (mavi renkli, bakır çözeltisi ile renklendirilmiş) diğeri $pH=3$ (indikatör ile renklendirilmiş) iki sıvı bilyenin oluşumu ve plastik petri kabındaki yüksek hızda birbirlerine çarpmalarına rağmen kararlı bir şekilde yapılarını bozmadan hareketleri gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi plastik petri kabındaki sert ileri geri hareketlerde sıvı bilyeler petri kabı kenarlarına ve birbirlerine çarpmalarına karşın sıvı bilyelerin küresel şekillerinde bir bozulma olmadan, çarpma şiddetini esneyerek soğurdukları görülmektedir.



Şekil 10.11. İki farklı pH değerine sahip su bilyelerin yüksek hızda birbirlerine ve petri kabına çarpma görüntüleri

10.2.4.3. Etkin Yüzey Gerilimi Ölçümü

Partikül çapları 8, 20 ve 60 μm olan P(Zonyl-TAN) toz polimerleri ve 5-9 μm arasında değişen PTFE toz partikülleri ile elde edilen sıvı bilyelerin etkin yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Bir sıvı bilyenin etkin yüzey gerilimi, onun 1-1000 μm arası değişen farklı hacimlerdeki sıvı bilyelerinin KSV-Cam-200 cihazında fotoğraflanıp daha sonra bu fotoğrafların analizine dayanır. Bir sıvı bilyenin yüksekliği başlarda onun sahip olduğu sıvı hacmi artışı ile artar, ancak belli bir sıvı hacminden sonra sıvı bilye şekli küreselliğini kaybeder ve “puddle” biçimini almaya başlar (Şekil 10.12). Bundan sonra sıvı bilye yüksekliği artan sıvı hacmi ile başlardaki gibi hızlı artmaz. Belli bir süre sonra bu yükseklik bir maksimum değere ulaşır. Bu maksimum değere, sıvı bilye maksimum yüksekliği (h_{max}) denir ve etkin yüzey gerilimi bu değer kullanılarak hesaplanır. Bu çalışmada 3 farklı partikül boyutuna sahip p(Zonyl-TAN) ve PTFE partikülleri ile elde edilen farklı hacimlerdeki sıvı bilyeler kullanılarak, bu sıvı bilyelerin h_{max} değerleri ölçülmüştür. Maksimum yükseklik metodu kullanılarak, sıvı bilye etkin yüzey gerilimleri eşitlik 9.1 ve 9.3 kullanılarak ve sıvı bilye kapiler etkileşim parametreleri ise eşitlik 9.4 kullanılarak bölüm 9.1.’de detaylı olarak anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

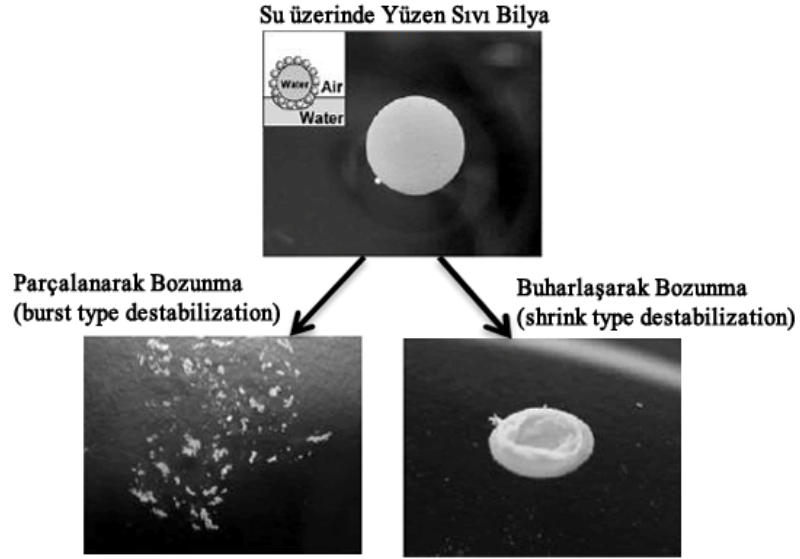


Şekil 10.12. Sıvı bilye yüksekliğinin sıvı bilye hacmi artışı ile büyümesi

10.2.4.4. Sıvı Bilye Ömrü Denemeleri

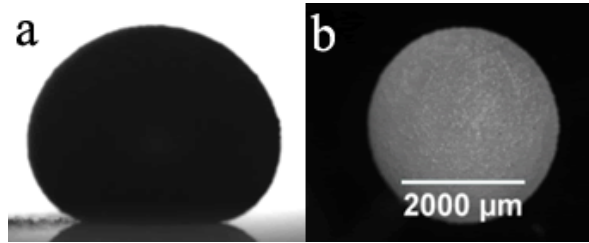
Sıvı bilye ömür denemeleri cam ve su olmak üzere iki farklı yüzeyde yapılmıştır. Her iki yüzeyde de belli bir kararlılık ömrü olan sıvı bilyeler en kararlı bilyeler olarak rapor edilir. Sıvı bilyelerin iki farklı ömür tespiti yapılmaktadır. Birincisi, sıvı bilyenin partikülleri arasından sıvı bilyeyi oluşturan sıvı buharının buharlaşıp uzaklaşmasından dolayı sıvı bilye küresel şeklindeki bozunmanın ilk olduğu anın tespiti. Bu bozunma türüne buharlaşarak bozunma denir. İkincisi ise, sıvı bilyeyi oluşturan sıvının, partiküllerin arasından sıvı olarak dışarı sızması ve sistemin parçalanarak tamamen bozulması ile olur. Bu tür bozunma türüne parçalanarak bozunma denir. Şekil 10.13’ de her iki tip bozunma türü görülmektedir. Buharlaşarak bozunma genelde cam üzerindeki sıvı bilye kararlılık testlerinde görülürken, parçalanarak bozunma ise su üzerindeki sıvı bilye kararlılık testlerinde karşılaşılr. Bunun sebebi, su üzerinde sıvı bilye partiküllerinin her iki taraftan ıslatılması ve sistemin bozulması olasılığının artmasıdır. Bu yüzden su veya başka bir sıvı üzerinde buharlaşarak bozunma gösteren sıvı bilyeler çok kararlı sıvı bilyelerdir.

Denemelerde çapları 8, 20 ve 60 μm olan p(Zonyl-TAN) homopolimerinden elde edilmiş partiküllerle, 5-9 μm çapındaki PTFE partikülleri kullanılarak yüzey gerilimleri 20,7 ile 72,8 mN/m arasında değişen 14 farklı sıvı kullanılarak sıvı bilyeler yapılmıştır. Bu bilyelerin su ve cam üzerindeki ömür tespitleri 25 °C sıcaklıkta ve %40 bağıl nem değerlerinde ölçülmüştür.



Şekil 10.13. Su üzerindeki sıvı bilyenin bozunma türleri a) Su üzerinde kararsız sıvı bilyelerin partiküller arasına su sızması ile parçalanarak bozunması b) Su üzerinde kararlı bir sıvı bilyenin partiküller arası buhar difüzyonu ile bozunması

Sıvı damlaların yan profil görüntüleri KSV-Attention cihazı ile (Şekil 10.14-a) ve üstten kuş bakışı görüntüleri (Şekil 10.14-b) ise Nikon Stero mikroskop ile belli aralıklarla fotoğraflanmıştır (Şekil 10.14).



Şekil 10.14. Sıvı bilye fotoğrafları a) yandan cam üzerindeki damla profili b) üstten su üzerindeki damla profili (skale bar her iki damla için uygundur)

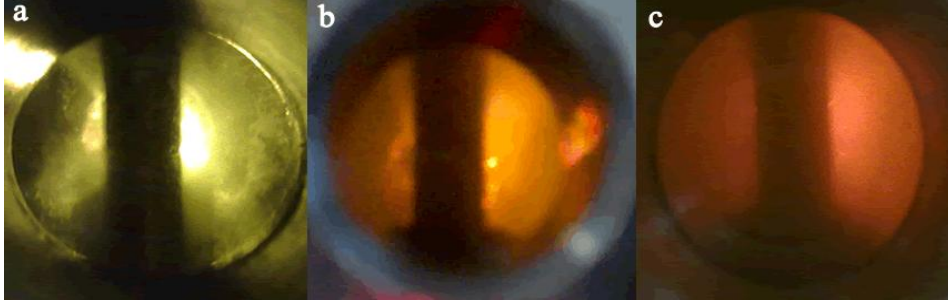
11. BULGULAR

11.1. SkCO₂ Ortamında Polimerizasyon ve Polimer Karakterizasyonu

11.1.1. SkCO₂ Ortamında Homojen Polimerizasyon

P(Zonyl-TAN) homopolimerinin skCO₂ ortamında polimerizasyonu, daha önce literatürde sentezlenmiş FOA monomerinin süper kritik ortamda polimerleştirilmesi ile benzer şartlarda 250 bar, 65 °C ve 48 saat sürede homojen olarak yapılmıştır [DeSimone and Guan, 1992]. Şekil 11.1' de polimerizasyonun başlangıç ve sonlanmadan hemen öncesindeki halinin fotoğrafı görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi polimerizasyon başladığı anda polimerizasyon ortamında CO₂ ve Zonly-TAN monomerleri varlığında tamamen şeffaftır (Şekil 11.1-a). Polimerizasyon süresi ilerledikçe, p(Zonyl-TAN) polimerlerin oluşması ile polimerizasyon ortamı rengi koyulaşmaya başlamış (Şekil 11.1-b) ve 48 saat sonunda polimer zincirlerinin uzamasıyla polimerizasyon ortamı ilk haline göre kısmen daha bulanık bir hale gelmiştir (Şekil 11.1-c). Elde edilen beyaz toz şeklindeki polimer etanol içerisinde 30-35 °C de 3 kez yıkanıp bir gün oda sıcaklığında ve sonrasında bir gün vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutularak saflaştırılmıştır. Bu sayede polimerleşmeyen kısımlar ve safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Polimer verimi %94 olarak gravimetrik olarak tayin edilmiş ve camsı geçiş sıcaklığı -23 °C olarak DSC ile tayin edilmiştir. Polimer hiçbir organik çözügen içerisinde çözünmediği için polimer molekül ağırlığı tayin edilememiştir. Literatürde bu polimer molekül ağırlıkları CFC çözücülerin kullanıldığı GPC veya gene bu kimyasalların kullanıldığı viskozimetreler kullanılarak yapılmaktadır. DeSimone et al., 65 °C, 207 bar ve 48 saat içerisinde sentezlemiş olduğu PFOA homopolimerinin molekül ağırlığını Freon-113 çözügeni ile şartlanmış GPC içerisinde 270 bin olarak rapor etmişlerdir [DeSimone and Guan, 1992]. SkCO₂ içerisinde uygulamaların yoğun olduğu, çevre ile uyumlu bir tez çalışmasında, çevre ve insan sağlığında zararlı bu tarz çözücülerini kullanmak yerine bu çözücülere nispeten çevreyle daha uyumlu organik çözügenler içerisinde çözünebilen florlu ko(ter)polimerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca,

p(Zonyl-TAN) homopolimerinin geleneksel bir organik çözücünde çözünmemesini bir avantaj olduğu organik sıvı bilye çalışmalarında ve CO₂ içeren kaplama yöntemlerinde kullanılması amaçlanmıştır.



Şekil 11.1. P(Zonyl-TAN) homojen polimerizasyonu a) Polimerizasyon başladıktan hemen sonra b) 24 saat sonra c) 48 saat sonra

11.1.2. CO₂-Genişletilmiş Monomer Ortamında Heterojen Kopolimerizasyon

Geleneksel organik çözücüler içerisinde çözünebilen, Zonyl-TM monomerinin MMA monomeri ile p(Zonyl-TM-ran-MMA) (TM Serisi) ve St monomeri ile p(Zonyl-TM-ran-St) (TMSt Serisi) kopolimerleri ve BA ve MMA monomerleri ile p(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) (BT Serisi) terpolimeri CO₂-genişletilmiş monomer fazında sentezlenmiştir. Çizelge 11.1, 11.2 ve 11.3 de sırasıyla sentezlenen polimerlerin kodları, besleme, NMR fraksiyonları ve polimerizasyon başlangıç ve son basınçları görülmektedir. Kopolimer içerisindeki Zonyl-TM miktarı arttıkça kopolimerin organik bir çözgen içerisinde çözünmesi zorlaşmaktadır. Van de Grampel et al., MMA ile Zonyl-TM benzeri bir monomerin çözelti polimerizasyonunda sentezlemişler ve floromonomer miktarının molce % 25 (ağırlıkça ~ %60) olduğu anda kopolimerin çözünmediği, dolayısıyla kopolimer molekül ağırlığının bulunamadığını rapor etmişlerdir [van de Grampel, 2004]. Kopolimerdeki PFA kısmı CO₂ içerisinde çözünen CO₂-seven bir polimerken, MMA, St, BA gibi diğer endüstriyel monomerlerin polimerleri CO₂-sevmeyen polimerler olup, CO₂ içerisinde orta basınç ve sıcaklık değerlerinde (80 °C, 300 bar) çözünmezler. Dolayısıyla, organik bir çözgen içerisinde çözünebilecek bir floropolimer sentezlemek için maksimum PFA içeriği ağırlıkça %60 civarı (molce %20 civarı) olacak polimerler sentezlenmesi gerekmektedir. Bu yüzden tez çalışmasında, çizelge 11.1, 11.2 ve 11.3 dede görüldüğü gibi organik çözgen

içerisinde çözünebilen floropolimerler (PFA içeriği ağırlıkça %60 içeriğini geçmeyecek şekilde) sentezlenmiştir. Ancak bunların arasında TM serisi kopolimerler, CO₂-genişletilmiş monomer faz polimerizasyonu için görünür pencerele bir reaktör içerisinde fotoğraflanarak ayrıntılı olarak incelenmiş ve TMSt kopolimerleri ile birlikte polimerizasyon ortamındaki CO₂ içeriğinin polimer molekül ağırlıkları üzerine etkileri rapor edilmiştir.

Çizelge 11.1. P(Zonyl-TM-ran-MMA) kopolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları

Kopolimer Kod	Beslenen Zonyl-TM (gram)	Zonyl-TM (Kopolimer) ^a (% Wt)	Pilk (MPa)	Verim (%)
TM ₁	0,125	2,05	10,0	85
TM ₃	0,374	3,62	10,0	82
TM ₅	0,64	7,56	10,5	87
TM ₁₀	1,34	13,36	10,5	84
TM ₂₀	3,02	24,52	10,5	81
TM ₂₅	4,00	29,15	11,0	86
TM ₃₁	5,34	35,35	11,0	90
TM ₃₅	6,46	38,94	11,5	83

TM₁(Zonyl-TM=%1 ve MMA= %99): Kopolimerdeki ağırlıkça beslenen % Zonyl-TM fraksiyonu TM alt indisi olarak verilir. Tüm polimerizasyonlarda 36,5 gram CO₂ gazı (ortama basılan CO₂ miktarı kalibrasyon ile bulundu bkz bölüm 10.1.3) ve 12,0 gram MMA monomer beslenmiştir. Polimerizasyonlar 13,0 ± 0,1 Mpa basınçta sonlanmıştır

Çizelge 11.2. P(Zonyl-TM-ran-Stiren) kopolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları

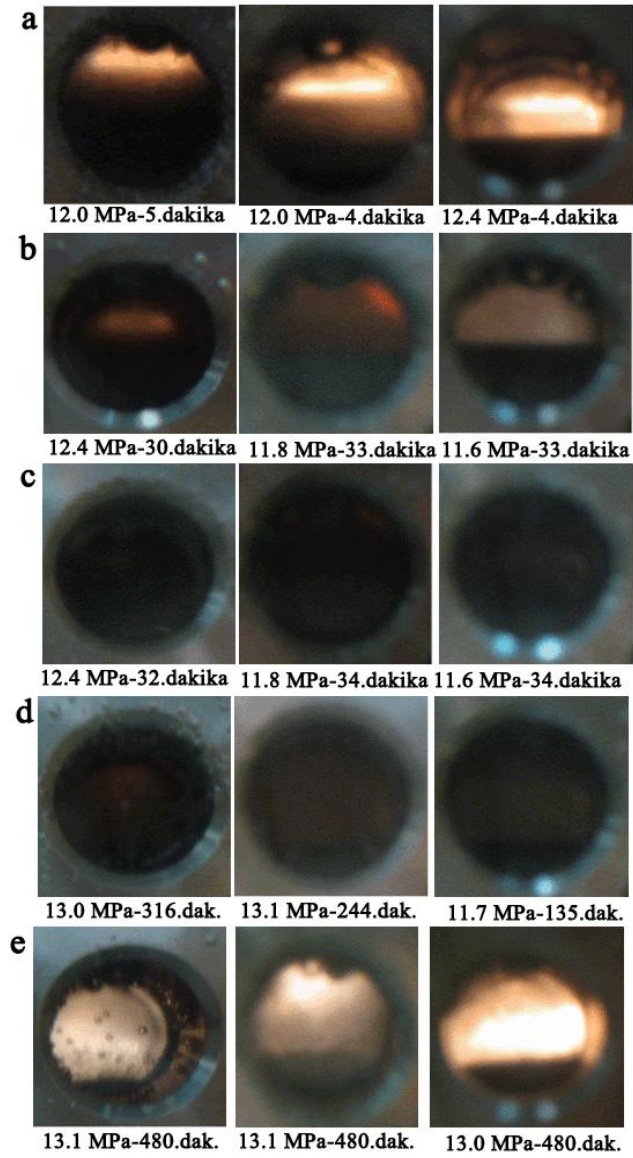
Kopolimer Kod	Beslenen Zonyl-TM (gram)	Zonyl-TM (Kopolimer) ^a (% Wt)	M _{CO2} (gram)	Pilk (MPa)	Pson (MPa)	Verim (%)
TMSt ₂₁	20,35	25,2	164,7	25,0	26,1	87
TMSt ₂₉	30,52	34,8	155,3	25,0	26,0	84
TMSt ₄₈	61,04	51,5	141,5	25,0	24,5	86
TMSt ₅₆	81,38	58,6	140,6	25,0	23,0	90

TMSt₂₁(Zonyl-TM=%21 ve Stiren= %79): Kopolimerdeki ağırlıkça beslenen % Zonyl-TM fraksiyonu TM alt indisi olarak verilir. Tüm polimerizasyonların ilk basınçlarını 25 MPa'a getirmek için ortama basılan CO₂ miktarı artan monomer miktarıyla azalmıştır.

Çizelge 11.3. P(Zonyl-TM-ran-MMA-ran-BA) terpolimerleri kodları, besleme ve NMR fraksiyonları

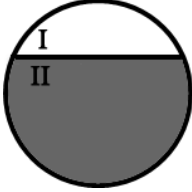
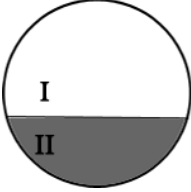
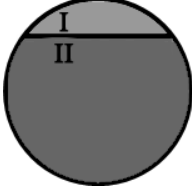
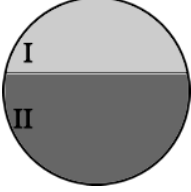
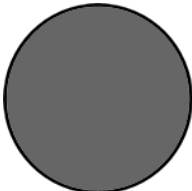
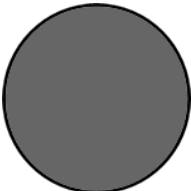
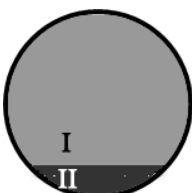
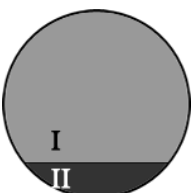
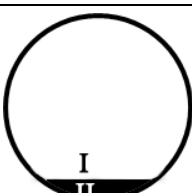
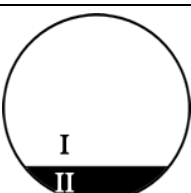
Kopolimer Kod	Monomer Besleme Oranları (% Wt)			Kopolimer NMR Oranları (% Wt)			AIBN (% Wt)	Verim (%)
	Zonyl-TM	BA	MMA	Zonyl-TM	BA	MMA		
BT ₁	21	25	54	33,0	26,5	40,5	1,0	80
BT ₂	21	20	59	21,7	22,9	45,4	0,5	88
BT ₃	21	5	74	26,8	10,3	62,9	0,75	85

Şekil 11.2' de TM serisi kopolimerlerinin (TM₁, TM₁₀ ve TM₃₅) polimerizasyon sırasında çekilmiş fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 11.2. TM₁, TM₁₀ ve TM₃₅ kopolimerizasyonlarının zamanın fonksiyonu olarak polimerizasyon esnasında fotoğraflanması.

CO₂-genişlemiş monomer fazda gerçekleşen TM₁ ve TM₃₅ polimerizasyonlarının şematik karşılaştırmalı olarak açıklaması ise şekil 11.3 de görülmektedir.

	TM ₁ @ 80°C	TM ₃₅ @ 80°C	Polimerizasyon sırasında faz durumları
a			Kopolimerizasyon başlamadan hemen önceki durumlar. Sıvı fazda monomer-CO ₂ etkileşimleri başlamamış. Sk- faz içerisinde çözünmüş monomer buharı mevcut.
	10,0 MPa-1 dak	11.5 MPa-1 dak	
b			Faz I: Monomer buharı ve süperkritik CO ₂ Faz II: CO ₂ -Genişlemiş sıvı monomer karışımı
	12,0 MPa-5 dak	12,4 MPa-4 dak	
c			Faz I: Monomer buharı ve süperkritik CO ₂ Faz II: CO ₂ -Genişlemiş sıvı monomer karışımı, oligomerler ve kısa kopolimer zincirleri
	12.4 MPa-30 dak	11.6 MPa-33 dak	
d			Tamamıyla opak faz: CO ₂ -Genişlemiş sıvı monomer karışımı, Oligomer içeren ufak monomer damlaları ve kısa kopolimer zincirleri
	12.4 MPa-32 dak	11.6 MPa-34 dak	
e			Faz I: ScCO ₂ içerisinde kısmen çözünen kısa kopolimer zincirler. Faz II: CO ₂ -Genişlemiş sıvı monomer karışımı, çökmüş uzun kopolimer zincirleri, kısa kopolimer zincirleri
	13.0 MPa-316 dak	11.7 MPa-135 dak	
f			Faz I: ScCO ₂ ve scCO ₂ içerisinde çözünen oligomerler. Faz II: Tamamıyla çökmüş uzun ve kısa zincirli kopolimerler
	13.1 MPa-480 dak	13.0 MPa-480 dak	

Şekil 11.3. CO₂-Genişletilmiş Monomer faz kopolimerizasyonu şematik anlatımı.

Şekil 11.2 ve 11.3’de görüldüğü gibi, polimerizasyon başlamadan hemen önce ortamda monomer karışımı+başlatıcı+CO₂ vardır. Monomer karışımı üzerine CO₂ basıldıktan kısa bir süre sonra (2, 3 dakika içinde), CO₂ - monomer etkileşimleri başlaması ile birlikte monomer faz yükselmeye başlar. Şekil 11.3-a’ da görüldüğü gibi aynı miktar CO₂ basılmasına karşın (36,5 g), TM₁ polimerizasyonu ilk basıncı 10 MPa olurken, TM₃₅ polimerizasyonu ilk basıncı 11,5 MPa olmaktadır. Bunun sebebi ortama eklenen Zonyl-TM miktarının TM₃₅ de daha fazla olmasıdır (Çizelge 11.1). Ortamdaki Zonyl-TM miktarı arttıkça, süper kritik (Sk) fazda çözünmüş haldeki monomer miktarı daha fazla olmakta ve dolayısıyla daha az CO₂ molekülü sıvı monomer fazda etkileşime girmektedir. Bunun sonucu olarak hem başlangıç basıncı daha yüksek hem de sıvı monomer faz çizgisi daha aşağıda kalmaktadır (Şekil 11.3-a). Polimerizasyon başladıktan 4-5 dakika sonra, CO₂-sıvı monomer etkileşimi artmakta ve sıvı faz çizgisi seviyesi yükselmeye başlamaktadır. Bu faz çizgisi yükseldikçe, 2 etkin faz meydana gelmektedir. Birinci faz, polimerizasyon sıcaklığında dengede olan monomer buharı ve bu monomer buharının çözündüğü süper kritik CO₂’ den oluşan şeffaf fazdır. İkinci faz ise CO₂ tarafından şişmiş sıvı monomerden meydana gelen CO₂-genişlemiş monomer fazıdır (Şekil 11.3-b). Polimerizasyonun tümü yoğun olan bu genişlemiş sıvı fazda meydana geldiği için bu polimerizasyon CO₂-genişlemiş sıvı polimerizasyon diye adlandırılmaktadır. Süre ilerledikçe, CO₂-genişlemiş sıvı monomer karışımı seviyesi yükselmekte ve süper kritik fazdaki şeffaf faz bulanmaya başlamaktadır (Şekil 11.3-c). Burada yükselen sıvı faz, sıvı monomer karışımı, kısa zincirli polimerler ve oligomerlerden meydana gelmektedir. Diğer yandan, bulanmaya başlayan monomer fazında ise çözünen monomer buharı yoğunluğu sıvı fazın yükselmesinden dolayı artmakta ve dolayısıyla faz şeffaflığını kaybetmektedir (Şekil 11.3-c). Bu olay meydana geldikten çok kısa bir süre sonra faz çizgisi tamamen ortadan kaybolur ve polimerizasyon uzun bir süre şeffaf olmayan heterojen bir fazda sürer. Bu tamamıyla bulanık faz, CO₂-genişlemiş sıvı monomer karışımı, oligomer içeren ufak monomer damlaları ve kısa kopolimer zincirlerinden meydana gelmektedir (Şekil 11.3-d). Belli bir süre geçtikten sonra, CO₂ molekülleri tarafından sarılı polimerizasyon ortamındaki polimer zincirleri, CO₂ molekülleri tarafından CO₂-genişlemiş sıvı monomer fazında tutunamayacak kadar uzamasıyla çökme başlar (Şekil 11.3-e). Çökelmenin başlaması için geçen süre ortamdaki CO₂/monomer miktarına bağlı olarak değişmektedir. TM₁ de birim zincir başına düşen CO₂ miktarı daha fazla olduğu için bu süre 316 dakika sürmekteyken,

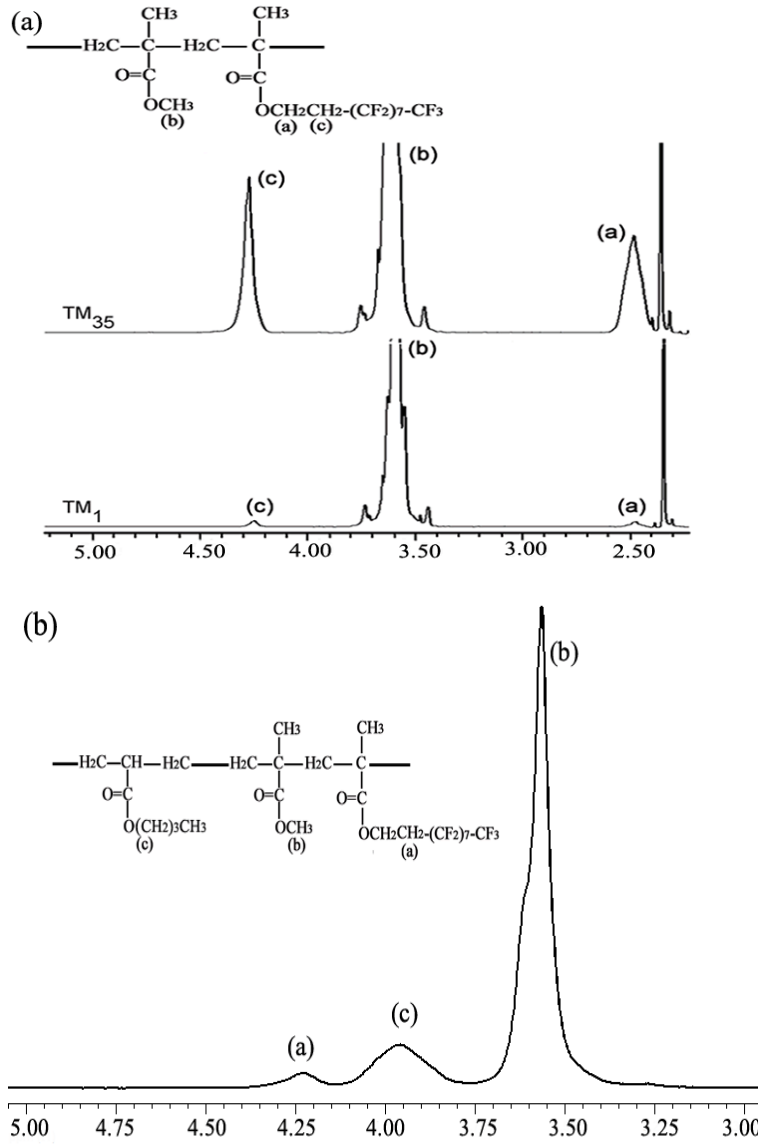
TM₃₅ de bu süre 135 dakikadır. Dolayısıyla tekrar iki faz meydana gelmiştir. Bu fazlardan üstte olan, skCO₂ içerisinde kısmen çözünen kısa kopolimer zincirlerden meydana gelirken, alttaki faz ise, CO₂-genişlemiş sıvı monomer karışımı, çökmüş uzun kopolimer zincirleri, kısa kopolimer zincirlerinden meydana gelir. Polimer zincirlerinin ilk çökmeye başladığı andaki polimerizasyon ortamının basıncı da CO₂/monomer oranına bağlı olarak değişmektedir. CO₂/monomer oranının daha yüksek olduğu TM₁ (292,0) kopolimerizasyonu basıncı çökmenin ilk başladığı anda 13 MPa iken, bu oranın TM₁'e nazaran daha çok daha düşük olduğu TM₃₅ (5,7) kopolimerizasyonu basıncı 11,7 MPa'dır (Şekil 11.3-e). Polimerizasyon sonlandırılmadan hemen önce çökme neredeyse tamamlanmıştır ve iki faz net bir çizgi ile yeniden belirgin hale gelir. Faz-I' de skCO₂ ve skCO₂ içerisinde çözünen oligomerler bulunurken, faz-II'de tamamıyla çökmüş uzun ve kısa zincirli kopolimerler bulunmaktadır (Şekil 11.3-e). Polimerizasyon sonlandığı zaman her iki kopolimerinde (TM₁ ve TM₃₅) son basınçları $13 \pm 0,1$ MPa olarak eşitlenmektedir. Bunun sebebi her iki polimerizasyon ortamına da aynı miktar CO₂ basılmasından kaynaklanır. Polimer zincirleri çökmeden önce, farklı oranda CO₂/monomer oranları olduğundan dolayı polimerizasyon esnasında farklı basınçlar oluşmuştur. Ancak polimer zincirleri çöktükten sonra her iki ortamda da zincir etrafındaki tüm CO₂ serbest kaldığından dolayı, tüm polimerizasyonlar da son basınçlar eşitlenmektedir.

TMSt ve BT serisi polimerleri de CO₂-genişlemiş sıvı monomer fazında gerçekleştirilmiştir. TMSt serisi kopolimerlerinin ilk basınçları 25 MPa da eşitlemek için farklı miktarlarda CO₂ basılmıştır (Çizelge 11.2). Beslenen Zonyl-TM oranı arttıkça, kopolimerizasyon basıncın 25 MPa olması için basılması gereken CO₂ miktarı da azalmıştır. Ortama beslenen monomer miktarı arttıkça, CO₂ için serbest hacim azalacak ve basınç daha kolay 25,0 MPa değerine ulaşacaktır. Kopolimerizasyon bittikten sonra, yani polimer zincirleri dibe çöktükten sonra ortam basıncı, ortama basılan CO₂ miktarına bağlı olarak artan Zonyl-TM oranı ile paralel düşmüştür (Çizelge 11.2). İlk ve son basınçlar arasındaki basınç farkı, artan Zonyl-TM ile 1,1 ile 2,0 MPa arasında değişmiştir (Çizelge 11.2).

11.1.3. CO₂-Genişletilmiş Monomer Ortamında Sentezlenen Kopolimerlerin Karakterizasyon Sonuçları

11.1.3.1. Kopolimerlerde Monomer İçeriklerini Veren ¹H-NMR Sonuçları

CO₂-genişlemiş sıvı monomer fazında sentezlenen kopolimerlerin, kopolimer fraksiyonları ¹H-NMR ile belirlenmiştir (Şekil 11.4). Şekilde, poli(Zonyl-TM-ran-MMA) ve poly(Zonyl-TM-ran-MMA-BA) polimerlerinin örnek ¹H-NMR spektrumları görülmektedir. 4,3 ppm de gelen pik poli(MMA-ran-Zonyl-TM) kopolimerindeki Zonyl-TM kısmındaki karboksilik aside bağlı metilen grubuna ve 2,5 ppm de gelen pik ise aynı kısımdaki perfloro akrilat kısmına bağlı metilen grubuna aittir. Diğer yandan, 3,6 ppm de gelen pik ise MMA kısmına ait metil grubuna aittir (Şekil 11.4-a) [Park, 1997; Cengiz, 2011]. TM₁ ve TM₃₅ ¹H-NMR pikleri karşılaştırıldığı zaman 2,3 ve 4,3 ppm de gelen perfloro akrilat kısmına ait pikler Zonyl-TM oranı arttıkça artmakta ve MMA kısmına ait ve 3,6 ppm de gelen pik ise azalmaktadır (Şekil 11.4-a). Diğer yandan 4,0 ppm de gelen pik BT serisi terpolimerinin BA kısmının karboksilik asidine bağlı metilen grubundan kaynaklanmaktadır (Şekil 11.4-b) [Saidi, 2006; Cengiz, 2012]. P(Zonyl-TM-ran-St) kopolimerindeki Stiren halkalı gruplarının elektronegatif yapılarından dolayı akrilatlar gibi tek bir pik yerine dallanmış pikler vermektedirler. Stiren yapısı spektrumda 6,58 ile 7,03 ppm arasındaki yarılmış proton pikleri alınmıştır [Saidi, 2006]. Poli(MMA-ran-Zonyl-TM) kopolimerindeki MMA ve Zonyl-TM gruplarının miktarı PMMA ve PFMA gruplarındaki metil protonlarının (-COOCH₃) ve metilen protonlarının (-H₂Rf) integral oranları hesaplanarak bulunmuştur (Şekil 11.4-a). Diğer yandan, Poli(MMA-ran-Zonyl-TM-BA) terpolimerindeki farklı BA kısmı ise BA kısmındaki metil protonlarının (-COOCH₃) integral oranları kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 11.4-b). P(Zonyl-TM-ran-St) kopolimerindeki St kısmı ise halkalı yapıdaki metil protonlarının (-C₆H₅-H) integral oranları kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm analiz ve hesaplamalar MestReC programı ile yapılmıştır.



Şekil 11.4. Örnek ^1H -NMR spektrumları (a) TM₁ ve TM₃₅ kopolimleri (b) BT₂ kopolimeri

11.1.3.2. Kopolimer Molekül Ağırlıkları, İntrinsik Viskozite Sonuçları ve CO₂ Miktarının Polimer Molekül Ağırlıkları Üzerine Etkisi

Çizelge 11.4' de TM, BT ve TMSt serisi kopolimerleri için kopolimer molekül ağırlıkları M_w , M_n , intrinsik viskozite sonuçları ve Çizelge 11.5'de verilen MH sabitleri ile hesaplanmış viskozite-molekül ağırlığı (M_v) değerleri sonuçları görülmektedir. MH denklemi kullanılarak hesaplanan MH sabitleri Çizelge 11.5' de verilmektedir. Kopolimer MH değerleri incelendiği zaman, TM serisi kopolimerleri için α değeri (0,93) PMMA'nın α değerinden (0,80) daha yüksek çıkmaktadır. TMSt serisi kopolimeri α değeri ise (0,91), PS homopolimeri α değeri (0,76) ile TM serisi

kopolimerler α değeri arasında çıkmaktadır. Bu literatür sonuçları ve deneysel sonuçlar birbirleri ile örtüşmektedir.

Çizelge 11.4. TM, BT ve TMSt kopolimerleri intrinsik viskozite ve GPC sonuçları.

Kopolimer	η^a (dL/g)	M_w^b (kg/mol)	M_n^b (kg/mol)	PDI	M_v^c (kg/mol)
TM ₁	0,374	120	33	3,64	113
TM ₃	0,362	110	33	3,33	109
TM ₅	0,266	70	28	2,50	78
TM ₁₀	0,244	69	28	2,46	71
TM ₂₀	0,212	66	28	2,36	61
TM ₂₅	0,204	53	21	2,52	59
TM ₃₀	0,143	42	19	2,21	40
TM ₃₅	0,122	36	19	1,89	34
BT ₁	0,100	20	12	1,69	20
BT ₂	0,350	80	26	3,05	80
BT ₃	0,150	32	12	2,71	31,5
TMSt ₂₁	0,292	58	15	3,93	57,5
TMSt ₂₉	0,245	46	15	3,13	46,6
TMSt ₄₈	0,180	32	13	2,36	32,3
TMSt ₅₆	0,185	34	18	1,90	33,4

Çizelge 11.5. TM, BT ve TMSt kopolimeri için hesaplanmış Mark Houwink sabitleri

Kopolimer Serileri	Çözgen	α	$K \times 10^5$ (dL/g)	Referans
TM	Klorofom	0,93	0,74	Cengiz,2012
TMS _t	Klorofom	0,91	1,15	Tez Çalışması
BT	Klorofom	0,84	2,99	Tez Çalışması
PBA	THF	0,70	12,2	Beuermann, 1996
PS	Klorofom	0,76	7,16	Mark, 2006
PMMA	Klorofom	0,80	4,80	Wagner, 1987

CO₂-genişletilmiş sıvı monomer fazı polimerizasyonunda, kopolimer molekül ağırlığı üzerine, AIBN fraksiyonları tüm polimerizasyonlarda sabit tutulduğundan dolayı, beslenen Zonyl-TM miktarının ve toplam monomer başına düşen CO₂ oranlarının etkili olduğu görülmektedir. Çizelge 11.6' de TM ve TMSt serileri için toplam monomer başına ve birim Zonyl-TM monomeri başına düşen CO₂ oranları ve MH sabitleri kullanılarak hesaplanmış M_v değerleri görülmektedir.

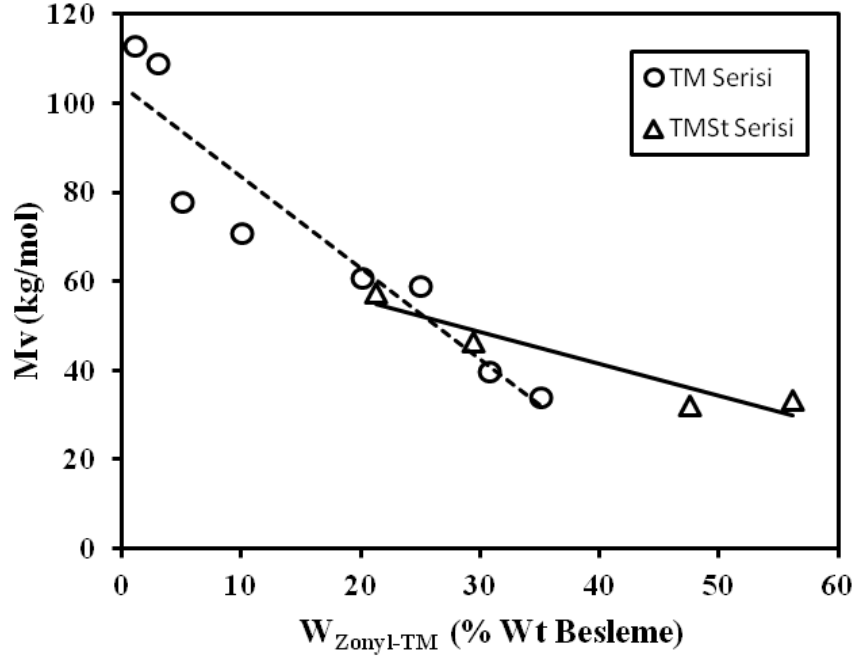
Çizelge 11.6. P(Zonyl-TM-ran-MMA) ve p(Zonyl-TM-ran-Stiren) kopolimerleri molekül ağırlığı üzerine CO₂ etkisi.

Copolymer	$[W_{CO_2}/(W_{Zonyl-TM})]^a$	$[W_{CO_2}/(W_{MMA}+W_{Zonyl-TM})]^b$	M_v^c (kg/mol)
TM ₁	146.1	2.99	113
TM ₃	81.1	2.94	109
TM ₅	37.4	2.83	78
TM ₁₀	19.9	2.66	71
TM ₂₀	9.5	2.33	61
TM ₂₅	7.5	2.19	59
TM ₃₁	5.7	2.00	40
TM ₃₅	4.9	1.89	34
TMSt ₂₁	6,8	1,72	57,6
TMSt ₂₉	4,3	1,49	46,7
TMSt ₄₈	2,1	1,10	32,3
TMSt ₅₆	1,7	0,97	33,4

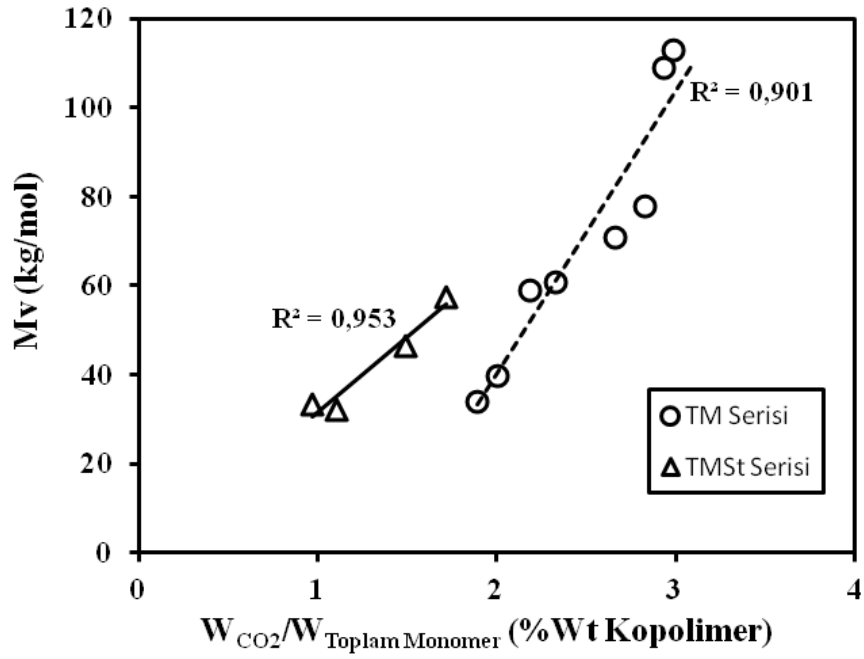
^a: CO₂' in kopolimerdeki Zonyl-TM monomerine ağırlıkça oranı

^b: CO₂' in kopolimerdeki ağırlıkça toplam monomer oranı

TM ve TMSt kopolimeri için molekül ağırlığı üzerine beslenen ağırlıkça % Zonyl-TM etkisi Şekil 11.5' de ve toplam monomer başına CO₂ etkisi ise Şekil 11.6'da görülmektedir. BT serisi polimerlerinde AIBN değişikliği incelendiği için bu seri için molekül ağırlığı üzerine CO₂ etkisi tartışılmamıştır. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttıkça, kopolimerlerin daha kısa zincirler halinde daha kısa sürede çökmeye başladıkları görülmektedir (Şekil 11.3-e). Zonyl monomerinde var olan uzun perfloroalkil etil metakrilat yan gruplar, kopolimer zincirleri büyürken kıvrılmaya başlarlar ve birbirleri ile etkileşime girerler, dolayısıyla CO₂ molekülü zincirlerden dışarı doğru atılır ve böylece polimer zincirleri başına düşen CO₂ azalacağı için polimer zincirler çökmeye başlarlar. Çöken polimer zincirleri uzamak yerine sonlanmayı tercih ederler ve dolayısıyla kopolimer molekül ağırlıkları artan Zonyl-TM oranına bağlı olarak düşer (Şekil 11.5). Toplam monomer başına düşen CO₂ oranı arttırıldığı zaman TM ve TMSt kopolimerleri molekül ağırlıklarının arttığı Şekil 11.6 ve Çizelge 11.6' de görülmektedir. Şekil 11.5 ve 11.6 incelendiği zaman yan ve uzun zincirleri olan bir polimerin sentezinde, polimer molekül ağırlığı yan zincir konsantrasyonu artması ile ters orantılı, zincir başına CO₂ oranı artmasıyla doğru orantılı olarak değişmektedir.



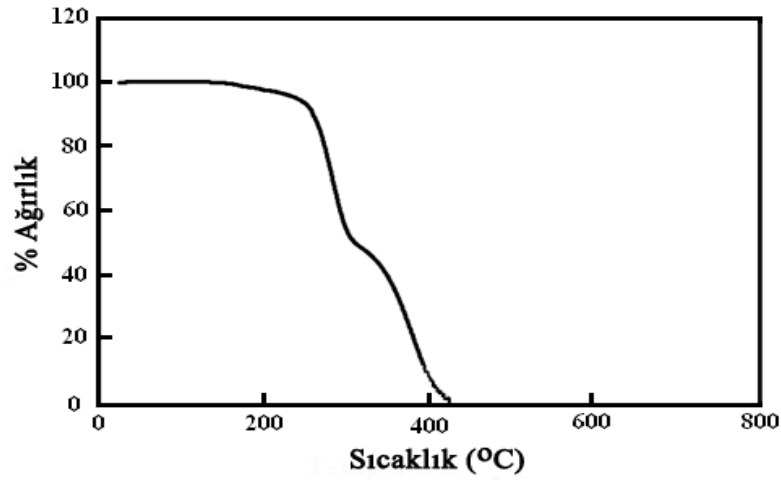
Şekil 11.5. Kopolimerdeki beslenen Zonyl-TM ile kopolimer molekül ağırlığı değişimi



Şekil 11.6. Kopolimerdeki toplam monomer başına CO₂ oranının kopolimer molekül ağırlığı üzerine etkisi.

11.1.3.3. Kopolimerde Bozunma Sıcaklığı (TGA) ve Tg (DSC) Sonuçları

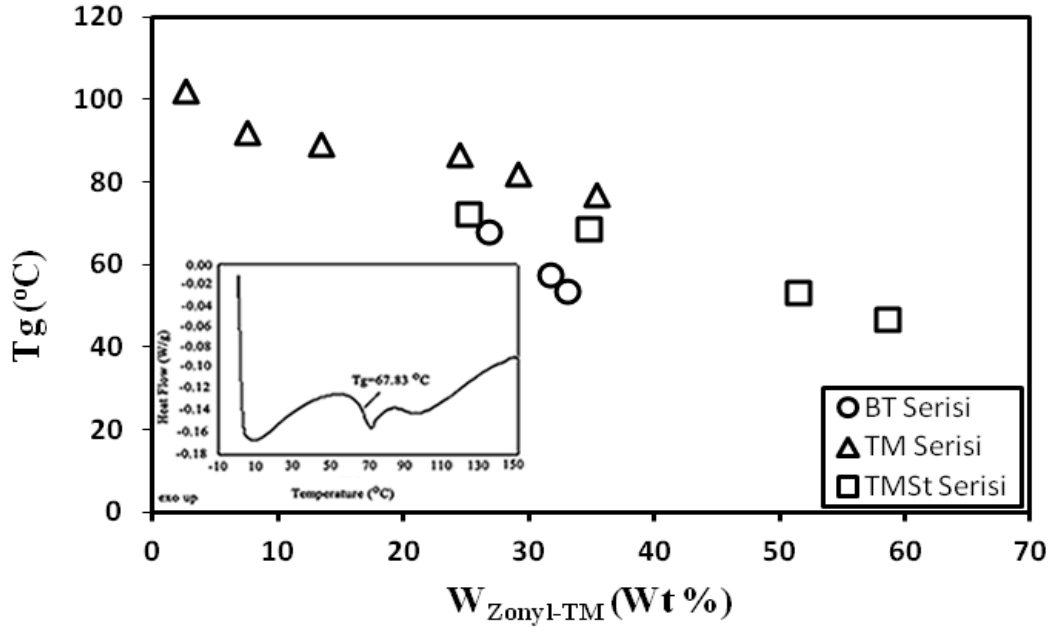
Kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları TGA ile ölçülmüştür. Şekil 11.7' de TM₃₅ kopolimeri örnek TGA termogramı görülmektedir. TM₃₅ kopolimerinin bozunması 3 basamakta meydana gelmektedir. Birinci adımda kopolimerin ağırlıkça % 2,9'u 170 °C bozunmuştur. İkinci adımda ise, %48,3' ü 280 °C' de bozunmuştur ve kalan %47,8'si ise 380 °C de bozunmuştur (Şekil 11.7). TM serisi kopolimerlerin birinci basamakta ağırlıkça %3-4' ü 160-170 °C arası, ikinci basamakta %47-49'u 270-280 °C' de bozunurken geri kalan kısmı 380±3 °C de bozunmaktadır. TMSt serisi kopolimerleri ise 2 basamakta bozunduğu görünmüştür. Birinci basamakta ağırlıkça %2-3'ü 120-130°C arası bozunurken geri kalan kısmı 395-405°C arası bozunmaktadır.



Şekil 11.7. TM₃₅ kopolimerinin TGA grafiği

Kopolimer camsı geçiş sıcaklıkları kopolimer ilk bozunma sıcaklığının altında dakikada 5 °C'lik sıcaklık artışları ile DSC ile ölçülmüştür. DSC termogramları bize kopolimerin random olduğunu göstermektedir (Şekil 11.8). Bir polimerin DSC termogramı eğer polimer homopolimer ise veya random kopolimer ise tek bir pik vermektedir. Ancak kopolimer blok veya aş kopolimer ise bu durumda DSC termogramında kopolimeri oluşturan homopolimerlerin Tg değerlerinde pikler görülmektedir (Park, 1997). Her üç seri kopolimerin Zonyl-TM içeriği arttıkça kopolimerin Tg değerinin düştüğü görüşmüştür (Şekil 11.8). Şekilde TM serisi, TMSt serisi ve BT serisi polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırılma grafiği verilmektedir. Şekilde ayrıca örnek olarak BT₃ kopolimerinin DSC

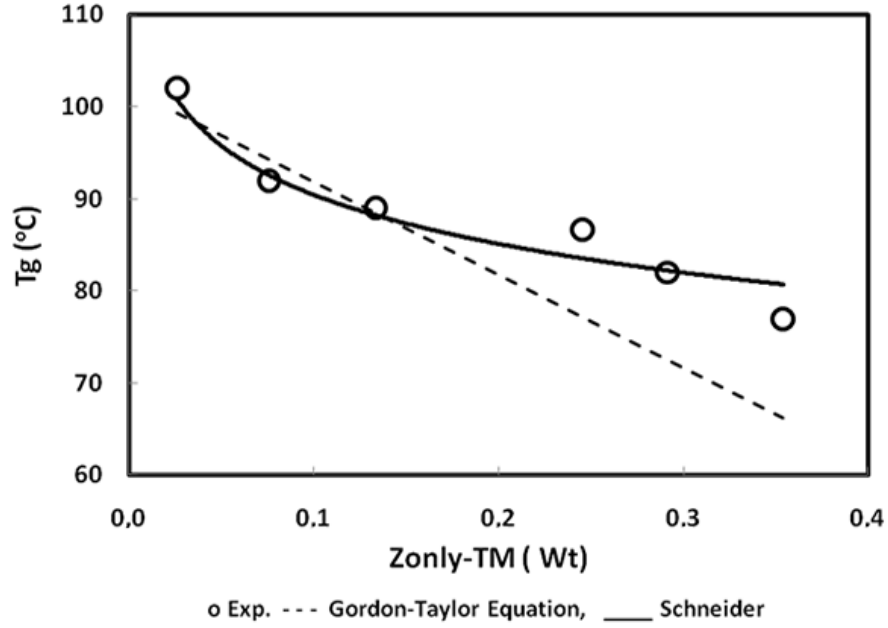
termogramı görülmektedir. Artan Zonyl-TM içeriği ile kopolimer camsı geçiş sıcaklıklarındaki düşüşün sebebi, Zonyl-TM monomerinin $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x$ - yan zincirindeki CF_2 - grup sayısının artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 11.8. TM, TMSt ve BT serisi polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırılması (Figür içerisindeki DSC termogramı BT₃ terpolimerine aittir)

11.1.3.4. Kopolimer Tg'sinin ve Serbest Hacminin Homopolimer Değerlerinden Teorik Hesaplanması

Literatürde, PS homopolimeri Tg değeri 100 °C [Mark, 2009], PMMA homopolimeri Tg değeri 105-110 °C [Mark, 2009; Zhou, 2008], PBA homopolimeri Tg değeri – 60 °C [Paris, 2006] olarak rapor edilmiştir. SkCO₂ ortamında homojen polimerizasyon tekniği ile sentezlenen Poly(Zonyl-TM) homopolimerinin Tg değeri ise 40 °C olarak ölçülmüştür. Gordon-Taylor (G-T) ve Scheinader (Sch) eşitlikleri ve homopolimer literatür Tg değerleri kullanılarak TM serisi kopolimerlerin hesaplanmış Tg değerleri ile deneysel sonuçların karşılaştırılması Şekil 11.9 de görülmektedir.



Şekil 11.9. Artan Zonyl-TM içeriği ile TM kopolimerlerinin Tg değerleri değişimi ve modellenmesi

Şekil 11.9’da görüldüğü gibi, Eşitlik 10.2 kullanılarak G-T denklemi ile hesaplanmış Tg değerleri artan Zonyl-TM ile doğrusal olarak azalmaktadır. Eşitlikteki k sabiti 0,405 olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan, Eşitlik 10.3 kullanılarak Sch denklemi ile hesaplanmış Tg değerleri deneysel sonuçlarla çok daha iyi uyum içerisindedir. Eşitlikteki, k değeri 0,405 G-T denklemi ile bulunan değer alınmıştır. Deneysel sabitler, K_1 ve K_2 değerleri nümerik iterasyon yöntemi ile sırasıyla 1.6 ve 2,0 olarak hesaplanmıştır. Deneysel Tg değerleri G-T denkleminde Zonyl-TM içeriği ağırlıkça 0,14 değerine kadar negatif sapma gösterirken, Zonyl-TM içeriğinin ağırlıkça 0,14 den daha fazla bölgelerde pozitif sapma göstermektedir (Şekil 11.9). Kopolimerdeki Zonyl-TM oranına bağlı olarak G-T denkleminde negatif sapmadan pozitif sapmaya doğru bir geçiş söz konusudur. Bu geçişin sebebi kopolimerdeki serbest hacim değişimi ile dipol-dipol etkileşimlerinin bir yarışının sonucudur. Kopolimerdeki Zonyl-TM içeriğinin artması ile hem kopolimer serbest hacmi hem de kopolimerdeki $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ile $\text{C}=\text{O}$ grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimleri artmaktadır. Zonyl-TM oranı ağırlıkça 0,14’ e kadar artan Zonyl-TM ile kopolimer serbest hacmi artışı daha baskın olduğu için Tg nin düşüşü daha keskin olur ve bu bölgede deneysel Tg değerleri G-T eşitliğinden negatif sapar. Diğer yandan, Zonyl-TM oranı 0,14 den sonra kopolimerdeki dipol-dipol etkileşimleri baskın olur ve kopolimer zincir hareketlerinin, artan Zonyl-TM ile azalma hızını

düşürür. Dolayısıyla deneysel Tg değerlerindeki artan Zonyl-TM ile azalma hızı düşer ve Tg değerleri G-T denkleminde pozitif saparlar.

Genellikle, polimerlerin Tg değerleri üzerine serbest hacim etkisi dışında etkileyen faktörler, polimer molekül ağırlığı, simetri, kimyasal yapı ve moleküller arası kuvvetler sayılabilir [Billmeyer, 1984]. Ancak, Tg değişimi üzerine en fazla etki yapan faktör uzun yan zincirlerin varlığında meydana gelen polimer zincirlerini serbest dönme etkileridir [Grampel, 2004; Garcia, 2006]. Literatür sonuçlarına göre bir kopolimer Zonyl-TM gibi uzun ve yoğun yan zincirleri olan bir komonomer içeriyorsa, kopolimer Tg değerleri tamamıyla serbest hacimden etkilenir [Grampel, 2004; Cengiz, 2011].

Çizelge 11.7 PALS sonuçları [Bomford, 2006] ve TM serisi kopolimerleri Serbest hacim değerleri

Kopolimer	F ^a Atom İçeriği	I ₃ ^b	R _H (Å) ^b	V _f (Å ³) ^c	F _v ^d
MMA	0,0	0,3000	2,9500	107,5	0,0484
TM ₁	0,025	0,2980	3,0114	114,4	0,0511
TM ₃	0,043	0,2965	3,0553	119,5	0,0531
TM ₅	0,084	0,2932	3,1553	131,6	0,0579
TM ₁₀	0.134	0.2891	3,2805	147,9	0,0641
TM ₂₀	0.211	0.2829	3,4677	174,7	0,0741
TM ₂₅	0.236	0.2809	3,5303	184,3	0,0776
TM ₃₀	0.266	0.2785	3,6036	196,0	0,0819
TM ₃₅	0.281	0.2772	3,6414	202,3	0,0841
Zonyl-TM	0.432	0.2650	4,0150	271,1	0,1078

^a: Zonyl-TM-MMA kopolimer atom sayılarından hesaplanmıştır

^b: Bamford²¹ deney sonuçları ve Zonyl-TM-MMA kopolimeri F atom içeriği kullanılarak hesaplanmıştır.

^c: Denklem 10.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

^d: Denklem 10.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

Kopolimer serbest hacmin artması, kopolimer zincirlerinin daha kolay hareket etmesini sağlar ve dolayısıyla kopolimer camsı geçiş sıcaklıklarını düşürür. TM, BT ve TMSt kopolimerleri Tg değerleri karşılaştırılması Şekil 11.8 da görülmektedir. TM serisi kopolimerlerine BT serisinde ilave olarak BA girmesi, BT serisi kopolimerlerinin Tg değerlerinin TM serisinden daha düşük olmasına neden

olmuştur. Bunun sebebi BT serisindeki ilave BA kısmı polimerdeki serbest hacmin daha artmasına neden olmasından kaynaklıdır. Kopolimer serbest hacim artışını göstermek için TM serisi kopolimerleri serbest hacimleri, Bomford et al., perfloro kopolimer için yaptıkları deneysel PALS sonuçları kullanılmıştır [Bomford, 2006] ve bölüm 10.2.2.5 detaylı olarak anlatıldığı gibi hesaplanmıştır (Çizelge 11.7). Hesaplamalarda, Zonyl-TM monomerinin hepta-floro-butil-metakrilat (HFBMA) gibi kopolimerdeki Flor atomunun bir fonksiyonu olarak davrandığı varsayılmıştır. Bomford ve grubu, HFBMA ve MMA monomerleri için R_H değerini sırasıyla $3.981\text{\AA}$ ve $2.95\text{\AA}$ olarak rapor etmişlerdir [Bomford, 2006]. Bu değerler kullanılarak F atom fraksiyonuna bağlı olarak Zonyl-TM R_H değeri $4,015\text{\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonucun, HFBMA' ya göre daha büyük çıkması, Zonyl-TM nin daha uzun yan gruplarının olmasından kaynaklıdır. Çizelge 11.7 incelendiği zaman, kopolimer serbest hacim boyutu (V_f) ve serbest hacim fraksiyonları artan Zonyl-TM ile paralel olarak arttığı görülmektedir. Serbest hacim artışı kopolimer zincirlerinin daha kolay hareket etmesini sağlayacak ve dolayısıyla da Tg değerleri de düşecektir.

11.2. Süperhidrofob/Süperoleofob Yüzey Sentezi

Çalışmalarda süperhidrofop ve süperoleofop yüzeyler CO_2 ve organik çözücü kullanılarak sentezlenmiştir. P(Zonyl-TAN/TM) homopolimerleri organik çözücü içerisinde çözünmediğinden dolayı, CO_2 'in çözücü olduğu denemelerde kullanılmıştır. Diğer yandan TM, BT ve TMSt serisi kopolimerler organik çözücülerde çözündüğü için bu kopolimerler organik çözücü denemelerinde kullanılmıştır.

11.2.1. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Yüzeyler

TM, BT ve TMSt serisi kopolimerler organik bir çözücü içerisinde çözünerek düz filmleri sentezlenmiştir ve düz filmlerin yüzeyleri karakterize edilmiştir. Elde edilen yüzeylerin SFE değerleri ve hegzadekan sıvı temas açıları karşılaştırılmıştır. Diğer yandan, organik çözücü içerisinde TM ve TMSt kopolimerleri ile faz ayrımı tekniği kullanılarak pürüzlü yüzeyler sentezlenmiş ve bu yüzeyler karakterize edilmiştir.

11.2.1.1. Kloroform Kullanılarak Zonyl-TM Kopolimerlerden Pürüzsüz Yüzey Kaplama Yapılması ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları

Süperhidrofob yüzey sentezinde ilk hedef su temas açısı ile düz yüzeylerde 120° ve üzeri temas açılı kopolimer ince filmleri oluşturmaktır. Aynı şekilde süperoleofob bir yüzey için düz yüzeylerde, hegzadekan sıvısı ile yüksek temas açılı ince filmleri oluşturmak gerekmektedir. Bu amaçla, TM, BT ve TMSt kopolimerler kullanılarak elde edilen düz ince filmlerin denge, ilerleyen, gerileyen su damlası temas açısı ve temas açısı karmaşası (CAH) değerleri çizelge 11.8’de ve metilen iyodür, α -bromo naftalin, formamide, etilen glikol ve hegzadekan damlaları ile ölçülmüş sıvı temas açıları değerleri çizelge 11.9’ da verilmektedir.

Çizelge 11.8. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeyleri su θ_e , θ_a , θ_r ve CAH değerleri

Kopolimer	θ_e	θ_a	θ_r	CAH
TM ₁	101	103	55	48
TM ₃	102	106	57	49
TM ₅	104	109	59	50
TM ₁₀	106	110	60	50
TM ₂₀	110	114	63	51
TM ₂₅	111	116	65	51
TM ₃₀	112	118	67	51
TM ₃₅	117	121	69	52
BT ₁	113	115	63	52
BT ₂	112	113	63	50
BT ₃	109	112	62	50
TMSt ₂₁	113	116	75	41
TMSt ₂₉	114	117	72	45
TMSt ₄₈	116	118	70	48
TMSt ₅₆	117	119	68	51

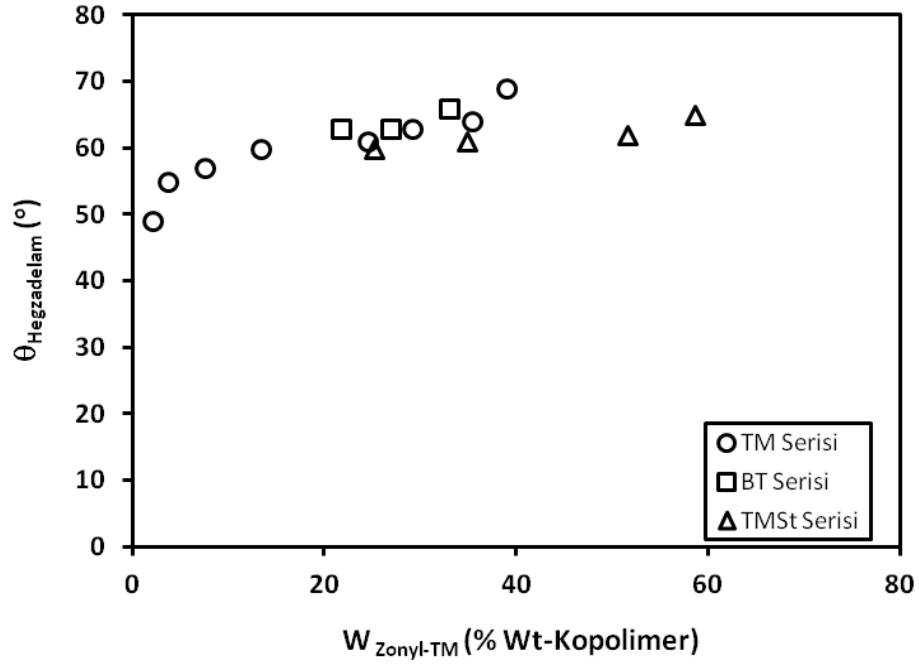
Çizelge 11.9. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeyleri metilen iyodür, α -bromo naftalin, formamide, etilen glikol ve hegzadekan sıvı denge temas açıları

Kod	θ_{Mel2} ($^{\circ}$)	$\theta_{\alpha\text{-Br.Naft.}}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{\text{Formamide}}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{\text{EtilenGlikol}}$ ($^{\circ}$)	$\theta_{\text{Hegzadekan}}$ ($^{\circ}$)
TM ₁	72	61	83	79	49
TM ₃	74	62	85	81	55
TM ₅	78	66	88	84	57
TM ₁₀	82	71	91	88	60
TM ₂₀	90	76	98	93	61
TM ₂₅	92	77	100	94	63
TM ₃₀	93	78	102	95	64
TM ₃₅	97	85	104	98	69
BT ₁	94	83	99	95	66
BT ₂	92	82	97	93	63
BT ₃	91	80	97	93	63
TMSt ₂₁	79	74	92	86	60
TMSt ₂₉	81	76	94	88	61
TMSt ₄₈	85	78	100	92	62
TMSt ₅₆	89	81	102	96	65

Çizelge 11.8’de TM, BT ve TMSt kopolimerler serilerinin denge (θ_e), ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) su temas açıları ve CAH değerleri görülmektedir. Bu çizelge incelendiği zaman, her üç seri kopolimerde de artan Zonyl-TM içeriği ile su temas açısı değerlerinin arttığı ve TM₃₅ ve TMSt₅₆ kopolimerlerinde ilerleyen su temas açısı değerlerinin 120° üzerine çıktığı görülmektedir. Kopolimer CAH değerleri incelendiği zaman Zonyl-TM ile akrilat kopolimerlerde (BT ve TM serisi), CAH değerleri artan Zonyl-TM oranına karşın $50 \pm 2^{\circ}$ de sabit kaldığı görülmektedir. Bir polimerdeki CAH yüzeydeki kimyasal heterojenliğin artması ile artması beklenmektedir, ancak BT ve TM serisi kopolimerde artan Zonyl-TM oranı ile yüzeydeki kimyasal heterojenliğin artmasına karşın sabit kalması ilk bakışta bir çelişki gibi görülmektedir. Ancak artan Zonyl-TM ile yüzeydeki hem θ_a hem de θ_r su damlası temas açısı değerlerinin artmasından dolayı bu sonuçlar normaldir. Normal bir amorf polimerik yüzeyde, θ_a temas açısı ilk kez, ıslanmamış bir yüzeyde ölçülür ve kuvvetli bir polar etkileşime maruz kalır, dolayısıyla yüksek temas açısı sonucuna

ulaşılır. Diğer yandan, θ_r temas açısı bir kez ıslanmış yüzeyde ölçülür. Buda yüzeyde reorantasyonun başlamasına neden olur ve yüzeyde sıvı ile kuvvetli bir etkileşim meydana gelir, dolayısıyla da $\theta_r < \theta_a$ olur. TM ve BT serisi kopolimerin düz yüzeylerinde artan Zonyl-TM oranı ile CAH sabit çıkması nedeni, Zonyl-TM'nin sahip olduğu uzun ve yoğun $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ yan zincirlerden dolayıdır. Yüzeyde belli bir orandan sonra yüzey $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ grupları ile doygunluğa erişecek ve dolayısıyla yüzey kimyasal heterojenliği sabit kalacaktır. Çünkü yüzeyde baskın olan kimyasal grup yoğunluğu, uzun yan perfloro alkil grupları olacaktır. Böylece yüzey CAH değerleri de sabit kacaktır. TMSt kopolimer düz filmleri incelendiği zaman bu olay gözlenmemektedir. TMSt serisinde Zonyl-TM oranı arttıkça yüzeydeki CAH değeri doğru orantılı olarak artmaktadır (Çizelge 11.8). Bunun sebebi, kopolimerdeki stiren yapılarının yüzeyde akrilatlar kadar reorantasyona izin vermemesi ve dönmenin bu kadar kolay olmamasıdır. Dolayısı ile artan Zonyl-TM ile yüzeyde kimyasal heterojenlik artmış ve doğal olarak da CAH değerleri artmıştır.

TM, BT ve TMSt kopolimer düz yüzeyleri üzerinde hegzadekan sıvı temas açısı değerleri incelendiği zaman, artan Zonyl-TM ile hegzadekan sıvı temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 11.10). Şekilde de görüldüğü gibi hegzadekan sıvı temas açısı değerleri maksimum 70° ye ulaşabilmektedir ve belli bir Zonyl-TM değerinden sonra hegzadekan sıvı temas açıları bir plato şeklinde sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar yüzeyin tamamen doygunluğa ulaştığını ve hegzadekan sıvı temas açısı değerinin düz yüzeylerde daha arttırılamayacağını göstermektedir. Bu sonuçlara göre hegzadekan sıvısı temel alındığı zaman, oleofob bir düz yüzeyin sentezlenemediği görülmektedir. Buda bize süperoleofobik yüzey sentezinin, süperhidrofob yüzeylere kıyasla zorluğunu göstermektedir.



Şekil 11.10. Kopolimerdeki artan Zonyl-TM ile hegzadekan sıvı damlası temas açısı değişimi

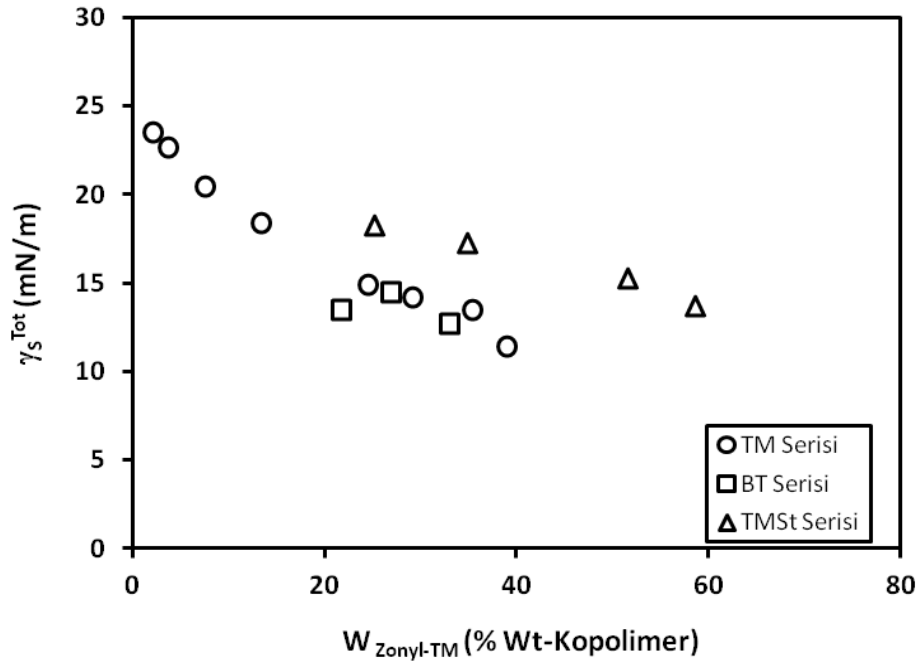
Düz filmlerin SFE değerleri, Çizelge 11.10' da görülmektedir. Kopolimerlerdeki artan Zonyl-TM oranı ile kopolimer SFE değerleri düşmektedir (Şekil 11.11). Nishino ve grubu, ulaşılacak en düşük serbest yüzey enerjisine (6-7 mN/m) sahip yüzeyin hegzagonal -CF₃ yapılarından oluştuğunu rapor etmişlerdir (Nishino, 1999). Çizelge 11.10' da kopolimer düz yüzeylerin SFE değerleri 11,4 ile 23,5 mN/m arası değişen bir aralıktadır ve yapılacak modifikasyonlarla kolaylıkla süperhidrofobluk kazandırılacak değerlere sahiptirler.

Çizelge 11.10. TM, BT ve TMSt kopolimerleri pürüzsüz yüzeylerin SFE değerleri (van Oss-Good yöntemi ile hesaplandı)

Kod	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{tot}
TM ₁	1,86	0,02	0,38	23,1	23,5
TM ₃	1,85	0,02	0,36	22,3	22,7
TM ₅	1,73	0,01	0,25	20,2	20,5
TM ₁₀	1,43	0,01	0,21	18,2	18,4
TM ₂₀	1,28	0,01	0,19	14,7	14,9
TM ₂₅	1,03	0,01	0,19	14,0	14,2
TM ₃₀	1,05	0,01	0,17	13,4	13,5
TM ₃₅	0,49	0,04	0,17	11,2	11,4

Çizelge 11.10' nun devamı

BT ₁	1,02	0,01	0,24	12,5	12,7
BT ₂	1,00	0,04	0,38	13,1	13,5
BT ₃	1,25	0,10	0,70	13,8	14,5
TMSt ₂₁	0,12	0,01	0,07	18,2	18,3
TMSt ₂₉	0,15	0,02	0,04	17,3	17,3
TMSt ₄₈	0,50	0,11	0	15,8	15,3
TMSt ₅₆	0,55	0,08	0	14,2	13,7



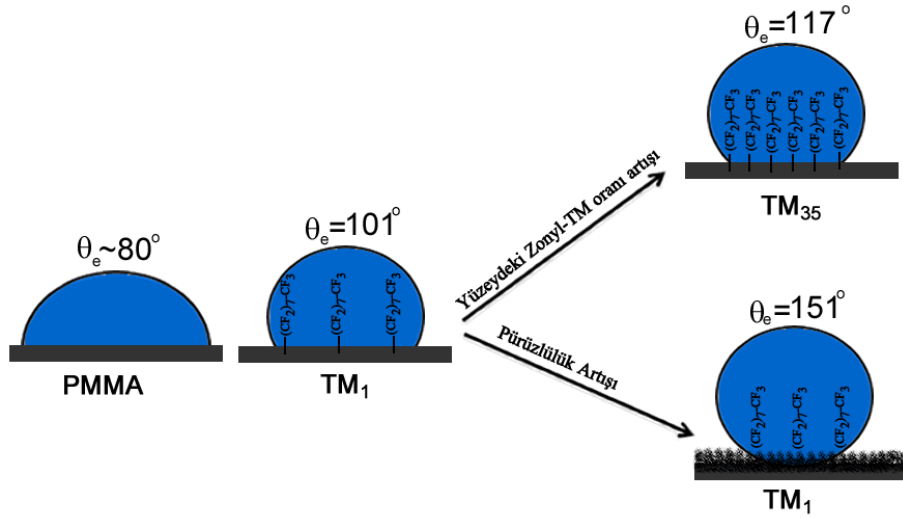
Şekil 11.11. Kopolimerdeki artan Zonyl-TM ile kopolimer SFE değişimi

Çalışmalarımızda düşük SFE sahip düz kopolimer film yüzeyleri pürüzlendirilerek cam yüzeylere iyi yapışan süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzey sentezi amaçlanmıştır. Birçok yüzey modifikasyon tekniği mevcuttur ancak bunların çoğu pahalı teknikler olmakla beraber özel uygulama alanları için geliştirilmiştir. Ticari değeri olabilecek ve kolay bir şekilde büyük yüzeylere uygulanabilecek yüzey sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla, faz ayrımı tekniği, elektrospinning tekniği, püskürtme ile kaplama tekniği ve uygulanan çözücü içerisinde çözünmeyen bir silika partikül ile yüzey pürüzlendirme gibi teknikler kullanılmıştır.

11.2.1.2. THF/Methanol Faz Ayrımı Tekniği ile Pürüzlü Yüzey Sentezi ve Yüzey Karakterizasyon Sonuçları

Bu teknikte polimer çözeltisi belli bir çözücü içerisinde çözünür. Tamamen şeffaf çözelti içerisinde bir kötü çözücü ilavesi ile polimer zincirlerini saran çözücü miktarının azalmasını sağlanır. Böylece birim polimer zinciri başına düşen çözücü miktarı azalacak ve zincirler birbirleri ile etkileşime geçeceklerdir. Bu anda yapılan kaplamalarda polimer yüzeyde bir pürüzlülük medyana getirir. Polimer ile çözücü arasında faz ayrımının başladığı noktada yapılan kaplamalarda maksimum pürüzlülük gözlenir. Çalışmada TM ve TMSt serisi kopolimerleri sistematik olarak faz ayrımı noktasına kadar THF içerisinde çözünmüş polimere metanol ilavesi ile pürüzlü kaplamalar yapılmıştır.

11.2.1.2.1. Zonyl-TM–MMA Kopolimeri Kullanılarak



Şekil 11.12. Yüzey pürüzlüğü ve yüzeydeki flor gruplarının, PMMA yüzeyi temas açısı değeri üzerine etkisi

Şekil 11.12' de ise PMMA homopolimeri temas açısı değerine, yüzeydeki $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ grupları oranının veya yüzey pürüzlülüğünü etkisinin şematik gösterimi vardır. Bu şekil basitçe süperhidrofobluk olayını özetlemektedir. PMMA düz yüzeyi temas açısı $80-90^\circ$ olup hidrofobluk sınırında bir polimerdir. Bu polimerin Zonyl-TM gibi bir monomerler olan kopolimerinde, ağırlıkça MMA miktarı yaklaşık %98 iken ve çok az Zonyl-TM varken düz yüzey su temas açısı değeri 101° ye çıkmaktadır. TM₁ polimerinde yani PMMA homopolimerinden % 2 Zonyl-TM ilavesiyle oluşan

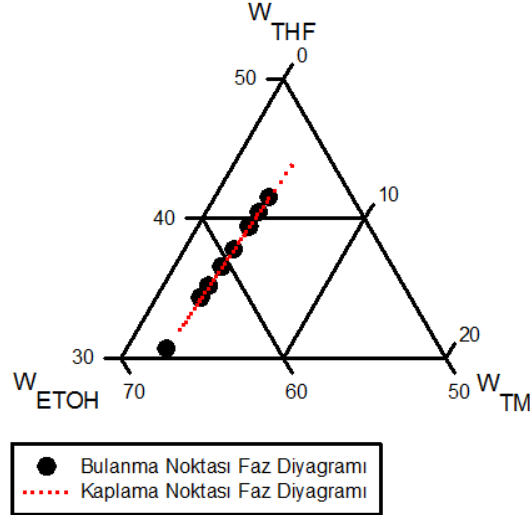
kopolimer yüzeyinin yaklaşık 20° civarı bir temas açısı değeri artışı, Zonyl-TM monomerindeki uzun ve yoğun $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ yan zincirlerin yüzeydeki etkisinden kaynaklanmaktadır. Su temas açısı 101° olan bu kopolimerin, su temas açısı yüzeydeki yan zincir yoğunluğunu ilave Zonyl-TM içeren kopolimer ile arttırarak (TM_{35}) ve TM_1 kopolimerinin yüzeyini faz ayırımı tekniği ile pürüzlendirerek arttırmayı denedik. Şekilde de görüldüğü gibi Zonyl-TM oranı artmış (TM_{35}) düz yüzey temas açısı ancak 117° ye ulaşırken, pürüzlü yüzey temas açısı 151° ye ulaşmış ve süperhidrofob hale gelmiştir.

Çizelge 11.11. TM serisi kopolimerlerin bulanma noktaları ve pürüzlü yüzey kaplama anındaki üçlü faz ağırlıkça % bileşimleri

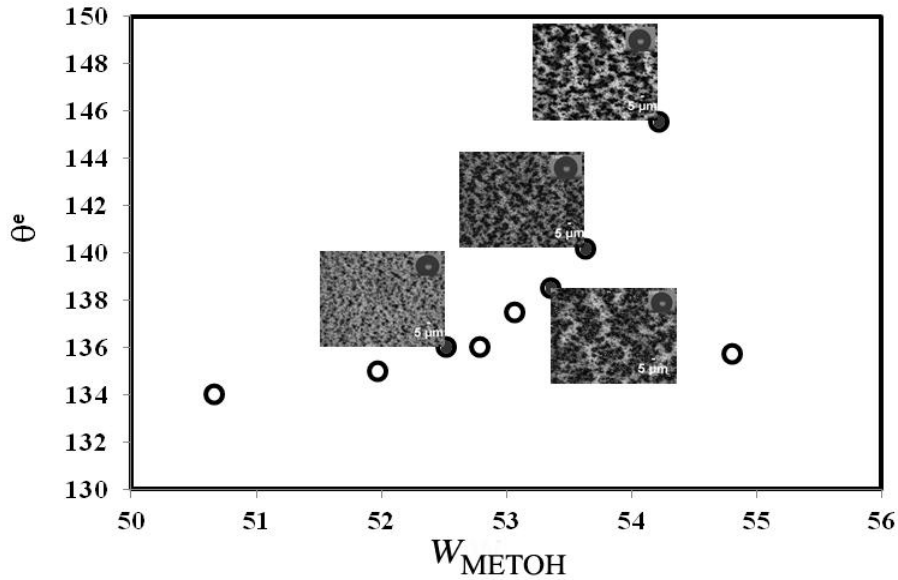
Kopolimer	Bulanma Noktası Anı % Bileşim			Pürüzlü Film Kaplama % Bileşim		
	W_{POL}	W_{THF}	W_{METOH}	W_{POL}	W_{THF}	W_{METOH}
TM_1	3,4	41,5	55,1	3,6	43,8	52,6
TM_3	3,3	40,4	56,3	3,5	42,6	53,9
TM_5	3,1	37,8	59,2	3,2	39,7	57,1
TM_{10}	2,8	35,1	62,0	3,0	36,8	60,2
TM_{20}	2,5	30,6	66,9	2,6	31,9	65,5
TM_{25}	2,8	34,3	62,9	2,9	35,9	61,2
TM_{30}	3,0	36,5	60,5	3,1	38,3	58,6
TM_{35}	3,2	39,4	57,4	3,4	41,5	55,1

Pürüzlülük çalışmasında öncelikle, THF içerisinde çözünmüş ve şeffaf kopolimer çözeltisi içerisine kısım kısım metanol ilavesi ile çözelti bulanma noktaları tespit edilir. Çözeltiye metanol ilavesi ile belli bir noktadan sonra çözelti içerisinde tüm zincirler birbirleri ile etkileşime girecek yakınlığa gelirler ve zincirler yavaş yavaş çökmeye başlarlar. Çökme başlamadan önceki çözeltinin ilk bulanmaya başladığı an çözeltisinin bulanma noktası olarak ifade edilir. Çizelge 11.11’ de TM serisi kopolimerleri bulanma noktaları ve bu noktaya gelmeden hemen önce kaplamanın yapıldığı çözelti yüzdeleri görülmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi pürüzlülük kaplamaları bulanma noktasındaki metanol yüzdelерinin arasında çok az bir fark vardır. Bulanma noktasında polimer zincirleri tamamen birbirlerine girdiği için cam yüzeye kaplanmak yerine birbirleri ile etkileşime girerek çökme eğiliminde olacağı için bulanma noktasında kaplama yapılmaz. Şekil 11.13’ de bulanma

noktaları ve kaplama anı görülmektedir. Bu iki nokta birbirine çok yakındır, bu yüzden pürüzlülük çalışmalarında önceden bulanma noktalarının tespiti önemlidir. Şekil 11.14 de TM_1 kopolimerinin ilave metanol ile artan su temas açısı değerleri görülmektedir. Şekil'in içerisindeki küçük optik mikroskop görüntüleri artan metanol yüzdesi ile paralel olarak yüzey pürüzlülüğünün de arttığını göstermektedir.



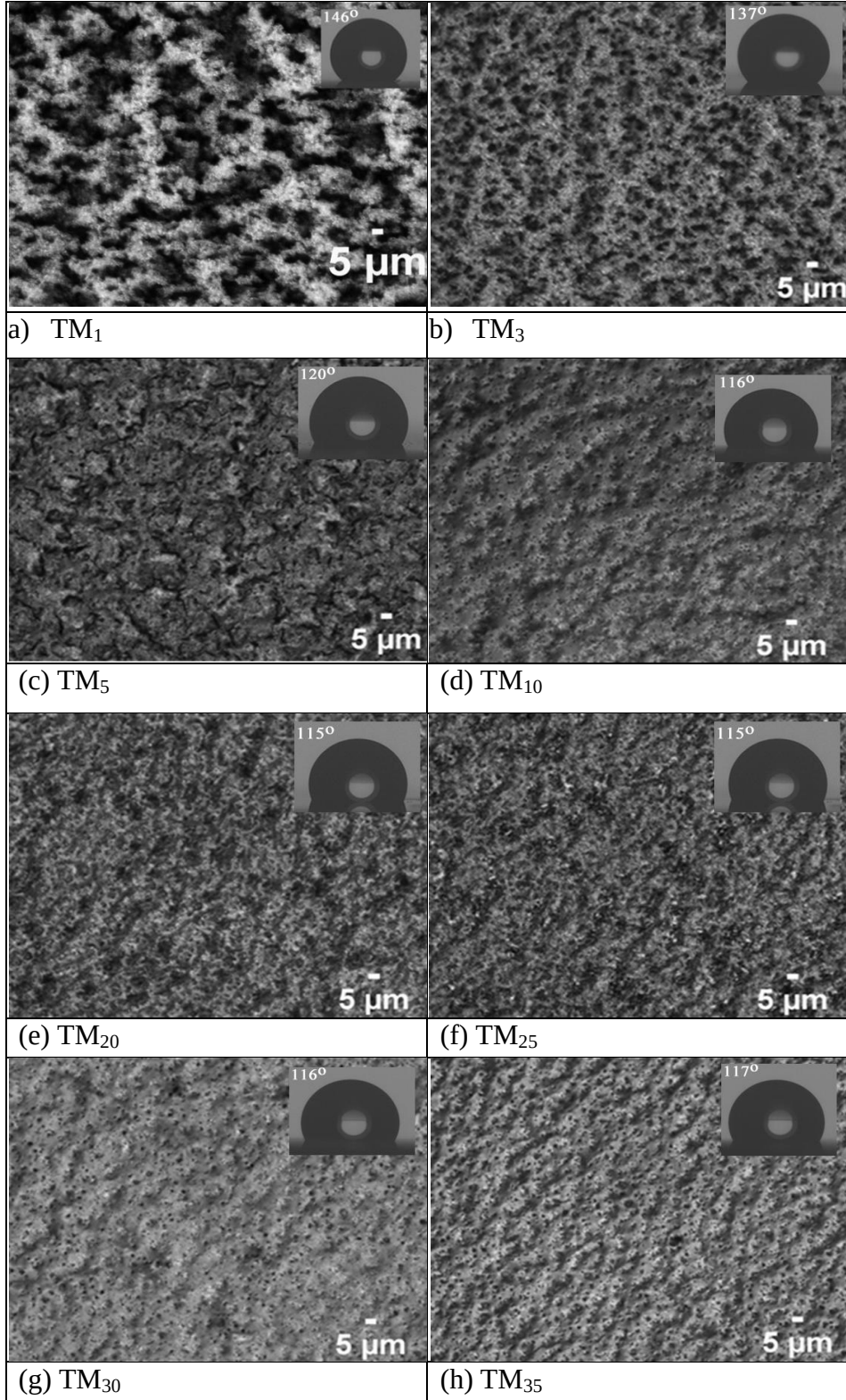
Şekil 11.13. TM serisi kopolimerlerin bulanma noktaları ve pürüzlü yüzey kaplama anındaki üçlü faz diyagramı



Şekil 11.14. TM_1 kopolimeri denge temas açısı değerlerinin artan metanol miktarı ile değişimi

Çizelge 10.11 de TM_1 kopolimeri için bulanma noktası değeri ağırlıkça %55 metanol içerdiği görülmektedir. Bu noktada yapılan kaplamanın su temas açısı değerinin hızlı bir şekilde 135° civarına düştüğü Şekil 11.14' de görülmektedir.

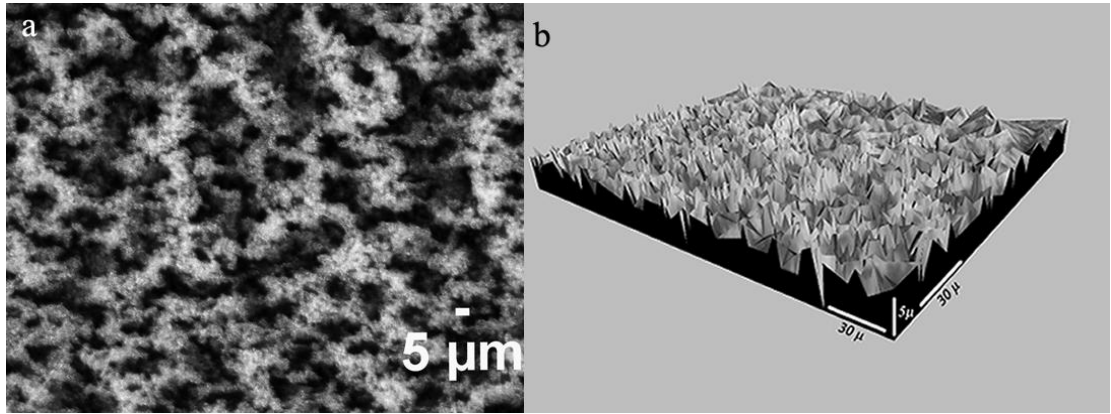
Şekilde ağırlıkça metanol miktarı %54 ile 55 arasında ciddi bir su temas açısı farkı vardır. Buda bize faz ayrımı noktasının ne kadar hassas olduğunu göstermektedir.



Şekil 11.15. TM serisi kopolimerleri 2-D pürüzlü yüzeyleri (500X)

Şekil 11.15’ de ise TM kopolimerlerinin bulanma noktasına varmadan önceki çözeltinin şeffaf olduğu anda yapılan en pürüzlü kaplamalarının 2-D optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.

Çizelge 11.11’ deki kaplama konsantrasyonlarında TM serisi kopolimerlerin artan Zonyl-TM ile su temas açısı değerlerinin TM_1 den çok daha yüksek çıkması beklenmekteydi. Ancak şekil 11.15’de görüldüğü gibi yüzey pürüzlülükleri ve su temas açısı değerleri artan Zonyl-TM ile azalmıştır ve sonunda düz su temas açısı değerlerine ulaşmıştır. Hatta bazı kaplamaların yüzeylerinde su damlaları yüzey içerisinde yayılma eğilimi bile göstermiştir. Elde edilen en iyi kaplamaların TM_1 ve TM_3 olduğu görülmüştür. Şekil 11.16’da TM_1 kopolimeri pürüzlü yüzeyinin 2-D optik ve 3D profilometre görüntüleri görülmektedir.



Şekil 11.16. TM_1 kopolimeri a) Pürüzlü yüzey 2D optik mikroskop-500X görüntüsü (bulanma noktasının %10 az etanol ilave edilmiş hali) c) b yüzeyi 3D profilometre görüntüsü (ortalama pürüzlülük daha iyi tanımlanması için 3 kez büyütülmüştür, gerçek boyutlar: $x=180\ \mu$; $y=150\ \mu$; $z=5\ \mu$)

Profilometre sonucu pürüzlü yüzeyin ortalama pürüzlülüğü $5\ \mu$ olarak tayin edilmiştir. Diğer TM serisi kopolimerlerde pürüzlülük elde edilememesi kopolimer molekül ağırlıklarının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 11.12’ de TM serisi kopolimerlerinin faz ayrımı noktasında yapılan pürüzlü yüzeyleri su ve hegzadekan denge, ilerleyen, gerileyen temas açısı ve CAH sonuçları görülmektedir. Çizelgede de görüldüğü gibi maksimum hegzadekan sıvı temas açısı değeri 71° ile TM_1 kopolimerinde görülmektedir. Düz yüzeylerde hegzadekan temas açısı değeri 49° olan TM_1 kopolimerinde pürüzlülükle bu açı 71° ye çıkartılmıştır. Ancak, Zonyl-TM miktarı arttıkça düz yüzeylerde hegzadekan sıvı temas açısı değeri

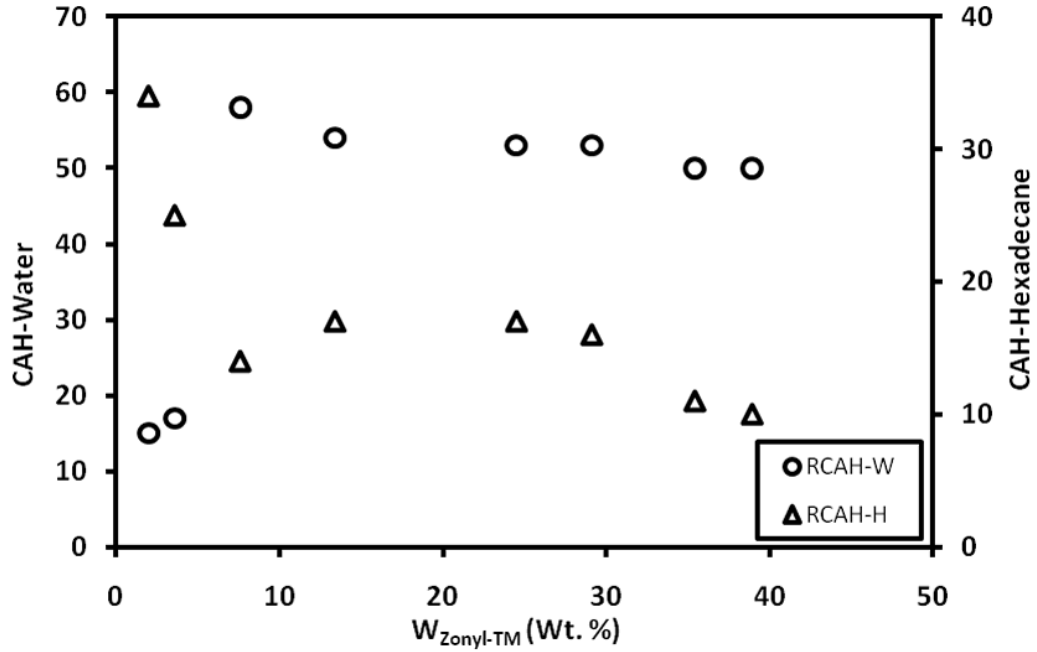
49°' den 69°' ye çıkmasına karşın, pürüzlü yüzeyler bu açı 71°'den yukarı çıkmamıştır.

Çizelge 11.12. TM serisi kopolimerlerin pürüzlü yüzeyleri su ve hegzadekan denge, ilerleyen, gerileyen temas açı ve CAH sonuçları

Kopolimer	Su (°)				Hegzadekan (°)			
	θ_e	θ_a	θ_r	CAH	θ_e	θ_a	θ_r	CAH
TM ₁	146	151	136	15	71	73	39	34
TM ₃	137	144	127	17	64	66	41	25
TM ₅	120	127	69	58	58	59	45	14
TM ₁₀	115	119	65	54	61	64	47	17
TM ₂₀	117	120	67	53	62	65	48	17
TM ₂₅	115	121	68	53	63	65	49	16
TM ₃₀	116	121	71	50	64	66	55	11
TM ₃₅	117	122	72	50	70	71	61	10

TM serisi pürüzlü kaplamaların su (RCAH-W) ve hegzadekan (RCAH-H) CAH değerlerinin karşılaştırılması Şekil 11.17' de görülmektedir. Düz yüzeylerde su-CAH değerleri $50^\circ \pm 2$ sabit bir değer verirken, pürüzlü yüzeylerde 15° 'den 54° 'ye arttığı görülmüştür. Düz yüzeylerde su CAH değerinin bu kadar yüksek bir değerde çıkma sebebi kimyasal heterojenlikten kaynaklanmaktadır. Yüzeyde kimyasal heterojenlikten kaynaklı su damlasının yüzeye takılmasından dolayı (pinning effect) θ_a temas açısı yüksek, θ_r ise düşük çıkmaktadır ve dolayısıyla yüksek CAH değeri ile sonuçlanmaktadır. En yüksek pürüzlülüğe sahip TM₁ yüzeyinin düz kaplamadan pürüzlü yüzeye geçişini incelersek, θ_a değeri 103° ' den 151° ye çıkması ile θ_r değeri de 55° den 136° 'ye çıkmaktadır. θ_r değerindeki temas açı artışı, θ_a çok daha fazla olduğu için CAH değeri de 48° den 15° 'ye düşmüştür. Düz yüzeylerdeki polar su molekülleri ile TM₁ yüzeyindeki karbonil grupları arasındaki çok kuvvetli etkileşim yüzünden θ_r değeri 55° olarak çıkmaktadır. Ancak pürüzlü yüzeylerde ise pürüzler arasına hava paketçikleri sıkışacağından dolayı, hava paketleri su ile karbonil grupları arasındaki kuvvetli etkileşimi kıracağından dolayı su damlasının yüzeye takılması önlenmiş olur ve dolayısıyla θ_r değeri hızlı bir şekilde artar ve CAH değeri de düşer. Şekil 11.17'de pürüzlü yüzeylerde Zonyl-TM arttıkça su CAH değerinin

artması ve düz CAH değerlerine eşitlenmesinin sebebi ise artan Zonyl-TM ile yüzey pürüzlülüğünün azalması ve hava paketçiklerinin sıkışacak pürüzlü yüzeyler bulamasından dolayı damlanın yüzeye takılmasından kaynaklanır.



Şekil 11.17. TM serisi pürüzlü yüzeylerde artan Zonyl-TM miktarı ile su (RCAH-W) ve hegzadekan (RCAH-H) CAH değerleri değişimi.

Pürüzlü yüzeylerdeki hegzadekan sıvısı CAH değerleri su ile karşılaştırıldığı zaman, hegzadekan sıvısının suya göre zıt bir hareket izlediği görülmektedir. Düz yüzeylerde hegzadekan damlası temas açısı Zonyl içeriğine bağlı olarak 69° 'ye kadar çıkmaktadır. Pürüzlü yüzeylerde ise θ_a değerleri $66 \pm 7^{\circ}$ olup, düz yüzey hegzadekan sıvı temas açısı değerlerine çok yakındır. Bunun nedeni, hegzadekan sıvı damlalarının pürüzlü yüzeyde hava sıkışmasına müsaade etmeden pürüzlülük içerisine yayılmasından (penetre) kaynaklanır. Şekil 11.17'de görüldüğü gibi, kopolimerdeki Zonyl miktarı arttıkça, hegzadekan CAH değeri düşmektedir. TM_1 ve TM_3 gibi pürüzlü yüzeylerde yüksek CAH değeri olmasını sebebi ise pürüzlü yüzeyler arasına sıkışan hegzadekan sıvısının yüzeye takılmasından dolayı θ_r değerinin düşük çıkmasından dolayıdır. Pürüzlülük azaldıkça hegzadekan CAH değeri de yüzeye takılmaların azalmasından dolayı azalır.

11.2.1.2.2. Zonyl-TM–Stiren Kopolimeri Kullanılarak

TMSt kopolimerlerinin molekül ağırlıkları 34-58 bin arasında değişmektedir (Çizelge 11.5). TM serisi faz çalışmasından en iyi sonucu en yüksek mol kütleri polimer verdiği için TMSt serisinde faz çalışması için TMSt₂₁ kopolimeri seçilmiştir. Elde edilen kaplama konsantrasyonları ve pürüzlü TMSt₂₁ kopolimerinin su temas açısı değerleri Çizelge 11.13’ de verilmektedir. Bu çizelgede verilen tüm kaplamalarda hegzadekan sıvısının yayıldığı görülmüştür. Bunun sebebi pürüzlü yüzeylerde hegzadekan sıvısının pürüzlülük içerisinde yayılmasından kaynaklanmaktadır. Bu amaçla faz ayrımı noktasına en yakın 4 kaplama (ağırlıkça metanol yüzdesi % 29 ile 35 arasındaki kaplamalar) cam yerine Atramin kaplı cam üzerinde tekrarlanmıştır. Çizelge 11.14’ de Atramin kaplı cam üzerinde yapılan kaplama sonuçları görülmektedir.

Çizelge 11.13. Cam üzerine daldırma tekniği ile atılan pürüzlü yüzey temas açısı değişimlerinin metanol miktarı ile değişimi.

Pürüzlü Film Kaplama % Bileşim				
W _{TMSt21}	W _{THF}	W _{MEK}	W _{METOH}	θ_{Su}
2,87	50,98	46,15	0,00	118
2,74	48,77	44,15	4,34	116
2,63	46,74	42,31	8,32	117
2,43	43,15	39,06	15,37	118
2,34	41,55	37,62	18,50	120
2,25	40,07	36,27	21,41	120
2,18	38,69	35,02	24,11	132
2,10	37,40	33,86	26,64	138
2,04	36,19	32,77	29,01	140
1,97	35,06	31,74	31,22	146
1,91	34,00	30,78	33,30	148
1,86	33,00	29,88	35,26	152

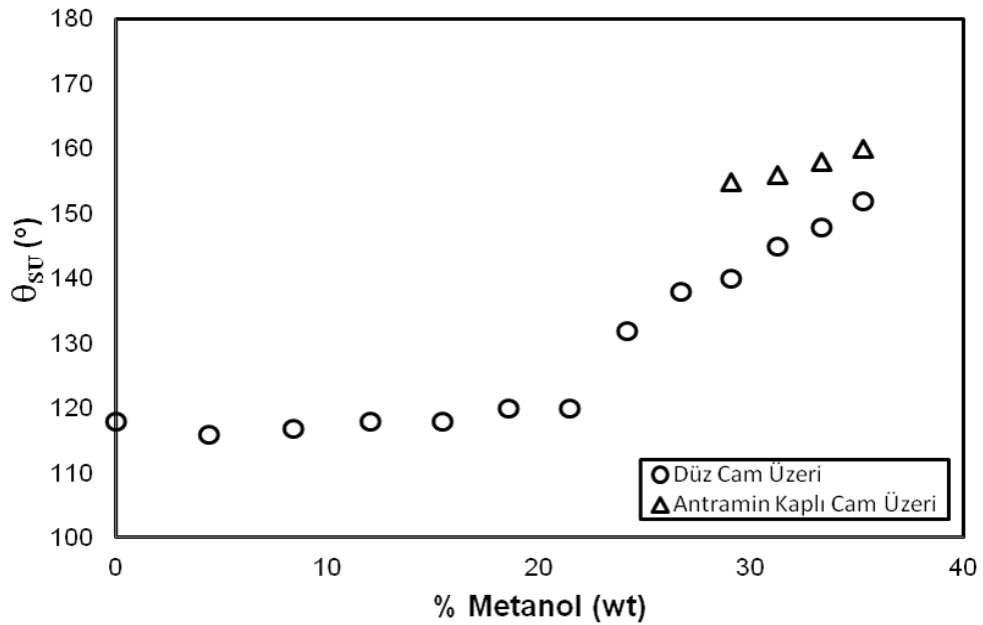
TMSt₂₁ kopolimerinin Atramin kaplı cam yüzeyler üzerine su temas açısı değerleri 8-15° arası arttığı ve hegzadekan temas açısı değerlerinin 81-90° arası değiştiği görülmüştür.

Çizelge 11.14. Antramin kaplı cam üzerine daldırma tekniği ile atılan pürüzlü yüzey temas açısı değişimlerinin metanol miktarı ile değişimi.

$W_{TMS_{21}}$	W_{THF}	W_{MEK}	W_{MeOH}	θ_{Su}	θ^*_{Su}	$\theta^*_{Hegzadekan}$
2,04	36,19	32,77	29,01	140	155	81
1,97	35,06	31,74	31,22	145	156	85
1,91	34,00	30,78	33,30	148	158	87
1,86	33,00	29,88	35,26	152	160	90

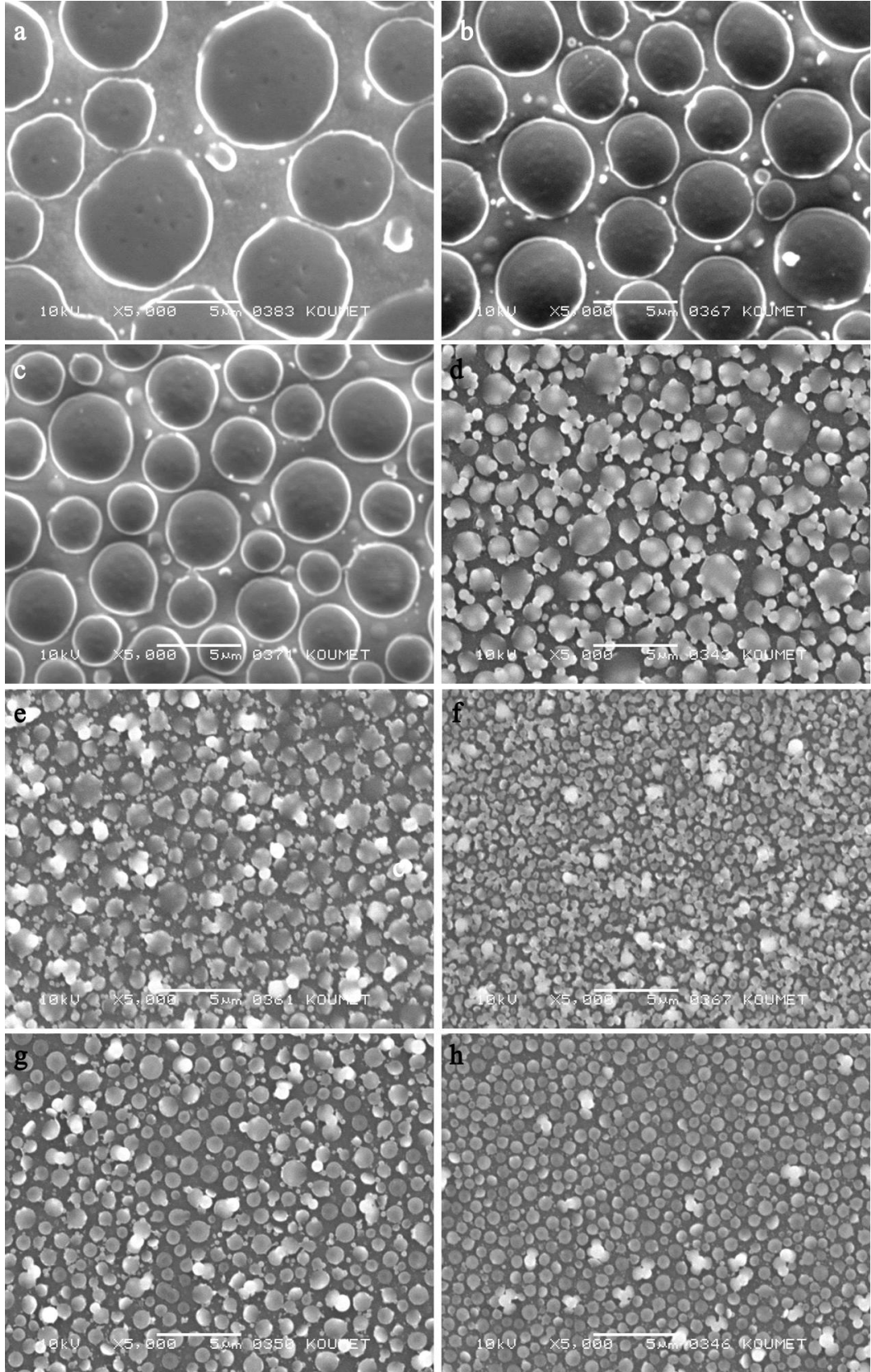
*: Antremin kaplı cam yüzeyler üzeri sıvı temas açısı değerleri

Çizelge 11.14' de görülen temas açısı artışının sebebi, antremin kaplı yüzeye polimerin daha iyi yapışmasından kaynaklanır. Şekil 11.18' de $TMSt_{21}$ pürüzlü yüzeylerinin artan metanol miktarı ile cam ve Atramin kaplı cam üzerine temas açısı değişimi görüntülenmektedir.



Şekil 11.18. Atramin ve düz cam üzerine daldırma tekniği ile kaplama sonucu su temas açısı değerinin ortamdaki metanol miktarı ile değişimi.

Şekil 11.19' da ise $TMSt_{21}$ kopolimerine metanol ilavesi ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi metanol ilavesi ile yüzeyde meydana gelen küresel pürüzlülüklerin çapları küçülmektedir.



Şekil 11.19. 25 mg/mL TMSt₂₁ kopolimer çözeltisi pürüzlü yüzeylerin SEM görüntüleri (5000X). Pürüzlü yüzeyler daldırma tekniği ile 2 farklı hızda hazırlandı. Örnek a-f: 41 cm/dk hızda, g ve h: 20 cm/dk daldırma hızında kaplama yapılmıştır. Çözücü: THF-MEK % 50:50 üzerine ağırlıkça a) %18,5 b) %21,4 c) %24,1 d) % 31,2 e) % 33,3 f) %35,3 g) % 33,3 h) % 35,3 metanol ilave edilmiştir.

Şekil 11.19' da görüldüğü gibi, ağırlıkça %18,5 metanol ilavesinde yüzeyde çapları 4 ile 8 µm arası değişen ve ortalama 6,4 µm çapa sahip küresel bir pürüzlülük meydana gelmektedir (Şekil 11.19-a). Metanol miktarı ağırlıkça %21,4' e geldiği zaman yüzeydeki küresel pürüzlülüğün çapı 2 ile 5,7 µm arasında değiştiği ve ortalama çapın 4,2 µm olduğu görülmektedir (Şekil 11.19-b). Metanol miktarı % 24 olduğu zaman, partikül çapları daha da küçülerek 1,8 ile 4,8 µm arası değiştiği ve ortalama partikül çapının 3,15 µm'ye düştüğü görülmüştür (Şekil 11.19-c). Metanol miktarı ağırlıkça %31,2 olduğu zaman küresel partiküllerin iki farklı boyutta dağıldığını ve bir hiyerarşik yüzey oluşumuna gittiği görülmüştür. Büyük küresel partiküllerin çapları 1,1 ile 2,8 µm arası değiştiği, küçük partiküllerin ise 0,36 ile 0,60 µm arası değiştiği görülmüştür (Şekil 11.19-d) ve su temas açısı değişiminin anı bir sıçrama ile 140° den 146°'ye çıktığı görülmüştür. Metanol miktarı %33 olduğu zaman partikül çapı değişimi, büyük küresel dağılımlarda 0,8 ile 1,7 µm ve küçük küresel dağılımlarda ise 0,28 ile 0,33 µm arası değiştiği görülmüştür (Şekil 11.19-e). Metanol miktarı %35,3 olduğu zaman partikül çapı değişimi büyük küresel dağılımlarda 0,4 ile 0,5 µm arası değiştiği küçük küresel dağılımlarda ise 100nm' ye kadar düştüğü görülmüştür (Şekil 11.19-f). Diğer yandan, yüzey pürüzlülüğüne kaplama hızının etkisi de ayrıca incelenmiştir ve ağırlıkça % 33 ve 35,3 metanol olan yüzeyler 41 cm/dk ve 20 cm/dk hızlarla ayrıca kaplanmıştır. Kaplama hızı 41 cm/dk' dan 20 cm/dk' ya düştüğü zaman metanol miktarı ağırlıkça %33 iken partikül çapının 0,8 ile 1,2 µm arası değiştiği (Şekil 11.19-g) ve metanol miktarı %35,3 iken ise partikül çapının 0,50 ile 0,75 µm (Şekil 11.19-h) arası değiştiği ve yüzey morfolojisinin 41 cm/dk hıza göre, daha yakın bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

11.2.2. ScCO₂ Ortamından RESS Püskürtme Yöntemi ile Polimer kaplı Cam lam üzerine Kaplama

Püskürtme yöntemi ile cam üzerine yapılan denemelerde, çözelti ortamının hızlıca 1 bar basınca düşmesi ile polimer çözeltisinin toplanarak cam yüzeye çarpıp geri sıçramasından dolayı, cam yüzey üzerine polimer yapışmamıştır. Dolayısıyla, RESS yöntemi ile püskürtme denemelerinde polimerler Atramin kaplı cam üzerine yapılmıştır.

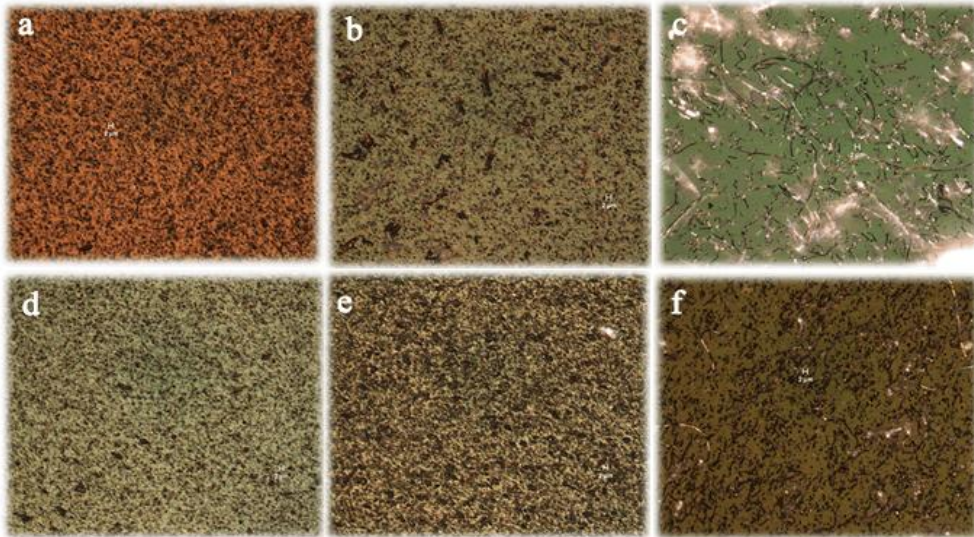
11.2.2.1. P(Zonyl-TAN) Homopolimeri Kullanarak Püskürtme ile Kaplama

P(Zonyl-TAN) homopolimeri CO₂ içerisinde oda sıcaklığında 150 bar ve üzerinde ağırlıkça %2-2,5 konsantrasyonda çözünebilen bir polimerdir. RESS yönteminde CO₂ içerisinde çözünen polimer hızlı bir şekilde belli bir uzunluktaki boru (L) içerisinden geçip, boru sonundaki belli çaptaki (D) nozzle'dan dışarıya doğru püskürtülür. Çizelge 11.15' de polimerin RESS yöntemi ile püskürtme şartları görülmektedir. Püskürtme sonucu oluşan görüntülerin optik mikroskop sonuçları Şekil 11.20' de görülmektedir.

Çizelge 11.15. RESS yöntemi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen kaplamaların su ve hegzadekan damlaları denge temas açısı değerleri ve deney şartları

Şekil No	L/D	P (MPa)	T _{önisıtma} (°C)	θ_{su}^e (°)	$\theta_{Hegzadekan}$ (°)
11.20-a	157	25,5	80	>170	130
11.20-b	318	25,5	60	>170	110
11.20-c	656	25,5	60	>170	Yayılıyor
11.20-d	318	17,5	40	>170	110
11.20-e	318	17,5	60	>170	120
11.20-f	318	17,5	110	>170	Yayılıyor

Su damlası yüzeyde ölçülemeyecek kadar hızlı hareket etmektedir. Püskürtmeler 2,5 MPa basınç azalmasıyla yapılmıştır.



Şekil 11.20. P(Zonyl-TAN) homopolimerinin Atramin kaplı cam üzerine RESS yöntemi kaplanması optik mikroskop görüntüleri (500X).

Püskürtme denemeleri sonucunda yüzey morfolojisine en etkili parametrelerin püskürtme yolunun, nozzle çapına oranı (L/D) olduğu bulunmuştur. Denemelerde farklı L/D oranlarında kaplamalar yapılarak yüzey morfolojisi incelenmiştir (Şekil

11.20-a,b,c). L/D oranı artışı ile yüzeyde oluşan partiküllerin fibere doğru geçtiği görülmüştür. L/D oranı 157 iken yüzey morfolojisini partiküller oluştururken (Şekil 11.20-a), L/D oranı 656 olduğu zaman yüzey morfolojisi lif şeklini almıştır (Şekil 11.20-c). Yüzey morfolojisine diğer bir önemli bir etkinin ise nozzle yolu sıcaklığı ($T_{\text{önsıtma}}$) olduğu bulunmuştur (Şekil 11.20-d,e,f). Püskürtme yolunun belli bir derecede ısıtılması gerekmektedir. Eğer püskürtme yoluna bu ısıtma yapılmaz ise, reaktör içerisinde çözünmüş polimer püskürtme yolundan geçerken, polimer çözeltisinin 1 bar basınca genişlemesi esnasında aşırı soğumasından dolayı, püskürtme yolunda hızlıca topaklanma olur ve tıkanma meydana gelir. Bunun önlenmesi için püskürtme yolu belli bir sıcaklıkta tutulur. Püskürtme yolu sıcaklığı 40 °C ile 110°C arası değişen sıcaklıklarda diğer RESS parametreleri sabit tutarak yapılan denemelerde, püskürtme yolu sıcaklığı arttırıldığı zaman, partikül çaplarının büyüdüğü görülmüştür ve bazı bölgelerde lif oluşuma kayma gözlenmiştir. Bu deneme sonuçları tekdüze bir polimer yüzeyi kaplamak için L/D oranını küçültüp, püskürtme boyu sıcaklığını minimize etmemiz gerektiği ortaya çıkmaktadır.

P(Zonyl-TAN) polimerleri üzerindeki kaplamalar sonucu su ve hegzadekan damlası temas açısı değerleri çizelge 11.15’de görülmektedir. Su dalması temas açısı değerleri yüzeyler üzerinde ölçülemeyecek kadar hızlı hareket etmektedir. Hegzadekan damlası ise lif morfolojisine sahip yüzeyler haricinde, 110 ile 130° temas açısı değeri vermektedir. Lif oranının çok olduğu morfolojilerde ise (Şekil 11.20-c ve f) hegzadekan damlası yüzeyde hızlıca yayılmaktadır. Bunun nedeni hegzadekan sıvısının yüzeydeki lifler arasına nüfuz ederek hava paketçiklerinin yerini almasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan partikül morfolojisine sahip yüzeylerde hegzadekan 130° sıvı temas açısı vermektedir.

11.2.2.2. Parafin-Wax Kullanarak Püskürtme ile Kaplama

Parafin-wax 52-54°C arası eriyen bir mumdur ve CO₂ içerisinde 200 bar ve 80°C’de tamamen çözünür. Denemelerde reaktör sıcaklığı 80 °C olarak ayarlanmış ve bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Ağırlıkça %1,5-2 konsantrasyonda parafin çözeltisi CO₂ içerisinde hazırlanır ve Atramin kaplı cam ve normal cam üzerine RESS yöntemi ile kaplanır. Kaplama deneme şartları çizelge 11.16’da görülmektedir.

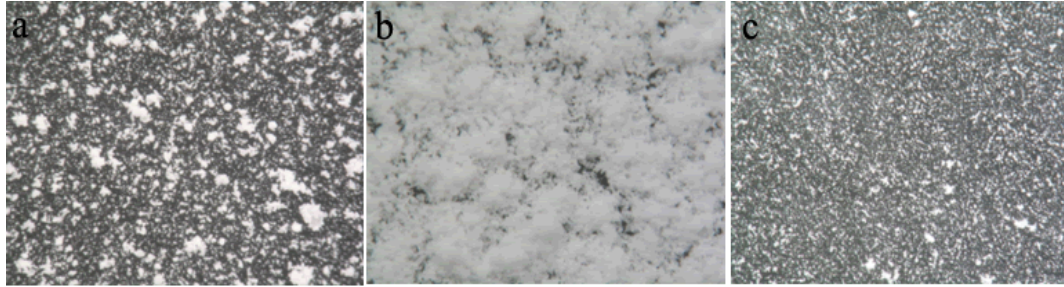
Çizelge 11.16. RESS yöntemi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen kaplamaların su ve hegzadekan damlaları denge temas açısı değerleri ve deney şartları

Şekil No	P ₁ (MPa)	P ₂ (MPa)	θ_{su}^e (°)	$\theta_{Hexadekan}$ (°)
11.21-a	27,9	26,9	>170	132
11.21-b	25,0	20,0	>170	153
11.21-c	20,0	19,0	>170	127
11.22-a,b*	20,0	19,0	Yayılıyor	N/A

T_{önisitma} sıcaklığı tüm denemelerde 80°C olarak ve L/D oranı ise 157 olarak sabit tutulmuştur. Su damlası yüzeyde ölçülemeyecek kadar hızlı hareket etmektedir.

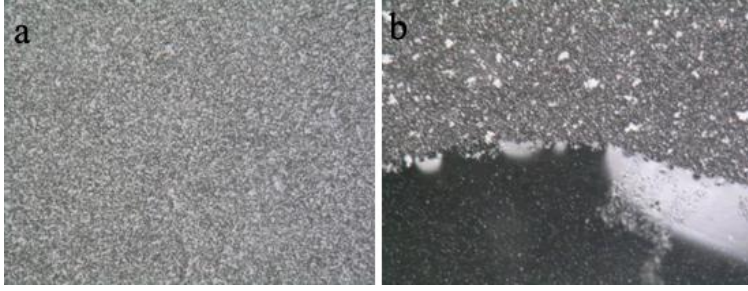
*Kaplama cam üzerine yapılmıştır.

Denemelerde fiberden çok partikül morfolojisi tercih edildiği için L/D oranı sabit 157 olan püskürtme düzeneği kullanılmıştır. Püskürtme sonucu Atramin kaplı cam yüzeyde oluşan görüntüler Şekil 11.21’ de görülmektedir.



Şekil 11.21. Parafin wax’ın CO₂ içerisinde farklı basınç farklılıklarında püskürtülmesi ile Atramin kaplı cam üzerine elde edilen optik mikroskop görüntüleri (500X)

Şekil 11.21’ de görüldüğü gibi püskürtme basınç farkı arttıkça yüzeye kaplanan polimer miktarı artmaktadır ve daha pürüzlü yüzeyler elde edilmektedir. 27,9 MPa’dan, 26,9 MPa basınç aralığında yapılan kaplamada 1MPa bir basınç farkı ile yüzey kaplanmıştır (Şekil 11.21-a). Aynı şekilde 20 MPa’dan, 19MPa basınç azalması ile yapılan kaplamada da 1MPa bir basınç farkı ile kaplama yapılmıştır (Şekil 11.21-c). Ancak ilk basıncın 20MPa olan kaplamada daha tekdüze ve daha az topaklanmanın olduğu bir yüzey morfolojisi elde edilirken (Şekil 11.21-c), aynı basınç farkına rağmen, ilk basıncın 27,9MPa olan kaplamada topaklanmanın daha çok olduğu bir yüzey morfolojisi görülmektedir (Şekil 11.21-a). Atramin kaplı tüm kaplamalarda su temas açısı değerleri ultrahidrofobik iken, hegzadekan sıvısı temas açısı değerleri yüzey morfolojisine göre 127 ile 152° arası değişmektedir (Çizelge 11.16). Diğer yandan, cam üzerine yapılan kaplamalarda su damlası kaplamayı kaldırıp cam üzerinde yayılmaktadır (Şekil 11.22).



Şekil 11.22. Deneme 11.21-c'nin Atramin kaplı cam yerine direk cam üzerine tekrarlanması ile elde edilen optik mikroskop görüntüleri (a) su damlası damlatılmadan önce (200X) b) su damlası damlatıldıktan sonra (500X)

Şekil 11.22' de görüldüğü gibi, parafin-wax kaplamalarını cam üzerine yapıldığında su damlasının yüzeyde kararlı durmadığı ve su damlasının polimer ile cam arasında, cam yüzeyinde yayıldığını görülmektedir.

11.2.3. Sıvı CO₂ İçerisinde Kaplama Yöntemi ile Pürüzlü Yüzey Sentezi

Sıvı CO₂ içerisinde 25°C ve 150 barda çözünen p(Zonyl-TAN) homopolimeri içerisinde cam lamellerin düz filmleri kaplanmıştır. Bu çalışmada, ortam basıncı, sıcaklığı ve polimer konsantrasyonunu değiştirip polimerin çözünme basıncı altında bulanma noktası civarında pürüzlü kaplamaların yapılması planlanmıştır. Denemeler farklı basınç, sıcaklık ve polimer konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda kaplama sıcaklığı 20°C ve altında olduğu zaman başarılı kaplamalar elde edilmemiştir. Kaplama sıcaklığı 20°C ve üzerinde minimum polimer çözünme basıncında yapılan kaplamalarda cam üzerine ince film kaplamalar başarı ile elde edilmiştir. Daha yüksek basınçlarda kaplama film özelliklerinin değişmediği görülmüştür. 25°C ve 150 bar üzerinde sıvı CO₂ ortamında yapılan düz kaplamanın ortalama su, metilen iyodür (MeI₂), α -bromanaftalin (α -BrN) ve formamid damlaları temas açısı sonuçları ve bu açılar kullanılarak elde edilen SFE değerleri çizelge 11.17' de görülmektedir.

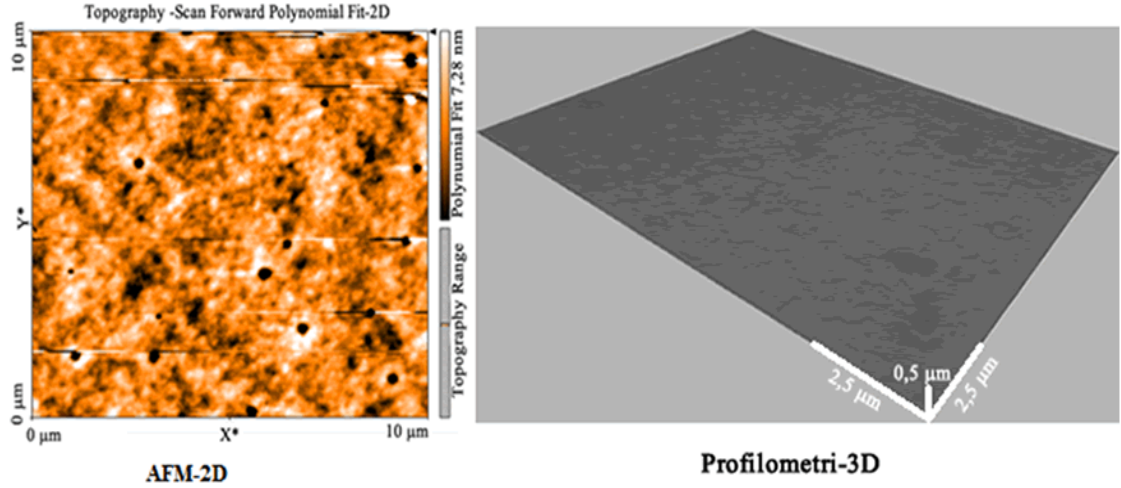
Çizelge 11.17. P(Zonyl-TAN) homopolimeri sıvı temas açısı ve SFE değerleri

Kopolimer	$\theta^e_{\text{water}} (^\circ)$	$\theta^e_{\text{MeI}_2} (^\circ)$	$\theta^e_{\alpha\text{-BrN}} (^\circ)$	$\theta^e_{\text{F.Amide}} (^\circ)$	γ_s^-	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{Tot}
P(Zonyl-TAN)	125	104	98	109	0	0.12	7.85	7.97

Literatürde, p(Zonyl-TAN) benzeri, CFC ve CO₂' ortamı dışında başka bir çözücüde çözülmeyen bir polimerin film özelliklerinin incelendiği çalışma sayısı sınırlıdır [Kanato,1994; Stone,1998; Park, 1996; Tsibouklis, 2003; Kim, 2007]. Bu çalışmalarda, PFOEA homopolimeri, çözücü olarak HFIB çözücüsünün kullanıldığı [Kanato, 1994], çözücü olarak Freon-113 çözücüsünün kullanıldığı [Stone,1998; Park, 1996; Tsibouklis, 2003; Kim, 2007] ve çözücü olarak CO₂ çözücüsünün kullanıldığı [Kim, 2007] çalışmalarda ince film kaplamaları yapılmış ve karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda CFC çözücülerinde sentezlenen ince filmlerin film kalınlığı 9,6 ile 14,5 nm arasında ve su damlası temas açısı değerlerinin 114 ile 120° arası değiştiği rapor edilmiştir. Diğer yandan CO₂ içerisinde yapılan kaplamada ise film kalınlığının 1,45 nm ve su damlası temas açısı değerinin 111° olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlara göre CO₂ ortamında daha ince filmlerin kaplandığı görülmektedir.

Kim et al., CO₂ ve Freon-113 ortamında yaptığı ince film kaplamalar sonucunda PFOEA homopolimerinin kritik SFE değerini zisman metodu ile hesaplamışlardır [Kim, 2007]. Sentezledikleri filmleri kürledikleri zaman sıvı CO₂ ortamında kapladıkları ince filmlerin kritik SFE değerleri 9,7 mN/m' dan 8,9 mN/m değerine düştüğü, Freon-113 ortamında kapladıkları ince filmlerin ise kritik SFE değerlerinin 6,5 mN/m değerinden 8,5 mN/m değerine çıktığını rapor etmişlerdir [Kim, 2007].

Çizelge 11.17' de görüldüğü gibi sıvı CO₂ ortamında yaptığımız ince film SFE değeri literatür değerleri ile uyum içerisinde. Yapılan kaplamanın AFM ve optik mikroskop görüntüleri Şekil 11.23' de görülmektedir. AFM ve optik mikroskop sonuçlarına sıvı CO₂ ortamında yapılan kaplama tamamen pürüzsüz olup AFM ile bulunan ortalama pürüzlülük değeri 1,13 nm'dir. Kaplama kalınlığı bakımında da sonuçlar literatürle uyumludur.



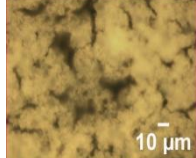
Şekil 11.23. P(Zonyl-TAN) homopolimeri sıvı CO₂ ortamında kaplamasının AFM-2D ve Profilometri-3D görüntüleri

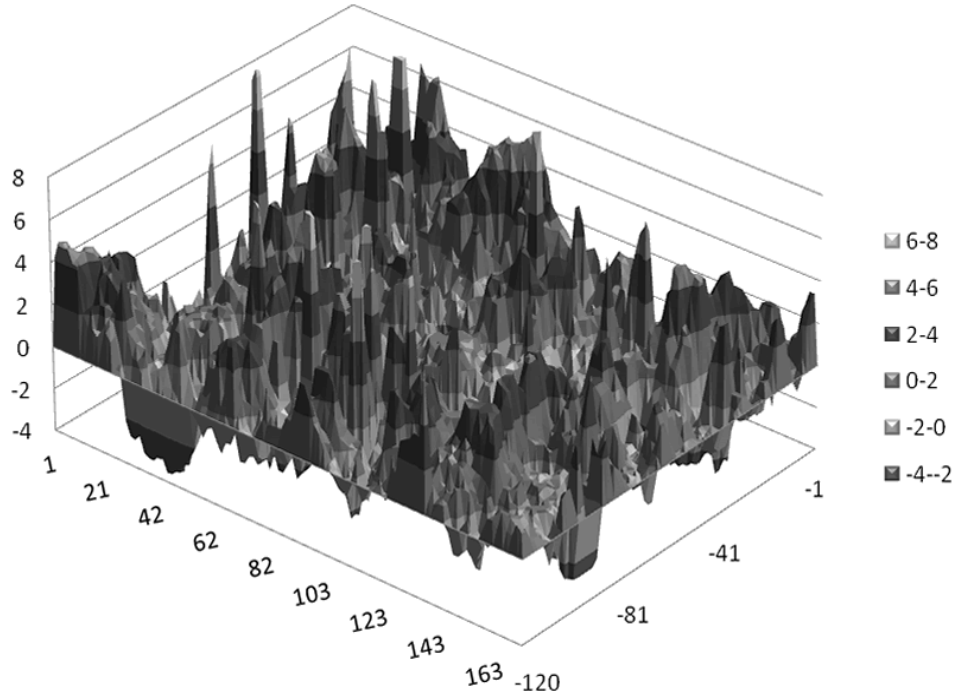
Sonuç olarak 25°C’de p(Zonyl-TAN) homopolimeri sıvı-CO₂ içerisinde 150 bar basınçta çözünmektedir. Bu şartlar altında 150 bar ve üzerindeki her durumda ortalama 1,13 nm gibi çok düşük bir RMS pürüzlülük değerine sahip çok düz yüzeyler elde edilmiştir.

Geleneksel organik çözgen içerisinde tam olarak çözünmüş şeffaf bir görümde polimer çözeltisi içerisinde belli oranlarda kötü çözücü ilavesi ile çözeltinin faz ayrımı noktası tayin edilir ve bu noktada yapılan kaplamalar oldukça pürüzlüdür. Bu kaplamaların su ve yağ temas açısı değerleri de düz filmlerine göre yüksektir. TM ve TMSt serisi kopolimerlerin SFE değerleri Çizelge 11.10 da verilmektedir ve 11,4 ile 23,5 mN/m arası değişmektedir. Bu kopolimerlerin faz ayrımı denemelerinde elde edilen pürüzlü yüzeylerin süperhidrofobik olmasına karşın hedeflenen süperoleofobik yüzeyler tam istenen düzeyde sentezlenememiştir. Sıvı CO₂ ortamında sentezlenen düz filmlerin çok daha düşük SFE değeri (7,97 mN/m) olmasından dolayı, p(Zonyl-TAN) homopolimerinin, CO₂ ortamında faz ayrımı denemeleri ile pürüzlendirerek süperoleofob yüzey sentezlenmesi amaçlanmıştır. Basit olarak bir polimer çözücüsünün bir şekilde zincirlerin etrafından uzaklaşması, zincirlerin birbirlerine yaklaşarak faz ayrımını vermesini sağlar. Sıvı CO₂ ortamında tam olarak çözünmüş polimerin birim zincir başına düşen CO₂ miktarı ortam hacminin artırılması ile düşürülecek ve polimer zincirleri etrafındaki CO₂ miktarını azaltılacak ve dolayısıyla faz ayrımı noktasına erişilir. Bu sayede bu noktalarda yapılan kaplamaların yüksek pürüzlülükte olacağı ve süperoleofobik özellik

göstereceği planlanmıştır. Yapılan faz ayrımı denemelerinde hiçbir şekilde bir kaplamanın yapılamamıştır. Çalışmada, faz ayrımı noktalarında polimerin cam üzerinde hiçbir şekilde tutunmadığı görülmüştür dolayısıyla, çalışmanın yönü sıvı CO₂ ortamında faz ayrımı yerine ortama nano partikül katarak pürüzlülük sağlanması şekline çevirilmiştir. Farklı silika partikül konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kaplama denemeleri -10°C ve 30°C arasında gerçekleştirilmiştir. Soğuk ortamda silika partikül kullanılarak yapılan kaplama denemelerinden de olumlu sonuç alınamamıştır. Ancak 25°C ve 175 bar basınç altında toplam polimer kütlesinin %10'u kadar silika partikül kullanılarak gerçekleştirilen kaplama denemelerinden başarılı pürüzlü kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama çözeltisine polimer konsantrasyonunun kütlece %3,73 olduğu şartlarda toplam polimer kütlesinin %10'u kadar silika tozu ilave edildiğinde su temas açısı 155°, hegzadekan temas açısı 152°, ve RMS pürüzlülük değeri 1860 nm olan pürüzlü amfifobik yani hem süperhidrofobik hem de süperoleofobik yüzey elde ettik. Bu sonuçlar, düz polimer yüzeylerinde ortalama 125° su temas açısı, 80° hegzadekan temas açısı ve 1,13 nm RMS pürüzlülüğe nazaran büyük bir ilerlemedir. Flat yüzey ve silika toz partiküllerle pürüzlendirilmiş süperoleofob yüzeyin, su ve hegzadekan temas açısı sonuçları, optik mikroskop görüntüsü ve RMS pürüzlülük değerleri Çizelge 11.18' de karşılaştırılmıştır ve Şekil 11.24' da pürüzlü yüzeyin 3D-profilometri görüntüsü verilmiştir.

Çizelge 11.18. Sıvı CO₂ ortamın da yapılan düz ve silika içeren kaplı yüzeylerin sıvı temas açısı sonuçları ve ortalama pürüzlülük sonuçları.

	Optik Mikroskop Görüntüsü	θ_{su} (°)	$\theta_{Hegzadekan}$ (°)	RMS (nm)
Poli(Zonyl-TAN)		125	80	1,13
Poli(Zonyl-TAN)+Silika Partikül		155	152	1860



Şekil 11.24. Silika partiküllerle pürüzlendirilmiş p(Zonyl-TAN) homopolimeri kaplamasının Profoilometre-3D görüntüsü

11.2.4. Elektrospining Yöntemi ile Mikro-Fiber Sentezi

BT serisi terpolimerlerin DMF içerisindeki çözeltileri, elektrospinning tekniği ile Al levha üzerine kaplanmıştır. Çizelge 11.19’ de BT serisi kopolimere uygulanan elektrospinning deney şartları ve elde edilen fiberlerin ortalama çapları görülmektedir.

Çizelge 11.19. Elektrospinning deney koşulları

Kopolimer	C (g/mL)	$\eta \times C$	Akış Hızı (ml/h)	Uygulanan Voltaj (kV)	Elektirik Alan (kV/m)	Nanofiber ^a çapı (nm)
BT ₁ ^b	0,60	6,0	0,5	15	100	410±60
BT ₂	0,60	21,0	1,0	20	200	940±290
BT ₃	0,50	7,5	2,0	15	100	1450±400

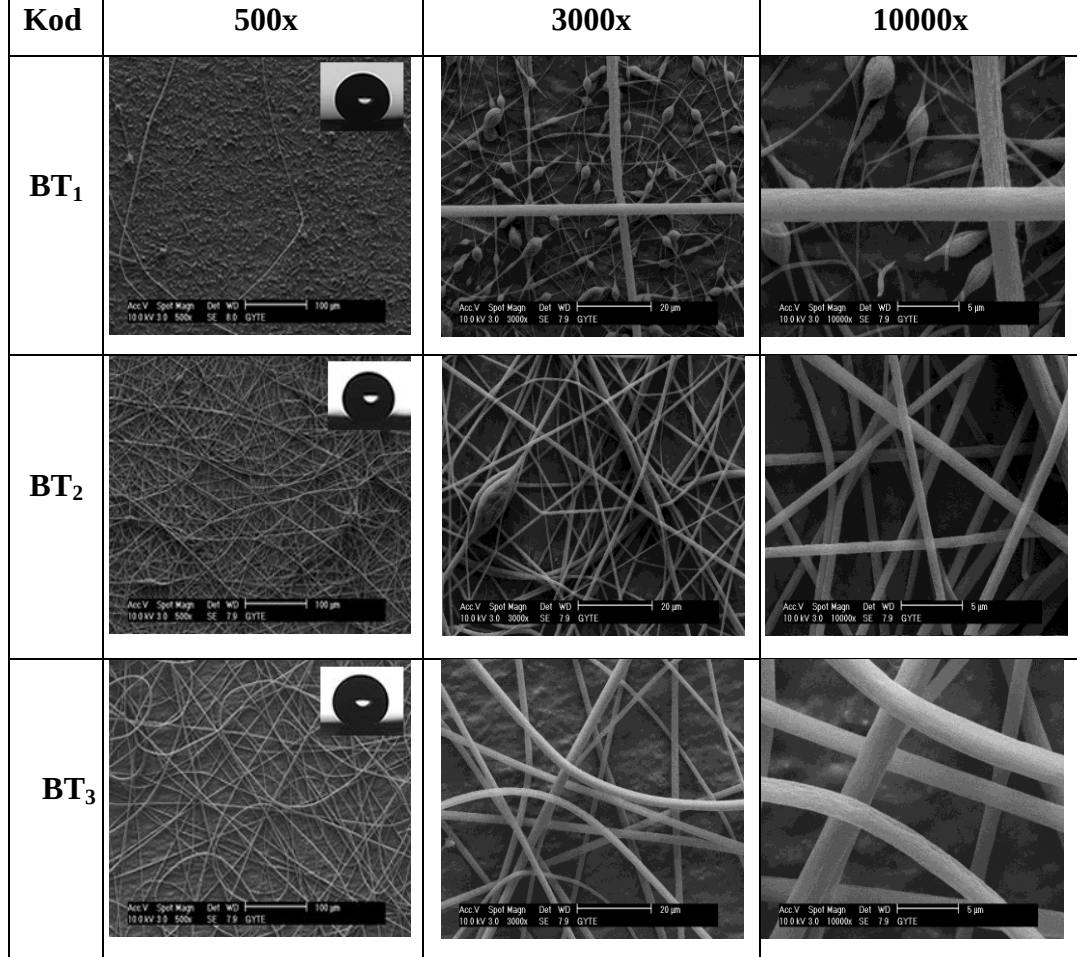
^a: Fiber çapları SEM fotoğrafları kullanılarak ölçüldü.

^b: Boncuk ve fiber morfolojisi bir arada. Ortalama boncuk çapı 1,95 μ m.

(Şırınga ucu ile örnek arası mesafe BT₁ ve BT₃ için 0,15 m, BT₂ için ise 0,10 m dir.)

Şekil 11.25’ de BT serisi kopolimerlerin elektrospinning sonucu fiberleri görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi BT₁ kopolimerinde hem fiber hem de

boncuk morfolojisi bir arada görülmekte iken, BT₂ ve BT₃ örneklerinde hiç boncuk morfolojisi görülmemektedir ve fiber çapları sırasıyla 9,40 ve 1,450 μm olduğu bulunmuştur (Çizelge 11.19).



Şekil 11.25. BT serisi kopolimerlerin fiber ve boncuk fiber morfolojisine ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri

BT₁ morfolojisinde boncuk yapısının görülmesinin sebebi BT₁'in düşük molekül ağırlığı ve yüksek Zonyl içeriğinden dolayı DMF içerisindeki çözünürlüğünün daha düşük olmasından kaynaklıdır. BT₁ yüzeyinin fiber ve boncuk büyüklüğü analizi sonuçlarına göre fiber çaplarının 0,82 ile 4,35 μm arası değiştiği ve ortalama boncuk çapının 1,95 μm olduğu görülmüştür. Koski ve grubu elektrospinning morfolojisi üzerine yaptıkları çalışmada, $\eta \times C$ değerinin yüzey morfolojisinde en etkin parametre olduğunu ve $\eta \times C$ değerinin 9'dan küçük olması durumunda boncuk ve fiber morfolojisinin bir arada olacağı, diğer yandan bu değer 9'dan büyükse tekdüze fiber morfolojisinin olacağı rapor edilmiştir [Koski, 2004]. Çizelge 11.19' da görüldüğü gibi bu kurala BT₁ ve BT₄ örnekleri uyarken, BT₉ örneğinde $\eta \times C$ değeri 7,5

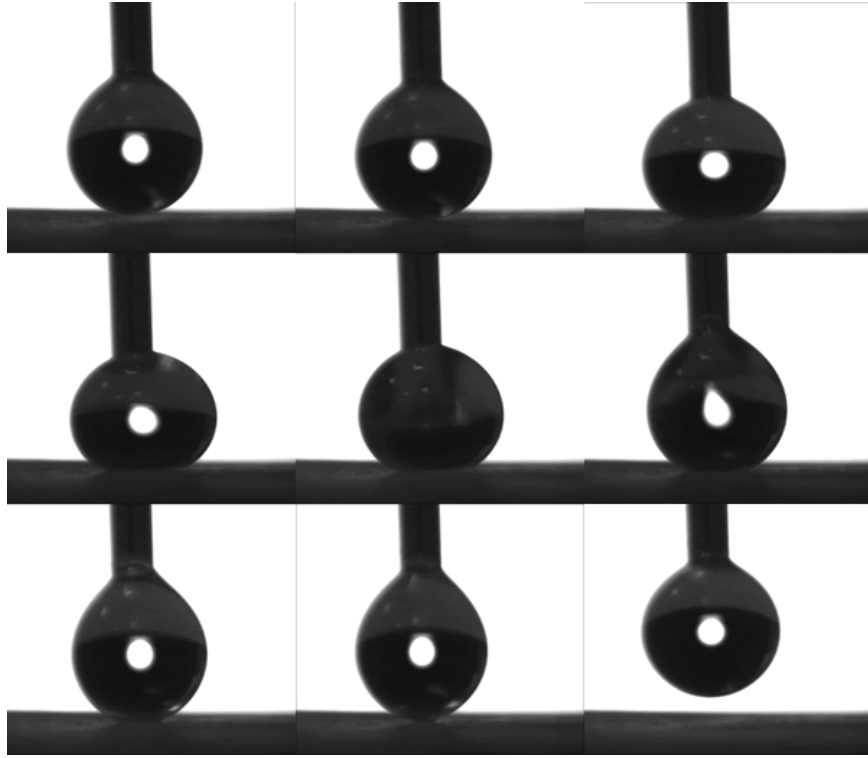
olmasına karşın tekdüze fiber morfolojisi görülmektedir. Yaptığımız çalışma göstermiştir ki, fiber morfolojisi üzerine $\eta\text{x}\text{C}$ parametresi dışında akış hızının ve uygulanan voltajın etkisi olduğu bulunmuştur [Cengiz, 2012].

Çizelge 11.20. Fiber ve boncuk-fiber yüzey su ve test sıvı temas açısı değerleri

Polimer	Su ($^{\circ}$)				Glisserol ($^{\circ}$)	Etilen Glikol ($^{\circ}$)	Hegzadekan ($^{\circ}$)
	θ_e	θ_a	θ_r	CAH			
BT ₁	172	172	168	4	167	163	70
BT ₂	153	155	145	10	147	142	Yayılıyor
BT ₃	169	169	166	3	150	145	Yayılıyor

Fiber yüzeyler üzerine su, etilen glikol, gliserol ve hegzadekan damla sıvı temas açıları çizelge 11.20’de görülmektedir. Bu çizelgede de görüldüğü gibi, su temas açısı değerleri 153° ile 172° arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 11.26’ de şırınga ucundaki bir su damlasının, BT₁ yüzeyi üzerindeki çok hızlı bir kamera ile çekilmesi sonucu hareketi görülmektedir ve bu görüntüde görüldüğü gibi su damlasının BT₁ üzerinde hiç yapışmadığı ve tabakanın ultrahidrofobik özellik gösterdiği görülmektedir. Diğer yandan, fiber yüzeyler üzerinde etilen glikol ve gliserol damlaları sırasıyla 163° ve 167° temas açısı değerleri vermektedir ve oldukça oleofobik karakter taşımaktadır. Hegzadekan damlasının ise fiber yüzeylerde BT₁ haricinde yayıldığı ve BT₁ yüzeyinde de 70° temas açısı verdiği görülmüştür. Literatürde elektrospinning tekniği ile süperoleofobik yüzey sentezi yapılmıştır [Tuteja, 2007,2008; Choi, 2010]. Tuteja et al., boncuk morfolojisinin etkin olduğu elektrospinning çalışmasından pentan ve oktan gibi sıvılarla 150° ve üzeri temas açısı değerleri elde edilmiştir. Tekdüze fiber morfolojisi ile hegzadekan sıvısı ile 150° ve üzeri temas açısı elde edilen fiber yüzeyleri Choi ve grubu tarafından sentezlenmiştir [Choi, 2010]. Bu çalışmada, hegzadekan sıvısı temas açısı değişimi, tri-fluoro etil metakrilat polimerlerinin DMF içerisindeki çözelti konsantrasyonu ve fiber çapına bağlı olarak rapor etmişlerdir. Çözelti konsantrasyonu ağırlıkça %24’ den %26’ya çıktığı zaman fiber çaplarının 590 nm’den 500 nm’ ye düştüğü ve hegzadekan sıvı temas açısı değerinin $24,5^{\circ}$ ’den $154,2^{\circ}$ ’ ye çıktığı rapor edilmiştir. Çalışmada hegzadekan sıvısı temas açısının $24,5^{\circ}$ ’den $154,2^{\circ}$ ’ ye aşırı sıçramasının sebebi olarak fiberler arası mesafenin ve sıklığının etkili olduğu vurgulanmıştır [Choi, 2010]. Bu sonuç bize hegzadekan gibi bir sıvının 150° ve üzerine çıkması için fiber

sıklığı, fiber çapı, boşluk hacmi ve fiberler arası mesafeye bağlı olan “robustness” faktörünün yüksek olduğu yüzey gerekliliğini göstermektedir. Çünkü yüzey gerilimi çok düşük olan hegzadekan sıvısı pürüzlülük arasına çok kolay bir şekilde nüfuz ederek hava paketçikleri yerine girmektedir.



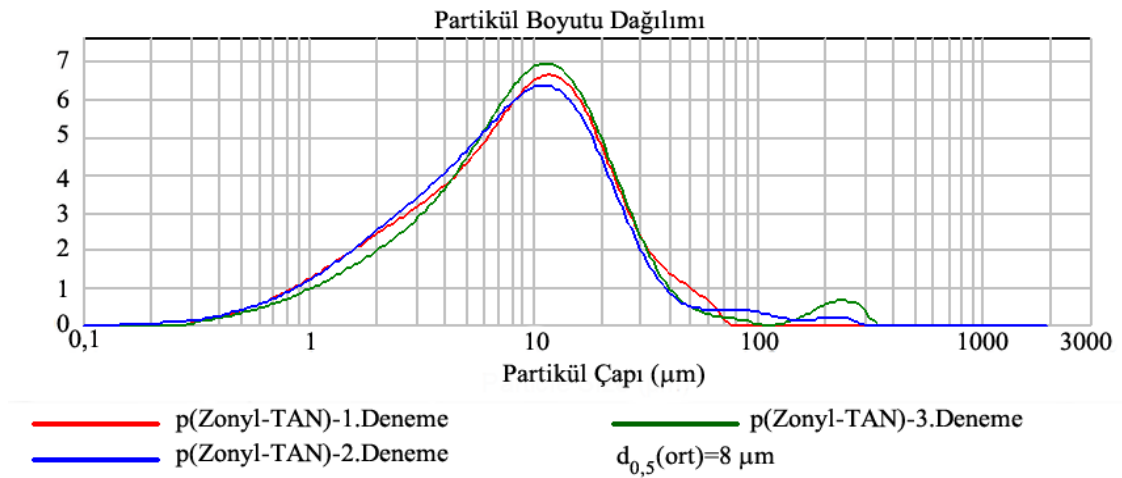
Şekil 11.26. BT₁ yüzeyi üzerinde bir su damlasının iğne ile yüzeye yapışmaması

11.3. Sıvı Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu

11.3.1. Flor İçeren Hidrofob Partiküllerin RESS Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu

25 °C’ de 250 bar içerisinde tamamen şeffaf olarak çözünen p(Zonyl-TAN) homopolimeri, iç çapı $D=0,10$ cm, uzunluğu $L=10$ cm olan 1/8 in. paslanmaz çelik borudan geçirilerek oda sıcaklığındaki etanol/su banyosu içerisine püskürtülür (şekil 10.3). Püskürtme yolu (L) polimer çözeltisi geçerken aglomerasyon olmaması için ısı bandı ile sarılarak boru sıcaklığı 50°C de tutulmuştur. Sabit $L/D=100$ oranında tüm polimer çözeltisi, etanol su banyosu içerisine dakikada 1,5 MPa basınç azalması

olacak şekilde boşaltılmıştır. Püskürtme esnasında polimer 3 farklı partikül dağılıma sahip olacak şekilde dağılmıştır. Partiküllerin bir bölümü su/etanol banyosu dibine çökmüş olarak birikmiş, bir bölümü su/etanol banyosu üzerinde çökmenden yüzeyinde birikmiş ve son kısmı ise Thar reaktör içerisinde kalanlar şeklindedir. Partiküller ayrı ayrı toplanarak oda sıcaklığında kurutulup, partikül çapları katı partikül size ölçer ile ölçülmüştür. Su/etanol fazı üstünde kalan polimerlerin ortalama partikül çapları 8 mikron (PFA-8) olarak, su/etanol fazı dibine çökmüş partiküllerin ortalama çapı 20 mikron (PFA-20) olarak ve Thar reaktörde kalan partiküllerin ortalama çapları ise 60 mikron (PFA-60) olarak partikül analiz cihazı ile tespit edilmiştir. Şekil 11.27’ de p(Zonyl-TAN) homopolimerinden elde edilen PFA-8 partikülünün ortalama partikül çapı dağılımını veren partikül analizi sonucu örnek olarak görülmektedir. Çizelge 10.21’ de ise sıvı bilye çalışmalarında kullanılan tüm partiküllerin çapları, kodları ve hangi polimerden elde edildikleri özetlenmiştir. PFA kodlu partiküller, p(Zonyl-TAN) homopolimerinden sentezlenmiş, PTFE partikülü ise satın alınmıştır.



Şekil 11.27. P(Zonyl-TAN) homopolimeri partikül analizi sonucu

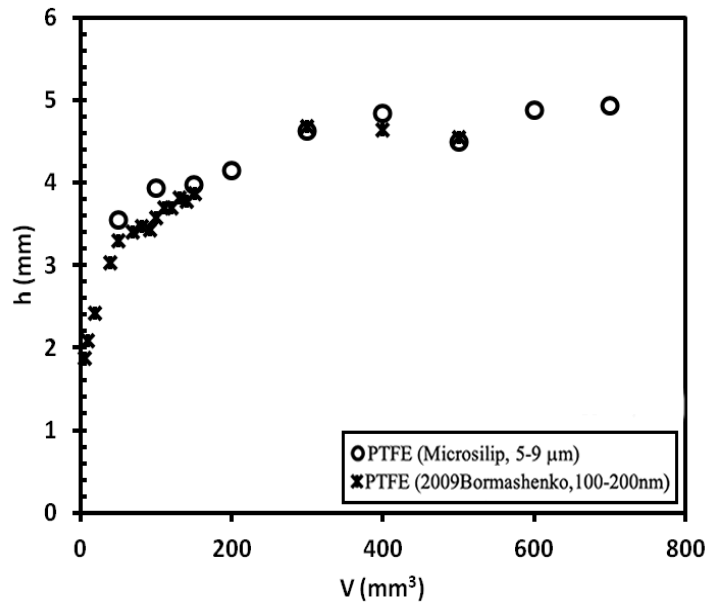
Çizelge 11.21. Sıvı bilye sentezinde kullanılan polimerler ve ortalama çapları

Kod	Polimer Tip	Ortalama Partikül Çapı (µm) ^a
P(PFA-8)	p(Zonyl-TAN)	8
P(PFA-20)	p(Zonyl-TAN)	20
P(PFA-60)	p(Zonyl-TAN)	60
MicroSlip-519	PTFE	5-9

^a: Malvern Mastersizer-2000 analiz cihazı ile ölçülmüştür.

11.3.2. Sıvı Bilye Sentezi ve Etkin Yüzey Gerilimi Hesabı

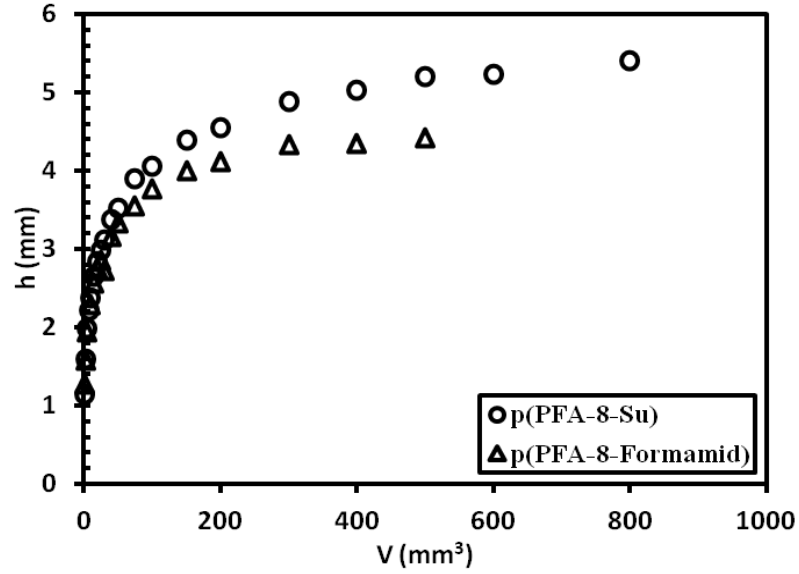
İki partikül sıvı üzerinde yan yana durdukları zaman, sıvı yüzeyinde bir deformasyona neden olurlar, bu deformasyon sıvının partiküller arası kılcal olarak yükselmesi ile alakalıdır. Bu kılcal sıvı yükselmesi partikül ıslanma özelliğine (yani partiküllerin hidrofobisitesine, sıvının yüzey gerilimine) ve partikül büyüklüğüne bağlıdır [Kralchevsky, 2000]. Kralchevsky et al., yaptıkları çalışmada partikül deformasyonuna, iki kuvvetin etkin olduğunu birincisinin partikül çapından kaynaklandığını ve 10 μm altında partikül çapından kaynaklı deformasyonun ihmal edilebilecek büyüklükte olduğunu rapor etmişlerdir. Diğer partikül deformasyonu ise sıvının partikülleri ıslatmasından kaynaklıdır. Partikül ıslanma özellikleri 1nm altındaki partikül çapında bile etkindir [Kralchevsky, 2000]. Şekil 10.28’ da 5-9 μm çapındaki PTFE partiküllerinin artan sıvı hacmi ile sıvı bilye yükseklikleri ve literatür [Bormashenko, 2009] değerleri ile karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 11.28. PTFE partiküllerinin artan sıvı hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi

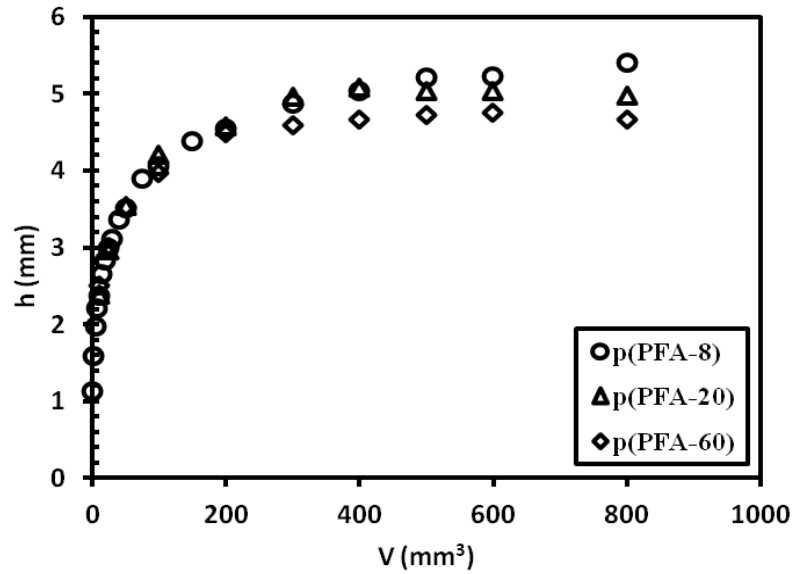
Farklı çaptaki PTFE partiküllerinin aynı hacimlerde aynı yükseklik sonuçlarını vermesi, partikül çapından kaynaklı deformasyonun 10 μm ve altında etkili olmadığını göstermektedir. Diğer yandan, aynı partikül çaplarında farklı sıvılardan elde edilen sıvı bilyelerin karşılaştırılması Şekil 11.29’ da gösterilmektedir. Şekilde,

8 μm çapındaki p(Zonyl-TAN) polimerinin su ve formamide sıvıları ile oluşturulan sıvı bilyelerin artan sıvı hacmine karşı, sıvı bilye yüksekliği görülmektedir.



Şekil 11.29. P(PFA-8) partiküllerinin artan su ve formamid hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi

Partikül çapları eşit olmasına karşın, partikülleri ıslatan sıvıların farklı yüzey enerjilerine sahip olmalarından dolayı, aynı sıvı hacminde farklı sıvı bilye yükseklikleri elde edilmektedir. Diğer yandan, aynı sıvının ıslattığı farklı partikül çaplarından oluşmuş sıvı bilyelerin sıvı bilye yükseklikleri karşılaştırması Şekil 11.30' da gösterilmektedir.



Şekil 11.30. Farklı partikül çaplarına sahip sıvı bilyelerin artan sıvı hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği değişimi

Şekilde 11.30’da, 8, 20 ve 60 μm çapındaki p(Zonyl-TAN) polimer partiküllerinin su ile oluşturulan sıvı bilyelerinin artan sıvı hacmine karşı sıvı bilye yüksekliği görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, 10 μm üstü partiküllerde partikül çapının artması ile sıvı deformasyonu olmakta ve sıvı bilye yükseklikleri değişmektedir. Şekil 11.28, 29 ve 30’ da ki sıvı bilyelerin artan hacimlerine karşın sıvı bilye yükseklikleri grafiklerinde sıvı bilye yüksekliğinin maksimum olduğu ve sabit kaldığı noktalar maksimum sıvı bilye yüksekliği olarak kayıt edilir. Bu yükseklikler eşitlik 9.1 ve 9.3’de yerine konarak etkin yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Kapiler etkileşim parametreleri ise eşitlik 9.4’den hesaplanmıştır. 8, 20 ve 60 μm çapındaki p(Zonyl-TAN) ve 5-9 μm çapındaki PTFE polimer tozlarının su ve formamide ile oluşturduğu etkin yüzey gerilimleri ve kapiler etkileşim değerleri Çizelge 11.22’ de toplanmıştır.

Çizelge 11.22. Sıvı bilye etkin yüzey gerilim ve kapiler etkileşim değerleri

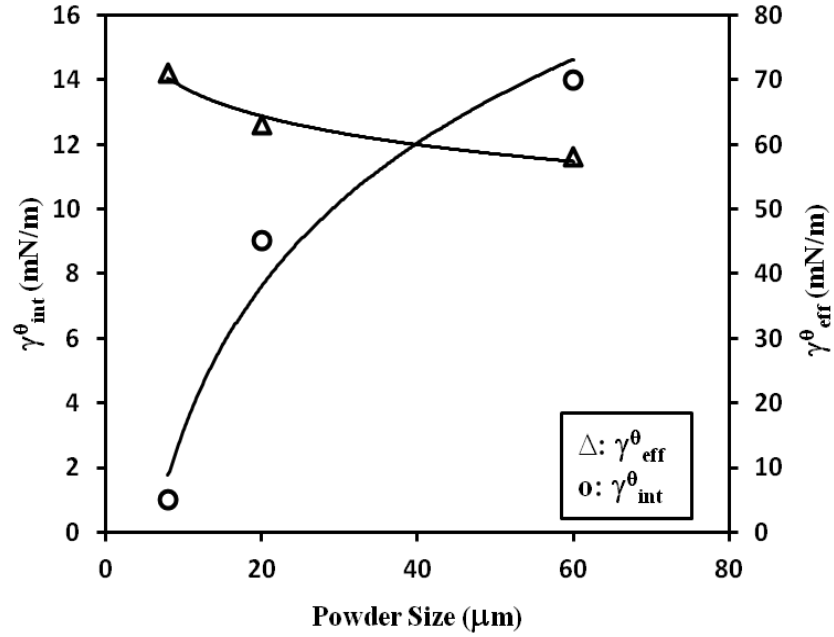
Code	Sıvı	h (mm)	$\gamma^{\text{l eff}}$ (mN/m) ^a	$\gamma^{\text{l int}}$ (mN/m) ^b	$\gamma^{\text{0 eff}}$ (mN/m) ^c	$\gamma^{\text{0 int}}$ (mN/m) ^b
P(PFA-8)	F.Amid	4,35	53	5	56	2
P(PFA-8)	Su	5,20	66	6	71	1
P(PFA-20)	Su	4,90	59	13	63	9
P(PFA-60)	Su	4,70	54	18	58	14
M.Slip-519	Su	4,70	54	18	58	14

^a: Denklem 9.1 kullanılarak hesaplandı

^b: Denklem 9.4 kullanılarak hesaplandı

^c: Denklem 9.3 kullanılarak hesaplandı

Formamide yüzey gerilimi 58 mN/m ve suyun ise 72 mN/m olduğu düşünülürse, P(PFA-8) partiküllerinin oluşturduğu sıvı bilyeler her iki sıvıyla da (formamid ve su) neredeyse hiç sıvı deformasyonuna uğramadığı görülmektedir. Bu sonuç, çizelge 11.22’ de verilen kapiler etkileşim (γ^{0}) parametresi sonuçları ile desteklenmektedir. Şekil 11.31’ de farklı partikül çaplarındaki p(Zonyl-TAN) homopolimeri ile elde edilen sıvı bilyelerin, etkin yüzey gerilimi değişimi ve kapiler etkileşimleri değişimi görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi aynı hidrofobisiteye sahip farklı partikül çapındaki polimer partiküllerden elde edilen sıvı bilyelerde, partikül çapı arttıkça etkin yüzey geriliminin düştüğü ve kapiler etkileşim değerinin arttığı görülmüştür.



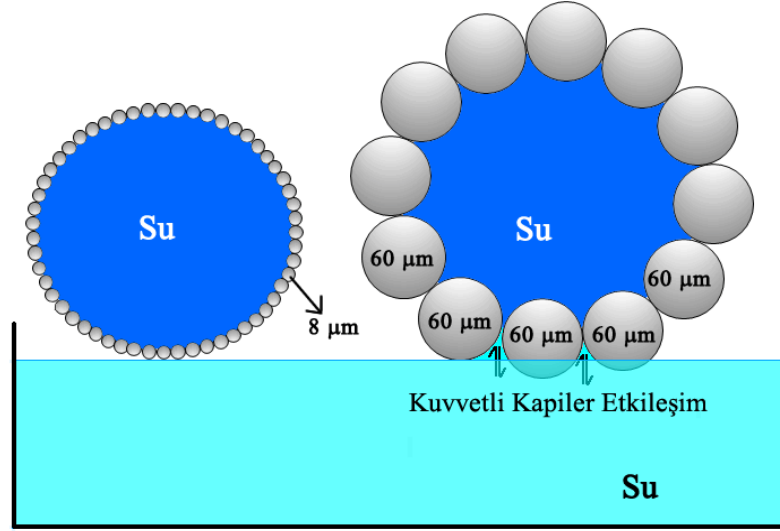
Şekil 11.31. P(Zonyl-TAN) partikül çapı değişimine karşı sıvı bilye etkin yüzey geriliminin ve kapiler etkileşim değerlerinin değişimi

11.3.3. Sıvı Bilye Ömrü

Sıvı bilyeler cam ve su üzerinde ilk bozunma süreleri (sıvı bilye ömrü) tespit edilerek kararlılıkları ölçülmüştür. Eğer sıvı bilye bozunma ömrü uzun ise o sıvı bilye daha kararlı olduğu anlamı çıkar. Bozunma iki şekilde olmaktadır (Şekil 9.5). Birincisi sıvı bilyelerin kararlılığının aniden bozunarak parçalanmasıdır. Buna parçalanarak bozunma denir ve bu bozunma türü genelde başka bir sıvı üzerindeki sıvı bilyelerde gözlenir. İkinci bozunma türü ise, sıvı bilyenin parçalanmadan sıvı buharının sıvı bilyeyi oluşturan partiküller arasından difüzyonu ile gerçekleşir ve sıvı bilyenin küresel şeklinin ilk bozunduğu, sıvı bilyenin bozunma süresi (sıvı bilyenin ömrü) olarak kayıt edilir.

Su üzerinde uzun süreli sıvı bilye kararlılığı çok daha zordur, çünkü sıvı bilye üzerinde çevrili olan katı partiküller sıvı tarafından iki taraflı ıslatılmaktadır. Burada ayrıca sıvı bilyeyi oluşturan partikül çapları da oldukça önemlidir. Şekil 11.32’ de iki farklı partikül çapından elde edilmiş su bilyelerin su üzerindeki şematik gösterimi görülmektedir. Buradan da görüldüğü gibi, su sıvı bilyeyi her iki taraftan ıslatmaktadır ve partikül çapı arttıkça sıvı bilyenin su üzerinde kararlı durma olasılığı

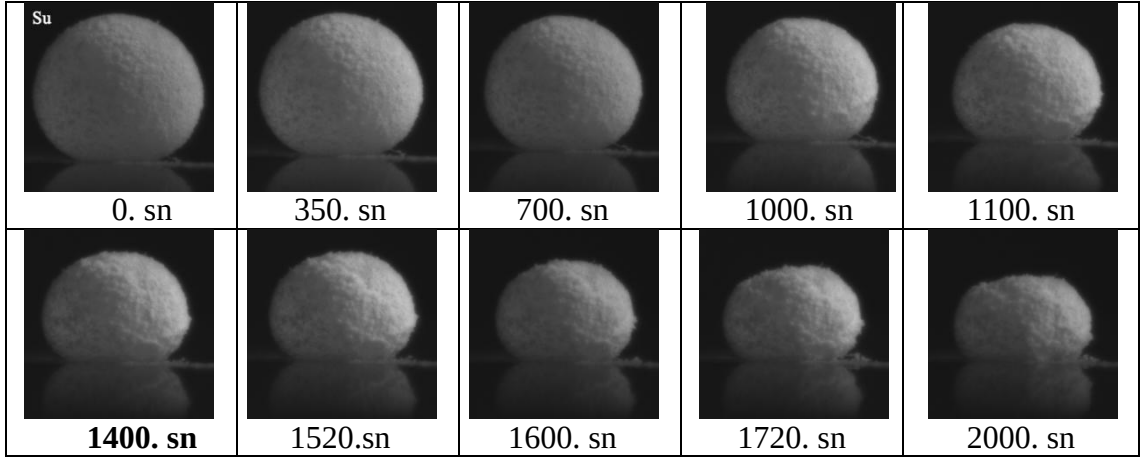
da azalmaktadır. Denemelerde su üzerinde kararlı olan sıvı bilyeler en kararlı olanlar olarak değerlendirilir. Cam üzerinde ise kararlılık tamamen ikinci tip kararlılığa girmektedir. Burada eğer sıvı bilyeyi oluşturan partiküller yeterince hidrofobikse, parçalanarak bozunma genelde söz konusu olmaz. Buradaki bozunma, sıvı bilyeyi oluşturan sıvının, partiküller arası difüzyonu ile buharlaşması sonucu meydana gelmektedir.



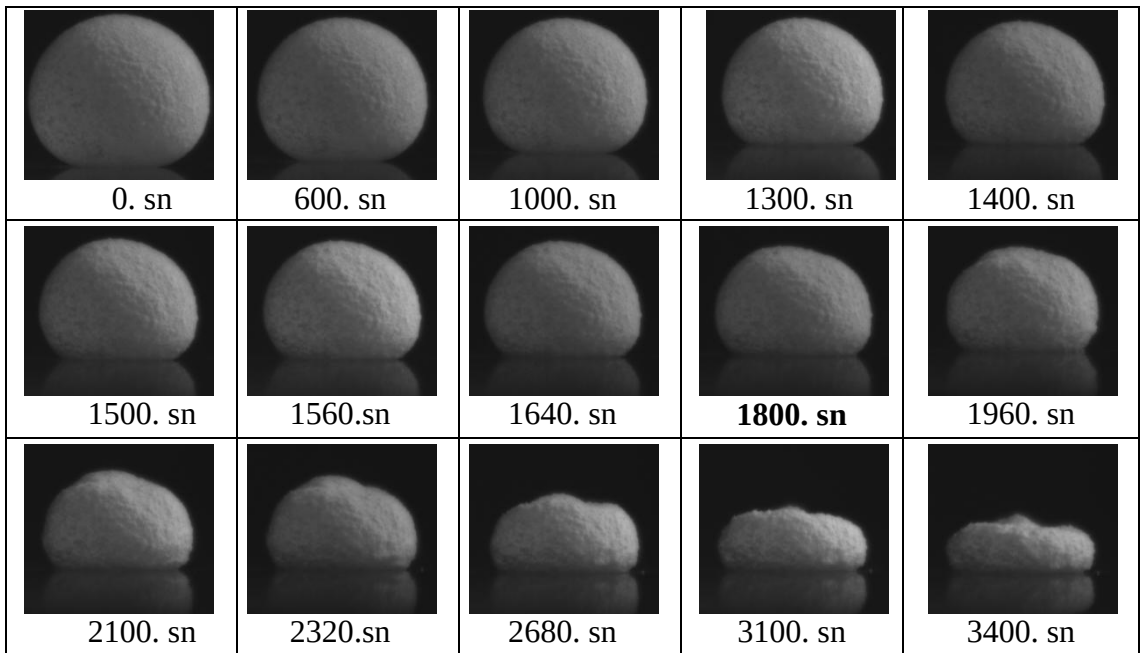
Şekil 11.32. Bir sıvı bilyenin su üzerindeki partikül çapına bağlı olarak davranışının şematik gösterimi

11.3.3.1. Cam Üzerindeki Sıvı Bilye Ömrü

Sıvı bilyenin cam üzerindeki ömrü genelde, sıvı bilyeyi oluşturan sıvının buhar basıncı, sıvının yüzey gerilimi ve sıvı etrafındaki partikülleri çözme gücü ile alakalıdır. Cam üzerindeki bozulmalar difüzyon yolu ile katı partiküllerin sıvı üzerinde çökmeye başlaması ile meydana gelir. Cam üzerindeki katı partiküller tek bir yönden sıvı ile ıslanma olayına maruz kalacağı için, sıvı bilyenin içerisindeki sıvı, eğer kullanılan partikül yeterince hidrofobik ise katı partiküllerde bir deformasyona neden olmaz. Şekil 11.33’de 5 µl ve 11.34’ da 10 µl su bilyesinin cam üzerindeki % 40 nem ve 25 ± 1 °C sıcaklıktaki kararlılık görüntüleri görülmektedir.

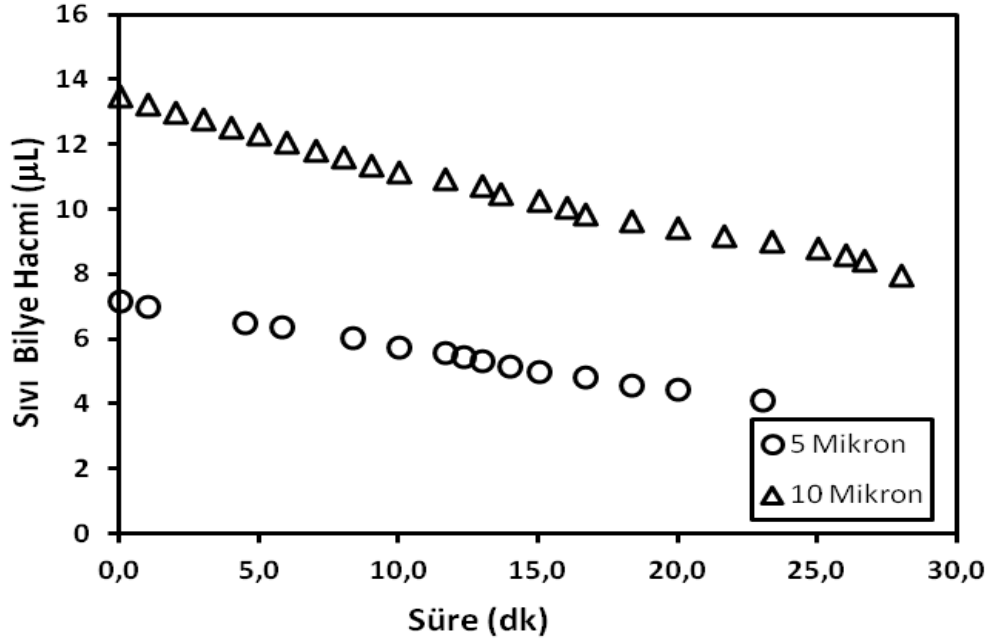


Şekil 11.33 Cam üzerinde 5 μ L su sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 ± 1 °C)



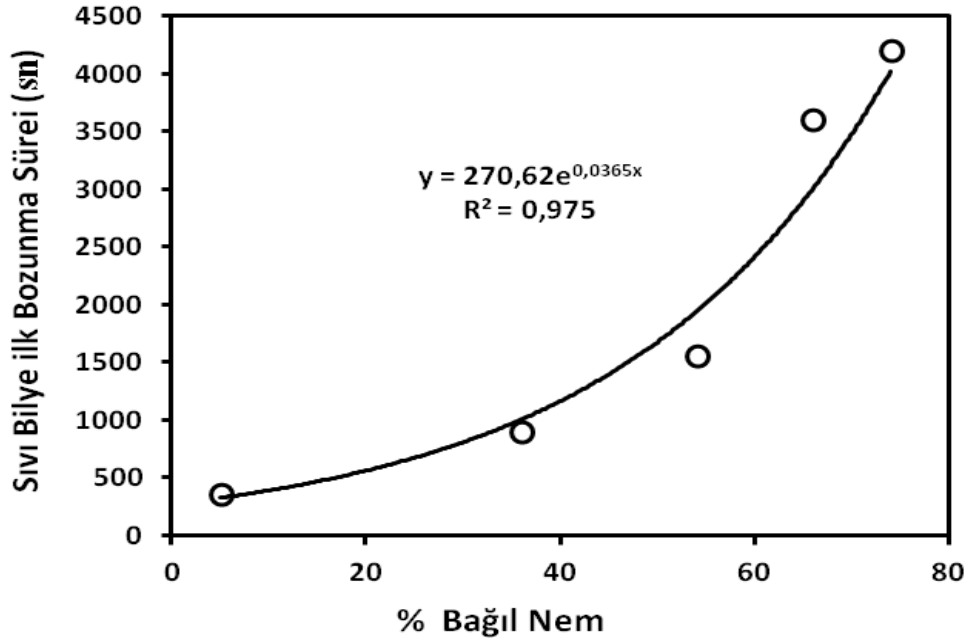
Şekil 11.34 Cam üzerinde 10 μ L su sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 ± 1 °C)

5 μ l su bilyesinin cam üzerinde ilk bozunma süresi 1400 sn (23,3 dk) (Şekil 11.33) ve 10 μ l su bilyesinin cam üzerinde ilk bozunma süresi 1800 sn (30 dk) (Şekil 11.34) olduğu bulunmuştur. İki farklı hacimdeki su bilyelerin ilk bozunma anlarına kadar zamanla hacimlerindeki değişim şekil 11.35’de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi sıvı hacmi süreyle buharlaşmadan dolayı gittikçe azalmaktadır.



Şekil 11.35 Su sıvı bilyelerin cam üzerinde ilk bozunma anına kadar (buckling time) olan zamanla hacim değişikliği

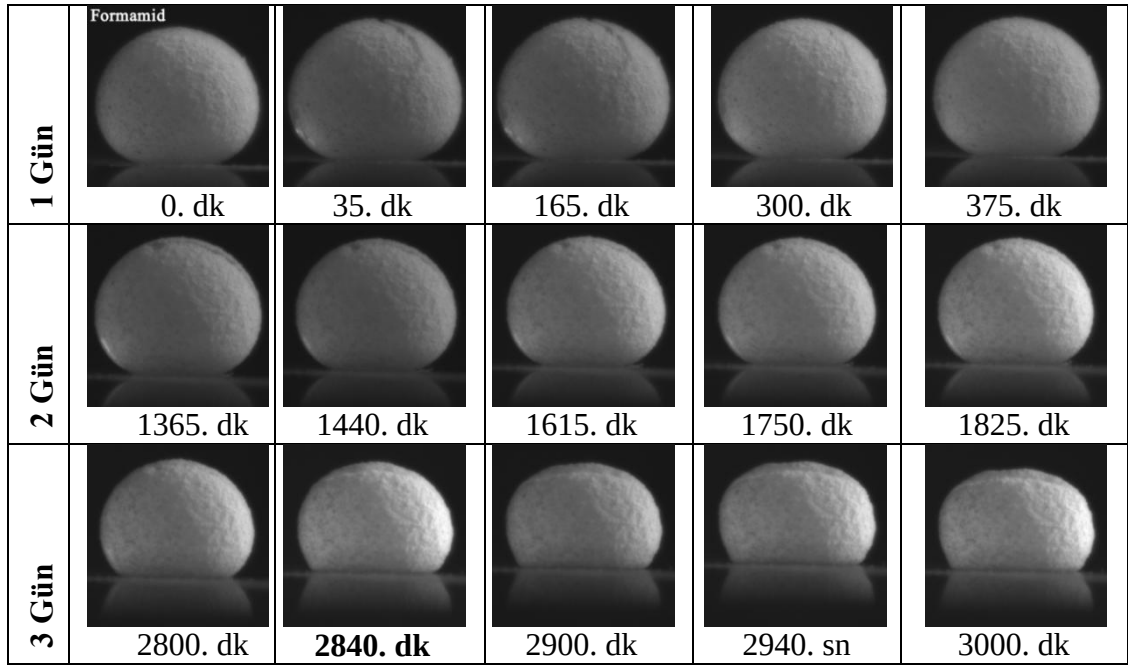
Şekil 11.34 ve 11.35 incelendiği zaman su bilyesinin partiküller arasında bir açılmaya neden olmadan, ortamın % nem ve sıcaklığına bağlı olarak buharlaşması söz konusudur. 5 ve 10 µL hacmine sahip su bilyelerin 25±1 °C ve % 40 nem koşullarında ilk bozunma süreleri sırasıyla 23,3 ile 30 dakika olduğu bulunmuştur. Tosun ve Erbil, 5-9 µm çapına sahip PTFE partiküllerle yaptıkları çalışmada, 5 µL hacmindeki su bilyelerin 23±2 °C sıcaklıkta %36 bağıl nemde su bilyenin 15 dakika, %54 bağıl nemde ise 26 dakika kararlı bir şekilde bozunmadan kaldığını ve bu sürelerden sonra PTFE partiküllerinde ilk çökmelerin başladıklarını rapor etmişler. Bu çalışmada %40 bağıl nemde PTFE sıvı bilyesinin bozunma süresi rapor edilmediği için, sıvı bilyelerin farklı bağıl nemlerdeki bozunma süre verileri kullanılarak %40 bağıl yaklaşık hesaplanmıştır. PTFE için farklı bağıl nemlerde, sıvı bilye ilk bozunma süreleri kullanılarak çizilen grafik, şekil 11.36' da görülmektedir [Tosun and Erbil, 2009]. Grafikte de görüldüğü gibi % bağıl nem ile sıvı bilye bozunma süreleri arasında R^2 değeri 0,975 olan üstel bir dağılım vardır.



Şekil 11.36. % Bağıl nem ile PTFE- sıvı bilye bozunma süreleri arasındaki ilişki [Tosun and Erbil, 2009]

Şekil 11.36'daki grafikte %40 bağıl nemde, 5-9 μm çapında PTFE kaplı, 5 μL hacmindeki su bilyenin ilk bozunma süresi yaklaşık 19 dk olarak çıkmaktadır. Bu hesap çok doğru olmamakla beraber literatür 5-9 μm çapındaki PTFE kaplı su bilyenin cam üzerindeki ilk bozunma süresi ile ilgili kaba bir yaklaşımdır. Şekil 11.33' de 8 μm çapındaki p(Zonyl-TAN) ile elde edilmiş 5 μL su bilyenin %40 bağıl nemdeki bozunma süresi 23,3 dk olup, hemen hemen aynı şartlardaki PTFE su bilyenin ilk bozunma süresinden yaklaşık 5 dk daha ilerleme söz konusudur.

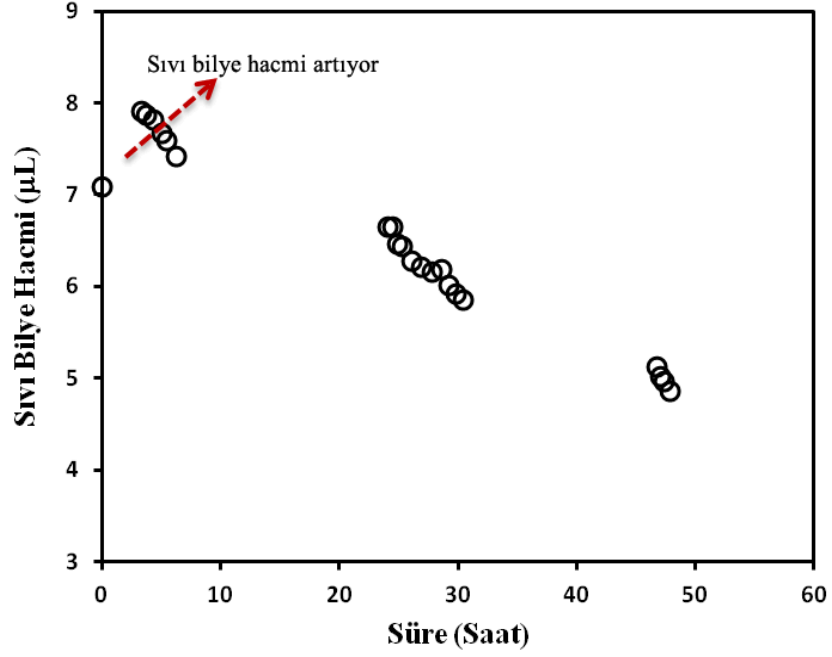
Cam üzerine 5 μL formamide sıvı bilyesinin kararlılığı Şekil 11.37' de görülmektedir. Formamide sıvısının 1 atm basınçtaki buhar basıncının, suya göre çok daha düşük olmasından dolayı %40 $\pm$ 2 bağıl nemdeki buharlaşma çok daha geç olmaktadır ve formamide sıvı bilyesi cam üzerinde 2840 dakika bozunmadan kalmaktadır. Suya göre organik çözücülerle çok daha iyi reaksiyon ortamı sağlayan formamid sıvısının bu kadar uzun süre cam üzerinde bozunmadan kalması, formamide sıvı bilyesinin mikro reaktör olarak kullanımının önünü açmaktadır.



Şekil 11.37 Cam üzerinde 5 µL formamide sıvı bilye görüntüsü (% 40±2 nem, 25 °C)

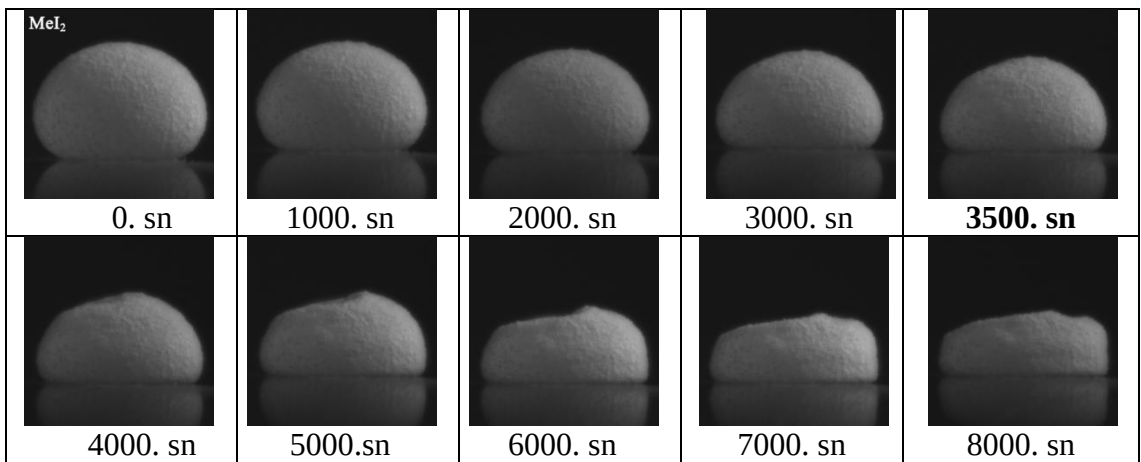
Şekil 11.37 incelendiği zaman Formamide sıvı bilyesinde 35. dakikada bir yarıma gözlenmiştir ancak bu yarıma sıvı bilyenin kararlılığının bozunmasına neden olmamıştır. Sıvı bilye yüzeyinde meydana gelen bu yarığın 165. dakikadan itibaren yavaş yavaş kapanmaya başladığı ve 300 dakikada tamamen ortadan kaybolduğu görülmektedir. Formamide sıvı bilyesinin cam üzerindeki 2. gününde, yüzeyde yarımanın tekrar olduğu ve 3. günün başında kaybolduğu görülmüştür. Formamide ile yapılan diğer sıvı bilye denemelerinde de aynı yarıma yakın sürelerde meydana geldiği gözlenmiştir.

Formamide sıvısının zamanla hacim değişikliği Şekil 11.38’de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi sıvı bilye üzerindeki yarıma formamide sıvı bilyesinin hacminde bir atmaya neden olmuştur. Formamide sıvı bilyesindeki yarıma özellikle sıvı bilyenin ilk olduğu anda başlayan hacim genişlemesi ile meydana gelir. Sıvı bilye hacimdeki esnmeden kaynaklı yarıma, sıvının partikülleri birbirinden tamamen ayırıp dışarı taşmamasından dolayı parçalanarak bir bozulma ile sonuçlanmamıştır. Şekil 11.37’de görüldüğü gibi formamide buharının partiküller arası difüzyonu ile formamide sıvı bilyesi bozunmuştur.

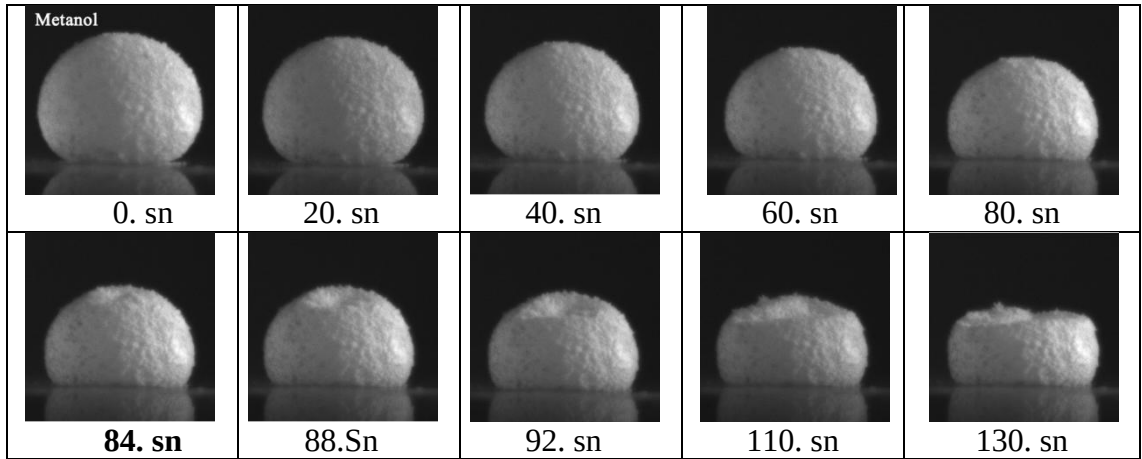


Şekil 11.38 Formamid sıvı bilyesinin cam üzerinde ilk bozunma anına kadar (buckling time) olan zamanla hacim değişikliği

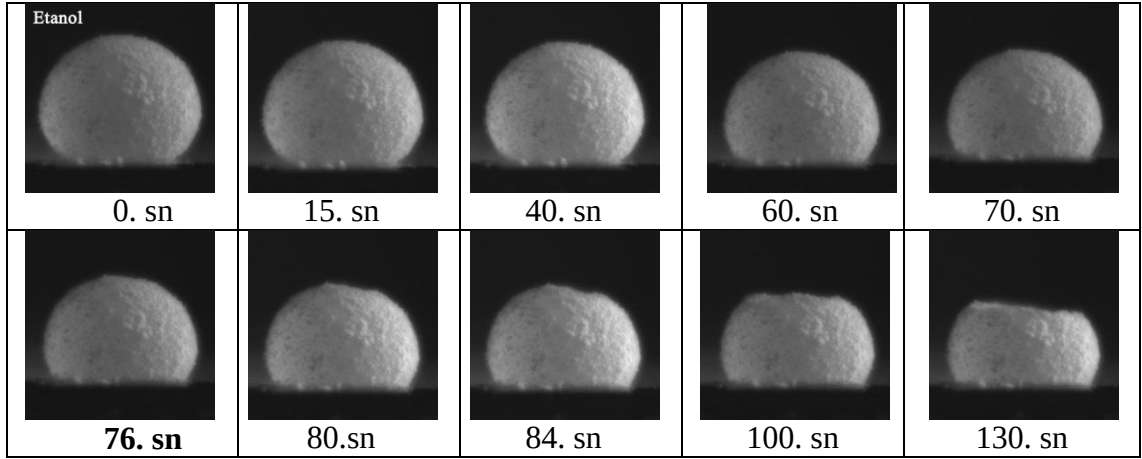
Şekil 11.39 ile 11.49 arasında sırasıyla %40 bağıl nemde ve 25 °C sıcaklıkta metilen iyodür (MeI_2), methanol, etanol, aseton, oktan, o-kilen, tolüen, kloroform, dikloroetan, THF ve trietilamin (TEA) sıvı bilyeleri cam üzerinde bozunma şekilleri görülmektedir. Çizelge 11.23’ de tüm sıvı bilyelerin bozunma süreleri, 1 atm basınçtaki kaynama noktaları, 20°C’deki buhar basınçları ve yüzey gerilimleri verilmiştir.



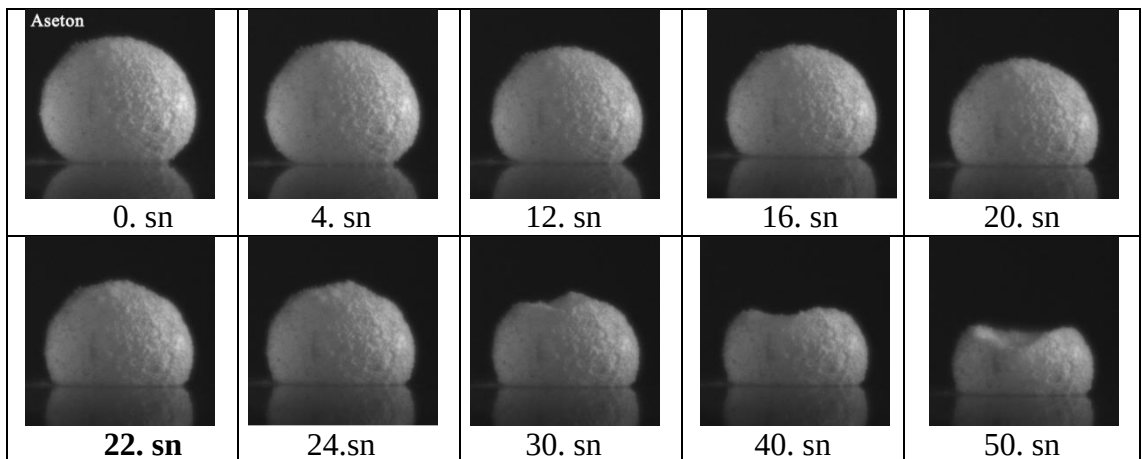
Şekil 11.39 Cam üzerinde MeI_2 sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



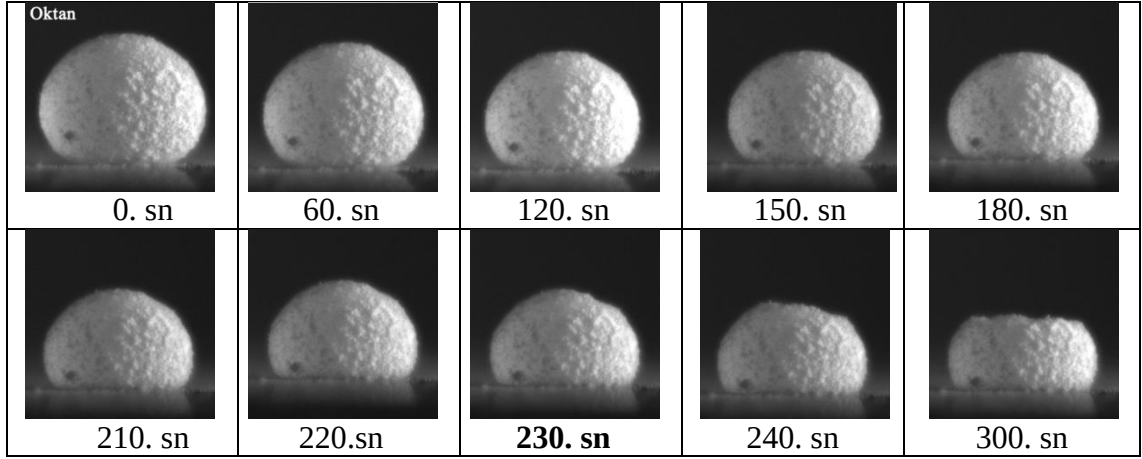
Şekil 11.40 Cam üzerinde metanol sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



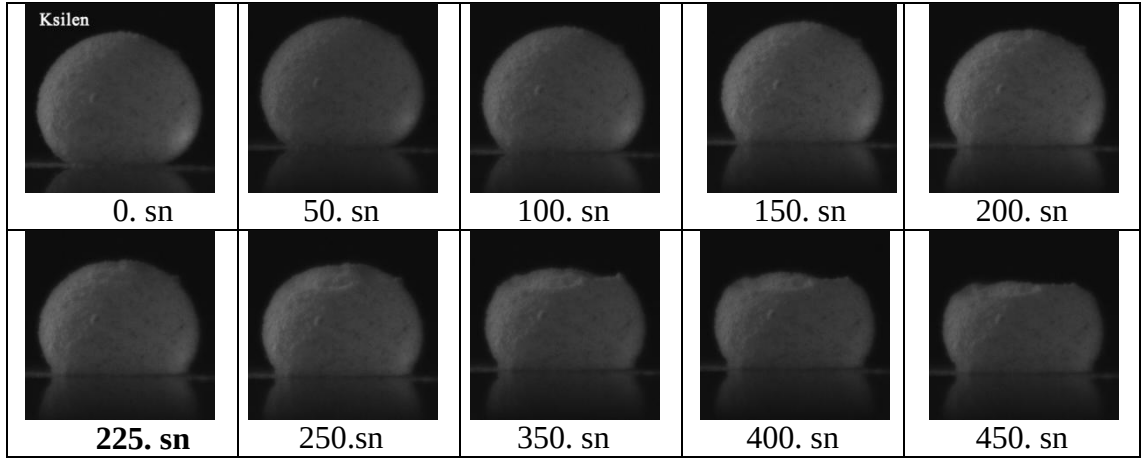
Şekil 11.41 Cam üzerinde etanol sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



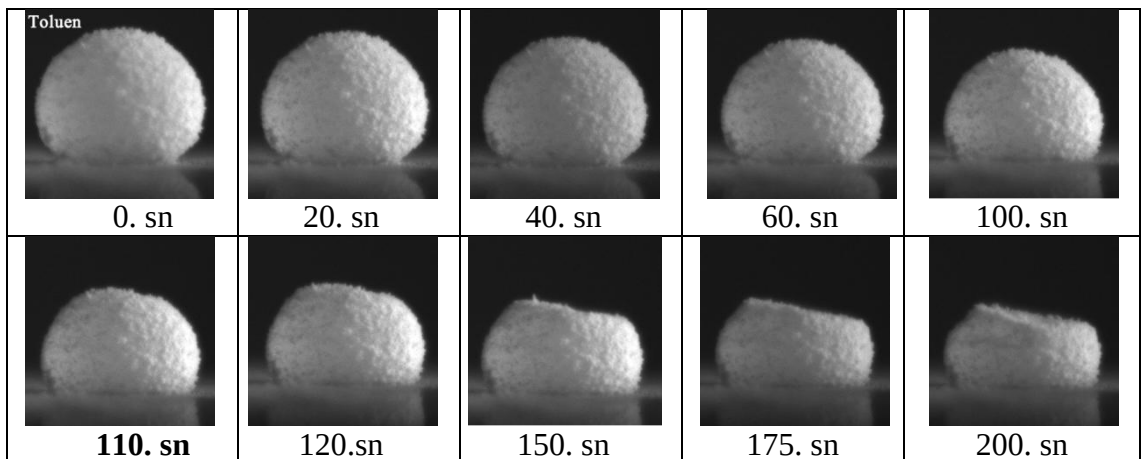
Şekil 11.42 Cam üzerinde aseton sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



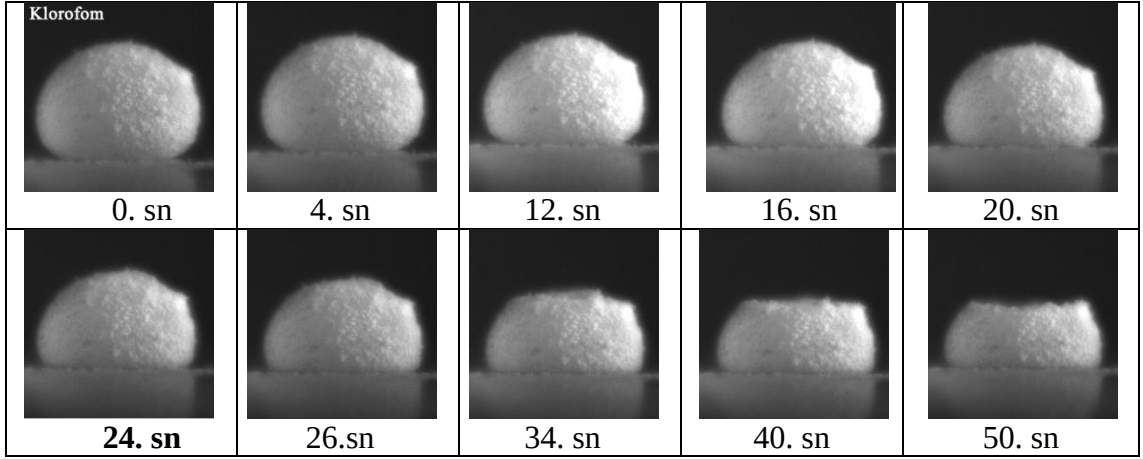
Şekil 11.43 Cam üzerinde oktan sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



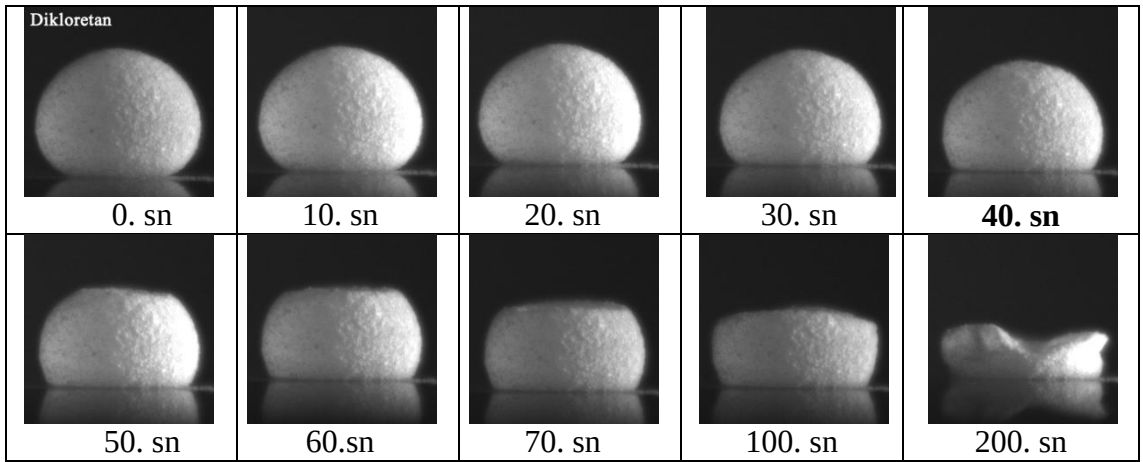
Şekil 11.44 Cam üzerinde ksilen sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



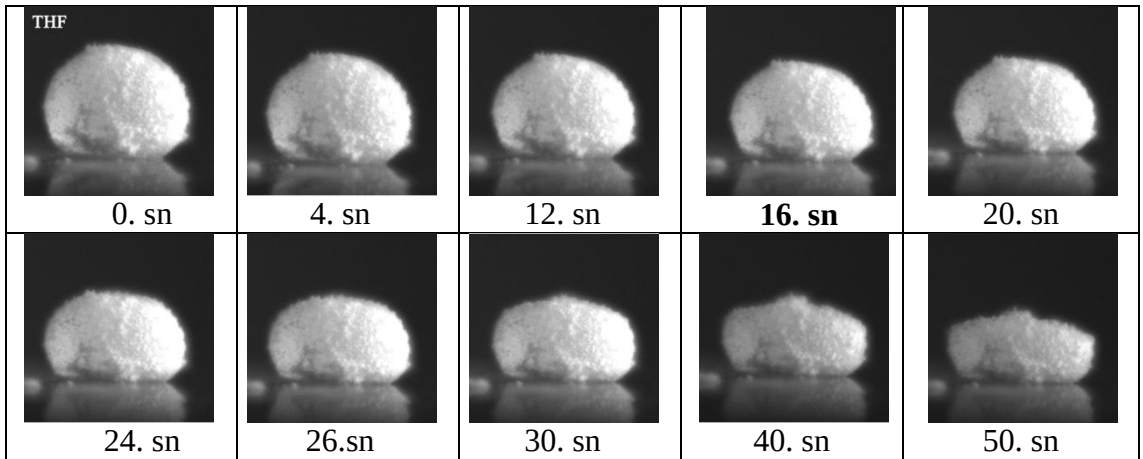
Şekil 11.45 Cam üzerinde toluen sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



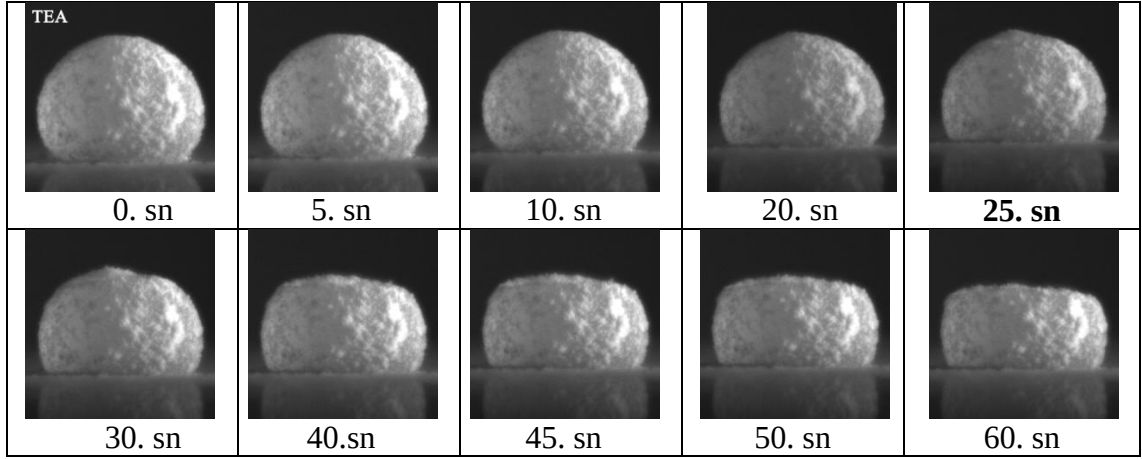
Şekil 11.46 Cam üzerinde kloroform sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



Şekil 11.47 Cam üzerinde dikloroetan sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



Şekil 11.48 Cam üzerinde THF sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)



Şekil 11.49 Cam üzerinde TEA sıvı bilye görüntüsü (% 40 nem, 25 °C)

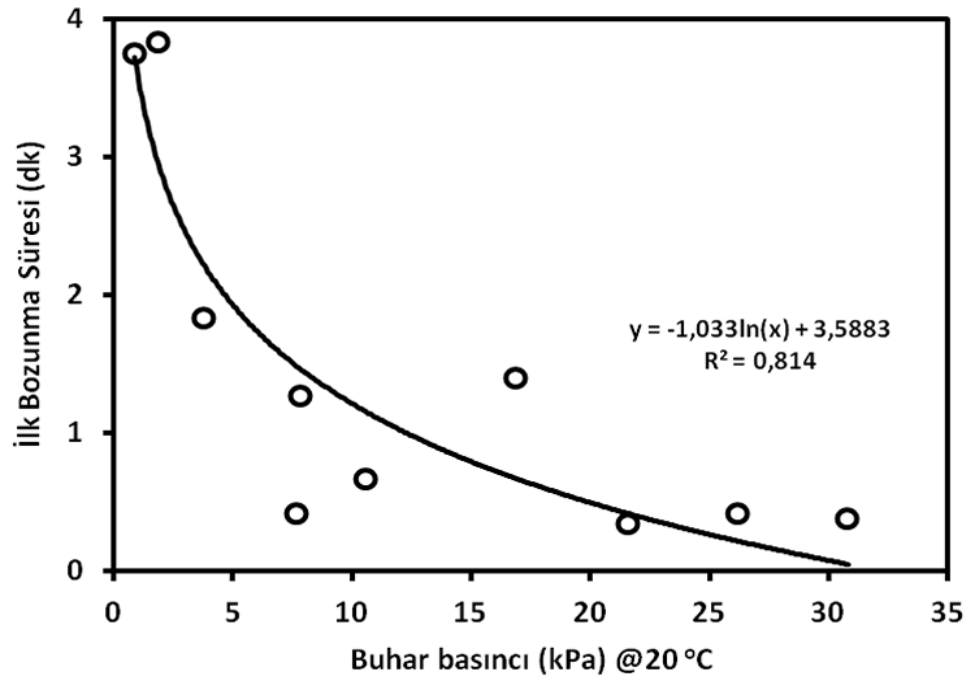
Çizelge 11.23. P(PFA-8) polimer tozları ile elde edilen 5 µm çapındaki sıvı bilyelerin % 40 bağıl nem, 25 °C sıcaklıktaki cam üzerindeki ilk bozunma süreleri

Sıvı	K.N. (°C) @ 1 atm	P ^{VP} (kPa @20 °C)	S.T. (mN/m)	İlk Bozunma Süresi (sn)
Su	100	3,170	72,8	1200
Formamide	220	0,011	58,0	2840 dk*
Hegzadekan	291	10 ⁻⁴	27,5	>9000 dk**
MeI ₂	182	0,091	50,8	3500
Metanol	64,6	16,9	22,0	84
Etanol	78,3	7,87	22,0	76
Aseton	56,1	30,8	22,3	23
Oktan	125,7	1,86	21,6	230
o-Ksilen	144,5	0,88	30,1	225
Tolüen	110,6	3,79	28,5	110
Kloroform	61,2	26,2	27,5	25
Dikloroetan	83,5	10,6	32,6	40
THF	65	21,6	27,4	20
TEA	89	7,7	20,7	25

* süre dk olarak verilmiştir

** 9000 dakika sonrası hiç bir bozunma gözlenmemiştir.

Çizelge 11.23’ de görüldüğü gibi sıvı bilyelerin cam üzerindeki ilk bozunma sürelerine göre Formamide sıvı bilye en kararlı sıvı bilye olarak çıkmaktadır ve bir mikro-reaktör kullanımında en öne çıkan sıvı bilyedir. P(PFA-8) polimeri ile yapılan formamide ve su sıvı bilyelerinin etkin yüzey gerilim değerleri sıvı bilyeyi oluşturan sıvının saf halinin yüzey gerilimine neredeyse eşit çıktı için, sıvının etkileşim parametreleri çok az çıkmaktadır (Çizelge 11.22). Bu etkileşim parametresi sonucuna göre su ve formamide sıvı bilyelerinde deformasyon çok azdır, dolayısıyla bu bilyelerin kararlı çıkmaları çok normaldir. Diğer yandan çizelge 11.23’ deki sıvı bilyelerin bozunma süreleri ile 20 °C’deki buhar basınçları arasındaki ilişki sıvı yüzey gerilimleri 22 ile 30,1 mN/m arası değişen sıvılar için (hegzadekan hariç) şekil 11.50’ de verilmiştir.



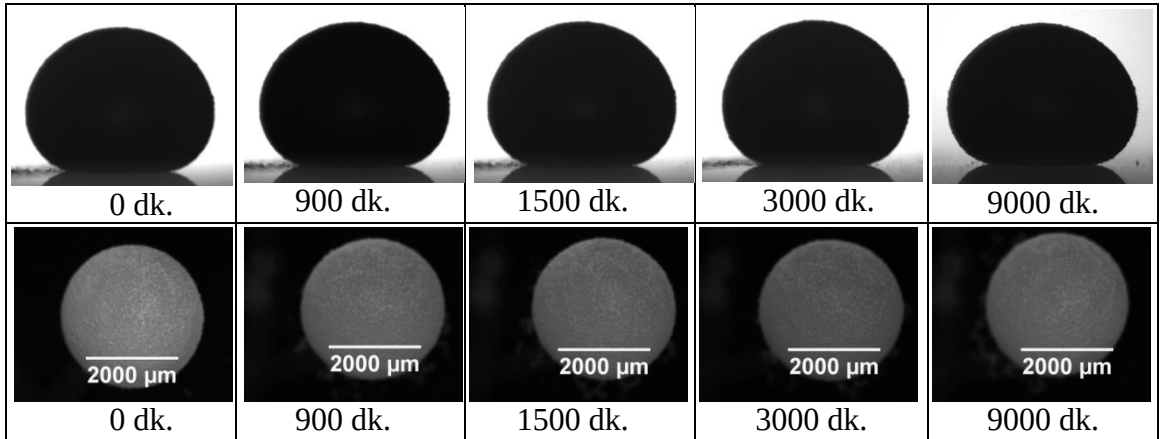
Şekil 11.50. Yüzey gerilimleri 22,0 ile 30,1 arasında değişen sıvıların (çizelge 10.22, hegzadekan hariç) buhar basınçları ile sıvı bilye bozunma süreleri arasındaki ilişki (% 40 nem, 25 °C)

Şekil 11.50’ da görüldüğü gibi, sıvı buhar basıncı arttıkça sıvı bilye ilk bozunma süreleri logaritmik düşmektedir. Bu şekilde, sıvılar yüzey gerilimleri 22,0 ile 30,1 arası olan düşük yüzey gerilimli sıvılar seçilmiştir. Şekilde hegzadekan sıvısının su ömrü yoktur. Hegzadekan sıvısı cam üzerinde 9000 dk sonra hiç bozunmadan kalmış ve bir hacim değişikliği görülmemiştir (Şekil 11.51-a).

11.3.3.2. Su Üzerindeki Sıvı Bilye Ömrü

Cam üzerindeki sıvı bilye ömürlerinin ölçülmesi sıvı bilye dayanıklılığını bir göstergesi olsa da, başka bir sıvı içerisinde yüzen sıvı bilyenin dayanıklı olması daha önemlidir. Bir su içerisindeki sıvı bilye, hem sıvı bilyeyi oluşturan sıvı tarafından içten ıslatma ile partiküllerde bir deformasyona neden olurken ayrıca dıştan da su tarafından bir ıslanma ile ilave bir deformasyon meydana gelmektedir. Bu iki yönlü deformasyon sebebi ile sıvı bilyenin su üzerinde genelde parçalanarak bir bozunma meydana gelmektedir.

P(PFA-8) tozları ile elde edilen 10 μ L hegza-dekan sıvı bilyesinin cam üzerinde ve su üzerindeki görüntüleri Şekil 10.51’de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hegza-dekan sıvı bilyeler bir hafta boyunca şeklinde hiçbir değişiklik kalmadan durmaktadır.

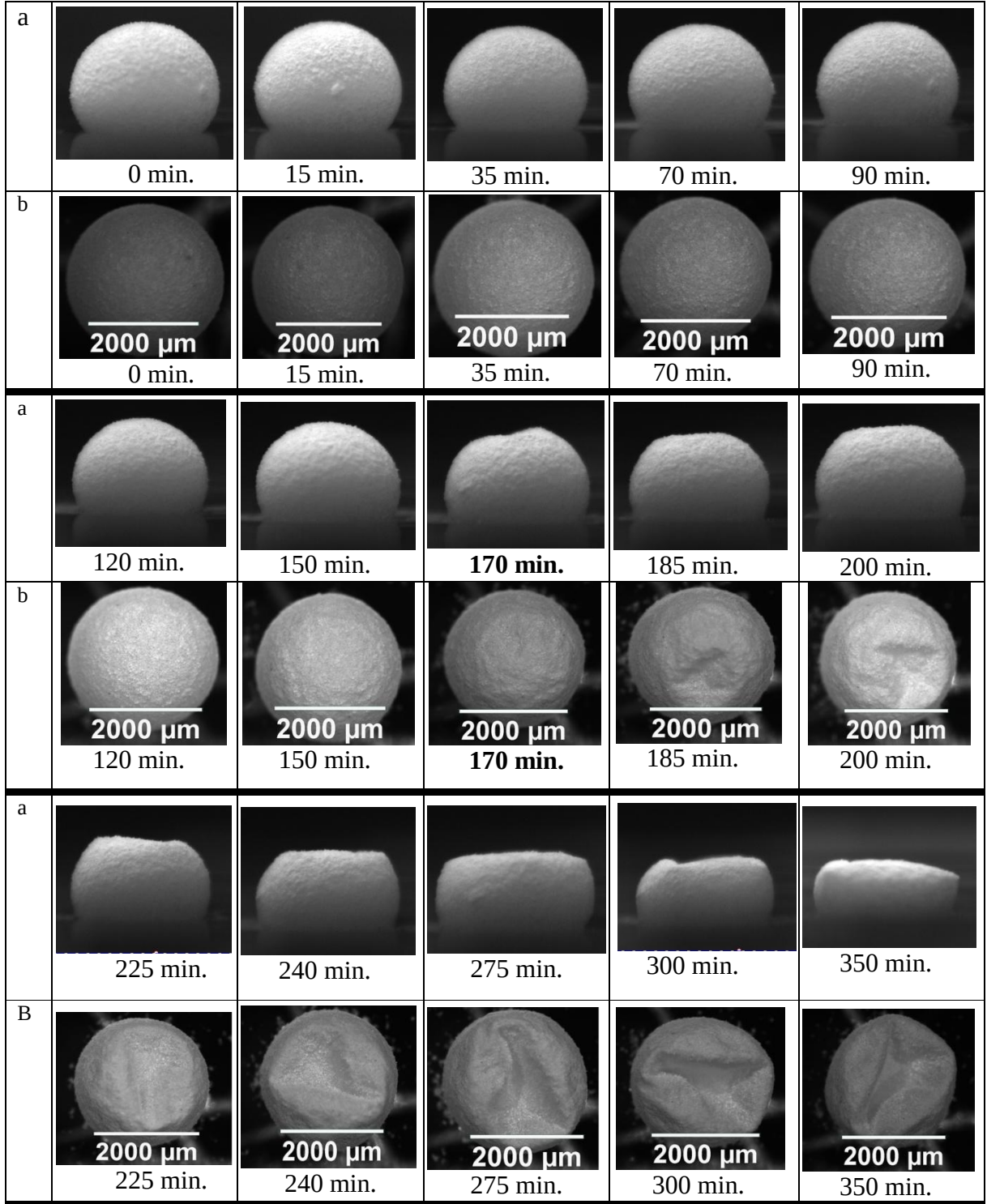


Şekil 11.51 10 μ L Hegza-dekan sıvı bilye: a) Yan profil-Cam Üzerinde b) Üstten bakış-Su üzerinde

Hem su hem de cam üzerinde bu kadar uzun süre kararlı kalan hegza-dekan sıvı bilyesinin 27,5 mN/m gibi çok düşük bir yüzey gerilimine karşın kararlılığın bu kadar yüksek olmasının sebebi, hegza-dekan sıvısının 10^{-4} mertebesinde bir buhar basıncına sahip olması ve p(Zonyl-TAN) partikülleri için herhangi bir çözücü etkisinin olmamasından kaynaklanır.

P(PFA-8) tozları ile elde edilen 10 μ L su sıvı bilyesinin su üzerindeki yandan ve üstten görünüşleri Şekil 11.52’ de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi su

üzerinde su bilyesi ancak sıvı bilyedeki su moleküllerinin polimer partiküller arasından buharlaşması ile bozunma göstermektedir ve sıvı bilyedeki ilk bozunma anı 170. dakikada başlamaktadır. Sıvı bilyenin tamamen bozunması yani içerisindeki suyun tamamen uzaklaşması 350 dakika sonra gerçekleşmiştir.



Şekil 11.52. Su üzerinde yüzen 10 µL Su sıvı bilyesi: a) Yan profil b) Üstten bakış

Su ve hagzadekan dışındaki sıvı bilyeler su üzerinde parçalanarak bozunduğu için su ve hagzadekan dışındaki bilyelerin su üzerinde kararsız oldukları tespit edilmiştir. 10 µl su bilyenin su üzerindeki ilk bozunma anı (170 dk) ile cam üzerindeki ilk bozunma anı (30 dk) arasındaki farkın sebebi iki şekilde açıklanabilir. Birincisi su içerisine sıvı bilyenin bir kısmının batmış olduğu için sıvının buharlaşacak yüzey alanının azalması ikincisi ise su yüzeyinde % bağıl nemin ortam şartlarında dinamik olarak çok hızlı değişmesinden kaynaklanmaktadır. Su üzeri denemeleri yapılırken ortam bağıl nemi ölçülmesine karşın, su yüzeyinin hemen üzeri özellikle takip edilmemiştir. Buda su üzerinde buharlaşmanın çok daha geç olmasına neden olmuştur.

12. TARTIŞMA

12.1. CO₂-Genişletilmiş Monomer Ortamında Heterojen Kopolimerizasyon Sonuçları

CO₂ içerisinde homopolimer floroakrilatlar kolayca çözünürken, bunlar organik çözgen içerisinde çözünmemektedir. Ancak molce %20 üzeri floroakrilatlar içeren kopolimerler THF, toluen, klorofom gibi organik çözücülerde çözünmektedir. P(Zonyl) homopolimerleri hem bu çözünürlük problemleri, hem de fiyatı yüksek olduğundan dolayı doğrudan kullanılamamakta, ancak bu Zonyl monomeri ile endüstriyel monomerler olan BA, MMA ve St gibi monomerlerden kopolimer sentezi yapılarak, hem polimer maliyeti düşürülmüş, hem de çözünürlük ve yüzeye tutunma problemi azaltılmıştır.

Kopolimerizasyon CO₂'in ortama basılıp, monomer+CO₂ sıvı fazın yükselmeye başlaması ile birlikte başlar ve CO₂'in bu faz içerisinde çözünme dengesine ulaşınca kadar sıvı fazda hızlı bir hacim artması gözlenir. Kopolimerizasyon devam ederken, sıvı fazın yükselmesinin tamamlanması ile birlikte oligomer, kısa polimer zincirleri ve monomer damlalarından oluşan tamamen opak bir reaksiyon ortamı meydana gelir. Kopolimerizasyon belli bir süre opak fazda devam ettikten sonra, kopolimer zincirlerinin CO₂-genişlemiş sıvı monomer fazında tutunamayacak kadar uzamasıyla çökme başlar ve kopolimerizasyon iki faz şeklinde devam eder. Polimerizasyon çökme süreleri zincirlerin uzaması ve birbirleri ile etkileşime geçerek ortamdaki çözgen olan CO₂'nin zincirler arasındaki miktarının azalmasından kaynaklanır. Zincirler arasındaki CO₂'nin azaldığını ve buhar fazına geçmesi polimerizasyon ilerledikçe basıncın artmasına sebep olur. Zincirlerin birbirleri ile etkileşiminin, CO₂ moleküllerini dışlayarak daha baskın olması ve çökmenin başlamasının sebebi iki etkiden kaynaklı olduğu düşünülmektedir: Birincisi CO₂/monomer oranının fazlalığı, diğeri ise Zonyl-TM'nin uzun yan zincirlerinin, polimer zincirlerinin uzaması ile birbirleri ile etkileşerek daha önce çökme sağlamasıdır. CO₂/monomer oranı ne kadar fazla ise polimerizasyonun çökmesi için geçen süre o kadar uzar. Diğer yandan, ortamda Zonyl-TM ne kadar çoksa yan

zincirlerin etkileşime geçip zincirleri çöktürmesi o kadar olasıdır. Birbirini destekleyen bu iki olay kopolimer molekül ağırlığı üzerine farklı etkiler yapmaktadır. CO₂-monomer fazda gerçekleşen polimerizasyonlarda ortamdaki CO₂-seven monomer (Zonyl-TM) oranı arttıkça kopolimer molekül ağırlıklarının doğrusal olarak düştüğü hem TM hem de TMSt kopolimerlerinde gözlenmiştir (Şekil 11.5). Diğer etki olan toplam monomer başına CO₂ oranı artmasıyla TM ve TMSt serileri moleküler ağırlıkların doğrusal olarak arttığı görülmüştür (Şekil 11.6).

12.2. Organik Çözücü Kullanılarak Sentezlenen Süperhidrofob Yüzey Sonuçları

Denemelerde iki farklı tip kopolimer kullanılarak pürüzlü yüzey çalışması yapılmıştır. Artan Zonyl-TM oranına bağlı olarak sentezlenen Zonyl-TM-MMA kopolimerinin her bir kopolimer için bulanma noktaları tespit edilmiş ve pürüzlü kaplamalar bulanma noktasına % 10 eksik kötü çözücü eklenmiş çözelti konsantrasyonunda sistematik olarak yapılmıştır. Burada artan Zonyl-TM oranı ile kopolimerdeki pürüzlülüğün ve buna bağlı temas açısı değişimi incelenmiştir. Hedeflenen nokta, her bir kopolimerde, kaplama konsantrasyonu, bulanma noktasındaki konsantrasyondan % 10 daha azken yapıldığı için, yeterince pürüzlü yüzeyler elde edilecek ve kopolimerdeki artan Zonyl-TM oranı ile temas açısında kontrollü bir yükselmeye ulaşılabilecekti. Ancak kopolimer molekül ağırlıklarının etkisi kopolimer pürüzlülüğü üzerine etkili olduğu ve artan Zonyl-TM oranı ile paralel olarak kopolimer molekül ağırlıkları da düştüğü için sadece yüksek molekül ağırlıklı düşük Zonyl-TM içeren kopolimerlerde kayda değer bir pürüzlülük elde edilmiştir. Zonyl-TM-St kopolimerleri ile yapılan faz denemelerinde ise molekül ağırlığı diğer kopolimerlere göre daha yüksek, Zonyl-TM içeriği ağırlıkça % 21 olan kopolimer seçilerek sistematik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada kopolimer çözeltisine azar azar kötü çözücü eklenir ve her bir ekleme sonrası kaplama yapılarak eklenen kötü çözücü oranına bağlı olarak pürüzlülük kontrolü denenmiştir. Yapılan denemelerde eklenen kötü çözücü oranı arttıkça PSt yapısının küresel pürüzlülüğü oluşmuş ve bu pürüzlülüklerin çaplarının küçüldüğü görülmüştür.

TM serisi kopolimerlerinde en pürüzlü yüzeyde (Şekil 11.16) denge su temas açısı değeri cam üzerine 147° iken TMSt₂₁ kopolimerinde en pürüzlü yüzeyde (Şekil 11.19-f) cam üzerine 152° ve Atramin kaplı cam üzerine 160° su temas açısı değerine ulaşılmıştır. Cam üzerine en pürüzlü yüzeylerde su temas açısı değerlerindeki 5° 'lik fark TMSt₂₁ kopolimerindeki küresel hiyerarşik pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. TMSt₂₁ kopolimerinde ağırlıkça %31,2 kötü çözücü ilave edildiği zaman aralarında $2,2\ \mu\text{m}$ kadar çap farkı olan iki farklı çapa sahip bir dağılımın olduğu görülmüştür (Şekil 11.19-d). İlave kötü çözücü ile birlikte büyük partiküllerin 500, küçük partiküllerin 100 nm çaplarında dağıldığı ve aralarında 400 nm çap farkı olan bir dağılım elde edilmiştir (Şekil 10.19-f). En pürüzlü TM₁ kopolimerinde ise böyle bir yapı oluşmamıştır.

Her iki seri kopolimerde de hegzadekan ile 90° üzeri bir temas açısı elde edilememiştir. TM serisi kopolimerlerinde en yüksek hegzadekan temas açısı değeri 73° iken (Çizelge 11.12), TMSt₂₁ kopolimerinde atramin kaplı cam üzerine 90° 'dir (Çizelge 11.14). TMSt kopolimerinde cam üzerine hegzadekan sıvısının yayılmasından dolayı bir açı rapor edilememiştir. Buna göre her iki kopolimer ile elde edilen pürüzlü yüzeyler hegzadekan ile oleofobluk sınırı içerisinde kalmıştır.

12.3. Süperolefob Yüzey Sentezi ve Karşılaşılan Zorluklar

Süperolefob yüzey sentezinde öncelikle yüzeyin hangi sıvılarla karakterize edileceğine karar verilmesi gerekmektedir. Literatürde bazı çalışmalarda MeI₂, etilen glikol, gliserol gibi yağ özelliği olmayan sıvılarla 150° ve üzeri sıvı temas açılarını süperolefob yüzey olarak rapor etmişlerdir. Çizelge 7.1' de bu çalışmalar özetlenmiştir. Tez denemelerinde, oleofob yüzey karakterizasyonunda hegzadekan sıvısının kullanılması gerektiğini belirttik ve tüm yüzeylerde hegzadekan sıvısına göre karakterize ettik. Hegzadekan sıvısının düşük yüzey gerilimi yüzünden pratik olarak hegzadekan ile süperolefob bir yüzey sentezi için oldukça düşük SFE değerine sahip polimerler gerekmektedir. Yapılan denemelerde hegzadekan sıvısının 150° ve üzeri sonuçlar verdiği çalışmalar, RESS yöntemi ile parafin-wax'ın atramin kaplı yüzeye püskürtülmesi ile ve sıvı CO₂ ortamında silika partiküller kullanılarak elde edilen pürüzlü yüzeylerdir.

RESS yöntemi ile parafin-wax'ın skCO_2 ortamında çözülüp, Atramin kaplı cam üzerinde ani basınç kaybı ile düşürülmesi ile elde edilen oldukça pürüzlü yüzeylerde hegzahekan sıvısı 153° temas açısı değeri vermektedir (Şekil 11.21-b). Ancak elde edilen yüzeyde parafin birikmesi çok az bir mekanik etki ile ortadan kalkmaktadır. Diğer yandan, aynı yüzeyin cam üzerine tekrarında ise su sıvısının cam ile kaplama arasında yayıldığı görülmüştür. Bunun nedeni püskürtme ile polimerin cam üzerine çarpıp geri sıçramasıdır. Polimer skCO_2 ortamında çözünürken, basınç kaybı ile toplanıp cam yüzeye büyük bir hızla çarpmakta ve bu yüzeyden geri sıçramaktadır. Dolayısıyla bir kaplama yapılmamış cam yüzeye yapışmamaktadır. Atramin kaplı cam yüzeyde ise partiküller, çıplak cam yüzeye göre daha iyi yapışmaktadır. Yüzeyde parafin birikmesi ile kaplama süperoleofob özellik göstermiştir ancak bu yüzeyde biriken parafin çok az bir mekanik temas ile çizilmekte ve süperoleofob özelliğini yitirmektedir. Bu sebeplerden dolayı RESS yöntemi ile yapılan kaplama denemeleri başarısız olmuştur.

Diğer yöntem olan sıvı CO_2 ortamında sentezlenen kaplamalarda, mekanik direnç, RESS yöntemi ile elde edilen kaplamalara göre nispeten daha iyi olsa da, istenilen düzeyde değildir. P(Zonyl-TAN) homopolimerinin silika partikül eklenmeden elde edilen düz filmleri SFE değeri $7,97 \text{ mN/m}$ ' dur. Bu polimer tez denemelerinde kullanılan en düşük SFE değerine sahip polimerdir. Floroakrilat polimerlerin düz filmleri sıvı CO_2 kullanılarak literatürde rapor edilmiştir ve $7,97 \text{ mN/m}$ bu değerlerle uyumludur [Kim, 2007]. Elde edilen düz filmin hegzahekan sıvı temas açısı değeri 80° olup tez çalışmasında elde edilen en yüksek düz film hegzahekan temas açısı değeridir. Sıvı CO_2 ortamında süperoleofop çalışmasındaki ilk planımız, düz filmlerin elde edildiği homojen kaplama ortamı basınç ve sıcaklık değişkenleri değiştirilerek bulanma noktalarının tespit edilmesi ve kaplamaların bulanma noktasına varılmadan faz ayrımının başladığı ilk şeffaf anda yapılmasıydı. Böylece, pürüzlü yüzeyler elde edilecekti. Klasik faz ayrımına dayalı bu deney tasarımı mantıklı görünse de, çalışmalarda hiçbir şekilde düz film haricinde bir kaplama yapılamamıştır. Yüzeylerin bu şekilde pürüzlendirilememesi üzerine, ortama CO_2 içerisinde hiçbir şekilde çözünmeyen silika partikülleri konarak yapılan kaplamalarda pürüzlülük sağlanmıştır. Cam üzerine düz film kaplamasının yapıldığı

şartlarda, silika ilavesi ile yapılan kaplamalar pürüzlü olup hegza-dekan ile 152° sıvı temas açısı vermiştir.

Tez çalışmalarında elde edilen diğer pürüzlü yüzeylerde ve fiber yüzeylerinde ise hegza-dekan sıvısının yayıldığı görülmüştür. En yüksek hegza-dekan sıvı temas açısı değerine atramin kaplı cam üzerine Zonyl-TM-Stiren kopolimeri ile 90° olarak elde edilmiştir. Fiber yüzeylerinde etilen glikol, gliserol gibi damlalarla 150° ve üzeri temas açısı yakalanmasına karşın, hegza-dekan sıvısının diğer pürüzlü yüzeylerle benzer şekilde fiber yüzeylerde yayıldığı görülmüştür. Bu değerler her ne kadar bazı literatür kaynaklarında süperoleofob olarak rapor edilse de [Hsieh, 2005; Liu, 2009], bu sıvılarla böyle bir tanımlama bizim için kabul edilebilir değildir (Çizelge 7.1).

12.4. Sıvı Bilye Sentezi ve Etkin Yüzey Gerilimi Hesabı

Sıvı yüzeyindeki partiküllerin, sıvının yüzey gerilimine ve partikül çapına bağlı olarak sıvı tarafından bir deformasyona uğraması, sıvının partiküller arası kılcal yükselmesi ile olur. Sıvı bilye içerisindeki sıvı, partikülleri ne kadar çok ıslatıyorsa ve sıvı etrafını saran partiküllerin çapı ne kadar büyükse, partiküller arası deformasyonda o kadar büyük olur. Tez çalışmasında, partikül deformasyonunun nümerik olarak ifadesi olan sıvı bilye etkin yüzey gerilimi hesaplanmış ve sıvı bilye ömrü ile bağlantılı olarak açıklanmıştır. Denemelerde sistematik olarak farklı polimerlerin, sabit ortalama çapa sahip partiküllerinden elde edilen sıvı bilyeler ve aynı polimerin farklı çapa sahip partiküllerinden elde edilen sıvı bilyeler kullanılarak etkin yüzey gerilimleri hesaplanmıştır. Böylece, sabit partikül çapında farklı hidrofobisiteye sahip partiküllerle sıvı ıslatma farkında dolayı meydana gelen deformasyon ve aynı polimerden elde edilen farklı çaptaki partiküllerle ile partikül çapından kaynaklı deformasyon, sıvı bilye etkin yüzey gerilimine bağlı olarak açıklanmıştır.

Sabit partikül çapında su sıvısı ile yapılan PTFE (18 mN/m) ve p(PFA-8) (8 mN/m) sıvı bilyelerinde PTFE ve p(PFA-8) sıvı bilyesi etkin yüzey gerilimi 58 ve 71 mN/m olarak bulunmuştur. Saf suyun yüzey geriliminden (72.8 mN/m) farkları sırasıyla 14 ve 1 mN/m dir. Bu fark partikül deformasyonun büyüklüğü ile doğru orantılıdır ve kapiler etkileşim parametresidir. Bu iki sıvı bilyenin su üzerindeki

ömürleri karşılaştırıldığı zaman su üzerinde PTFE 1 dakika içinde parçalanırken, p(PFA-8) su üzerinde 350 dakika sonra sıvı bilye içerisindeki suyun partiküller arası difüzyonu ile parçalanmadan bozunmuştur.

Yüzey gerilimi 8 mN/m olan P(PFA)'nın 8, 20 ve 60 μm çaplarındaki partiküllerle elde edilen su bilyelerinin etkin yüzey gerilimleri değerleri hesaplanarak bulunan kapiler etkileşim parametre (γ_{int}) değerleri sırasıyla 1, 9 ve 14 mN/m dir. Bu değerlere göre partikül çapı arttıkça sıvı bilyedeki partiküllerin deformasyonunun arttığı görülmektedir. Sıvı bilyelerin su üzerindeki davranışları incelendiği zaman artan kapiler etkileşim parametresi ile sıvı bilyenin su üzerinde ömrünün kısaldığı görülmüştür. 8 μm çapındaki partiküllerden elde edilen su bilye ($\gamma_{\text{int}}=1$) su üzerinde 350 dakika parçalanmadan kararlı dururken, 20 μm çapındaki partiküllerden elde edilen su bilye ($\gamma_{\text{int}}=9$) su üzerinde 10-15 dakika içerisinde parçalanarak bozunmaktadır. Kapiler etkileşim parametresinin 14 mN/m olduğu 60 μm çapındaki partiküller ise su üzerinde 1 dakika içerisinde parçalanarak bozunmaktadır.

Yapılan denemeler sonucunda etkin yüzey gerilimi değerine bağlı olarak değişen γ_{int} parametresi sıvı bilyenin davranışı hakkında bilgi veren bir değişkendir. PTFE ve p(PFA-60) partiküllerinin her ikisinin de γ_{int} değeri eşit olup 14 çıkmaktadır. PTFE partikülleri su bilyesinin γ_{int} değerinin büyük çıkma sebebi suyun partikülleri ıslatma özelliğinden dolayı ve p(PFA-60) partiküllerinde ise partikül çapının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu iki bilye kararlılıkları su üzerinde karşılaştırıldığı zaman, her ikisi de 1 dakika içinde parçalanarak bozunmaktadır. Bu sonuç etkin yüzey gerilimleri değerleri hesaplanarak bulunan kapiler etkileşim parametresinin sıvı bilye ömürlerini açıklamada ne kadar önemli olduğunu gösterir.

12.5. Sıvı Bilye Ömrünün Uzatılması

Cam üzerinde en uzun ömürlü sıvı bilyeler su, hegzadekan, formamid ve metilen iyodür (MeI_2) sıvı bilyeleridir. 5 ve 10 μL su hacmine sahip su bilyelerin 25 ± 1 °C ve % 40 nem koşullarında ilk bozunma süreleri sırasıyla 23,3 ile 30 dakika olarak bulunmuştur. 5 μL MeI_2 bilyesi ise MeI_2 sıvısının sahip olduğu düşük buhar

basıncından (0,091 kPa) dolayı, suya göre 2,5 kat daha uzun ömre sahiptir. Formamide sıvı bilyesi cam üzerindeki ömrü ise 2840 dakika olarak ölçülmüştür. Formamide ve MeI_2 buhar basınçları arasındaki fark 8,3 kat olduğu halde ($P^{\text{VP}}_{\text{MeI}_2} > P^{\text{VP}}_{\text{Formamide}}$) sıvı bilye ömürleri karşılaştırıldığı zaman, formamid sıvısının 48,7 kat daha uzun ömürlü olduğu görülmüştür. Bu farkın sebebi formamid sıvısı yüzey geriliminin daha yüksek olmasından kaynaklanır. Yüzey gerilimi 27,5 mN/m olan hegzadekan sıvı bilyesinin cam üzerinde 9000 dakika geçmesine rağmen herhangi bir bozulma gözlenmemiştir. Hegzadekan sıvısı, partiküller arasına formamid veya MeI_2 sıvılarına göre çok daha fazla yayılmaktadır ancak düşük buhar basıncı sıvının buharlaşmasını engellemektedir.

Diğer yandan, yüzey gerilimi 20,7 ile 30,1 mN/m arasında değişen sıvıların buhar basıncı artışı ile sıvı bilye ömürlerinin logaritmik azaldığı görülmüştür. Sıvı bilye ömrüne en büyük etkiyi sıvının buhar basıncı olduğu görülmüştür. Diğer etkiler ise sıvının partikülleri çözme isteği ve sıvının yüzey gerilimidir. Örneğin metanol ile THF sıvıları karşılaştırıldığı zaman metanol sıvısının yüzey gerilimi 22 mN/m, buhar basıncı 16,9 kPa iken THF sıvısının yüzey gerilimi ise 27,4 mN/m ve buhar basıncı 21,6 kPa'dır (Çizelge 11.22). Bu iki sıvının sıvı bilyelerinden beklenen THF sıvısının daha uzun ömürlü olmasıdır. Ancak, THF sıvı bilye ömrü 20 sn iken, metanolün sıvı bilye ömrü 84 sn'dir. THF ve metanol sıvı bilye ömürlerindeki bu fark ve Şekil 11.50'deki sapmaların sebebi sıvıların partikül ile olan çözünürlük etkileşimleridir.

P(PAF-8) kullanılarak elde edilen hegzadekan sıvı bilyesi cam üzerinde olduğu gibi 1 hafta civarında herhangi bir bozunma olmadan su üzerinde aynı hacimde kalmaktadır. Bu yüksek sıvı bilye ömrü hegzadekan gibi düşük yüzey enerjili bir yağ ile literatürde ilk defa yapılmıştır. Bu sayede hegzadekan sıvısı cam, sıvı veya herhangi bir metal yüzeyde istenildiği gibi transferi yapılabilir. Su üzerindeki sıvı bilye ömür tayini denemesinde ise su bilyenin 170. dakikada suyun partiküller arası buharlaşması ile bozunduğu görülmektedir. Ancak aynı hacimdeki su bilyenin cam üzerindeki ömrü ise 30 dakika çıkmıştır. İki yüzey üzerindeki 140 dakikalık ömür farkın iki sebebi vardır. Birincisi su içerisine gömülmüş su bilyenin yaklaşık 1/3'ü su ile çevrili olması ve dolayısıyla suyun sıvı bilyenin partiküller arasında buharlaşarak sıvı bilyeyi terk etmesi için gerekli yüzey alanında bir azalmanın olmasıdır. İkinci

etki ise, su üzerindeki sıvı bilyenin bağıl neminin ortam bağıl nemi gibi dengede bir değer yerine dinamik bir değerde olmasıdır. Sıvı bilye su üzerinde olduğu için ortam sıcaklığında asıl buharlaşma sıvı bilye içerisindeki sudan önce sıvı bilyenin üzerinde bulunduğu sudan kaynaklanacak ve bu su buharı da sıvı bilye etrafındaki bağıl nemi sürekli değiştirecektir.

12.6. Elektrospinning Yöntemi ile Mikro-Fiber Sentezi ve Karakterizasyonu

Tekdüze (boncuksuz) nanofiberler ve boncuk içeren fiberlerden oluşan tabaka, p(Zonyl-TM-MMA-BA) terpolimerleri (BT serisi) ile “electrospinning” tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Fiber morfolojisi üzerine en etkili parametrelerin terpolimerlerin molekül ağırlıkları, DMF içerisindeki konsantrasyonları, uygulanan voltaj ve akış hızı olduğu bulunmuştur. Çalışmada fiber çaplarının ($\eta \times C$) parametresi ve akış hızı artışı ile arttığı elektrik alan artışı ile azaldığı bulunmuştur. Koski et al., fiber çaplarının polimer viskozite ve konsantrasyonla ilişkisi üzerine yaptığı çalışmada, $\eta \times C$ parametresi için nümerik bir rakam tespit etmişler ve fiber veya fiber boncuk oluşumunu bu parametre ile açıklamışlardır [Koski, 2004]. Bu çalışmada $\eta \times C$ çarpımı 9’ dan büyükse tekdüze fiber oluşumu, 9’ dan küçükse boncuk fiber morfolojisi beklenmelidir. Yaptığımız çalışmada BT serisi kopolimerlerinden BT₁ ve BT₂ bu kurala uyarken, BT₃ örneğinde $\eta \times C$ değeri 7,5 olmasına karşın tekdüze fiber morfolojisi görülmektedir (Çizelge 11.19). BT₃ örneğinde kuraldan nispeten sapmasının sebebi, fiber oluşumu üzerine uygulanan voltajın ve akış hızı etkilerinin de ilave edilmesi gerekliliğidir.

Elde edilen fiber yüzeylerin su temas açıları incelendiği zaman, boncuk fiber yapısındaki BT₁ morfolojisinde 172° ile en yüksek su temas açısı değeri elde edilmektedir (Çizelge 11.20). Bu açının bu denli yüksek çıkmasının sebebi mikron çapındaki boncuklar ile nano boyuttaki fiberlerin hiyerarşik bir düzen içinde olmasından kaynaklıdır. Diğer yandan BT₂ ve BT₃ morfolojileri tekdüze fiberlerden oluşur ve fiber çapı artışı ile su temas açısı değerinde bir atma görülmüştür. Her ne kadar artan fiber çapı ile su temas açısının, su ile daha fazla polimer yüzeyinin

etkileşime girme olasılığından dolayı düşmesi beklense de sadece fiber çapı artışı ile temas açısı değişimini tek parametre ile açıklamak yetersizdir. Burada iki faktör söz konusudur. Birincisi fiber çapı diğer ise fiberler arası boşluk mesafesidir. BT_2 ve BT_3 SEM görüntüleri karşılaştırıldığında zaman, BT_3 örneğinde çok daha fazla boşluklu yapının olduğu görülmektedir (Şekil 11.25). Bu boşluklar arasına daha fazla hava paketçikleri gireceği için BT_3 fiber yapısında BT_1 'e göre daha yüksek su temas açısı elde edilir.

Fiber yüzeylerde hegzadekan sıvısı temas açısı sadece BT_1 yüzeyinde 70° olarak elde edilmiştir. BT_2 ve BT_3 yüzeylerinde hegzadekan sıvısının yayılmasının sebebi yeteri kadar sık örgülü fiber morfolojisi olmaması ve hegzadekan sıvısının bu yüzden fiberler arasına yayılmasından kaynaklıdır. Etilen glikol ve gliserin sıvıları ile yapılan temas açısı sonuçları ise 150° ve üzeri çıkmıştır.

13. SONUÇLAR

CO₂-genişletilmiş monomer içerisinde perfloroakrilat-MMA, perfloroakrilat-St kopolimeri ve perfloroakrilat-MMA-BA terpolimeri başarı ile sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon belli bir süre şeffaf olmayan sıvı fazda devam ettikten sonra, kopolimer zincirlerinin CO₂-genişlemiş sıvı monomer fazında tutunamayacak kadar uzamasıyla polimer çökmesi başlar ve çöktükten sonra sonlanma gerçekleşir. Özetle bu aşamadan sonra kopolimerizasyon iki fazda da devam eder. Sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarının, reaksiyona beslenen perfloroakrilat miktarı arttıkça doğrusal olarak düştüğü ve toplam monomer başına CO₂ oranının artmasıyla da kopolimer moleküler ağırlıkların doğrusal olarak arttığı bulunmuştur.

CO₂-genişletilmiş monomer içerisinde sentezlenen kopolimerlerden, faz ayrımı tekniği ile süperhidrofop yüzeyler oluşturulmuştur. Faz ayrımı meydana getirmek için perfloroakrilat-MMA kopolimeri THF içerisinde, perfloroakrilat-St kopolimeri ise THF+MEK (hacimce, %50:50) içerisinde çözülüp şeffaf çözelti içerisine azar azar metanol eklenerek bulanma noktasına kadar yapılan kaplamalarda pürüzlü yüzeyler sentezlenmiştir. Yapılan denemelerde eklenen metanol oranı arttıkça floroakrilat-St kopolimer yüzeyinde Pst yapısının dairesel polistiren pürüzlülüğü oluşmuş ve bu pürüzlülüklerin çaplarının ilave metanol ile 100 nm' ye kadar küçüldüğü görülmüştür. En pürüzlü floroakrilat-MMA kopolimeri yüzeyinde denge su temas açısı değerleri 147° ve floroakrilat-St kopolimerinde ise 152° olarak bulunmuştur. Diğer yandan, her iki kopolimer serisinde de hegzadekan ile 90° üzeri bir temas açısı elde edilememiştir. Floroakrilat-MMA kopolimerlerinde en yüksek hegzadekan damlası temas açısı değeri 73° iken floroakrilat-St kopolimerinde 90° olarak bulunmuştur.

Bir yüzey üzerinde hegzadekan damlasının 150° ve üzeri temas açısı verdiği çalışmalar, RESS yöntemi ile parafin-wax'ın Atramin kaplı yüzeye püskürtülmesi (153°) ve sıvı CO₂ ortamında silika partiküller kullanılarak elde edilen (152°) pürüzlü yüzeylerdir. Ancak birincisinde elde edilen yüzeydeki parafin, çok az bir mekanik etki ile ortadan kalkmakta ve yüzey süperoleofobik özelliğini yitirmektedir. Sıvı CO₂

ortamında sentezlenen kaplamalarda ise, mekanik direnci, RESS yöntemi ile elde edilen parafin kaplamalara göre daha iyidir ama yeterli değildir.

Sıvı bilye oluşumu için, skCO_2 ortamında sentezlenen perfloroakrilat homopolimerin, 3 farklı çaptaki partikülleri ve ayrıca PTFE partikülleri kullanılmıştır. Bunlar yüzey gerilimleri 20,7 mN/m olan trietilamin sıvısı ile yüzey gerilimi 72,8 mN/m olan su sıvısı arasında 14 farklı sıvı damlası etrafına kaplanarak sıvı bilyeler elde edilmiştir. Su ve formamide sıvıları için, sıvı bilye etkin yüzey gerilimi ve kapiler etkileşim değerleri sırasıyla 56 ile 71 mN/m ve 1 ile 14 mN/m aralığında olduğu bulunmuştur. Bu değerleri ile sıvı bilye ömrü arasındaki ilişki açıklanmıştır. Sabit partikül çapında, perfloroakrilat partiküllerle hazırlanan sıvı bilyelerin etkin yüzey gerilimlerinin, sıvı bilyeyi oluşturan sıvı yüzey gerilimi değerine daha yakın olduğu ve dolayısıyla partikül deformasyonunun bir ölçütü olan kapiler etkileşim parametresinin daha düşük çıktığı bulunmuştur. Diğer yandan partikül çapı arttıkça, sıvı bilye etkin yüzey gerilimi değerinin düştüğü ve kapiler etkileşim parametresinin büyüdüğü görülmüştür. Buna paralel olarak da partikül çapı artışı ile su bilyenin su üzerindeki kararlılığının ve ömrünün azaldığı görülmektedir.

Sıvı bilye ömrü, su ve cam üzerinde sıvı bilye küresel yapısında bozulmanın olduğu ilk anın tespitine kadar geçen süre olarak tayin edilmiştir. Su üzerindeki denemelerde partikül çapının 8 ile 60 μm arasında değişmesiyle su bilyelerin su üzerinde ömürlerinin 170 dakikadan 1 dakikaya düştüğü görülmüştür. 8 μm çapındaki perfloroakrilat partiküllerle elde edilen su bilyenin su üzerinde 170 dakika sonra, sıvı bilye içerisindeki suyun partiküller arası buharlaşması ile küresel yapısındaki çökme sonucu kararlı sıvı bilye ömrü sonlanırken, 20 ve 60 μm çaplarındaki partiküllerle elde edilen su bilyenin su üzerinde sırasıyla 13 ± 2 ve 1 dakika içerisinde parçalanarak bozunması sonucu sıvı bilye ömrü sonlanmıştır. Su üzerinde en uzun ömürlü sıvı bilyenin, yaklaşık bir hafta küresel şeklinde hiçbir değişiklik olmadan kararlı bir şekilde kalan hegzadekan sıvı bilyesi olduğu bulunmuştur. Cam üzerindeki sıvı bilye ömrü denemelerinde, aynı çapa sahip perfluoroakrilat partiküllerle, sabit nem ve sıcaklıkta yapılan denemelerde sıvı bilye ömrünün sıvı bilyeyi oluşturan sıvının yüzey gerilimine, buhar basıncına ve sıvının etrafını saran partikülü çözme isteğine bağlı olarak 23 saniye ile 2840 dakika

arasında değiştiği bulunmuştur. Diğer yandan hegzadekan sıvısının 9000 dakika sonra cam üzerinde küresel şeklinde hiçbir değişiklik olmadan kararlı bir şekilde kaldığı saptanmıştır.

Boncuksuz nanofiberler ve boncuk içeren fiberler Floroakrilat-MMA-BA terpolimerleri ile elektrospinning tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Terpolimerlerin intrinsik viskozitesi ile DMF içerisindeki konsantrasyon değerlerinin ęarpımı ile bulunan nümerik değerinin ($\eta \times C$) 7,5 ve üzeri olduğu örneklerde boncuksuz fiberler elde edildiği ve bu değerin 6 olduğu örnekte ise boncuk-fiber yapısının bir arada olduğu yüzeyler elde edildiği görülmektedir. Denemelerde akış hızının 0,5 mL/saat' den 2,0 mL/saat değerine ęıkması ile fiber ęaplarının 410 nm' den 1450 nm'ye arttığı görülmektedir. Elde edilen fiber yüzeyler üzerinde, boncuk fiber yapısındaki kopolimer için 172° ile en yüksek su temas açı değeri elde edilmektedir. Boncuk fiber yüzeyinde gliserin ve etilen glikol temas açı değerleri ise sırasıyla 167° ve 163° ęıkmıřtır. Bu açıları bu denli yüksek ęıkmasının sebebi mikron ęapındaki boncuklar ile nano boyuttaki fiberlerin hiyerarşık bir düzen içinde olmasıdır. Boncuksuz fiberlerden oluşan morfolojilerde ise fiber ęapının 940 nm' den 1450 nm'ye artması ile su temas açı değerinde 153° 'den 169° 'ye bir artma grlmştır. Boncuksuz fiber yüzeyler üzerinde, etilenglikol ve gliserol damlaları temas açı değerleri ise artan fiber ęapı ile sırasıyla 142° 'den 150° 'ye kadar arttığı grlmştır. Fiber yüzeylerde hegzadekan sıvısı temas açısı ise sadece boncuk fiber yapısındaki kopolimerin morfolojisinde 70° olarak elde edilmiştir. Boncuksuz fiberlerden oluşan morfolojilerde ise hegzadekan damlası fiberler arasında 0° açı vererek yayılmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Ahuja, A.; Taylor, J.A.; Lifton, V.; Sidorenko, A.A.; Salamon, T.R.; Lobaton, E.J.; Kolodner, P.; Krupenkin, T.N. *Langmuir*, 2008, 24, 9-14.
2. Arunan, E.; Desiraju, G.R.; Klein R.A. et al., *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, 1619–1636.
3. Ajzenberg, N.; Trabelsi, F.; Recasens, F. *Chemical Engineering Technology* 2000, 23, 829–839.
4. Arbatan T.; Tian, J. *Langmuir*, 2011, 27, 12923-12929.
5. Arnold, M.E.; Nagai, K.; Freeman, B.D.; Spontak, R.J.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M.; Pinnau, I. *Macromolecules*, 2001, 34, 5611-5619.
6. Aussillous, P.; Quéré, D. *Nature*, 2001, 411, 924- 927.
7. Aussillous, P.; Quéré, D. *Proc. R. Soc. A*, 2006, 462, 973–999.
8. Badilla de la Fuente, J.C.; Peters, C.J.; de Swaan Arons, J. J. *Supercrit. Fluids*, 2000, 17, 13-23.
9. Bamford, D.; Dlubek, G.; Dommet, G.; Höring, S.; Lüpke, T.; Kilburn, D.; Alam, M.A. *Polymer*, 2006, 47, 3486–3493.
10. Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta*, 1997, 202, 1-8.
11. Baykut, S.; Berkem, A. *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 1975, 2092, No 23.
12. Bhosale, P.S.; Panchagnula, M.V.; Stretz, H.A. *Appl. Phys. Letters* 2008, 93, 034109.
13. Bellanger, H.; Darmanin, T.; Guittard, F. *Langmuir*, 2012, 28, 186-192.
14. Beuermann, S.; Buback, M.; Isemer, C.; Wahl, A. *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20, 26–32.
15. Beuermann, S.; Paquet, D.A.; McMin, J.H.; Hutchinson, R.A. *Macromolecules* 1996, 29, 4206-4215
16. Bhushan, B.; Jung, Y.C. *Ultramicroscopy*, 2007, 107, 1033–1041.
17. Bhushan, B.; Jung, Y.C. *J Phys: Condens Matter*, 2008, 20, 225010.
18. Bhushan, B.; Koch, K.; Jung, Y.C. *Soft Matter*, 2008, 4, 1799–1804.
19. Bhushan, B. *Phil Trans R Soc A*, 2009, 367, 1445–1486.
20. Bhushan, B.; Jung, Y.C.; Koch, K. *Phil Trans R Soc A*, 2009, 367, 1631–1672.

21. Bhushan, B.; Jung, Y.C.; Niemietz, A.; Koch, K. *Langmuir*, 2009, 25, 1659–1666.
22. Billmeyer, F.W. 1984, *Textbook of Polymer Science*, Willey, New York, pp. 246-247.
23. Bormashenko, E.; Bormashenko, Y.; Musin, A. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 333, 419-421.
24. Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Musin, A. *Colloids and Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, 351, 78-82.
25. Bormashenko, E.; Bormashenko, Y.; Musin, A.; Barkay, Z. *Chem. Phys. Chem.*, 2009, 10, 654-656.
26. Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Whyman, G.; Musin, A.; Bormashenko, Y.; Barkay, Z. *Langmuir*, 2009, 25, 1893-1896.
27. Bormashenko, E.; Musin, A. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255, 6429-6431.
28. Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Musin, A.; Balter, R.; Whyman G.; Aurbach, D.; *Powder Technol.*, 2010, 203, 529-533.
29. Bormashenko, E.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, 16, 266-271.
30. Canales, D.A.; DeSimone, J.M. *Advance in Polymer Science*, 1997,133, 103-140.
31. Cansoy, C.E.Ö. “Micrometer Range Surface Roughness Relationship with Contact Angles”, PhD. Tez, 2012, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye
32. Cansoy, C.E; Erbil, H.Y.; Akar, O.; Akin, T. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 386, 116- 124.
33. Carbonell, R.G.; Desimone, J.M.; Novick, B.J. *Apparatus for meniscus coating with liquid Carbon dioxide*, 2003, US6,517,633 B1
34. Cao, L.; Price, T.P.; Weiss, M.; Gao, D. *Langmuir* 2008, 24, 1640
35. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, 40, 546.
36. Chang, C.J.; Randolph, A.D. *AIChE Journal*, 1989, 35, 1876-1882.
37. Cengiz, U.; Erbil, H.Y. 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis October 18-23, 2009 Antalya- Turkey
38. Cengiz, U.; Erbil, H.Y. “Life Time of Floating Liquid Marbles: Influence of Particle Size and Effective Surface Tension”– Submitted to *Soft Matter*-July2012.

39. Cengiz, U.; Gengeç, N.A.; Erbil, H.Y. "Synthesis of Perfluoroethylalkyl methacrylate-methyl methacrylate Statistical Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide and Surface Characterization of Flat and Rough Films obtained by Phase-Separation" Colloid and Polymer Science, Revision submitted to Colloids and Polymers, July, 2012.
40. Cengiz, U.; Gengeç, N.A.; Kaya, N.U.; Erbil, H.Y.; Sarac, A.S. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132, 348-355.
41. Cengiz, U.; Avci, M.Z.; Erbil, H.Y.; Sarac, A.S. Applied Surface Science, 2012, 258, 5815-5821.
42. Choi, G.R.; Park, J.; Ha, J.W.; Kim, W.D.; Lim, H. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295, 995-1002.
43. Clark, M.R.; DeSimone, J.M. Macromolecules 1996,28, 3002-3004
44. Cooper, A.I.; Hems, W.P.; Holmes, A.B. Macromole. Rapid Commun., 1998, 19, 353-357.
45. Cooper, A.I. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10, 207-234.
46. Coulson, S.R.; Woodward, I.S.; Badyal, J.P.S. Chemistry Materials, 2000, 12, 2031-2038.
47. Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Mühendislik Yaklaşımı ile Termodinamik, 2008, İzmir Güven Kitabevi.
48. Dandan, M.; Erbil, H.Y. Langmuir, 2009, 25, 8362-8367.
49. Darmanin, T.; Guittard, F.; Amigoni, S.; de Givenchy, E.T.; Noblin, X.; Kofman, R.; Celestini, F. Soft Matter, 2011, 7, 1053-1057.
50. Davies, O.R.; Lewis, A.L.; Whitaker, M.J.; Tai, H.; Shakesheff, K.M.; Howdle, S.M. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60, 373-387.
51. Dixon, D.J.; Johnston, K.P. In Encyclopedia of Separation Technology, John Wiley, 1997, 1544-1569.
52. Dean, J.R. Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis. 1993, Boca Raton: Chapman & Hall.
53. Debenedetti, P.G. AIChE Journal, 1990, 36, 1289-1298.
54. Deng, X.; Mammen, L.; Butt, H.J.; Vollmer, D. Science, 2012, 335, 67-70.
55. Desimone, J.M.; Guan, Z.; Elsbernd, C.S. Science, 1992, 227, 945-947.
56. Desimone, J.M.; Maury, E.E.; Menciloğlu, Y.Z.; McClain, J.B.; Romack, T.J.; Combes, J.R. Science, 1994, 265, 356-359.

57. Domingo, C.; Berends, E.; van Rosmalen, G.M. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1997, 10, 39-55.
58. Du, L.; Kelly, J.Y.; Roberts, G.W.; DeSimone, J.M. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 47, 447–457.
59. Dupin, D.; Armes, S.P.; Fujii, S. *J.Am.Chem.Soc.*, 2009, 131, 5386-5387.
60. Dupont Zonyl-TM/TAN Data Sheet 2007; Dupont b) Dupont Zonyl Fluorochemical Intermediates 2008; Dupont (www2.dupont.com)
61. Eckert, C.A.; Bush, D.; Brown, J.S.; Liotta, C.L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4615-4621.
62. Erbil, H.Y.; Demirel, A.L.; Avci, Y.; Mert, O. *Science* 2003, 299, 1377 – 1380.
63. Erbil, H.Y.; McHale, G.; Rowan, S.M.; Newton, M.I. *Langmuir*, 1999, 7378-7385.
64. Erbil, H.Y. 2006, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing.
65. Eshtiaghi, N.; Liu, J.S.; Shen, W.; Hapgood, K.P. *Powder Technology*, 2009, 196, 126-132.
66. Fang, J.; Niu, H.; Lin, T.; Wang, X. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, 53, 2265-2286.
67. Feng, L.; Zhang, Y.A.; Xi, J.M.; Zhu, Y.; Wang, N.; Xia, F. et al., *Langmuir* 2008, 24, 4114–4119.
68. Feng, X.J.; Jiang, L. *Adv. Mater.* 2006, 18, 3063–3078.
69. Fernandez-Garcia, M.; de la Fuente, J.L.; Fernandez-Sanz, M.; Madruga, E.L. *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 1046–1052.
70. Fowkes, F.M. *Ind Eng Chem.*, 1964, 56, 40.
71. Fried, J.R.; Hu, N. *Polymer*, 2003, 44, 4463-4372.
72. Fujii, S.; Kameyama, S.; Armes, S.P.; Dupin, D.; Suzuki, M.; Nakamura, Y. *Soft Matter*, 2010, 6, 635-640.
73. Gallagher, P.M.; Coffey, M.P.; Krukonis, V.J.; Klasutis, N. 1989, *American Chemical Symposium Series 406*, American Chemical Society, Washington, D.C.
74. Gallyamov, M.O.; Nikitin, L.N.; Nikolaev, A.Y.; Obratsov, A.N.; Bouznik, V.M.; Khokhlov, A.R. *Colloid Journal*, 2007, 69, 411-424.
75. Gao, X.F.; Jiang, L. *Nature*, 2004, 432, 36-
76. Gao, L.; McCarthy, T.J. *Langmuir*, 2007, 23, 10445-10447.

77. Gao, H.J.; Wang, X.; Yao, H.M.; Gorb, S.; Arzt, E. *Mech. Mater.* 2005, 37, 275–285.
78. Guo, J.; Andre, P.; Adam, M.; Pabyukov, S.; Rubinstein, M.; DeSimone, J.M. *Macromolecules*, 2006, 39, 3427-3434.
79. Guo, J.; Resnick, P.; Efimenko, K.; Genzer, J.; DeSimone, J.M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 502-508.
80. Guo, Z.G.; Liu, W.M. *Plant Sci.* 2007, 172,1103–1112.
81. Gordon, M.; Taylor, J.S. *J. Appl. Chem.* 1952, 2, 493–556.
82. Han, D.; Steckl, A.J. *Langmuir*, 2009, 25, 9454-9462.
83. Hill, A.J.; Weinhold, S.; Stack, G.M.; Tant, M.R. *Eur. Polym. Journal*, 1996, 32 843–849.
84. Hsieh, C.T.; Chen, J.M.; Kuo, R.R.; Lin, T.S.; Wu, C.F. *Applied Surface Science*, 2005, 240, 318–326.
85. Hu, H.; He, T.; Feng, J.; Chen, M.; Cheng, R. *Polymer*, 2002, 43, 6357-6361.
86. Huang, Y.;Schricker, S.R.; Culbertson, B.M.; Olesik, S.V. *J. Macromolecular Sci., Part A: Pure and Applied Chem.*, 2002, A39, 27-38
87. Huang, Z.M.; Zhang, Y.Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63, 2223-2253.
88. Hwang, H.; Kim, H.J.; Jeong, Y.T.; Gal, Y.S.; Lim, K.T. *Macromolecules*, 2004, 37, 9821-9825.
89. Joanny, J.F.; Degennes, P.G. *J. Chem. Phys.* 1984, 81(1), 552-562.
90. Johnson Jr, R.E.; Dettre, R.H. *Adv Chem Ser.*, 1963 43, 112
91. Jung, Y.C.; Bhushan, B. *Nanotechnology*, 2006, 17, 4970–4980.
92. Kemere, M.F.; Meyer, T. *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*, 2005,Willey Publishing.
93. Kendall, B.B.; Sage, B.H. *Petroleum (London)*, 1951, 14, 184-187.
94. Khil, M.; Cha, D.; Kim, H.; Kim, S.; Bhattarai, N. *J Biomed Mater. Res. Part B: App Biomat.*, 2003, 67B, 675-679.
95. Khorasani, M.T.; Mirzadeh, H.; Kermani, Z. *Appl Surf Sci.*, 2005, 242, 339–345.
96. Kiran, E.; Sengers, J.M.H. *Kluwer Academic Publishers*, 1994, Part VII, 769-771.

97. Kim, J.; Novick, B.J.; Desimone, J.M.; Carbonell, R.G. *Langmuir*, 2006, 22, 642-657.
98. Kim, J.; McClain, J.B.; Carbonell, R.G. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43, 139-149.
99. Kim, J.; Efimenko, K.; Genzer, J.; Carbonell, R.G. *Macromolecules*, 2007, 40, 588-597.
100. Kim, J.; Rolland, J.P.; Carbonell, R.G.; DeSimone, J.M. *Chemistry Materials*, 2010, 22, 2411-2413.
101. Kim, J.; Lin, P.; Kim, W.S. *Thin Solid Films*, 2012, 13, 4339-4343.
102. Kirby, C.F.; McHugh, M.A. *Chem. Rev.* 1999, 99, 565-602.
103. Koch, K.; Bhushan, B.; Barthlott, W. *Soft Matter*, 2008, 4, 1943–1963.
104. Koch, K.; Bhushan, B.; Barthlott, W. *Prog Mater Sci.*, 2009, 54, 137–178.
105. Koch, K.; Bhushan, B.; Jung, Y.C.; Barthlott, W. *Soft Matter*, 2009, 5, 1386–1393.
106. Kralchevsky, P.A.; Nagayama, K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, 85, 145-192.
107. Kwon, S.; Bae, W.; Kim, H. *Korean J. Chem. Eng.*, 2004, 21, 910-914.
108. Kwon, S.; Lee, K.; Bae, W.; Kim, H. *Polymer Journal*, 2008, 40, 332-338.
109. Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S. *Mater. Lett.*, 2004, 58, 493–497.
110. Larson, K.A.; King, M.L. *Biotechnology Progress*, 1986, 2, 73-82.
111. Latimer, W.M.; Rodebush, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1920, 42, 1419.
112. Lau, K.K.S.; Bico, J.; Teo, K.B.K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G.A.J.; Milne, W.I. *Nano Letters*, 2003, 3, 1701–1705.
113. Lee, C.; Hoy, K.L.; Donohue, M.D. U.S. patent 4 923 720, 1990; U.S. Patent 5 027 742, 1991.
114. Lemmon, E.W.; McLinden, M.O.; Friend, D.G. "Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (December 30, 2011).
115. Li, H.; Wang, X.; Song, Y.; Liu, Y.; Li, Q.; Jiang, L.; Zhu, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1743 – 1746.

116. Liu, J.; Han, B.; Liu, Z.; Wang, J.; Huo, Q. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 20, 171–176.
117. Liu, J.; Han, B.; Zhang, R.; Liu, Z.; Jiang, T.; Yang, G. *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, 25, 91–97.
118. Liu, M.; Wang, S.; Wei, Z.; Song, Y.; Jiang, L. *Adv. Mater.*, 2009, 21, 665–669.
119. Liu, X.; Wu, W.; Wang, X.; Luo, Z.Z.; Liang, Y.; Zhou, F. *Soft Matter*, 2009, 5, 3097-3105.
120. Liu, Z.T.; Chen, J.G.; Liu, Z.W.; Lu, J. *Macromolecules*, 2008, 41, 6987-6992.
121. Ma, M.; Hill, R.M. *Curr Opin Colloid Interface Sci.*, 2006, 11, 193–202.
122. Mahadevan, L. *Nature*, 2001, 411, 895-896.
123. Mang, S.A.; Dokolas, P.; Holmes, A.B. *Organic Letters*, 1999, 1, 125-127.
124. Mark, J.E. 2009, *Polymer Data Handbook* (2nd Edition), Oxford University Press.
125. Martines, E.; Seunarine, K.; Morgan, H.; Gadegaard, N.; Wilkinson, C.D.W.; Riehle, M.O. *Nano Letters*, 2005, 5, 2097–2103.
126. Matson, D.W.; Petersen, R.C.; Smith, R.D. *Materials Letters*, 1986, 4, 429-432.
127. Matsuyama, K.; Mishima, K.; Umemoto, H.; Yamauchi, S. *Environmetal Science Technology*, 2001, 35, 4149-4155.
128. Mawson, S.; Johnston, K.P.; Combes, J.R.; DeSimones, J.M. *Macromolecules* 1995, 28, 3182-3191.
129. McCarthy, T.J.; Kner, D. *Langmuir* 2000, 16, 7777 – 7782.
130. McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P.B.; Okubo, M. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1813-1822.
131. McHugh, M.A.; Krukonis, V.J. *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, 1994, Butterworth-Heinemann Publishing.
132. McHale, G.; Herbertson, D.L.; Elliott, S.J.; Shirtcliffe, N.J.; Newton, M.I. *Langmuir*, 2007, 23, 918-924.
133. McHale, G.; Newton, M.I. *Soft Matter*, 2011, 7, 5473-5481.
134. Mishima, K.; Matsuyama, K.; Tanabe, D.; Yamauchi, S. *AIChE Journal*, 2000, 46, 857-865.

135. Miwa, M.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanebe, T. *Langmuir*, 2000, 16, 5754-5760.
136. Moore, T.S.; Winmill, T.F. *J. Chem. Soc.* 1912, 101, 1635.
137. Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F. *Langmuir*, 1989, 5, 872-876.
138. Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Bull Jpn Photochem Assoc*, 1999, 30, 199.
139. Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Langmuir*, 2000, 16, 7044-7047.
140. Nishino T, Meguro M, Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y, *Langmuir*, 1999, 15, 4321-4323.
141. Neinhuis, C.; Barthlott, W. *Ann Bot.*, 1997, 79, 667–677.
142. Newton, M.I.; Herbertson, D.L.; Elliott, S.J.; Shirtcliffe, N.J.; McHale, G. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**, 20-24.
143. Nguyen, T.H.; Eshtiaghi, N.; Hapgood, K.P.; Shen, W. *Powder Technology*, 2010, 201, 306–310.
144. Nosonovsky, M.; Bhushan, B.; Heidelberg, Germany: Springer-Verlag; 2008.
145. Novick, B.J.; Desimone, J.M.; Carbonell, R.G. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2004, 43, 515-524.
146. Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K. *Langmuir*, 1996, 12, 2125-2127.
147. Owens, D.K.; Wendt, R.C. *J Appl Polym Sci.*, 1969, 13, 1741.
148. Öner, D.; McCarty, T.J. *Langmuir*, 2000, 16, 7777-7782.
149. Padday, J.F. *Surface and Colloid Science*, Wiley-Interscience, New York, 1969, 1, 40-97.
150. Park, I.J.; Lee, S.B.; Choi, C.K. *Polymer*, 1997, 38, 2523-2527.
151. Paris, R.; de la Fuente, J.L. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2007, 45, 1845–1855.
152. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1960). The first edition was published in 1939.
153. Pu, D.W.; Lucien, F.P.; Zetterlund, P.B. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 5636–5641.
154. Quéré, D. *Physica A*, 2002, 313, 32 – 46.
155. Quéré, D. *Nature*, 2002, 1, 14 – 15.
156. Rindfleisch, F.; DiNoia, T.P.; McHugh, M.A.; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 15581-15587.

157. Romack, T.J.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1995, 28, 8429-8431.
158. Romack, T.J.; Maury, E.E.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1996, 28, 912-915.
159. Saidi, S.; Guittard, F.; Guimon, C.; Geribaldi, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 99, 821–827.
160. Savage, P.E.; Gopalan, S.; Mizan, T.I.; Martino, C.J.; Brock, E.E. *AIChE Journal*, 1995, 41, 1723–1778
161. Schneider, H.A.; Rieger, J.; Penzel, E. *Polymer*, 1997, 38, 1323–1337.
162. Schneider, H.A. *Natl. Inst. Stand. Technol.* 1997, 102, 229–248.
163. Scholsky, K.M. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1993, 6, 103-127.
164. Sheen, Y.C.; Huang, Y.C.; Lioa, C.S.; Chou, H.Y.; Chang, F.C. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, 46, 1984–1990
165. Shibuichi, S.; Onda, T.; Satoh, N.; Tsujii, K. *J Phys Chem.*, 1996, 100, 19512–19517.
166. Shibuichi, S.; Yamamoto, T.; Onda, T.; Tsujii, K. *Journal of Collaid and Interface Science*, 1998, 208, 287–294.
167. Shiho, H.; DeSimone, J.M. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37, 2429-2437.
168. Shin, J.; Lee, Y.W.; Kim, H. *J.Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1571-1575.
169. Shin, J.; Bae, W.; Lee, Y.W.; Kim, H. *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, 24, 664-669.
170. Shin, J.; Oh, K.S.; Bae, W.; Lee, Y.W.; Kim, H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5680–5685.
171. Shim, J.J.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 1999, 38, 3655-3662.
172. Shiu, J.; Kuo, C.; Chen, P.; Mou, C. *Chem Mater.*, 2004, 16, 561–564.
173. Span, R.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1996, 25, 1509-1596.
174. Steele, A.; Bayer, I.; Loth, E. *Nano Letters* 2009, 9, 501-505.
175. Sun, G.; Fang, Y.; Cong, Q.; Ren, L.Q.; J. *Bionic. Eng.* 2009, 6, 71–76.
176. Teshima, K.; Sugimura, H.; Inoue, Y.; Takai, O.; Takano, A. *Appl Surf Sci.* 2005, 244, 619–622.
177. Tian, J.; Arbatan, T.; Li, X.; Shen, W. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4734-4736.

178. Tian, J.; Arbatan, T.; Li, X.; Shen, W. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165, 347–353.
179. Tian, Y.; Liu, H.; Deng, Z. *Chemistry Materials*, 2006, 18, 5820–5822.
180. Tsujii, K.; Yamamoto, T.; Onda, T.; Shibuichi, S. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1997, 36, 1011–1012.
181. Tuteja, A.; Choi, W.; Ma, M.L.; Mabry, J.M.; Mazzella, S.A.; Rutledge, G.C.; McKinley, G.H.; Cohen, R.E. *Science* 2007, 318, 1618–1622.
182. Tuteja, A.; Choi, W.; Mabry, J.M.; McKinley, G.H.; Cohen, R.E. *PNAS* 2008, 105, 18200–18205.
183. Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. *Chem. Rev.* 1988, 88, 927–941.
184. Van Oss, C.J.; Good, R.J. *Langmuir* 1992, 8, 2877.
185. Vella, D.; Aussillous, P.; Mahadevan, L. *Europhys. Lett.*, 2004, 68, 212–218.
186. Wang, C.F.; Chiou, S.F.; Ko, F.H.; Chou, C.T.; Lin, H.C.; Huang, C.F.; Chang, F.C. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27, 333–337.
187. Wang, C.; Hsu, C.H.; Lin, J.H. *Macromolecules* 22, 2006, 7662–7672.
188. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Adv. Mater.* 1998, 10, 35.
189. Wei, M.; Musie, G.T.; Busch, D.H.; Subramaniam, B. *JACS*, 2002, 124, 2513–2517.
190. Wei, Z.J.; Liu, W.L.; Tian, D.; Xiao, C.L.; Wang, X.Q. *Applied Surface Science*, 2010, 256, 3972–3976.
191. Wells, S.L.; DeSimone, J.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 518–527.
192. Wenzel, R.N. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28, 98.
193. Wood, C.D.; Cooper, A.I.; DeSimone, J.M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2004, 8, 325–331.
194. Wu, W.; Wang, X.; Wang, D.; Chen, M.; Zhou, F.; Liu, W.; Xue, Q. *Chem. Commun.* 2009, 1043–1045
195. Xie, Q.; Xu, J.; Fen, L.; Jiang, L.; Tang, W.; Luo, X.; Han, C.C. *Advanced Materials*, 2004, 16, 302–305
196. Xu, L.; He, J. *Langmuir*, 2012, doi: 10.1021/la301420p
197. Xu, Q.; Han, B.; Yan, H. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88, 2427–2433.
198. Xue, Y.; Wang, H.; Zhao, Y.; Dai, L.; Feng, L.; Wang, X.; Lin, T. *Adv. Mater.* 2010, 22, 1–5.

199. Yabu, H.; Shimomura, M. *Chem Mater.*, 2005, 17, 5231–5234.
200. Yan, H.; Kurogi, K.; Tsujii, K. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 292, 27–31.
201. Yan, Y.Y.; Gao, N.; Barthlott, W. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169, 80–105.
202. Yang, J.; Zhang, Z.; Men, X.; Xu, X.; Zhu, X. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35, 576-580.
203. Yang, J.; Zhang, Z.; Xu, X.; Men, X.; Zhu, X.; Zhou, X. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35, 2422-2426.
204. Ye, W.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 2005, 38, 2180-2190.
205. Yoganathan, R.B.; Mammucari, R.; Foster, N.R. *Polymer Reviews*, 2010, 50, 144-177.
206. Young, T. 1805, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 95, 65-87.
207. Yuan, X.; Zhang, Y.; Dong, C.; Sheng, J. *Polym. Int.* 2004, 53, 1704-1710.
208. Zhao, H.; Law, K.Y.; Sambhy, V. *Langmuir*, 2011, 27, 5927-5935.
209. Zhao, K.; Liu, K.S.; Liu, J.F.; Wang, W.H.; Jiang, L. *Scripta Materialia*, 2009, 60, 225–227.
210. Zhao, Y.; Fang, J.; Wang, H.; Wang, X.; Lin, T. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 707–710.
211. Zhou, D.; Teng, H.; Koike, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2008, 46, 4748-4755.
212. Zimmermann, J.; Rabe, M.; Artus, G.R.J.; Seeger, S. *Soft Matter*, 2008, 4, 450–452.
213. Zeng, J.; Xu, X.; Chen, X.; Liang, Q.; Bian, X.; Yang, L.; Jing, X. *J Control. Release*, 2003, 92, 227-231.
214. Zetterlund, P.B.; Aldabbagh, F.; Okubo, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47, 3711–3728.
215. Zwolak, G.; Lucien, F.P. *Macromolecules*, 2006, 39, 8669-8673.
216. Zwolak, G.; Jayasinghe, N.S.; Lucien, F.P. *J. of Supercritical Fluids*, 2006, 38, 420–426
217. Zwolak, G.; Lucien, F.P. *Macromolecules*, 2008, 41, 5141-5147.

ÖZGEÇMİŞ

Uğur CENGİZ, 1979 yılında Antalya’ da doğdu. İlköğrenimini Ahmet Bileydi İlköğretim Okulunda, orta öğrenimini Faruk Tugay oğlu Ortaokulunda ve lise öğrenimini Antalya Lisesi’nde tamamladı. 1998 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ndeki lisans eğitimini 2002 yılında tamamlayarak, 2003 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2005 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2006 yılı Eylül ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü’nde doktora eğitimine ve Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.

YAYIN LİSTESİ:

(A) SCI Tarafından Taranan Uluslararası Dergilerdeki Yayınları :

Doktora Tezi Kapsamında Yapılan Yayınlar:

1. **U. Cengiz**, N.A. Gengec, N. U. Kaya, H.Y. Erbil and A.S. Sarac “Mechanical and Thermal Properties of Fluoromethacrylate-Methylmethacrylate Statistical Copolymers Synthesized in Supercritical Carbon Dioxide” *Journal of Fluorine Chemistry*, **2011**, 132, 348-355.
2. **U. Cengiz**, M.Z. Avcı, H.Y. Erbil, A.S. Sarac “Superhydrophobic Terpolymer Nanofibers Containing Perfluoroethyl Alkyl Methacrylate by Electrospinning” *Applied Surface Science*, 2012, 258, 5815-5821.
3. **U. Cengiz**, N.A. Gengec and H.Y. Erbil “Synthesis of Perfluoroethylalkyl methacrylate-methyl methacrylate Statistical Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide and Surface Characterization of Flat and Rough Films obtained by Phase-Separation” *Revision Submitted to Colloid and Polymer Science*- (July, 2012).
4. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil “Life Time of Floating Liquid Marbles: Influence of Particle Size and Effective Surface Tension”– Submitted to *Soft Matter*- (July, 2012)

Doktora Tezi Kapsamı Dışında Yapılan Yayınlar:

1. N.A. Gengec, **U. Cengiz**, H.Y. Erbil “Superhydrophobic Surface Synthesis through Polymer Blends Polystyrene and Perfluoroacrylate- Methyl Methacrylate Statistical Copolymer Synthesized in Supercritical CO₂” Hazırlık Aşamasında.
2. N.A. Gengec, **U. Cengiz**, M.D. Dogancı, H.Y. Erbil, Michala E. Pettitt[‡], Maureen E. Callow and James A. Callow “Effect of Contact Angle Hysteresis on the Release Properties of the Sporelings of the Green Alga *Ulva* on Fluoroacrylate Fouling- Release Coatings” Hazırlık Aşamasında.

(B) Uluslararası Konferanslardaki Tebliğleri:

1. H.Y. Erbil, I.O. Ucar, C.E. Cansoy, N.A. Gengec, M. Dandan, **U. Cengiz** “Heterogeneous Surface Coatings: Water Contact Angle and Wetting Hysteresis Relation with the Foul-Release Properties of Marine Organisms”, 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium, New York-USA, (14-19 June 2009).
2. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil “Formation of Superhydrophobic Surfaces by Spray-Coating Using Supercritical Carbon Dioxide”, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis October, Antalya-Turkey (18-23 September 2009).
3. M. Dandan, N.A. Gengec, **U. Cengiz**, H.Y. Erbil “Use of Perfluoroacrylate-MMA flat and rough surfaces for removal of *Ulva* and *Navicula*” A Workshop organized under the auspices of the US Office of Naval Research (ONR) and AMBIO, St. Petersburg, Florida-USA, (8-10 December 2009).

(C) Ulusal Konferanslardaki Tebliğleri:

1. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil “Süperkritik Karbondioksit Ortamında Perfloroalkil Metakrilat Ester (Zonly-Tm) ve Metil Metakrilat Monomerlerinin Kopolimerleştirilmesi, Karakterizasyonu ve Film Oluşumu” VIII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 26-29 Ağustos 2008

2. N.S. Kocabas, **U. Cengiz**, H.Y. Erbil "Süperkritik Karbon Dioksit (scCO₂) Ortamında Üçlü Faz Diyagramlarının İncelenmesi", VIII. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 26-29 Ağustos 2008
3. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil "Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Parafin Vaks-Hegzan-CO₂ Üçlü Faz Sisteminin İncelenmesi", 22. Ulusal Kimya Kongresi, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Kıbrıs, 6-10 Ekim, 2008.
4. **U. Cengiz**, N.A. Gengec, H.Y. Erbil, "Perfluoroalkil metakrilat ve metil metakrilat monomerlerinin scCO₂ ortamında kopolimerizasyonu ve kopolimer molekül ağırlığı üzerine CO₂ miktarının etkisi", 23. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 16-20 Haziran, 2009.
5. N.A. Gengec, **U. Cengiz**, H.Y. Erbil "Perfluoroalkil akrilat (Zonyl TA-N) Ve Metil Metakrilat (MMA) Monomerlerinin Süperkritik CO₂ Ortamında Kopolimerizasyonu Ve Kopolimer Molekül Ağırlığı Üzerine CO₂ Miktarının Etkisi", 23. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 16-20 Haziran, 2009.
6. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, Superhydrophobic Micropatterned Polymer Surfaces Synthesized by Using Styrene-Fluorometacrylate Random Copolymers ", 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-VI) 15-18 Temmuz 2010, Çeşme, İzmir, Türkiye
7. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil "Sk-CO₂ ortamında perfluoroalkilmetakrilat ve stiren monomerlerinin kopolimerizasyonu, karakterizasyonu ve yüzey özelliklerinin incelenmesi", 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 12-14 Mayıs, 2010
8. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil "Süper kritik karbondioksit içerisinde sentezlenen florometakrilat ve siloksanakrilat kopolimeri kullanarak RESS yöntemi ile süper-hidrofobik yüzey sentezi", IX. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Gazi üniversitesi, Ankara, 22-25 Haziran 2010
9. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, "The Effective Surface Tension Calculations of Liquids Marbles Made of Perfluoroacrylate Particled", Mini Workshop on Surface Science for Inauguration of the Turkish Surface Science Society (TuSSS), Bilkent Üniversitesi, Ankara, 23 May 2011
10. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, "Polar ve Apolar Sıvılar Kullanılarak Sıvı Bilye Sentezi ve Su Üzerindeki Yarılanma Ömürlerinin İncelenmesi", 25. Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011.

11. **U. Cengiz**, N.A. Gengec, N.U. Kaya, H.Y. Erbil, A.S. Sarac. “Süper Kritik CO₂ İçerisinde Sentezlenmiş Perfluora alkil etil metakrilat (Zonyl-TM) –Metil metakrilat (MMA) İstatiksel Kopolimerlerin Mekanik ve Termal Özellikleri Üzerine Kopolimer Serbest Hacmi Etkisinin İncelenmesi”, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 27 Haziran-2 Temmuz, 2011.
12. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, "Floroacrylate Liquid Marbles Floating on Water for Long Duration and the Calculation of Effective Liquid Marbles Surface Tension", 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-VII) 27 Haziran-01 Temmuz 2011, Sabancı Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
13. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, “ScCO₂ ortamında Perfloro Metakrilat Kopolimer Sentezi ve Kopolimerizasyon Faz Dengesinin İncelenmesi” X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 03-06 Eylül 2012 (Kabul edildi) .
14. **U. Cengiz**, M.Z. Avcı, H.Y. Erbil, A. Sezai Saraç, “Elektrospining Tekniği ile Süperhidrofobik Yüzey Sentezi” X. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 03-06 Eylül 2012 (Kabul edildi).
15. **U. Cengiz**, S. Özbay, H.Y. Erbil, “Sıvı-CO₂ Ortamında Süper Yağ-İtici Yüzey Eldesi” IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 05-08 Eylül 2012 (Kabul edildi).
16. **U. Cengiz**, H.Y. Erbil, “Su Yüzeyinde Yüzen Sıvı Bilyelerin Kararlılıklarının Partikül Çapı ve Etkin Yüzey Gerilimlerini Etkisi” 05-08 Eylül 2012 (Kabul edildi).

(D) **Katılan Toplantılar:**

1. European Commission, 6. Framework, “Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling” (AMBIO) Project, 18. Month Workshop, GYTE, Chemical Engineering Department), Taksim Elite Hotel, Istanbul, 26-29 September 2006 (58 foreign scientists, total 68 attendants).

