

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI FAZDA SİLİKON-FİLAMENT BÜYÜTME İLE
SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLERİN ELDE EDİLMESİ**

**EMİNE GÖZDE ATICI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI FAZDA SİLİKON-FİLAMENT
BÜYÜTME İLE SÜPERHİDROFOBİK
YÜZEYLERİN ELDE EDİLMESİ

EMİNE GÖZDE ATICI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. İLKE ANAÇ
II. DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PREPARATION OF SUPERHYDROPHOBIC
SURFACES BY SILICONE-FILAMENT
GROWTH IN SOLUTION PHASE**

EMİNE GÖZDE ATICI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSIST. PROF. DR. ILKE ANAC

II. THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE

2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/01/2016 tarih ve 2016/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/02/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Gözde ATICI'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Islanabilirlik katı yüzeylerin temel özelliklerinden biridir ve temas açısı ile karakterize edilir. Katının sıvı ile yaptığı temas açısının 150° 'den büyük olması ve yüzeyin küçük temas karmaşasına sahip olması durumunda yüzeyler "süperhidrofobik" olarak adlandırılırlar. Süperhidrofobik yüzeyler yapışmama, kendi kendini temizleme, sis önleyici, buzlanma önleyici gibi üstün özelliklere sahiptirler. Hidroliz olabilen gruba sahip organosilanlar ($R_{3-n}SiX_{n+1}$, $X=Cl$, OR ve NMe_2), düşük yüzey enerjisi, biyo uyumluluk ve kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptirler ve inorganik malzemelerin yüzey özelliklerinin modifiyesinde kullanılabilirler. 3 tane hidrolize grubu olan organosilanlar, reaksiyon koşullarına bağlı olarak OH gruplarına sahip yüzeyler üzerinde süperhidrofobik polisiloksan yapıları oluşturabilmektedirler.

Bu tezin amacı, aktive edilmiş cam ve hiçbir aktivasyon işlemi yapılmayan polimer yüzeylerinin, organosilanların hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda süperhidrofobik polisiloksan yapıları ile kaplanmasıdır. Elde edilen kaplamaların yüzey morfolojileri ve ıslanabilirlikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları ölçümleri ile karakterize edildi.

Tezin ilk kısmında, aktive edilmiş cam yüzeyleri 7 farklı organosilan ve 3 farklı çözücü kullanılarak modifiye edilmiştir. MTCS ve standart petrol eteri kullanılarak yapılan reaksiyonların sonucunda tüm yüzeyi kaplayan süperhidrofobik ($\theta_c=152^\circ\pm 5^\circ$ - $163^\circ\pm 4^\circ$) Si-filamentler elde edilmiştir. MTES ve MTMS ile yapılan tüm çalışmalar sonucunda cam yüzeyinde polisiloksan filamentlere rastlanmamıştır. Tezin ikinci kısmında, oda şartlarında MTCS kullanılarak petrol eterinde yapılan reaksiyonlar sonucunda, emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kaplamaların üzerinde Si-filament büyütme çalışmaları başarılı olmuştur.

Bu tez, polisiloksan nanofilamentlerin MTCS kullanılarak cam ve polimer yüzeylerinde oda şartlarında ve açık sistemde başarıyla hazırlanabildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polisiloksan, Sıvı Faz, Süperhidrofob Yüzey, Temas Açısı, Triklorometilsilan.

SUMMARY

Wettability is one of the fundamental properties of the solid surfaces and characterized by the contact angle measurements. If water contact angle between solid-liquid surfaces is larger than 150° and surface has a low contact angle hysteresis, the surface is identified as “superhydrophobic”. Superhydrophobic surfaces have outstanding properties such as adhesion, self-cleaning, anti-fogging and anti-icing. Organosilanes having a hydrolysable group have been used to modify the surface properties of inorganic and organic materials due to their low surface free energy, biocompatibility and chemical stability. Superhydrophobic polysiloxanes structures can be formed on $-OH$ containing surfaces using organosilanes having 3 hydrolysable groups depending on the reaction conditions.

The aim of this thesis is to prepare superhydrophobic polysiloxane structures on activated glass and non-activated polymer surfaces using organosilanes due to hydrolysis and polycondensation reactions. The surface morphology and wettability of the coatings were characterized by scanning electron microscopy and equilibrium, advancing and receding contact angle measurements, respectively.

In the first part, the glass are modified using 7 different organosilanes and 3 different solvents. When the reactions are conducted in petroleum ether using MTCS, superhydrophobic and homogeneous Si-filaments ($\theta_e=152^\circ\pm 5^\circ-163^\circ\pm 4^\circ$) are obtained. Si-filaments aren't obtained on glass using MTES and MTMS.

In the second part, the growth of Si-filaments on the coatings prepared by emulsion and solution polymerizations using MTCS in petroleum ether at room temperature is successful.

This thesis shows that polysiloxane nanofilaments can be successfully prepared on glass and polymer surfaces using MTCS at room temperature in an open system.

Key Words: Contact Angle, Polysiloxane, Solution Phase, Superhydrophobic Surface, Trichloromethylsilane.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni yönlendiren, bu çalışmaya başlamamda ve devam etmemde yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ'a,

Deneyisel çalışmalarında yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini paylaşarak bana yol gösteren, çalışmalarımın her aşamasında benimle en ince detaya kadar ilgilenen, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli eş danışman hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her koşulda sevgi ve ilgilerini yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca bana moral veren, her zaman arkamda duran, kararlarımı destekleyen, benden maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren sevgili annem Nurgün ATICI ve sevgili babam Erol ATICI'ya,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını, desteğini ve sevgisini esirgemeyen, tüm sıkıntılarımı paylaşan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Esra KASAPGİL'e,

Tez çalışmamın bir bölümünde kullandığım polimerik yapıların polimerizasyonunu gerçekleştiren, yardımlarını ve tecrübesini esirgemeyen Sayın Ruhi ÇİÇEK'e,

Tez çalışmalarında SEM görüntülerinin temininde bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Ahmet NAZIM'a,

Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde laboratuvar tecrübelerini benimle paylaşan, zor durumda kaldığım her anda bana yardımcı olan; Arş. Gör. Tuğba ÖZTÜRK, Arş. Gör. Melik ÖKSÜZ ve Dr. Salih ÖZBAY'a,

Çalışmalarımın bütün aşamalarında yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan sonsuz bir anlayış ve çaba gösteren, en zor anlarımda bana cesaret veren, bana yol gösteren ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen Ebru BAYRAM, S. Gözde ATALAY, Ülkü KUTLU, İbrahim Saim ÜNVER'e ve isimlerini saymadığım varlıklarını yanımda hissettiğim tüm sevgili dostlarıma en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER	3
2.1. Hidrofobik ve Süperhidrofobik YüzeYler	3
2.2. Doğal ve Yapay Süperhidrofobik YüzeYler	4
2.2.1. Doğal Süperhidrofobik YüzeYler	4
2.2.2. Yapay Süperhidrofobik YüzeYler	5
2.2.3. Si-Filament Büyütme ile Elde Edilen Süperhidrofobik YüzeYler	9
3. TEMAS AÇISI	17
3.1. Temas Açısı Kavramı	17
3.1.1. Statik Temas Açısı	21
3.1.2. İlerleyen Temas Açısı	22
3.1.3. Gerileyen Temas Açısı	22
3.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)	24
4. MATERYOL VE METOT	25
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri	25
4.1.1. Kullanılan Çözücüler	25
4.1.2. Kullanılan Organosilanlar ve Özellikleri	27
4.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasallar	32
4.1.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Polimerik Yapılar	32

4.2. Metot	35
4.2.1. Cam Yüzeylerin Aktive Edilmesi	35
4.2.2. Polimer Yüzeylerinin Hazırlanması	36
4.2.3. Sıvı Faz Kaplama (Liquid Phase Coating)	37
4.2.3.1. Organosilan Kullanılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama	37
4.2.3.2. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama	39
4.2.3.3. Organosilan Isıtılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama	40
4.3. Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	44
4.3.1. KSV Temas Açısı Ölçüm Cihazı	44
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	45
4.3.3. Görünür Işık Geçirgenliği Ölçüm Cihazı	48
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
5.1. Cam Lamel ve "Piranha" Çözeltisinden Geçirilmiş Cam Lamel Sonuçları	50
5.2. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları	52
5.2.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar	52
5.2.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar	54
5.2.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar	55
5.3. MTES-MTMS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları	56
5.4. Diğer Organosilanlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları	56
5.5. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları	60
5.6. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları	62
5.6.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar	62

5.6.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar	65
5.6.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar	68
5.7. MTES-MTMS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları	72
5.8. Diğer Organosilanlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları	75
5.9. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları	78
5.10. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Görünür Işık Geçirgenlik Grafikleri	81
5.10.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar	81
5.10.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar	82
5.10.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar	82
5.11. Polimerik Yapılara MTCS Kaplanarak Elde Edilen Hidrofobik ve Süperhidrofobik Yüzeyler	84
5.11.1. Sıvı Faz Kaplama Sonrası Temas Açısı Sonuçları	90
5.11.2. Sıvı Faz Kaplama Sonrası SEM Görüntüleri	95
5.11.3. Sıvı Faz Kaplama Sonrası Görünür Işık Geçirgenlik Grafikleri	103
5.12. Bulguların Tartışılması	109
6. SONUÇLAR	120
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	127
EKLER	128

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
θ	: Temas açısı
θ_a	: İlerleyen temas açısı
θ_e	: Denge temas açısı
θ_r	: Gerileyen temas açısı
γ_{LS}	: Sıvı-katı ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	: Katı-buhar ara yüzey gerilimi
λ	: Dalgaboyu
μm	: Mikrometre
μl	: Mikrolitre
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
M	: Molar
m	: Metre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmHg	: Milimetre civa
N	: Newton
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojenin gücü (Power of hydrogen)
ppm	: Milyonda bir birim (Parts per million)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
sn	: Saniye
Si	: Silikon

3,3,3-	: 3,3,3- Triflorpropiltri-klorosilan
TFPTCS	
BA	: Butil akrilat
CAH	: Temas açısı karmaşası
CCD	: Yüklenme iliş-tirilimiş araç (Charge coupled device)
CRT	: Katot ışın tü-pü
DMSO	: Dimetil sülfoksit
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
HCl	: Hidroklorik asit
LED	: Işık yayan diyot
MAA	: Metil akrilik asit
MMA	: Metilmetakrilat
MTCS	: Metiltri-klorosilan
MTES	: Metiltri-etoksisilan
MTMS	: Metiltri-metoksisilan
n-PTCS	: n- Propiltri-klorosilan
OH	: Hidroksil
PET	: Polietilen tereftalat
pH	: Hidrojenin gücü (Power of hydrogen)
Ph-TES	: Feniltri-etoksisilan
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PTMS	: Propiltri-metoksisilan
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil-klorür
SiO ₂	: Silikon diok-sit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Lotus yaprağı yüzeyinin görüntüsü ve modellemesi.	5
2.2: SiO ₂ yüzeylerde alkali klorosilanların olası reaksiyon mekanizmalarının şematik gösterimi.	10
2.3: Si-nanofilament SEM görüntüsü.	11
2.4: Hazırlanan nanofiberlerin SEM görüntüsü.	13
2.5: 1 saat reaksiyon süresi ve 0,0106 M MTCS kullanılarak elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri.	14
2.6: Elde edilen yüzeylerin görünür ışık geçirgenlik grafiği.	14
2.7: Üzerine su damlatılan polyester kumaş.	16
2.8: Polyester kumaşın SEM görüntüleri.	16
3.1: İdeal bir katı yüzey ile sıvı damlası temas açısının şematik gösterimi ve damla üzerine etki eden kuvvetler.	18
3.2: Wenzel modeline göre pürüzlü bir yüzey üzerindeki sıvı damlaları.	20
3.3: Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlaları.	20
3.4: Gonyometrik metot kullanılarak kaydedilmiş damla profilinin işlenmesi ve temas açısı ölçüm penceresi.	21
3.5: Sıvı damlasının ilerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi.	23
4.1: Tolüen'in açık formülü.	26
4.2: Triklorometilsilan'ın açık formülü.	27
4.3: Metiltrietoksisilan'ın açık formülü.	28
4.4: Metiltrimetoksisilan'ın açık formülü.	28
4.5: Feniltrietoksisilan'ın açık formülü.	29
4.6: Propiltrimetoksisilan'ın açık formülü.	30
4.7: n-Propiltrioklorosilan'ın açık formülü.	30
4.8: 3,3,3-Triflorpropiltrioklorosilan'ın açık formülü.	31
4.9: Lazer kesim cihazı ile kesilen ticari pleksiglas.	32
4.10: Lazer kesim cihazı ile kesilen Polistiren petri kabı.	34
4.11: İnce film kaplama yapmak için kullanılan dipper cihazı.	36
4.12: Sıvı faz kaplama deney düzeneği modellemesi.	38

4.13:	Reaksiyon süresince çözelti karıştırılarak yapılan sıvı faz kaplama deney düzeneği.	39
4.14:	Organosilan ısıtılarak sıvı faz kaplama deney düzeneği.	41
4.15:	Cam yüzeyler üzerine sıvı faz kaplama deneysel çalışmanın şeması.	42
4.16:	Polimer yüzeyler üzerine sıvı faz kaplama deneysel çalışmanın şeması.	43
4.17:	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.	45
4.18:	SEM cihazı.	46
4.19:	SEM cihazı blok diyagramı.	47
4.20:	Fiber çap ölçümü SEM görüntüsü.	48
4.21:	UV-vis spektrometre cihazı.	49
5.1:	Cam lamel yüzeylerindeki damla fotoğrafları.	51
5.2:	Cam lamellerin SEM görüntüleri.	51
5.3:	Cam lamel ve “piranha” çözeltisinde bekletilmiş cam lamelin görünür ışık geçirgenliği grafiği.	51
5.4:	0,025 M-0,1 M MTCS kullanılarak elde edilen yüzeylerin temas açısı değerleri, temas açısı karmaşaları ve yüzeyde oluşan polisiloksanların ortalama çap değerleri (reaksiyon süresi: 24 saat).	71
5.5:	0,05 M MTCS kullanılarak 1-48 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen yüzeylerin temas açısı değerleri, temas açısı karmaşaları ve yüzeyde oluşan polisiloksanların ortalama çap değerleri.	72
5.6:	Tolüende farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.	81
5.7:	Kurutulmuş tolüende farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.	82
5.8:	Petrol eterinde farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.	83
5.9:	0,05 M MTCS için 1, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon süreleri için görünür ışık geçirgenliği grafiği.	83
5.10:	Polimerik yapılara MTCS kaplanarak yapılan sıvı faz kaplama deney düzeneği.	86
5.11:	Emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA asidik lateksi sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.	103

5.12:	Emülsiyon polimerizasyonu bazik BA/MMA/MAA konsantre bazik lateksi (lateks 2) sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.	104
5.13:	Emülsiyon polimerizasyonu bazik BA/MMA/MAA seyreltik bazik lateksi (lateks 3) sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.	105
5.14:	Emülsiyon ve çözeltili polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA lateks ve çözeltilerin görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.	105
5.15:	Kopolimer BA/MAA emülsiyon polimerizasyonu ve çözeltili polimerizasyonu ile hazırlanan lateks ve çözeltilerin sıvı faz kaplama öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenliği grafiği.	106
5.16:	Çözeltili polimerizasyonuyla hazırlanan PMMA sıvı faz kaplama öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlik grafiği.	107
5.17:	Polistirenlerin reaksiyon öncesi ve sonrası görünür ışık grafikleri: Emülsiyon polimerizasyonuyla hazırlanan lateks kaplaması, çözeltili polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren çözeltisinden elde edilen kaplama ve polistiren petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları.	108

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Petrol Eteri'in fiziksel özellikleri.	26
4.2: Tolüen'in fiziksel özellikleri.	26
4.3: Metiltriklorosilan'ın fiziksel özellikleri.	27
4.4: Metiltrietoksisilan'ın fiziksel özellikleri.	28
4.5: Metiltrimetoksisilan'ın fiziksel özellikleri.	29
4.6: Feniltrietoksisilan'ın fiziksel özellikleri.	29
4.7: Propiltrimetoksisilan'ın fiziksel özellikleri.	30
4.8: n-Propiltriklorosilan'ın fiziksel özellikleri.	31
4.9: 3,3,3-Triflorpropiltriklorosilan'ın fiziksel özellikleri.	31
5.1: Cam lamel ve "piranha" çözeltisinde bekletilen cam lamelin denge temas açısı değerleri.	50
5.2: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.	53
5.3: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.	54
5.4: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.	55
5.5: MTES kullanılarak yapılan denemelerin denge temas açısı sonuçları.	57
5.6: MTMS kullanılarak yapılan denemelerin denge temas açıları.	58
5.7: Diğer organosilanlar kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen temas açısı değerleri.	59
5.8: Organosilan karışımları denemeleri temas açısı sonuçları.	61
5.9: MTCS konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri için SEM görüntüleri.	62
5.10: MTCS farklı konsantrasyon ve reaksiyon süresi SEM görüntüleri.	65
5.11: Çözücü olarak petrol eteri kullanılan denemelerin SEM görüntüleri.	68
5.12: 0,025M-0,1 M MTCS için 24 saat reaksiyon süresi denemeleri SEM görüntüleri.	69

5.13:	0,05 M MTCS için 1-48 saat reaksiyon süresi deneme SEM görüntüleri sonuçları.	70
5.14:	MTES kullanılarak yapılan denemelerin SEM görüntüleri.	73
5.15:	MTMS kullanılarak yapılan denemelerin SEM görüntüleri.	75
5.16:	Tolüende, n-PTCS ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.	76
5.17:	Petrol Eterinde, n-PTCS ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.	77
5.18:	Tolüende (MTCS+MTES) organosilan karışım denemeleri SEM görüntüleri.	78
5.19:	Petrol Eterinde (MTCS+MTES) organosilan karışım denemeleri SEM görüntüleri.	79
5.20:	Diğer organosilan karışımları ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.	80
5.21:	Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateksler.	84
5.22:	Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen çözeltiler.	85
5.23:	İnce film kaplamalar reaksiyon öncesi SEM görüntüleri ve temas açısı su damlası fotoğrafları.	88
5.24:	Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözeltilerden yapılan ince film kaplamaların SEM görüntüleri ve temas açısı su damlası fotoğrafları.	89
5.25:	PS petri kabı yüzeyi SEM görüntüleri ve temas açısı damla fotoğrafı.	90
5.26:	Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan ter polimer (butil akrilat-metilmetakrilat-metakrilik asit) içeriğine sahip lateksler için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.	91
5.27:	Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer (butil akrilat-ko-metil metakrilat) içeriğine sahip lateks için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.	92
5.28:	Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren lateksi ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı sonuçları ve temas açısı karmaşası değerleri.	92

5.29:	Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan lateksler için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.	93
5.30:	PS petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonu denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı sonuçları ve temas açısı karmaşası değerleri.	94
5.31:	Pleksiglas ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları denge temas açısı değerleri.	94
5.32:	Lateks 1'in SEM görüntüleri.	95
5.33:	Lateks 2'in SEM görüntüleri.	96
5.34:	Lateks 3'ün SEM görüntüleri.	97
5.35:	Lateks 4'ün SEM görüntüleri.	98
5.36:	Lateks 5'in SEM görüntüleri.	98
5.37:	Ter polimer BA/MMA/MAA ve kopolimer BA-MMA çözeltileri SEM görüntüleri.	99
5.38:	Saf PMMA çözeltileri SEM görüntüleri.	100
5.39:	Çözelti polimerizasyonu polistiren çözeltisi SEM görüntüleri.	101
5.40:	Polistiren petri kabı sıvı faz kaplama sonrası SEM görüntüleri.	101
5.41:	Pleksiglas sıvı faz kaplama sonrası SEM görüntüleri.	102

1. GİRİŞ

Islanabilirlik katı yüzeylerin temel özelliklerinden biridir ve katı-sıvı yüzey arasındaki açı, temas açısı ile karakterize edilir. Katı yüzeylerin hidrofobitesinin/ veya hidrofilitésinin modifiye ve kontrol edilmesi yüzey uygulamaları için son yıllarda önem arz etmektedir. Katının, sıvı ile yaptığı temas açısının 150° 'den büyük olması ve küçük temas açısı karmaşasına sahip olması durumunda yüzeyler "süperhidrofobik" olarak adlandırılırlar. Süperhidrofobik yüzeyler yapışmama, kendi kendini temizleme, sis önleyici, buzlanma önleyici gibi üstün özelliklere sahiptirler. Örneğin, bu özellikler otomobiller için kendi kendini temizleyen cam, tekstil de leke tutmayan kumaşlar, gemiler için biyo-kirliliğe karşı kaplamalar, kirlenmez cephe kaplamaları gibi endüstriyel birçok alanda uygulanabilirler [Li, 2007]. Süperhidrofobik yüzeyler, yüksek pürüzlülük içeren yüzeyler üzerinde düşük yüzey enerjili malzemelerin kullanılmasıyla sentezlenebilirler. Organosilanların farklı yüzeylerde örneğin cam, silikon, kumaş yüzeyi üzerinde polimerleşerek nano boyutta polisiloksan yapılar oluşturdukları gözlemlenmiş ve oluşan bu yüzeylerin süperhidrofobik özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Reaktif organosilanlar, düşük yüzey enerjisi, biyo uyumluluk ve kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptirler. İnorganik malzemelerin yüzey özelliklerinin modifikasyonunda kullanılan organosilanlar hidroliz olabilen grup veya gruplara ($R_{3-n}SiX_{n+1}$, $X=Cl$, OR ve NMe_2) sahiptirler. 2 veya 2'den fazla hidrolize grubu olan organosilanlar, reaksiyon koşullarına bağlı olarak OH gruplarına sahip yüzeyler üzerinde kolaylıkla polimerleşip, süperhidrofobik yüzeyler oluşturabilirler [Fadeev and McCarthy, 1999], [Fadeev and McCarthy, 2000]. Elde edilen bu kaplamaların şeffaf olması, flor içermemesi ve yüzeylere sıvı veya gaz fazında kolay uygulanabilmesi bu alandaki çalışmaları hızlandırmıştır. Özellikle 2000'li yıllardan sonra yüzeyler üzerine organosilanların polimerleşip mikro/veya nano boyutta parçacık oluşturmasıyla süperhidrofobik özellikli kaplamalar hazırlanmıştır [Artus and Seeger, 2014].

Literatürde bu konu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır fakat konu üzerinde tam bir hâkimiyet sağlanamamış ve mekanik dirence sahip endüstriye uygulanabilir düzeyde sonuçlar henüz alınamamıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı, farklı organosilanlar kullanılarak, sıvı fazında gerçekleştirilecek reaksiyonlar sonucunda, kullanılan organosilanın cam ve polimer yüzeyler olmak üzere iki farklı yüzey üzerinde polimerleşerek nano boyutlara sahip polisiloksan yapılar oluşturmasıyla, farklı yüzey morfolojilere sahip süperhidrofob özellikli yüzeyler oluşturmak ve şeffaf polisiloksan kaplamalar elde etmektir. Elde edilen kaplama yüzeylerinin, pahalı ve çevre bakımından zararlı flor içermeyen süperhidrofob ve şeffaf yüzeyler olması hedeflenmiştir. Eğer polisiloksan nanofiberler açık sistemde yani laboratuvar koşullarında büyüyebiliyorsa, sıvı faz Si-filament büyütme reaksiyonları endüstri de pratik olarak herhangi bir ortamda büyük bir kap içerisinde yapılabilir. Tezin deneysel çalışması;

- i) İlk olarak cam yüzeyler, aktive edilmek amacıyla “piranha” çözeltisinde bekletilerek yüzeylerinin ($-OH$) hidroksil gruplarıyla kaplanması sağlanmıştır. Yüzeyi hidroksil gruplarıyla kaplanan cam yüzeyler üzerine farklı organosilanlar, organosilan karışımları ve farklı çözücüler kullanılarak, sıvı faz kaplama reaksiyonları sonucunda değişik yüzey morfolojilerine sahip süperhidrofob özellik gösteren ve şeffaf polisiloksan kaplamaları elde edilmeye çalışılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu; su ile temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ve görünür ışık geçirgenliği ile karakterize edildi. Deneysel çalışmalar sonucunda cam yüzeyler üzerinde elde edilmesi amaçlanan süperhidrofob ve şeffaf polisiloksan yüzeylerin, organosilan olarak metiltriklorosilan (MTCS) ve çözücü olarak ise petrol eteri kullanımı ile elde edilebileceği tespit edildi.
- ii) Uygun organosilan ve uygun çözücü tespitinin ardından tezin ikinci kısmını oluşturan polimer yüzeyini aktive etmeden gerçekleştirilen reaksiyonlarda tek konsantrasyonda MTCS ve çözücü olarak sadece petrol eteri kullanıldı. Denemeler sonucunda hidrofob ve süperhidrofob yüzey oluşumu gerçekleştirildi.

Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde çeşitli tablolar ve grafikler halinde açıklamalı olarak incelendi ve yorumlandı.

2. SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER

2.1. Hidrofilik, Hidrofobik ve Süperhidrofobik Yüzeyler

Islanabilirlik katı yüzeylerin temel özelliklerinden biridir. Katı yüzeylerin hidrofobitesinin/ veya hidrofilitesinin modifiye ve kontrol edilmesi yüzey uygulamaları için önem arz etmektedir. Eğer yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 90° den büyük 150° den küçük ise “hidrofobik”, 150° den büyük ise “süperhidrofobik”, 90° den küçükse “hidrofilik” olarak adlandırılır. Hidrofilik yüzeylerde su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösterirken, hidrofobik yüzeylerde damla küresel bir şekil alarak yüzeyde durma eğilimi gösterirler. Eğer damla yüzey üzerinde tamamen yayılıyorsa ve yüzey ile yaptığı açı 5° den küçük ise “süperhidrofilik” yüzey olarak adlandırılır. Temas açısını etkileyen en önemli iki faktör, yüzey pürüzlülüğü ve katının yüzey enerjisidir. Yüzey pürüzlülüğünün artması hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklerin artmasına neden olmaktadır. Hidrofobik bir yüzey için yüzey pürüzlülüğü olmadan ulaşılabilecek en yüksek (maksimum) temas açısı değeri 120° yi geçmemektedir. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığından damlacık ile yüzey arasındaki etkileşim miktarını da düşürür. Bunun sonucu olarak da temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

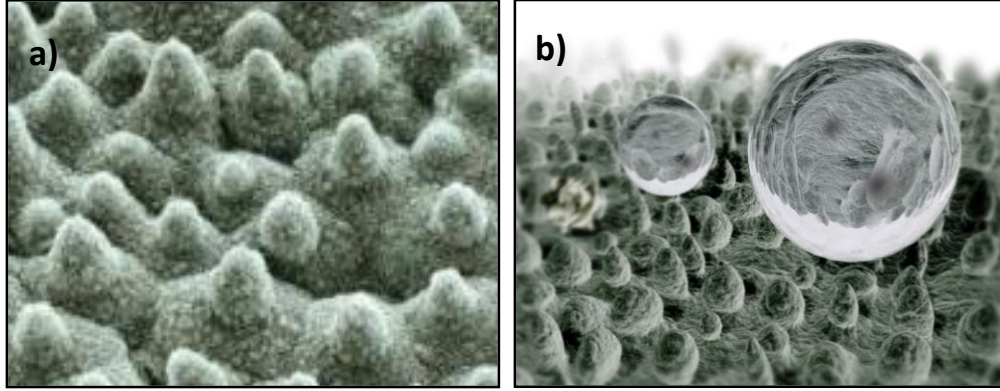
Süperhidrofobik yüzeylerin ilk modellenmesi, 1960’lı yıllarda Johnson ve Dettre tarafından aslında süperhidrofobik tanımını hiç belirtmeden yapılmıştır. Bu araştırmanın temeli; damlanın yarı kararlı (metastable) halleri arasındaki makroskobik titreşim enerjisi ve enerji bariyerlerinin yüksekliği arasında oluşan bir denge tarafından belirlenen yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan temas açısı karmaşasıdır [Dettre and Johnson. 1964]. Son yıllarda endüstri ve teknolojide sıklıkla kullanılan süperhidrofobik yüzeyler, daha çok doğanın taklit edilmesiyle sentezlenmeye başlanmıştır [Ma and Hill, 2006].

2.2. Doğal ve Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

2.2.1. Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler

Doğadaki canlıların birçoğu gerekli olan koşullarda kolay ve hızlı şekilde kullanabilecekleri ve kontrol edebilecekleri yüzey özelliklerine sahiptirler. Araştırmacıların nilüfer çiçeğinin (*Nelumbo*) yapraklarının suyu itme özelliğine sahip olmasını keşfetmesi ile bilim dünyası süperhidrofobik tanımıyla tanışmıştır [Bartlott and Neinhuis, 1997]. Nilüfer çiçeği (*lotus*) kirli ve çamurlu ortamlarda yetişen bir bitkidir. Fakat bitkinin yaprakları sürekli temizdir. Bunun sebebi, bitki üzerine en ufak bir toz geldiğinde anında yapraklarını sallaması ve toz taneciklerinin belli noktalara hareket etmesidir. Yaprığın üzerine düşen yağmur damlaları da bu noktalara doğru yönelir ve tozları süpürerek gerisinde tamamen temiz bir yüzey bırakırlar. Nilüfer yaprağı bu olayı, üzerinde bulunan mikrometre boyutundaki pürüzler sayesinde sağlamaktadır. Bu etki “Lotus etkisi” olarak tanımlanır. Lotus etkisini gösteren bir yüzey, süperhidrofobiktir ve temas açısı 150° 'nin üzerindedir. Nilüfer çiçeği yaprağı üzerinde ölçülen denge temas açısı 164° ve temas açısı karmaşası ise 3° 'dir [Bhushan, 2009], [Koch, 2009]. Nilüfer yaprağı gibi doğada kendiliğinden temizleme özelliğine sahip çok sayıda yüzey bulunmaktadır [Bartlott and Neinhuis, 1997]. Kuşların kanatları, su örümceği ve çoğu bitkinin yaprakları bunlara örnek olarak verilebilir. Ördek tüyü ve kelebek kanatları da süperhidrofob özelliktedir ve kıvrımlı yüzeyleri, suyun yüzeye tamamen temas etmesine engel olan hava paketçisi oluşumunu sağlamaktadır [Bhushan, 2009]. 1990'lı yılların başında Bartlott, nilüfer yapraklarının mikroskobik tasarımını göstermiştir. Dışarıdan bakıldığında göz ile fark edilmemesine karşın mikroskobik boyutta bitki incelendiğinde son derece özel bir yüzeye sahiptir. Nilüfer yapraklarında 5-10 mikrometre yüksekliğinde ve aralarında yaklaşık 10-15 mikrometre mesafe olan tümsekler mevcuttur. Bu tümsekler ve aralarındaki mesafeler, tepe ve çukurlardan oluşan engebeli bir yüzeye sahip olmasına neden olmaktadır. Bu tepeler Şekil 2.1'de [Barthhlott and Neinhuis, 1997] görüldüğü gibi mikro yapılı epidermal hücreler nano boyutta balmumu kristalleri ile örtülmüştür. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi pürüzlü yüzey yapısına sahip olmasından dolayı su damlacıkları yüzey ile tam bir temas sağlamamaktadır ve su damlacıkları kendi ağırlıklarından dolayı aşağı doğru akıp gitmektedirler. Yağmur damlalarıyla temizlenen nilüfer yapraklarında mikroskobik ölçekteki canlılar bile

tutunamamaktadır ve böylece nilüfer bitkisi gerek toz ve kirden gerekse hastalıklardan uzak kalmaktadır. Balmumu kristalleri yüzey pürüzlülüğünü arttırmış ve su iticiliği olan bir tabaka oluşturmuştur. Balmumu kristallerinin ıslanmama özelliğinden dolayı yüzeydeki su damlaları yüzey ve su damlası arasındaki teması azaltmaya meyilli küresel damlalar oluştururlar.



Şekil 2.1: Lotus yaprağı yüzeyinin görüntüsü ve modellemesi. a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Bar:20 µm, b) Bilgisayar grafiği modellemesi.

2.2.2. Yapay Süperhidrofobik Yüzeyler

Yapay süperhidrofobik yüzeylerin sentezi, araştırmacıların 1997'de doğadaki bitki ve hayvan yüzeylerinin suyu itme davranışını (lotus etkisi) gözlemlenmesi ve bu yüzeylere benzer yapay yüzeyler oluşturulmak istemelerine dayanmaktadır. Bir yüzeyin süperhidrofob yüzey olabilmesi için; yüzeyinin pürüzlü ve yüzey enerjisinin düşük olması gerekmektedir. Süperhidrofobik yüzeyler ya hidrofobik bir malzemenin pürüzlü bir yüzey sentezlenmesiyle ya da pürüzlü hidrofilik bir yüzeyin düşük yüzey enerjisine sahip kimyasal malzeme ile modifiye edilmesi veya üzerine hidrofobik bir materyal uygulanmasıyla elde edilebilirler. Yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesi; plazma/lazer/kimyasal aşındırma, litografi, sol-jel işlemi, çözelti dökme, tabaka tabaka ve kolloidal birleşme, elektrokimyasal reaksiyon ve çöktürme, elektrospinning ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi pek çok farklı metotla gerçekleştirilebilir. Yüzey kimyasının modifikasyonu için; kovalent bağlanma, fiziksel bağlanma, adsorpsiyon ve kaplama gibi yöntemler kullanılarak yüzey enerjisi azaltılabilir [Ma and Hill, 2006]. Yüzeyi kimyasal olarak hidrofobik bir kaplamayla modifiye etmek

amacı ile; sol-jel, daldırma ile kaplama, kendiliğinden yerleştirme, elektrokimyasal ve fiziksel/kimyasal depozisyon gibi yöntemler uygulanabilir.

Nakajima ve grubu titanyumdioksit (TiO_2) foto katalizörünü kullanarak ve floroalkilsilanla ardışık olarak kaplama uygulayarak ilk defa uzun süre dayanıklılık gösteren, şeffaf süperhidrofobik filmler sentezlemişlerdir. TiO_2 konsantrasyonunu arttırarak filmlerin mikro yapısını ve yüzey pürüzlülüğünü değiştirmişlerdir. Kütlece %2,0 TiO_2 içeren filmler 140° 'den daha yüksek temas açısı değerleri vermişlerdir. Kütlece %2,0 TiO_2 içeren filmler %0 TiO_2 içeren filmlere göre, 1800 saat açık hava etkilerine maruz bırakılsa bile yüksek temas açısına sahip olma özelliğini sürdürmüşlerdir. Ayrıca kendini temizleyebilme özelliği yalnızca kütlece %2 TiO_2 içeren numunelerde sağlanabilmiştir. TiO_2 konsantrasyonundaki artışın filmlerin şeffaflığı azalttığını rapor etmişlerdir [Nakajima, 2000].

Klein ve grubu nano silika kürelerin substrata yapışmasını sağlamıştır. Yüzeyler floroalkiltriklorosilan ile muamele edildikten sonra kürelerin alan fraksiyonu azaltılarak hidrofobiklik arttırılmıştır [Klein, 2003].

Erbil ve grubu süperhidrofobik yüzeylerin genellikle yüzey kimyasını ve yüzey pürüzlülüğünü kontrol eden pahalı ve zaman gerektiren prosesler ile elde edildiğini vurgulamışlar ve hem basit hem de ucuz bir metot kullanarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmeye çalışmışlardır. İyi çözücü/ kötü çözücü faz ayrımı yöntemi ile ilk kez ucuz ve basit polipropilen polimerini kullanarak süperhidrofob yüzey sentezlemiştir. Propilen ve buna uygun çözücü seçimi yapılarak, sıcaklık kontrolü ile yüzey pürüzlülüğü ayarlanmaya çalışılmıştır. Propilen 130°C 'de, sabit hacimdeki p-ksilen içerisinde çözülmüştür ve bu polimer çözeltisi cam lamel üzerine konulmuştur. Kaplama, çözücünün vakum etüvünde buharlaştırılması veya kötü çözücü ilave edilmesi ile elde edilmiştir. Polimer derişiminin ve film oluşturma sıcaklığının; kaplama homojenliği, yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyin su ile temas açısı üzerine etkisi incelenmiştir. Kaplama karakterizasyonu, atomik güç mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu ve temas açısı ölçümü ile yapılmıştır. Polimer derişiminin artması, kaplama kalınlığını ve yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Temas açısı propilen yüzeyinde 40 mg/ml kaplama çözeltisi kullanıldığında 104°C 'den 149°C 'a yükselmiştir. Elde edilen kaplama homojen değildir, kaplama boyunca kırıklar mevcuttur. Ayrıca kaplama homojenliğinde kaplamanın kurutma sıcaklığının da etkisi vardır. Düşük kurutma sıcaklığında, çözücü buharlaşma hızı yavaştır ve çekirdeklenme süresi artınca daha yüksek kristaliniteye ulaşılır. Fakat düşük kurutma

sıcaklığı çekirdeklenme hızını artırmaktadır. Düşük kurutma sıcaklığı yüksek yüzey pürüzlülüğü ve temas açlarına sahip homojen olmayan kaplamalar vermektedir. Kötü çözücü olarak metil etil keton (MEK), siklohegzan ve izopropil alkol kullanılmıştır ve en iyi homojenliği ve yüksek temas açısı (160 °C) metil etil keton vermektedir. Kaplama cam yüzey dışında, paslanmaz çelik, teflon gibi diğer yüzeylerde de kullanılabilmiş ve metodun çözücü karışımının kaplama malzemesini çözmediği sürece farklı pek çok yüzeyde de kullanılabileceği belirtilmiştir [Erbil, 2003].

Hikida ve grubu koloidal silika partiküller ve florosilan kullanarak sol-jel filmler hazırlamışlar ve bu filmler hidroliz ve silanın kondenzasyonu ile süper sıvı itici özellik göstermiştir [Hikida, 2005].

Shirtcliffe ve grubu trietoksisilandan farklı sıcaklıklara maruz bırakıldığında süperhidrofobik ve süperhidrofilik özellikler arasında geçiş gösteren pürüzlü sol-jel köpükler hazırlamışlardır [Shirtcliffe, 2005].

Shirtcliffe ve grubu bir başka çalışmalarında yüzey pürüzlülüğü arttıkça ışığın saçılmasının da arttığını rapor etmişlerdir. Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla ışık saçılması artar bu nedenle de bir malzemenin şeffaflığı azalır. Bir yüzeyin görünür ışık bölgesinde (350-700 nm) tamamen şeffaf olması için yüzey pürüzlülüğünün 100- 200 nm aralığında olması gerekmektedir [Shirtcliffe, 2007].

Litografi yöntemi süperhidrofob yüzey hazırlama da çok kullanılan bir yöntemdir. Periyodik olarak yerleştirilen mikro/nano desenler elde edilmesinde kullanılır. Jung ve Bhushan polimetilmetakrilat (PMMA) yüzey üzerine soft litografi tekniği ile yükseklik-çap oranı düşük ve yüksek pürüzlülükler ve nilüfer çiçeği deseni içeren yüzeyler sentezlemişlerdir. Bu yüzeyler üzerine perflorodesiltrioksisilan kimyasal kendiliğinden yerleşme ile tek tek tabaka olarak kaplayarak yüzeylere süperhidrofobik özellik kazandırmışlardır [Jung and Bhushan, 2006]. Jung ve Bhushan bir başka çalışmalarında fotolitografi metoduyla Si disk üzerinde mikro desenli yapılar oluşturmuşlardır. Bu yüzeylere 1,1,2,2-tetrahidroperflorosilanın kendiliğinden yerleşmeyle tek tabaka halinde uygulamışlardır. Bu yöntemle süperhidrofob yüzeyler sentezlemişlerdir [Bhushan, 2007].

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile hidrofilik (su temas açısı 0°) bir pamuklu kumaş parçası MTCS kullanılarak süperhidrofob (Su temas açısı 157°) hale getirilmiştir. Reaksiyon süresinin yüzeyin hidrofobluk özelliğine etkisi incelendiğinde 1 dk'da temas açısını 124°'e yükseldiği, 5 dk sonra ise >155° olduğu görülmüştür.

20 dk reaksiyon süresi sonrasında temas açısında bir değişim gözlenmediği rapor edilmiştir [Li, 2007].

Latthe ve grubu tarafından trimetiletoksisilan kullanılarak, oda sıcaklığında cam yüzey üzerine süperhidrofobik özellikli silika film sentezlenmiştir. Bu sentezi gerçekleştirirken sol-jel yöntemi kullanılmış ve kaplama için kullanılan sol içerisinde tetraetoksisilan (öncül), metanol (çözücü) ve su molar oranı 1:38.6:8.68 olarak sabit tutulmuştur. Deneylede tetraetoksisilan/metanol molar oranı 0 ile 1.1 arasında değiştirilmiştir. Molar değerindeki artışla beraber sentezlenen filmlerin hidrofobik özelliğinin arttığı ancak ışık geçirgenliklerinin %88'den %82'ye azaldığı görülmüştür. Molar oran 1.1 olduğunda yüzeyin denge temas açısı 151° , kayma açısı ise 8° olarak ölçülmüştür. Hazırlanan silika filmlerin hidrofobik özelliklerini 275°C 'ye kadar koruduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise süperhidrofilik davranış gösterdiği rapor edilmiştir [Latthe, 2009].

Li ve grubu, hazırladıkları gözenekli silika nano partikül kaplamalarının ıslanabilirlik ve geçirgenlik özelliklerine, küçük gözeneklerin etkisini incelemiştir. Cam yüzey üzerinde "Layer-by-layer (LBL)" yönteminin ardından kalsinasyon işlemi yapılarak kendilerine özgü şekillere sahip küçük gözenekli silika nano partiküller sentezlenmiştir. Bu gözenekli silika kaplamaların şeffaf (%94 geçirgenlik) ve süperhidrofilik olduğunu ifade etmişlerdir. Daha sonra bu kaplama yüzeyi düşük yüzey enerjisine sahip bir malzeme ile işleme tabi tutulduğunda süperhidrofobik (su temas açısı $>150^\circ$) özellik kazandığını rapor etmişlerdir [Li, 2010].

Gu ve Tu, 90°C yüksek sıcaklıkta kolin klorür esaslı iyonik sıvıdan programlanmış elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle nanoyapılı nikel (Ni) filmler üretme prosedürünü rapor etmişlerdir. Üç farklı elektro biriktirme metodu ("constant voltage, pulse voltage, and reverse pulse voltage") kullanarak çeşitli mikro ve nano ikili yüzey yapılarına sahip Ni filmler üretmişlerdir. Nanoyapılı Ni filmleri yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Elektrobirikimli Ni filmlerin herhangi düşük yüzey enerjisine sahip bir malzeme ile modifiye edilmeksizin süperhidrofob özellikli olduğunu ifade etmişlerdir. Bunun sebebinin kuvvetli mikro nano ikili yapılarının ve yüzeyin kimyasal yapısından dolayı olduğunu düşünmektedirler [Gu and Tu, 2011].

Chen ve grubu, yaptıkları çalışmada hızlı tek aşamalı elektro biriktirme yöntemiyle nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), miristik asit ve etanol elektrolit çözeltisi içinde bakır plaka ile süperhidrofobik katot yüzeyi üretmişlerdir. Yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve süperhidrofobik özelliği SEM, temas açısı ölçümü ve Fourier

Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde mikro/nano ölçekli karnabahara benzer Ni kristalleri ve $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$ kristalleri tespit etmişlerdir ve 15 dk elektrolit süresinde 164° maksimum temas açısı elde ettiklerini belirtmişlerdir. Bu yöntemin hızlı, kolay ve etkili olduğunu vurgulamışlardır [Chen, 2012].

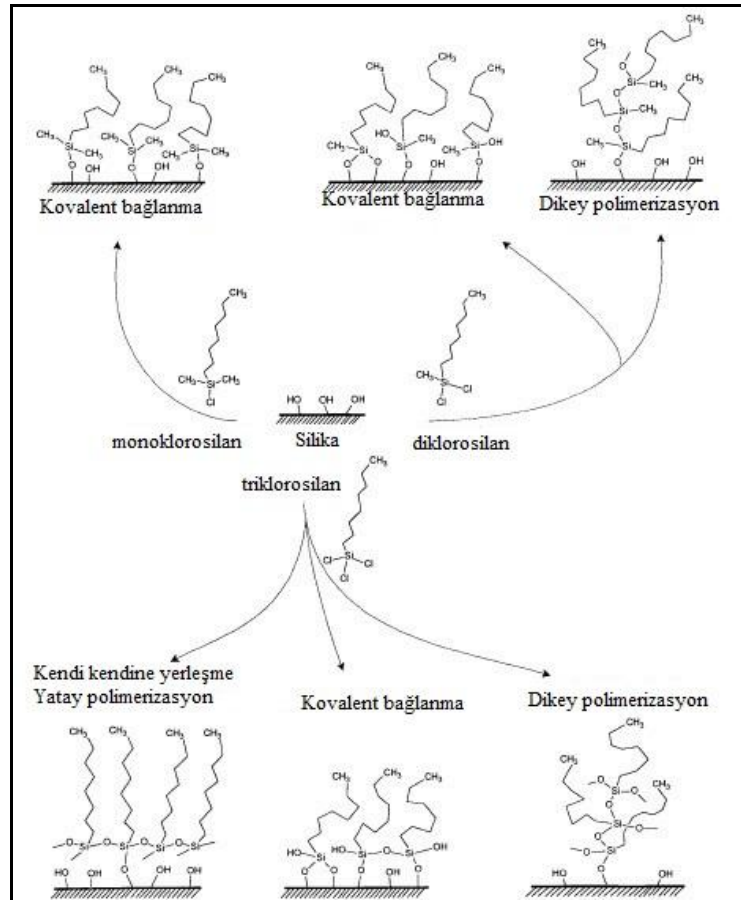
Su ve Yao, yaptıkları çalışmada basit ve düşük maliyetli bir yöntem ile bakır substrat üzerinde süperhidrofobik (su temas açısı $162\pm 1^\circ$) yüzey elde etmişlerdir. Basit ve ucuz diye belirttikleri bu yöntem, elektro biriktirme işlemi sonrasında (heptadekaflor-1,1,2,2-tetradecil) trimetoksisilan varlığında ısı ile muamele etme proseslerini içermektedir. Bu yöntemin metalik malzemeler üzerinde süperhidrofobik yüzeylerin üretilmesinde etkili bir yöntem olduğunu ve gelecekte endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [Su and Yao, 2014].

2.3. Si-Filament Büyütme ile Süperhidrofobik Yüzey Elde Edilmesi

Silikonlar ya da diğer bir ifadeyle polisiloksanlar geniş bir kullanım alanına sahip olmalarına rağmen nano ölçekte üç boyutlu şekilleri nasıl verdikleri konusunda pek fazla bilgi yoktur. Küresel silikon kolloidal parçacıklar 40 yılı aşkın süredir bilinmektedir. Fakat tek boyutta filament, ince tel, tüp ve fiber polisiloksan yapıları son yıllarda keşfedilmeye başlanmıştır. Polisiloksanın bu değişik yapıları, farklı substratlar üzerine sıvı faz ve gaz fazı reaksiyonları yapılarak elde edilmiştir [Seeger, 2004]. Elde edilen bu yüzeylerin başta gelen özelliği, su iticiliğine sahip olmalarıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda teknolojik açıdan önemli katı yüzeyler (cam, silikon, tekstil malzemeleri gibi) üzerine polisiloksan yapıların oluşturulabilmesi, elde edilen kaplamaların şeffaf olması, pahalı flor içermemesi ve sıvı veya gaz fazında kolay uygulanabilmeleri sebebiyle bu alandaki çalışmaların hızlanmasına sebep olmuştur.

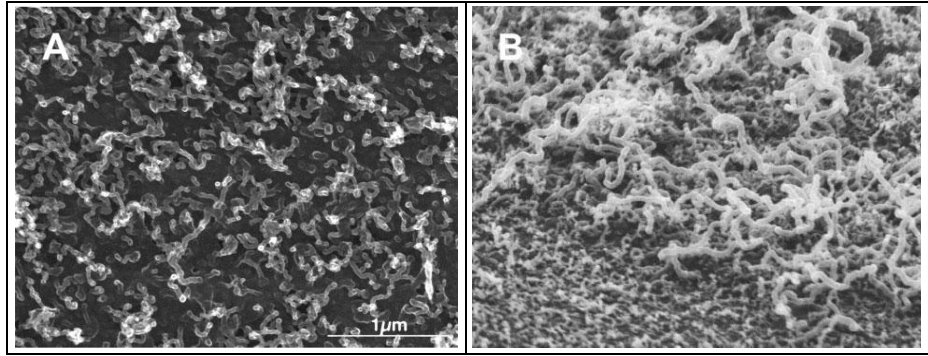
Organosilanların farklı katı yüzeyler üzerinde hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda nano boyuta sahip polisiloksan yapılar oluşturdukları ve hazırlanan kaplama yüzeylerinin süperhidrofobik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Organosilanlar, düşük yüzey enerjili, biyo-uyumlu ve kimyasal olarak kararlıdır. İnorganik malzemelerin yüzey özellikleri modifiyesinde kullanılan organosilanlar hidroliz olabilen gruba ($\text{R}_{3-n}\text{SiX}_{n+1}$, $\text{X}=\text{Cl}$, OR ve NMe_2) sahiptirler

[Wasserman, 1989], [Silberzan, 1991], [Tripp, 1994], [Ulman 1996]. Organosilanlar reaksiyon koşullarına ve organosilanın yapısındaki hidroliz olabilen grup sayısına (mono-, di-, tri) bağlı olarak, hidroksil gruplarına sahip yüzeylerle reaksiyona girerek, yüzeyler üzerinde farklı yapılar oluştururlar [Fadeev and McCarthy, 1999], [Fadeev and McCarthy, 2000]. Bu amaçla yüzeylere hidroksil grubu hidroksil takılmasını sağlamak yani aktive etme amacı ile literatürdeki çalışmalarda farklı yöntemler (oksijen plazma, “piranha” çözeltisinde bekletme, UV ışık işlemi gibi) kullanılmıştır [Artus and Seeger, 2014]. Zincir uzunluğuna ve silana bağlı grupların boyutuna bağlı olarak tek tabakalı oluşum (kovalent bağlanma, kendi kendine yerleşme) veya dikey polimerizasyon, çok katmanlı veya toplu polimerizasyonu gibi SiO_2 yüzeyinde farklı büyüme yolları olabilir (Şekil 2.2) [Fadeev and McCarthy, 2000]. Çoğu uygulama için, tek tabaka tipi elde edilen reaksiyon yüzeyleri tercih edilir. Bu nedenle, “silylation” reaksiyonları düşük silan konsantrasyonunda, su içeriği kontrolü yapılan apolar çözücü içinde gerçekleştirilir.



Şekil 2.2: SiO_2 yüzeylerde alkali klorosilanların olası reaksiyon mekanizmalarının şematik gösterimi.

Si-filament büyütme ile süperhidrofobik yüzeyler hazırlanması konusunda literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. 2006 yılında iki farklı grup birbirlerinden bağımsız olarak gaz fazında ve sıvı fazda kontrollü nem ortamında MTCS'in yüzeyde polimerleşmesi ile tek boyutta polisiloksan nanofiberlerin ilk başarılı sentezini gerçekleştirdiler [Seeger, 2006], [McCarthy, 2006]. Hazırladıkları bu kaplamalar şeffaf, süperhidrofobtur ve uyguladıkları yöntemde pahalı değildir. Fakat kaplamaların mekanik direnci zayıftır.



Şekil 2.3: Si-nanofilament SEM görüntüsü. a) Silikon yüzeyde, b) Cam yüzeyde.

Artus ve Seeger yaptıkları çalışmada, oksijen plazma yöntemiyle aktifleştirdikleri cam yüzeyleri, bağıl nem değeri %37 olan bir gaz fazında MTCS organosilanını kullanarak 12 saat reaksiyona tabi tutmuşlar ve cam yüzey üzerinde polisilikon nanofilament büyütme başarılmıştır. Elde ettikleri denge temas açısı değeri $156\pm 5^\circ$ dir. Daha sonra aynı sistem ile farklı yüzeyler üzerinde gaz fazında kaplama gerçekleştirmişlerdir. Pamuklu kumaş ile tahtada $>150^\circ$, silikonda $165\pm 2^\circ$, alüminyumda $168\pm 1^\circ$, titanyumda $166\pm 3^\circ$, polietilende $158\pm 4^\circ$ ve buzlu camda $166\pm 3^\circ$ denge temas açısı değerleri elde etmişlerdir. Şekil 2.3'de silikon yüzey ve cam yüzey üzerinde oluşan polisiloksan nanofilamentlerin SEM görüntüleri verilmiştir [Seeger, 2006]. İki yüzeyi de kaplı camın 300-800 nm aralığında ışık geçirgenliği ölçüldüğünde kaplama yapılmamış camdan daha yüksek bir değer edilmiştir. Bunun sebebi, kaplamanın anti reflektif özelliğinden olduğu rapor edilmiştir [Seeger, 2006].

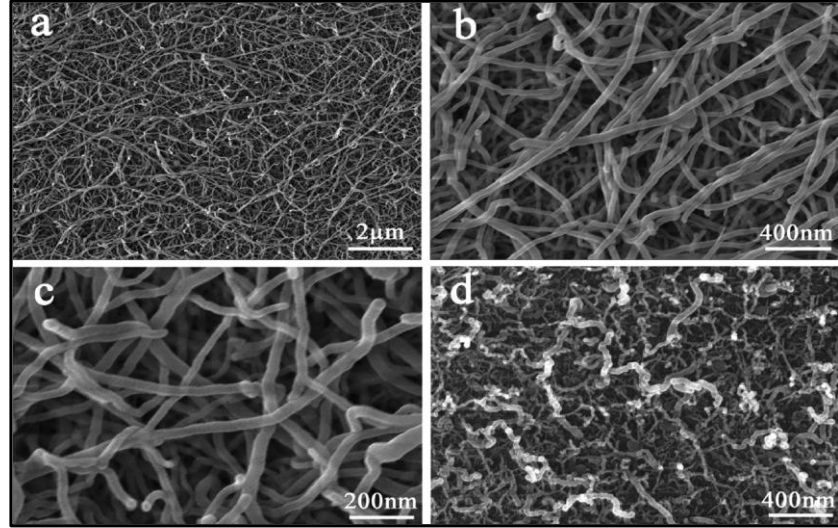
Gao ve McCarty sıvı fazda silikon wafer yüzeylerde hidrofobik yüzey oluşturmak için, çözücü olarak tolüen, silan olarak ise MTCS kullanılmıştır. Oksijen plazma ile silikon yüzeylere aktivasyon işlemi uygulamışlardır ve daha sonra reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Maksimum temas açısı için reaksiyon süresi 2-3 saat olarak belirlemişlerdir [Gao and McCarthy, 2006].

Rollings ve Veinot buhar fazında polisiloksan nanofilament büyütme de organosilan olarak viniltriklorosilan (VTS) kullanmışlardır. Substrat (kaplanacak yüzey) kompozisyonunun, substratın aktive edilme şeklinin (oksijen plazma/ veya “piranha” çözeltisinde bekletme/ veya sonikasyon), silan miktarının ve reaksiyon süresinin; nanofiber oluşumuna etkilerini incelemişlerdir. Substratın hidroksil grup içermesinin nanofiberlerin büyümesi için şart olduğunu, bu nedenle yüzey bileşiminin ve aktive edilme yönteminin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca silan miktarını ve/veya reaksiyon süresini arttırdıkça nanofiberlerin büyümesinde artış olduğunu ifade etmişlerdir. Fiber oluşumu prosesi için bir büyüme mekanizması önermişlerdir [Rollings and Veinot, 2007], [Rollings and Veinot, 2008].

Khoo ve arkadaşının yaptığı çalışmada; cam lamel yüzeyinin süperhidrofobik olması ve cam yüzeyinde 3D nanoyapıların oluşturulması amaçlanmıştır. Çözücü olarak anhidrit tolüen ve organosilan olarak MTCS kullanarak cam yüzey üzerinde polisiloksan oluşumunu incelemişlerdir. Cam lamel yüzeylerindeki organik artıkları uzaklaştırmak için “piranha” çözeltisinde 10 dk bekletip daha sonra oksijen plazma işlemi uygulamışlardır. Reaksiyonları, sıcaklığı 21 ± 1 °C ve % 60 ± 1 bağıl neme sahip olan bir “chamber” içerisinde gerçekleştirmişler. Organosilan konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve nemin, cam üzerinde oluşan nanoyapıların boyutunun, şeklinin ve morfolojisinin kontrolünde kritik bir öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda MTCS ve farklı nem ortamlarında anhidrit tolüen kullanılarak (bu sayede anhidrit tolüenin su oranları değiştirilmiş) yapılan çalışmalarda cam yüzey üzerinde farklı fiberler elde etmişler ve bu şartlar altında ölçülen en yüksek temas açısı değerleri 168° 'dir. Ayrıca yüzeyde oluşan nanoyapıların yüzey üzerinde büyürken küresel veya fiber oluşumu için bir büyüme mekanizması önermişlerdir [Khoo, 2008].

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hidrofob yüzeyler elde etmek amacıyla bu zamana kadar yapılan sıvı fazındaki çalışmalardan farklı, çözücü olarak petrol eteri ve organosilan olarak ise; metiltrimetoksisilan (MTMS) ve metiltrioksisilan (MTES) olmak üzere iki farklı organosilan monomeri kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen yüzeylerin alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri Şekil 2.4'de verilmiştir [Chen, 2009].

Alkoksilsilanların hidrolizi diğer klorosilanlarla karşılaştırıldığında çok yavaştır. Bu sebeple katalitik asit (hidroklorik asit) reaksiyonu kolaylaştırmak için gereklidir [Arkles, 1977], [Jones, 2000].

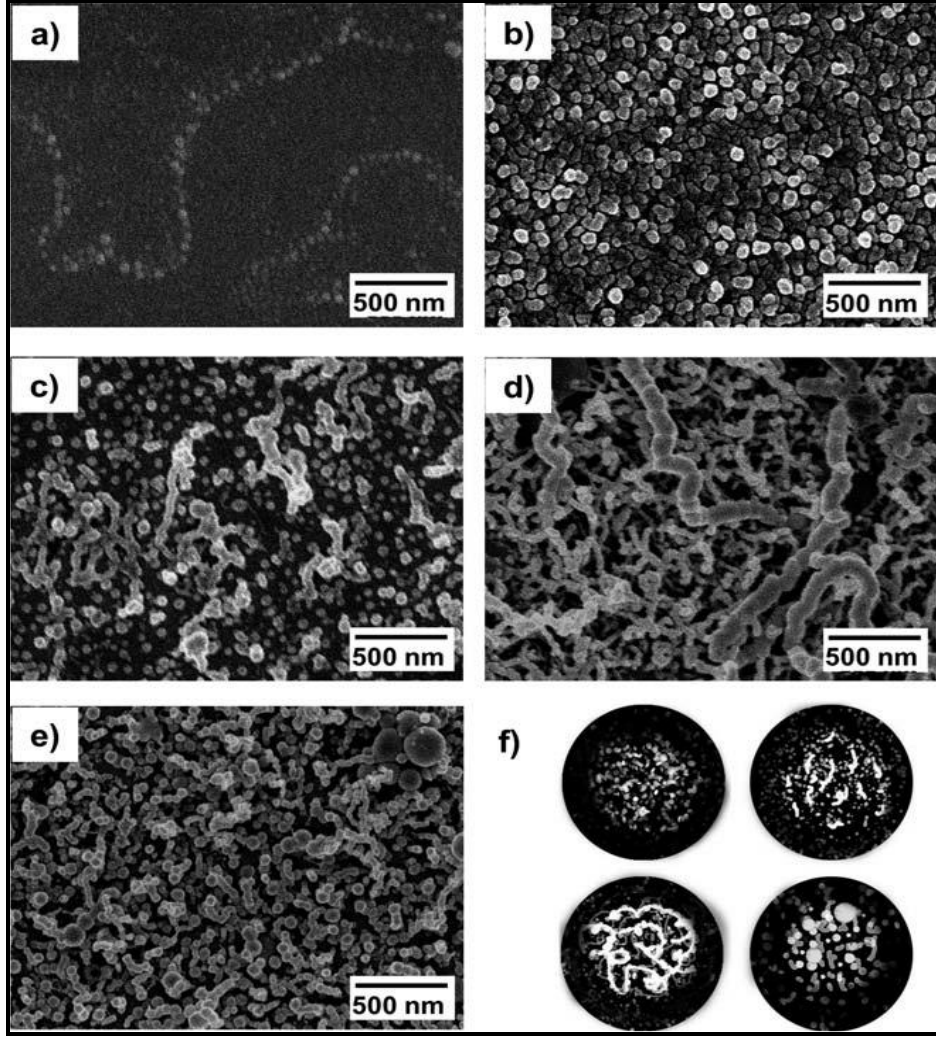


Şekil 2.4: Hazırlanan nanofiberlerin SEM görüntüsü. a) MTMS kullanılarak hazırlanan nanofiberler, b) Bar: 400 nm, c) Bar: 200 nm, d) MTES kullanılarak hazırlanan nanofiberler.

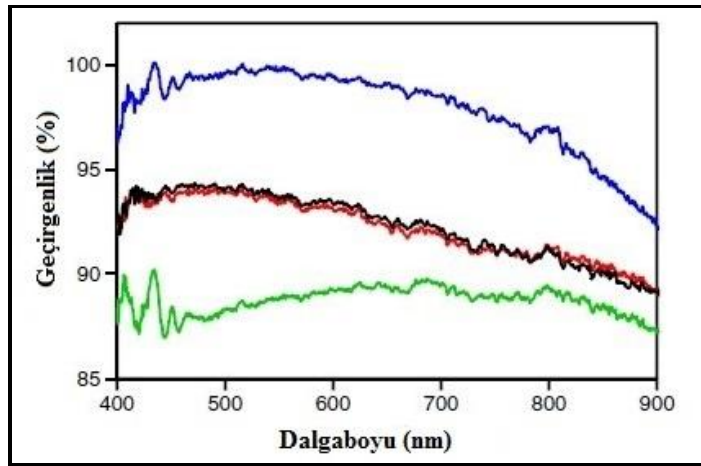
Jin ve grubu bir şişe içerisinde tolüen-susuz tolüen karışımında MCTS kullanarak, reaksiyon sisteminin su içeriğinin değişmesiyle yüzey yapısı ve ıslanabilirliğini incelemişler ve ayarlanabilir geometrik organosilanlar üretmişlerdir. 0,00212-0,0106 M MTCS konsantrasyonu ve 180 ppm su içeriğine sahip tolüenden hazırlanan yüzeylerde nanoküreler oluştuğunu göstermişlerdir (Şekil 2.5). Temas açısı değerlerini de 135°'den yüksek elde edememişlerdir [Jin, 2011].

Zhang ve grubu, çeşitli çözücü tiplerini ve farklı MTCS konsantrasyonları kullanarak, nanofiber büyütmede en iyi çözücü hangisi onu incelemişlerdir. Reaksiyonları çözücülerin su içeriğini kontrol etmek amacı ile kendi yaptırtdıkları kapalı “chamber” içinde gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak; siklohegzan, t-bütül benzen, dioksan, paraffin yağı, asetonitril, p-ksilen, hegzadekan, metil etil keton, etil eter, DMSO ve aseton denemişler ve tolüenin nanofiber büyütme de ideal olduğunu belirtmişlerdir. Hidrofilik ve N (azot) ve/veya O (oksijen) atomları içeren çözücüler nanofiber oluşumunu engellemektedir [Zhang, 2014].

Wong ve grubu sıvı faz reaksiyonlarını gerçekleştirirken tolüen ve MTCS'e ek olarak reaksiyonu hızlandırmak amacıyla katalist olarak HCl kullanmışlardır. Cam yüzeylerin aktivasyonu için 90 °C'de 30 dk “piranha” çözeltisinde bekletmişlerdir. Temas açısını; reaksiyon süresi, silan konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerine göre incelemişlerdir. Elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliklerini ölçmüşler ve Şekil 2.6'da grafiği göstermişlerdir [Wong, 2012].



Şekil 2.5: 1 saat reaksiyon süresi ve 0,0106 M MTCS kullanılarak elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri. a) %0, b) %30, c) %60, d) 80, e) %100 su içeriğine sahip tolüen.



Şekil 2.6: Elde edilen yüzeylerin görünür ışık geçirgenlik grafiği. (kırmızı çizgi: hidrofobik, yeşil çizgi: süperhidrofobik yüksek sıcaklık numunesi, mavi çizgi: süperhidrofobik düşük sıcaklık numunesi, siyah çizgi: kaplanmamış cam lamel).

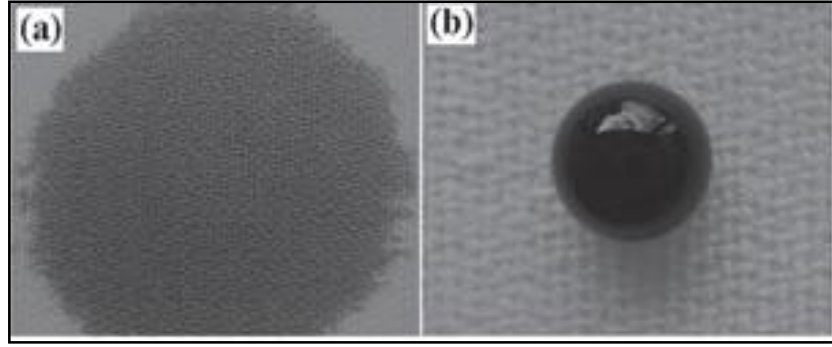
Stojanovic ve grubu gerçekleştirdiği çalışmada, cam yüzeylerini bağıl nem miktarı %62 olan bir ortamda, organosilan olarak etiltrioklorosilan (ETCS) kullanarak 12 saat reaksiyon süresinde gaz fazında kaplama işlemi yapılmıştır. Bunun sonucunda 130°'den büyük temas açıları elde etmişlerdir. Ayrıca oluşan polisiloksan nanoyapıların şeklinin ve uzunluklarının, ortamdaki nem miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir. Stojanovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın devamında kapalı sistem sıvı faz kaplama reaksiyonlarında çözücü olarak tolüen, organosilan olarak MTES ve hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarını hızlandırmak amacıyla hidroklorik asit kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda sentezlenen nano ve mikro yapıların bileşimi, boyutu ve şekli incelenmiştir. Yüzey üzerinde oluşan nanofiberlerin çapları 80-100 nm arasında değişmektedir ve elde edilen yüzeyin temas açısı değerinin 175° olduğu belirlenmiştir [Stojanovic, 2013].

Korhoren ve grubu oksijen plazma tekniği ile aktivasyon işlemini gerçekleştirdikleri silikon yüzey üzerinde süperhidrofobik polisiloksan nanofiber oluşturmuşlar ve polisiloksan kaplaması için bir büyüme modeli önermişlerdir [Korhoren, 2014].

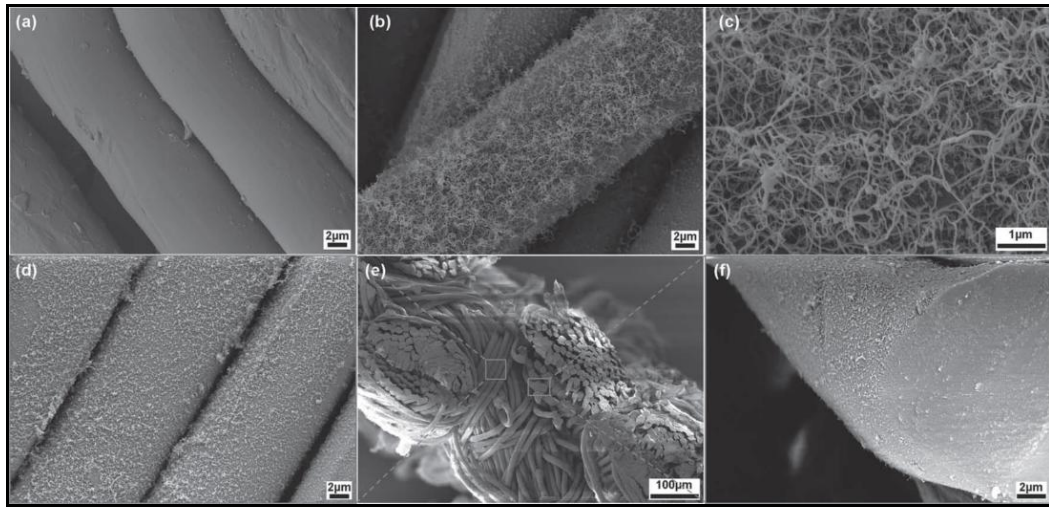
2008 yılında Zimmermann ve grubu, 11 tekstil kumaşı yüzeyini aktive etmeden gaz fazında MTCS kullanarak reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Bağıl nemi %40-%50 aralığında tutarak 12 saat reaksiyon süresinde yaptıkları reaksiyonlar sonucu elde ettikleri yüzeylerin “water shedding angle” değerlerini ve SEM görüntülerini incelemişlerdir. PET'in en düşük “water shedding angle” değerine sahip olduğunu ve süperhidrofob olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu kumaşı 30 °C'de çamaşır makinesinde yıkamışlar ve kaplanan yüzeyde mekanik ve kimyasal bozulmalar olduğunu rapor etmişlerdir [Zimmermann, 2008].

2010 yılında Cunha ve grubu filtre kağıdını gaz fazında bağıl nemi kontrol ederek, farklı MTCS oranları ve farklı reaksiyon süreleri deneyerek süperhidrofob yüzey elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmalarında hazırladıkları yüzeyin temas açısı değerlerini vermemişlerdir [Cunha, 2010].

Zhang ve Seeger yüzeyi aktive edilmemiş (50 mm x 50 mm) ebatındaki polyester kumaş üzerinde, %35 bağıl nem ve oda sıcaklığında, 12 saat reaksiyon süresinde kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle süperhidrofob poliester kumaş elde etmişlerdir (Şekil 2.7). Yüzey morfolojisi incelendiğinde polyester kumaş üzerinde MTCS'ın polimerleşmesi sonucu polisiloksan nanofiberler elde ettiklerini göstermişlerdir (Şekil 2.8) [Zhang and Seeger, 2011].



Şekil 2.7: Üzerine su damlatılan polyester kumaş. a) Kaplanmamış polyester kumaş, b) Kaplanmış polyester kumaş.



Şekil 2.8: Polyester kumaşın SEM görüntüleri. a) Kaplanmamış kumaş, b) Kaplanmış kumaş (%35 bağıl nem), c) Kaplanmış kumaş (%35 bağıl nem), d) Kaplanmış kumaşın kesit görüntüsü, e) Kaplanmış kumaşın kesit görüntüsü, f) Kaplanmış kumaşın kesit görüntüsü.

2014 yılında Artus ve grubu, polivinilklorür (PVC) tanelerinin üzerini oksijen plazma ile aktive ederek %35 bağıl nemde gaz fazında gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucunda, camın aksine, yüzeyin bazı bölgelerini kaplamadığı silikon nanofiberler elde etmişlerdir. PVC'e Span 20 ile yüzeysel doping yapıldığında bu sabsrat yüzeyinde silikon nanoyapıların büyüdüğünü rapor etmişlerdir. Oksitleyici aktivasyona alternatif olarak yüzeysel doping önermişlerdir [Artus and Seeger, 2014].

2015 yılında Sai ve grubu, hazırladıkları bakteriyel selüloz aerogeli (BCA) trietilamin, diklorometan ve MTCS kullanarak sıvı faz reaksiyonuna tabi tuttuktan sonra dondurarak kurutma yöntemiyle hidrofobik bakteriyel selüloz aerogel elde etmişlerdir. Selüloz nanofiberlerin yüzey enerjilerinin düştüğü ve 3-D mikroyapıların oluştuğunu rapor etmişlerdir [Sai, 2015].

3. TEMAS AÇISI (CONTACT ANGLE)

3.1. Temas Açısı Kavramı

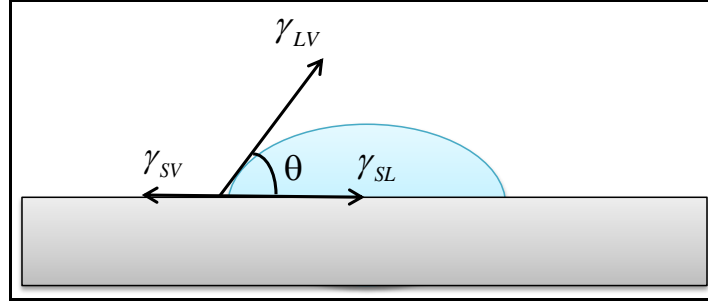
Temas açısı yatay konumda bulunan katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilme miktarının nicel bir ölçümüdür. Başka bir deyişle temas açısı, katı yüzeylerin ıslanma karakteristiklerinin ölçüsü olarak da adlandırılabilir.

Temas açısı ilk kez 1805 yılında İngiliz bilim adamı Thomas Young tarafından tanımlanmıştır. Katı bir yüzey üzerine yerleştirilen sıvı damlası, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi γ_{SL} katı-sıvı, γ_{LV} sıvı-buhar ve γ_{SV} katı-buhar ara yüzey gerilimleri olarak adlandırılan üç kuvvetin etkisiyle dengede kalmaktadır. Temas açısı, θ , katı yüzey üzerinde, sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği üçlü faz sınırında oluşan açıdır. Üçlü faz kesişim noktasındaki (üçlü faz temas noktası) kuvvetlerin vektörel toplamı Eşitlik 3.1’de verilen Young eşitliğidir [Young, 1805], [Erbil, 2014]. Eğer sistem idealse (düzgün, rijit, düzlemsel, ve homojen) denge temas açısı; katı, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üçlü-faz temas çizgisindeki yüzeyler arası gerilimlerin kuvvet dengesinden belirlenen Young eşitliğindeki, θ , Young temas açısına eşittir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Young Eşitliği}) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; θ , Young temas açısı, γ_{SV} katı-buhar, γ_{SL} katı-sıvı ve γ_{LV} sıvı-buhar ara yüzey gerilimleridir. Yüzey serbest enerjisi, sabit sıcaklık altında yüzey alanını birim miktar arttırmak için gerekli olan enerjidir. Birimsel olarak tanımlanırsa N/m olarak yüzey gerilimi değeri, J/m² olarak yüzey serbest enerjisine eşittir. Young eşitliğine göre düşük yüzey gerilimi (ya da yüzey serbest enerjisi) büyük temas açısı demektir.

Young eşitliğine göre ($\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$) olduğunda katı yüksek yüzey enerjilidir ve $\cos \theta = 1$ ve $\cos \theta = 0$ ’dır. Yani sıvı bu katı üzerinde tamamen yayılır [Young, 1805]. Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük ($\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$) ise $\cos \theta$ negatif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatmaz.



Şekil 3.1: İdeal bir katı yüzey ile sıvı damlası temas açısının şematik gösterimi ve damla üzerine etki eden kuvvetler.

Bir katı yüzeyin temas açısı ölçümünde kullanılacak sıvı belirlenirken; su, organik sıvılar veya cıva gibi çok fazla uçucu olmayan ve düşük viskoziteli herhangi bir sıvı tercih edilir. Ölçüm sırasında sıvı damlasının hacmi, yerçekiminden kaynaklanacak etkiyi ortadan kaldırmak amacıyla 5-10 mikrolitre (μl) aralığında oluşturulur.

Temas açısını etkileyen en önemli iki faktörden biri, katının yüzey enerjisi diğeri ise yüzey pürüzlülüğüdür. Bir kristal yapı içerisindeki bir atom her yönden çekme kuvvetlerine maruz kalır, bundan dolayı, atom kristal içerisinde kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomlarında ise aynı durum söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerdeki atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu sebeptir ki yüzeyden kopma eğilimindedir. Bu eğilim sonucunda yüzey gerilimini oluşturur. Yüzey gerilimi arttıkça temas açısı artmaktadır [Özbay, 2015]. Katı yüzeyindeki serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Sıvılarda yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan, her noktada serbest yüzey enerjisi aynı değerdedir. Temas açısının büyüklüğü sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri, kohezyon kuvvetleri, ile sıvı- katı arasındaki çekim kuvvetlerine, adezyon kuvvetleri, bağlıdır. Kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden ne kadar büyük ise temas açısı değeri de o kadar büyür [Young, 1805], [Erbil, 2014]. Beri yandan aksi bir durum söz konusu olduğunda yani adezyon kuvvetleri, kohezyon kuvvetlerinden büyük olursa; temas açısı da düşer. Ölçülen θ , temas açısının değerinin küçük bir değere sahip olması, sıvı ile katı arasında çok kuvvetli bir etkileşimin var olduğunu, sıvının katı yüzey üzerinde yayılma eğilimi gösterdiğini ya da sıvının katı yüzeyini iyi ıslattığını göstermektedir. Bunun aksine ölçülen θ , temas açısı büyük bir değere sahip ise, sıvı ile katı arasındaki etkileşimlerin ve sıvının katı yüzeyini ıslatabilme özelliğinin zayıf olduğunu söyleyebiliriz. Eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvı katı yüzeyini ıslatmaktadır, eğer temas

açısı, θ , 0 ise sıvı katı yüzeyini tamamen ıslatmaktadır. $\theta > 90^\circ$ olduğu durumlarda ise sıvının katı yüzeyini ıslatmama eğilimindedir. $90 < \theta < 180^\circ$ olduğunda katı yüzey üzerinde oluşturulan bir sıvı damlası şekli sıvı hacmi ve sıvı-yüzey arasındaki temas açısı tarafından belirlenen bir damla oluşturur. Bu damlanın şekli küreye yakındır ve $\theta = 180^\circ$ olduğunda damla şekli tam küre olur. Ancak bu durum pratik de pek az gözlenmektedir. Sıvı temas açısının 0° ile 90° aralığında olduğu durumlarda yüzeyler hidrofilik, 90° ile 150° aralığında ise hidrofobik ve 150° 'den büyük ise süperhidrofobik olarak adlandırılır. Temas açısı 5° 'den düşük ise süperhidrofilik yüzeyler olarak tanımlanır.

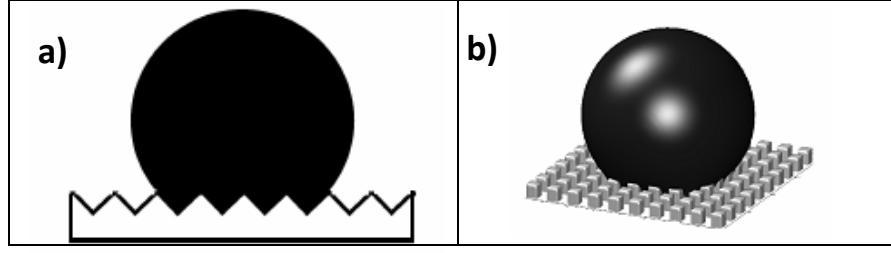
Temas açısına yüzey pürüzlülüğünün etkisi ile ilgili ilk çalışmalar T. N. Wenzel ile Cassie ve S. Baxter tarafından yapılmıştır. Gerçek olmayan heterojen yüzeylerdeki heterojenlik iki form bakımından incelenebilir. Birincisi Wenzel'in ele aldığı biçimde olan lokal geometrinin heterojenliği modelidir. İkincisi ise Cassie-Baxter'ın ele aldığı yüzeyin kimyasal heterojenliğidir.

Wenzel'in 1936 yılında hazırladığı model, ıslanılabilirlik ile pürüzlülük arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. Gerçek yüzeyle geometrik yüzey arasındaki ayırım pürüzlülük faktörü ile ortaya konulmuştur. Bu faktör "r" ile ifade edilir. Wenzel, Young eşitliğindeki (Eşitlik 3.1) temas açısından yola çıkarak kimyasal olarak gerçek heterojen ve pürüzlü bir yüzey üzerindeki açıyı (θ_f) belirlemiştir. Wenzel'in bu yaklaşımında yüzey pürüzlülüğünün damla boyutuna nazaran oldukça küçük ölçekte olması gerekmektedir [Wenzel, 1936].

$$\cos \theta_f = r \cos \theta \quad (3.2)$$

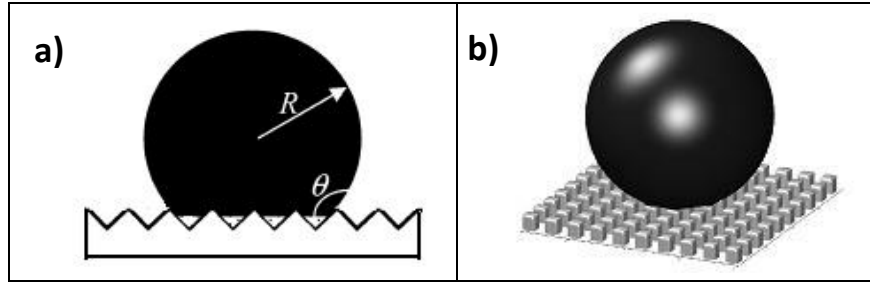
Burada θ_f , ıslatılmış yüzeyde ölçülen temas açısı (Wenzel açısı); θ , düzgün yüzeydeki temas açısı (Young açısı), ve r, pürüzlülük faktörü yani gerçek alanın yukarıdan görülen kesit alana oranıdır.

- $r = 1$ olduğu durum tamamıyla düzgün yüzeyi ifade eder (Young Denklemi)
- $r > 1$ olduğu durum ise pürüzlü yüzeyi ifade eder (Wenzel Denklemi)
- Wenzel eşitliği iki farklı durumu içerir:
 1. $\theta < 90^\circ$ (hidrofilik katı), $\theta_f < \theta$ ve $r > 1$ durumu
 2. $\theta > 90^\circ$ ve $\theta_f > \theta$ olması durumu [Gennes, 2003].



Şekil 3.2 : Wenzel modeline göre pürüzlü bir yüzey üzerindeki sıvı damlaları.
a) Pürüzlü bir yüzey üzerinde damla, b) Pürüzlü bir yüzey üzerindeki sıvı damlası.

Cassie-Baxter teorisi, Wenzel teorisinin geliştirilmiş şeklidir. 1944’te ortaya atılan bu modelde sıvının pürüzlü yüzeydeki girintileri doldurmadığını kabul etmektedir. Sıvı ve yüzey arasındaki ara yüzey; sıvı-katı ve sıvı-buhar ara yüzeyi olmak üzere iki farklı fazdan oluşur. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi pürüzlü yüzey üzerindeki girintiler tamamen hava ile dolu olup bu hava paketleri sıvıyı tamamen yukarı doğru itmiştir [Patankar, 2003].



Şekil 3.3: Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü bir yüzeydeki sıvı damlaları.
a) Pürüzlü bir yüzey üzerinde damla, b) Pürüzlü bir yüzey üzerindeki sıvı damlası.

“ φ_{hava} ” hapsedilen havanın alan fraksiyonunu ve “ φ_s ” katı-sıvı ara yüzeyinin alan fraksiyonunu göstermek üzere Cassie-Baxter temas açısı;

$$\cos \theta_c = \varphi_s \cos \phi_s + \varphi_{hava} \cos \theta_{hava} \quad (3.3)$$

$$\cos \theta_c = \varphi_s \cos \theta_s + (1 - \varphi_s) \cos 180 = \varphi_s \cos \theta_s + \varphi_s - 1 \quad (3.4)$$

$$\cos \theta_c = -1 + \varphi_s (\cos \theta_s + 1) \quad (3.5)$$

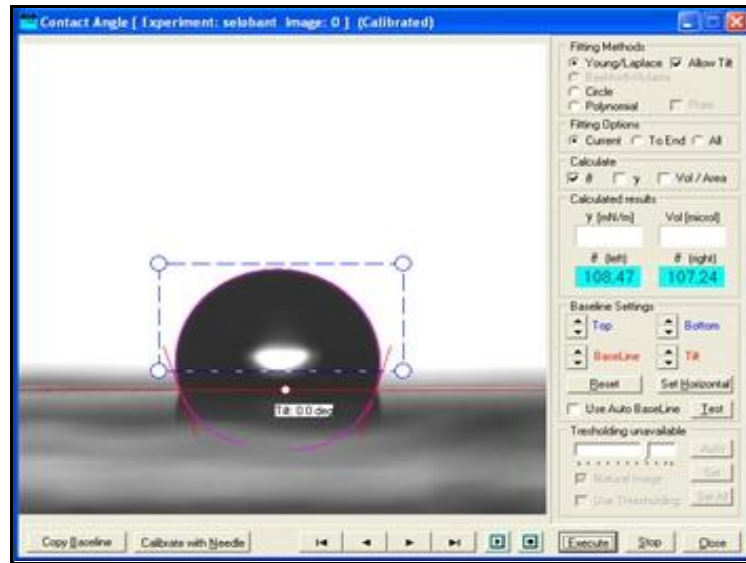
olarak elde edilir.

- θ_s : Kompozit yüzeyde ölçülen temas açısı
- φ_s : Katı yüzeyin alan kesridir.

3.1.1. Statik Temas Açısı

Geçmişten günümüze bakıldığında temas açısı ölçümü için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Fakat günümüzde bu yöntemlerden en çok tercih edilen ve pratik olarak ölçülebilen sistem; bir video kamera veya optik teleskop (ganyometre) kullanarak pürüzsüz katı yüzey üzerinde duran denge halindeki damlayı belirli zaman aralıklarında kaydederek, kaydedilen damla profillerinden ölçüm yapan bir cihazdır. Cihaz raylı bir sistem üzerine montelenmiş video kamera, netlik ayarını yapan lens, numune standı, ışık kaynağı (mavi ışık), cihaza girilen sıvı hacmini oluşturabilen dispensör ve görüntü analiz programından oluşmaktadır. Düz bir katı yüzey üzerine cihazın mikro iğnesiyle oluşturulup yerleştirilen sabit bir sıvı damlasının cihaz içerisindeki paket program sayesinde kaydedilen üçlü faz temas çizgisindeki tanjantı (base line) alınarak denge temas açısı hesaplanır [Erbil, 2006]. Denge temas açısı, θ_e , simgesi ile gösterilmektedir.

Young eşitliği (Eşitlik 3.1) türetilirken kullanılan yüzeyin ideal (kimyasal olarak homojen ve atomik ölçekte düzgün) yüzey olduğu kabul edilmiştir. Oysa gerçek hayatta böyle bir yüzey yoktur. Başka bir deyişle her yüzey belli bir derecede kusurlu ve heterojendir. Damlanın temiz yüzey üzerinde ilerlerken ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısı, θ_a , ve damlanın yüzey üzerinde gerilerken ölçülen temas açısı ise gerileyen temas açısı, θ_r olarak tanımlanır.



Şekil 3.4: Gonyometrik metod kullanılarak kaydedilmiş damla profilinin işlenmesi ve temas açısı ölçüm penceresi.

3.1.2. İlerleyen Temas Açısı

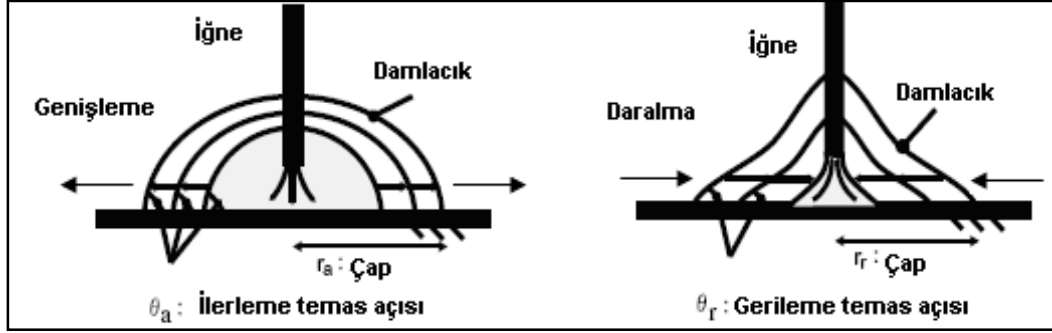
Temas açısı ölçülmek istenen yüzey, numune standına yerleştirildikten sonra bir şırıngaya bağlı iğneden sıvı (saf su) oluşturulup yüzeye değdirilmesi ve sıvı hacmi arttırılarak kaydedilen damla profillerinin analiziyle ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeydeki kimyasal heterojenlik ilerleyen temas açısını etkileyen en önemli faktörlerdir. İlerleyen temas açısı ölçülürken sıvı damlasının hacmi minimum hızda sıvı verilerek arttırılmalıdır ki temas açısı ölçümü hatalı olmasın.

Yüzeye ilk olarak paslanmaz hidrofobik özellikli çelik iğne ile 3 µl hacminde oluşturulan sıvı damlası iğneyle birlikte yüzeye temas ettirilir, daha sonra su damlasının hacmi minimum hızda toplam sıvı hacmi 10 µl olana kadar arttırılır (Şekil 3.5) [Sakai, 2006]. Bu esnada belirli zaman aralıklarında (her iki saniye de bir) yüzey üzerindeki damla profili cihazın video kamerası tarafından kaydedilir, cihaz programı otomatik olarak kaydedilen her fotoğraf için temas açısı değerinin zamana bağlı olarak değişimi grafiğe aktarır. Bu grafiğin ordinatında ölçüm sırasında elde edilen temas açısı değerleri ve apsisinde birimi saniye olan zaman bulunmaktadır. Bu grafikte temas açısı değerinin sıvı damla hacmi arttıkça arttığı ve belli bir süre sonra bir bant verecek şekilde sabitlendiği gözlenir. Temas açısının bant verdiği bölgede okunan en yüksek değer ilerleyen temas açısı değeridir [Erbil, 2006].

3.1.3. Gerileyen Temas Açısı

İlerleyen temas açısı ölçümündeki gibi numune standına yerleştirilen yüzey üzerinde iğne ile oluşturulan 10 µl hacmindeki sıvı damlası iğneyle beraber yüzeye temas ettirilir. Sıvı damlasının hacmi minimum seviye de 3 µl'ye düşürülene kadar sıvı damlası hacmi geri çekilir. Bu ölçüm sırasında iğnenin damlanın içinde tutulması sağlanmalıdır. Sıvı damla hacmi azaldıkça temas açısı değeri azalacak ve damla toparlanacaktır (Şekil 3.5) [Sakai, 2006]. Bu noktadan sonra temas açısı değerinde küçük bir artış gözlenecek ve bu artış değeri denge temas açısından küçük olacaktır. Sıvı damlası hacmi azalırken cihaz kamerası tarafından kaydedilen damla profillerinden temas açısı değerleri cihaz programı tarafından hesaplanır ve otomatik olarak süreye karşı temas açısı grafiği çizilir. Grafik incelendiğinde temas açısındaki

düşüşte oluşan anlık yükselmeden bir önceki değer gerileyen temas açısı değeridir. Bir yüzeyi karakterize etmekte denge temas açısı tek başına yetersiz kaldığı için ilerleyen ve gerileyen temas açısı değerlerinin denge temas açısı ile birlikte rapor edilmesi oldukça önemlidir.



Şekil 3.5: Sıvı damlasının ilerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi.

Gerileyen temas açısı damla buharlaştırma yöntemiyle de tayin edilebilir. Yukarıdaki yöntem kullanılarak elde edilmeye çalışılan gerileyen temas açısı değerlerini belirlerken bazı problemler ile karşılaşılabilir. Bu problemlerin başında damladan sıvı geri çekilirken ki hızıdır. Hassas bir ölçüm için en uygun hız 0,01 mm/dk'dır. Bir diğer problem de ölçüm sırasında iğnenin sıvı damlasını deforme etmesidir. Diğer yandan ölçüm esnasında damlanın buharlaşması da olası bir durumdur. Bu iki problemle aynı anda karşılaşıldığı zaman temas açısında birden azalma oluşabilir ve gerileyen temas açısının gözlemlendiği anı kaçırmak mümkün olabilir. Bu problemlerin oluşmasını önlemek ve özellikle diğer yöntem ile ölçümü zor olan yüzeylerin gerileyen temas açısı tayinini daha pratik hale getirmek için yüzeye şırınga ile bırakılan sıvı damlası kendi halinde oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakılır. Sıvı damlası buharlaşırken damlanın belli aralıklarla profili cihaz tarafından kaydedilir ve grafiğe aktarılır. Bu yöntem ile tayin edilen gerileyen temas açısı değerleri daha güvenilirdir [Erbil, 2006].

3.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Young eşitliğinin uygulanabilirliği o yüzeyin ideal olmasına bağlıdır. İdeal yüzeyler, pürüzsüz, kimyasal homojenliğe sahip yüzeylerdir. İdeal yüzey de ölçülen temas açısı tek bir değerdir. Fakat gerçek yani heterojen ve pürüzlü yüzeylerde sıvı damlası yüzeyde temas ettiği hat boyunca farklı temas açıları vermektedir. Bu nedenle eşitlikteki temas açısı Young açısına eşit değildir ancak o değere yakın bir değerdir. İdeal yüzeylerde denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları birbirine eşittir. İdeallikten saptıkça bu eşitlik değişmektedir. Pratikte ilerleyen temas açısı, denge temas açısına eşit veya büyüktür, asla bu değerden küçük olamaz. Gerileyen temas açısı ise denge temas açısından düşük bir değerdir [Young, 1805], [Erbil, 2014]. Eşitlik 3.6'da verildiği gibi ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark temas açısı karmaşası olarak adlandırılır. İdeal olmayan heterojen ve pürüzlü her yüzey bir histerisis değerine sahiptir. Gerçek yüzeylerdeki temas açısı karmaşası değerleri 10-50° olarak verilmektedir.

$$CAH = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (3.6)$$

Temas açısı karmaşasını etkileyen etkenler; yüzey pürüzlülüğü, yüzeydeki kimyasal heterojenlik, kirlilik, sıvı moleküllerinin geçişi, yönelim ve deformasyon ve damla boyutudur. Bu faktörlerden en önemlileri, yüzey pürüzlülüğü ve yüzeydeki kimyasal heterojenliktir [Erbil, 2014]. Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla temas açısı karmaşası değeri de artar. Düz bir yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 90°'den küçük ise yüzeyin pürüzlülüğü açığı azaltır, eğer temas açısı 90°'den büyük ise yüzey pürüzlülüğü açığı arttırır [Wenzel, 1936], [Erbil, 2006]. Aynı şekilde kimyasal heterojenliğin artmasıyla ilerleyen ve gerileyen temas açısı arasındaki fark artar. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklerin artmasına sebep olur. Pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı değeri 120°'yi geçmez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığından aradaki etkileşim miktarını da düşürür. Bunun sonucu olarak da temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

4. MATERİYAL – METOT

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan temel kimyasallar; çözücüler ve düşük yüzey enerjili, biyouyumlu ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle inorganik malzemelerin yüzey özelliklerinin modifikasyonunda kullanılan hidroliz olabilen gruplara sahip organosilanlardır.

4.1.1. Kullanılan Çözücüler

Deneylerde kullanılan çözücüler; tolüen, kurutulmuş tolüen (içerdiği su oranı azaltılmış tolüen) ve petrol eteridir.

- **Petrol Eteri**

Tezin ilk aşaması olan cam lamel yüzeyi üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda ticari petrol eteri (Reidel-de Haén (40-70 °C)) ve kaynama noktası yüksek olan organosilanlar için kaynama noktası daha yüksek olması sebebiyle Lab-Scan (60-80°C) petrol eteri kullanılmıştır.

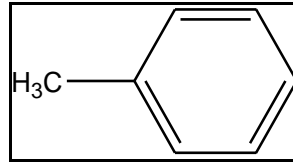
Tezin ikinci aşamasında polimer yüzeyine yapılan sıvı faz kaplamalarda ise; Lab-Scan (40-60 °C) petrol eteri kullanıldı. Petrol eterinin fiziksel özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Petrol Eteri'in fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Petrol eteri
Diğer isimleri	Petroleum benzin
Molekül formülü	C_6H_{14}
Molekül ağırlığı	86.18 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0.65 g/mL g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	40-70 °C
Erime noktası (760 mmHg)	-22 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,428

- Tolüen

Tezin ilk deneylerinde kullanılan ticari tolüen (Merck %99,8) hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır. Tolüen'in açık formülü Şekil 4.1'de, fiziksel özellikleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Tolüen'in açık formülü.

Tablo 4.2: Tolüen'in fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Tolüen
Diğer isimleri	Metilbenzen, toluol, fenilmetan
Molekül formülü	$C_6H_5CH_3$
Molekül ağırlığı	92,14 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,87 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	110,6 °C
Erime noktası (760 mmHg)	-93 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,4968

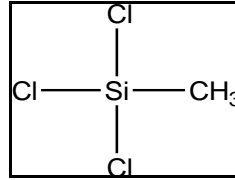
- Kurutulmuş Tolüen

Deneyisel çalışmalarda çözücü olarak kullanılacak su içeriği azaltılmış kurutulmuş tolüen şu şekilde hazırlanmıştır; 500 ml tolüen (Merck %99,8) temiz bir şişe içerisine koyuldu. Şişeye 200 gram susuz sodyum sülfat eklenip, şişenin ağzı kapatılıp, çalkalandı. Kendi halinde bir gün bekletildikten sonra filtre kağıdı yardımıyla tolüen başka bir şişeye aktarıldı. Bu şekilde kurutulmuş tolüen elde edildi.

4.1.2. Kullanılan Organosilanlar ve Özellikleri

- Metiltriklorosilan (MTCS)

Sigma-Aldrich'den satın alınan ($\geq 97\%$) metiltriklorosilan kullanılmıştır. Metiltriklorosilan'ın açık formülü Şekil 4. 2'de, fiziksel özellikleri Tablo 4. 3'de verilmiştir.



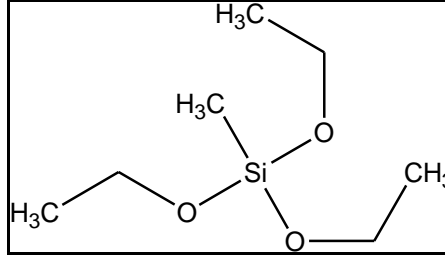
Şekil 4.2: Metiltriklorosilan'ın açık formülü.

Tablo 4.3: Metiltriklorosilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Metiltriklorosilan
Diğer isimleri	Triklorometilsilan
Molekül formülü	CH ₃ SiCl ₃
Molekül ağırlığı	149,48 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	1,273 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	66 °C
Erime noktası (760 mmHg)	-77 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,411

- Metiltrietoksisilan (MTES)

Sigma-Aldrich'den temin edilen metiltrietoksisilan kullanılmıştır. Açık formülü Şekil 4.3'de ve fiziksel özellikleri Tablo 4.4'de verilmiştir.



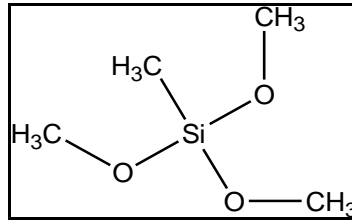
Şekil 4.3: Metiltrietoksisilan'ın açık formülü.

Tablo 4.4: Metiltrietoksisilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Metiltrietoksisilan
Diğer isimleri	Trietoksimetilsilan
Molekül formülü	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Molekül ağırlığı	178,30g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,895 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	141-143 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,383

- Metiltrimetoksisilan (MTMS)

Kullanılan metiltrimetoksisilan Sigma-Aldrich kuruluşundan satın alınmıştır. Metiltrimetoksisilan açık formülü Şekil 4.4'de, fiziksel özellikleri Tablo 4.5'de verilmiştir.



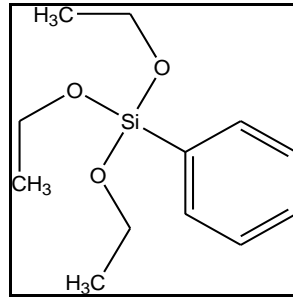
Şekil 4.4: Metiltrimetoksisilan'ın açık formülü.

Tablo 4.5: Metiltrimetoksisilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Metiltrimetoksisilan
Diğer isimleri	Trimetoksimetilsilan
Molekül formülü	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Molekül ağırlığı	136,22 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,955 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	102-104 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,371

- Feniltrietoksisilan (Ph-TES)

Bu çalışmada Sigma-Aldrich'den satın alınan (≥ 98) feniltrietoksisilan kullanılmıştır. Açık formülü Şekil 4.5'de, fiziksel özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



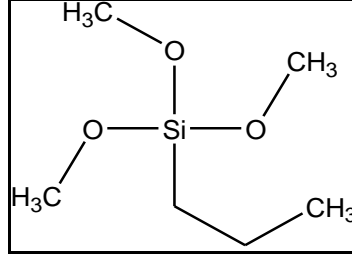
Şekil 4.5: Feniltrietoksisilan'ın açık formülü.

Tablo 4.6: Feniltrietoksisilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Feniltrietoksisilan
Diğer isimleri	Trietoksifenilsilan
Molekül formülü	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Molekül ağırlığı	240,37g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,996 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	112-113 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,461

- Propiltrimetoksisilan (PTMS)

Bu çalışmada ise; Sigma-Aldrich'den satın alınan (%97) propiltrimetoksisilan kullanılmıştır. Propiltrimetoksisilan'ın açık formülü Şekil 4.6'da ve fiziksel özellikleri Tablo 4.7'de verilmiştir.



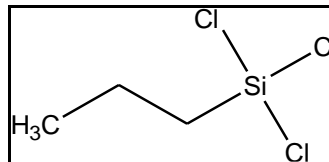
Şekil 4.6: Propiltrimetoksisilan'ın açık formülü.

Tablo 4.7: Propiltrimetoksisilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	Propiltrimetoksisilan
Diğer isimleri	Trimetoksipropilsilan
Molekül formülü	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Molekül ağırlığı	164,27g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,932 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	142 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,391

- n-Propiltri-klorosilan (n-PTCS)

Acros Organics'den satın alınan (%98) n-propiltri-klorosilan kullanılmıştır. n-Propiltri-klorosilan'ın açık formülü Şekil 4.7'de ve fiziksel özellikleri Tablo 4.8'de verilmiştir.



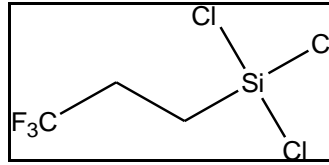
Şekil 4.7: n-Propiltri-klorosilan'ın açık formülü.

Tablo 4.8: n-Propiltri-klorosilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	n-Propiltri-klorosilan
Diğer isimleri	Tri-kloropropilsilan
Molekül formülü	C ₃ H ₇ Cl ₃ Si
Molekül ağırlığı	177,532g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	123-124 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,4316

- 3,3,3- Triflorpropiltri-klorosilan (3,3,3-TFPTCS)

Yapılan bazı deneylerde, Alfa Aesar'den satın alınan 3,3,3-Triflorpropiltri-klorosilan kullanılmıştır. Açık formülü Şekil 4.8'de ve fiziksel özellikleri Tablo 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8: 3,3,3-Triflorpropiltri-klorosilan'ın açık formülü.

Tablo 4.9: 3,3,3-Triflorpropiltri-klorosilan'ın fiziksel özellikleri.

Kimyasal ismi	3,3,3-Triflorpropiltri-klorosilan
Diğer isimleri	Tri-kloro(3,3,3 triflorpropilsilan)
Molekül formülü	CF ₃ CH ₂ CH ₂ SiCl ₃
Molekül ağırlığı	231,5g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	1,395 g/ml
Kaynama noktası (760 mm Hg)	113-114 °C

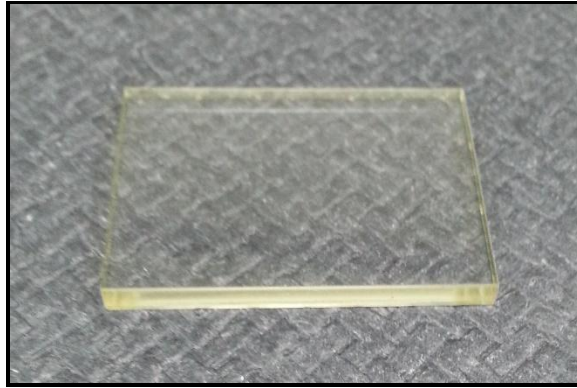
4.1.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

- Sülfürik Asit (%99,9, Merck)
- Hidrojen Peroksit (%30, Merck)
- Hidroklorik Asit (%37, Merck)
- Ethanol (Merck)
- Susuz Sodyum Sülfat (Reidel de Haén)

4.1.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Polimerik Yapılar

- Pleksiglas

Pleksiglas ticari ürün olarak temin edilen polimetilmetakrilattır. Pleksiglas lazer kesim cihazı ile 2,5 x 3,5 cm ebatlarında kesildi. Kalınlığı 3,1 mm'dir. Deneme yapılmadan önce pleksiglas yüzeyi üretim sırasında oluşan kalıntılardan temizlendi ve reaksiyona hazır hale getirildi.



Şekil 4.9: Lazer kesim cihazı ile kesilen ticari pleksiglas.

- Tolüen İçerisinde Ağırlıkça %5 Konsantrasyonda Çözünmüş Pleksiglas

Ticari olarak satın alınan pleksiglasın ağırlığı hassas terazi ile tartıldı. Bir kavanoza toplam çözelti ağırlığının %5'i pleksiglas olacak şekilde tolüen ilave edildi. Bir gün bekletilip pleksiglasın tolüen içerisinde ağırlıkça %5 konsantrasyonda tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra elde edilen bu çözelti ile cam lamel yüzeyi üzerine daldırma tekniği ile düz, ince film kaplandı.

- Ter Polimer Butil Akrilat-Metil Metakrilat-Metil Akrilik Asit

Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateks de molce %32 butilakrilat (BA), %68 metilmetakrilat (MMA) ve %0,86 metil akrilik asit (MAA) bulunmaktadır. Polimerizasyon sonucu elde edilen lateksin katı madde analizi yapıldı. Katı madde analizi yapılırken küçük ebatlarda hazırlanmış üç alüminyum folyo içerisine bir miktar hazırlanan lateks alındı. Daha sonra bu üç lateks 105 °C’de sabit tartıma gelene kadar (2 saat) etüvde bekletildi. İçerisindeki çözücü tamamen buharlaşmış polimerlerin hassas terazi ile tartımıyla kuru polimer/ yaş polimer oranı belirlendi. “Lateks 1” olarak adlandırılan bu lateksin katı madde oranı %43,87 olarak tespit edildi.

Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan bir diğer lateks de molce %32 BA, %68 MMA ve %0,86 MAA bulunmaktadır. Polimerizasyon pH’ı, polimerizasyon başlamadan önce amonyak ilavesiyle 9-10 arasına getirilerek bazik olarak ayarlandı ve polimerizasyon bu şekilde gerçekleştirildi. “Lateks 2” olarak adlandırılan bu lateksin katı madde analizi sonucu hesaplanan katı polimer oranı %42,87’dir. Bu lateksten elde edilen daldırma yöntemiyle hazırlanan kaplamasının daha ince olması için içerisine belli bir miktar saf su ilave edildi. Böylece lateks seyreltildi. Elde edilen yeni lateks için katı madde analizi yapıldı. Hesaplanan katı madde oranı %38’dir. Bu latekse de “Lateks 3” adı verildi.

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözeltide molce %32 BA, %68 MMA ve %0,86 MAA bulunmaktadır. Hesaplanan katı madde miktarı %16’dır ve “Çözelti 1” olarak adlandırılmıştır.

- Kopolimer Butil Akrilat-Metil Metakrilat

Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer poli (butil akrilat-ko-metil metakrilat) lateksin de molce %32 BA, %68 MMA bulunmaktadır. “Lateks 4” olarak adlandırılan bu lateksin katı polimer oranı %31,5’dir.

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözelti de molce %32 BA, %68 MMA bulunmaktadır. Katı polimer oranı %24,70’dir. Bu çözeltiliye “Çözelti 2” adı verildi.

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan bir diğer çözeltide molce %20 BA, %80 MMA bulunmaktadır. Katı polimer oranı %23,80’dir. Bu çözeltiliye “Çözelti 3” adı verildi.

- Homo Polimer Metil Metakrilat

Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen saf PMMA çözeltisinin katı madde oranı %25 olarak hazırlandı. Daldırma yöntemiyle elde edilen kaplamaların daha homojen olması için çözelti içerisindeki çözücü (tolüen) miktarı arttırılarak iki çözelti daha hazırlandı. Bu çözeltilerin sırasıyla katı madde oranı %17 ve %7'dir. Bu çözeltiler de sırasıyla "Çözelti 4, 5, 6" olarak adlandırıldılar.

- Polistiren

Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen lateksin (lateks 5) katı madde miktarı %38'dir.

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözeltinin (Çözelti 7) ise katı madde miktarı %24,7'dir. Polistiren hidrofobik özelliğe sahip bir polimerdir.

Ticari olarak satın alınan polistiren petri kabı lazer kesim makinası ile 2,5x3,5x1 cm ebatlarında kesildi (Şekil 4.10). Yüzey etanol ile temizlenerek reaksiyona hazır hale getirildi.



Şekil 4.10: Lazer kesim cihazı ile kesilen Polistiren petri kabı.

4.2. Metot

Yapılan deneysel çalışmalarda cam lamel ve polimerik yapılar yüzeylerinde organosilanların polimerleşip yüzey üzerinde polisiloksan nanofilamentler oluşturulmasıyla süperhidrofob özellikli yüzeyler edilmeye çalışılmıştır. Cam yüzeyleri "piranha" çözeltisinde bekletilerek aktive edilirken polimer yüzeyleri herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Elde edilen yüzeylerin yüzey özellikleri su ile temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ve görünür ışık geçirgenlikleri ile karakterize edilmiştir. Sistemik denemelerin tamamı açık

sistemde, oda sıcaklığında ve %30-60 arasında değişen nem ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Cam Yüzeyinin Aktive Edilmesi

Sıvı faz kaplamada kullanılan camlar ISOLAB marka 26 x 76 x 1 mm boyutlarındadır. Cam lameller elmas uçlu cam kalemi yardımıyla 26 x 35 x 1 mm ebatlarında kesildi. Cam yüzeylerin temizliğinde etanol kullanıldı. Etanol ile temizlenen camların yüzeylerine hidroksil gruplarının takılması için “Piranha” çözeltisi 7:3 (v/v) sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) karıştırılmasıyla hazırlandı. Şale içerisine yerleştirilen daha önceden etanol ile temizlenmiş cam lamellerin üzerine 35 ml sülfürik asit eklendi. Daha sonra şalenin içerisine 15 ml hidrojen peroksit yavaş yavaş kontrollü bir şekilde ilave edilerek “piranha” çözeltisi hazırlandı. Cam lameller iki saat 80 °C’de su banyosunda ve daha sonra bir gece oda sıcaklığında şalede “piranha” çözeltisinde bekletildiler. Ertesi sabah asitin cam lamel yüzeylerinden tamamen uzaklaştırılması için pens yardımıyla tek tek tutularak saf su ile yıkanıp 125 °C’de 30 dakika etüvde kurutuldu. Etüvden çıkarılan cam lameller soğumaları için oda sıcaklığında yaklaşık 30 dakika bekletildi. Bu esnada yüzeyleri hidroksil grupları eklenmiş cam lamelleri dış etkilerden korumak amacıyla şalenin kapağı kapatıldı ve üzeri streç film ile sarıldı. Bu şekilde cam yüzeylerine hidroksil gruplarının takılması sağlanarak sıvı faz kaplama reaksiyonları için kullanıma hazır hale getirildi.

4.2.2. Polimer Yüzeylerinin Hazırlanması

Etanol ile gerekli temizleme işlemi yapılan cam lameller polimer lateksi/çözeltisi içerisine manuel kontrolle kaplayıcı (dipper) ile daldırıldı. Cam lamel 1 dakika bekletildikten sonra polimer çözeltisi/lateksi içerisinden çıkarıldı. İstenilen kaplama kalınlığına göre daldırma hızı elektronik sistemle manuel olarak ayarlandı. Daldırmayla kaplama hızı dakikada 100 mm olacak şekilde sabit tutuldu. Kaplama sonrası düz, pürüzsüz, ince filmler elde edildi. Kaplama kalınlıkları mikrometre kullanılarak ölçüldü. Lateksler için 3-6 µm kalınlığında, diğer çözeltilerde ise 3-18 µm kalınlığında düz, ince film kaplamalar elde edildi. Kaplama kalınlığı; geri çekilme

hızına, katı içeriğine ve kullanılan çözeltilinin viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Kaplanan numune yüzeyinde polimer çözeltisinin kururken kabuklaşmadan içindeki suyun tamamen uçmasını sağlamak amacıyla ilk olarak oda sıcaklığında cam desikatör içerisinde 2 saat bekletildi. Daha sonra 60 °C vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar 1 gece kurutuldu. Polimer kaplı cam lameller etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için oda sıcaklığında dış etkilerden korumak amacıyla cam desikatör içinde bekletildi ve soğutulduktan sonra reaksiyon başlatıldı. İnce film kaplama da kullanılan dipper cihazı Şekil 4.11’de verilmiştir.

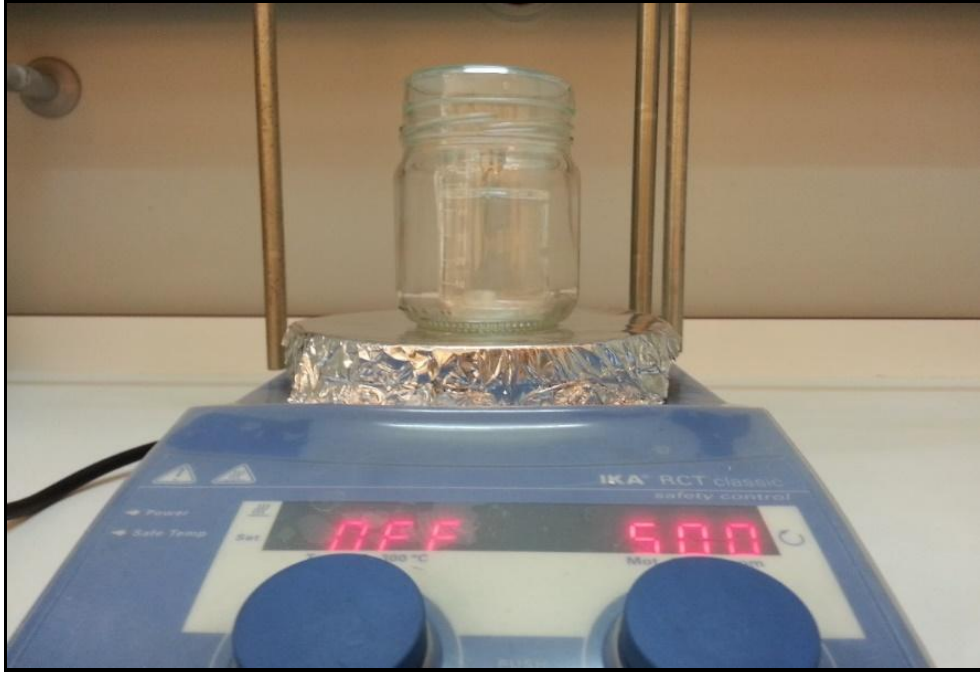


Şekil 4.11: İnce film kaplama yapmak için kullanılan dipper cihazı.

4.2.3. Sıvı Faz Kaplama (Liquid Phase Coating)

4.2.3.1. Organosilan Kullanılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama

Sıvı faz kaplama reaksiyonları 50 ml hacmindeki beher içerisinde gerçekleştirildi. 50 ml'lik beher içerisine çözücü (tolüen/ veya kurutulmuş tolüen/ veya petrol eteri) eklendi. Çözeltilerin belirli konsantrasyona sahip olmasını sağlayan organosilan hacmi, bir pipetle ilave edildi. Çözelti, 2 dakika cam baget yardımıyla karıştırıldı. Bu çözeltinin içine bir adet "piranha" çözeltisinden geçirilmiş ve yüzeyi hidrosillenmiş cam lamel dik olarak, bir kısıkaç yardımıyla askı da kalacak şekilde yerleştirildi. Beherin ağzı bir petri kabı ile kapatıldı, streç film ile beher iki defa sarıldı, tüm reaksiyon süresince oda sıcaklığında, çeker ocak içerisinde bekletildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra beher içerisinden çıkarılan yüzeyi kaplanmış cam lamel, küçük petrilere konulan 10 ml çözücü, 10 ml etanol ve 10 ml saf su içerisinde beşer dakika bekletildi. Daha sonra 120 °C'de 10 dakika etüvde kurutuldu. Bu yöntem ile elde edilen kaplama yüzeylerinin homojen olmaması ve organosilanın çözücü içerisinde çözünmediğinin gözlemlenmesi üzerine daha farklı bir yöntem geliştirildi. Bu yöntemde sıvı faz kaplama reaksiyonları Şekil 4.13'de gösterilen 200 ml kavanoz içerisine koyulan 50 ml beher içerisinde gerçekleştirildi. 50 ml'lik beher içerisine önceden belirlenmiş olan çözücü (tolüen veya kurutulmuş tolüen veya petrol eteri) eklendi. Çözeltilerin belirli konsantrasyona sahip olmasını sağlayan organosilan hacmi, bir pipetle ilave edildi. Beherin içine balık yerleştirildi. Çözelti, 2 dakika karıştırıldı. Bu çözeltinin içine bir adet "piranha" çözeltisinden geçirilmiş ve yüzeyi hidroksil gruplarıyla kaplanmış cam lamel dik olarak, bir kısıkaç yardımıyla askı da kalacak şekilde yerleştirildi. (Eğer polimer yüzeyinde kaplama yapılacaksa daha önceden yüzeyi daldırma yöntemi ile film kaplanmış cam lamel beher içerisine yerleştirildi.) Beher, kavanoz içerisine yerleştirildikten sonra kavanozun ağzı bir petri kabı ile kapatıldı ve streç film ile kavanoz iki defa sarıldı, tüm reaksiyon süresince çözelti karıştırıcı da karıştırılarak bekletildi. Çözelti karıştırma manyetik karıştırıcı (balık) ile sağlandı ve reaksiyonlar 500 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirildi. Bu deney düzeneği modellenmesi Şekil 4.12'de verilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra yüzeyi kaplanmış cam lamel beher içerisinden çıkarıldı. Cam lamel üzerine yapılan sıvı faz kaplamalarda, beher içerisinden çıkarılan yüzeyi kaplanmış cam lamel, küçük petri kaplarına konulan 10 ml çözücü, 10 ml etanol ve



Şekil 4.13: Reaksiyon süresince çözelti karıştırılarak yapılan sıvı faz kaplama deney düzeneği.

4.2.3.2. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama

İki organosilanın karışımıyla yapılan sıvı faz kaplamalar, 50 ml hacimli beher içerisinde gerçekleştirildi. 50ml'lik beher içerisine 45 ml çözücü (kurutulmuş tolüen/veya petrol eteri) eklendi. (Çözelti içerisine asit ilave edilen reaksiyonlarda ise önceden hesaplanan asit/silan oranına göre belirlenen miktarda hidroklorik asit bir pipet ile çözücü içerisine ilave edildi). Çözelti 2 dakika cam baget yardımıyla karıştırıldı. Çözeltilerin belirli konsantrasyona sahip olmasını sağlayan organosilan MTCS hacmi, bir pipetle ilave edildi. Eklenen organosilanın çözücü içinde çözünmesini sağlamak için çözelti tekrar 2 dakika cam baget yardımıyla karıştırıldı. Karışımı oluşturacak diğer organosilan da belirli konsantrasyon da bir pipet ile ilave edildi. Bu çözeltinin içine bir adet "piranha" çözeltisinden geçirilmiş ve yüzeyi hidroksillenmiş cam lamel dik olarak, askıda yerleştirildi. Beherin ağzı bir petri kabı ile kapatıldı streç film ile beher iki defa sarıldı, tüm reaksiyon süresince oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra beher içerisinden çıkarılan yüzeyi kaplanmış cam lamel, küçük petrilere konulan 10 ml çözücü, 10 ml etanol ve 10 ml saf su içerisnde beşer dakika bekletildi. Daha sonra 120 °C'de 10 dakika etüvde kurutuldu. Beher bir kavanoz içerisine yerleştirildikten sonra

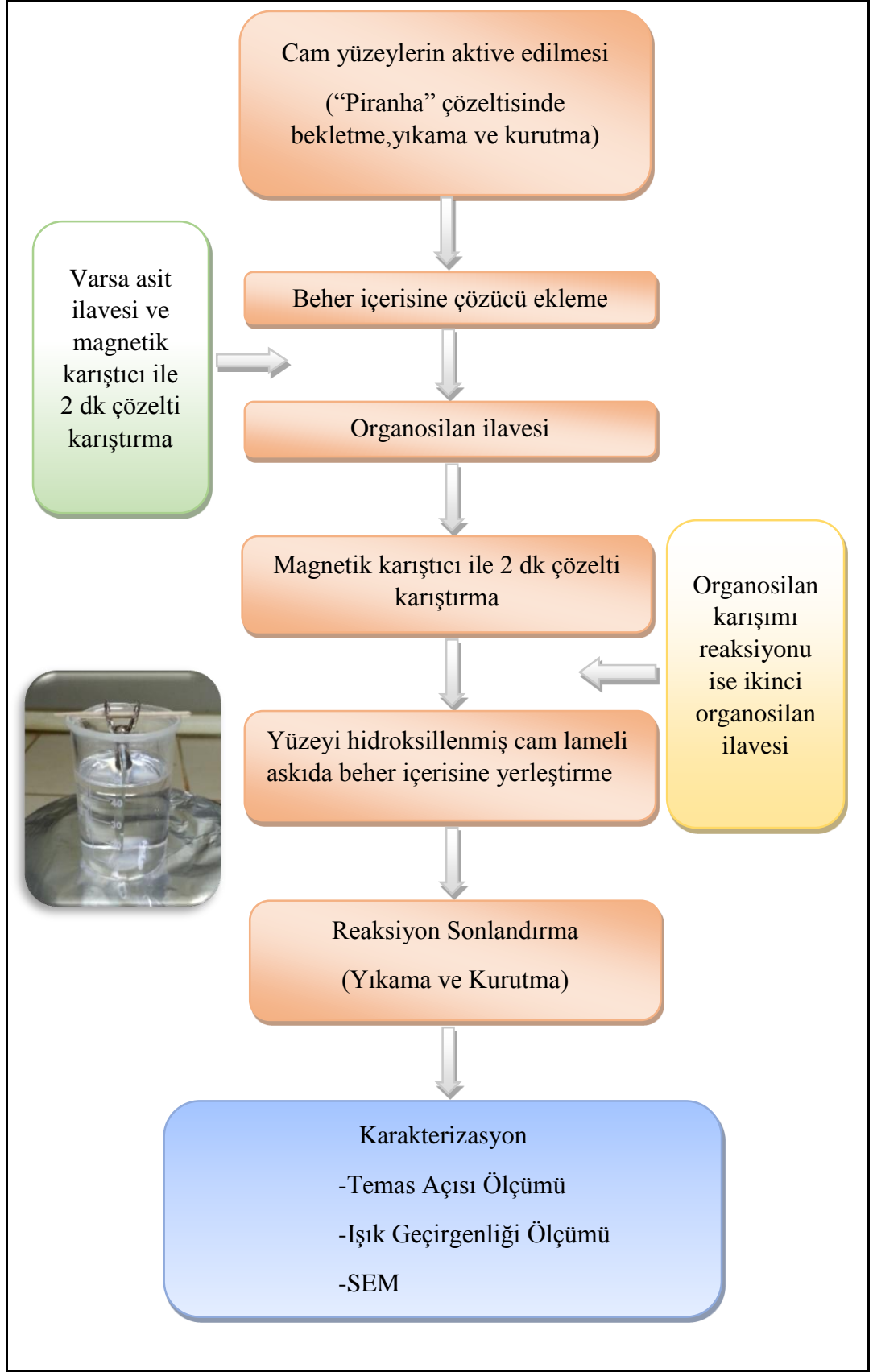
kavanozun ağız bir petri kabı ile kapatıldı ve streç film ile kavanoz iki defa sarıldı, tüm reaksiyon süresince çözelti karıştırıcı da karıştırılarak bekletildi. Bu deney düzeneği modellenmesi Şekil 4.12’de, cam yüzeyler üzerine kaplama için deney şeması Şekil 4.15’de ve polimer yüzeyler üzerine kaplama için deney şeması ise Şekil 4.16’da verilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra yüzeyi kaplanmış cam lamel beher içerisinden çıkarıldı. Beher içerisinden çıkarılan yüzeyi kaplanmış cam lamel, küçük petri kaplarına konulan 10 ml çözücü, 10 ml etanol ve 10 ml saf su içerisinde beşer dakika bekletildi. Daha sonra 120 °C’de 10 dakika etüvde kurutuldu. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

4.2.3.3. Organosilan Isıtılarak Yapılan Sıvı Faz Kaplama

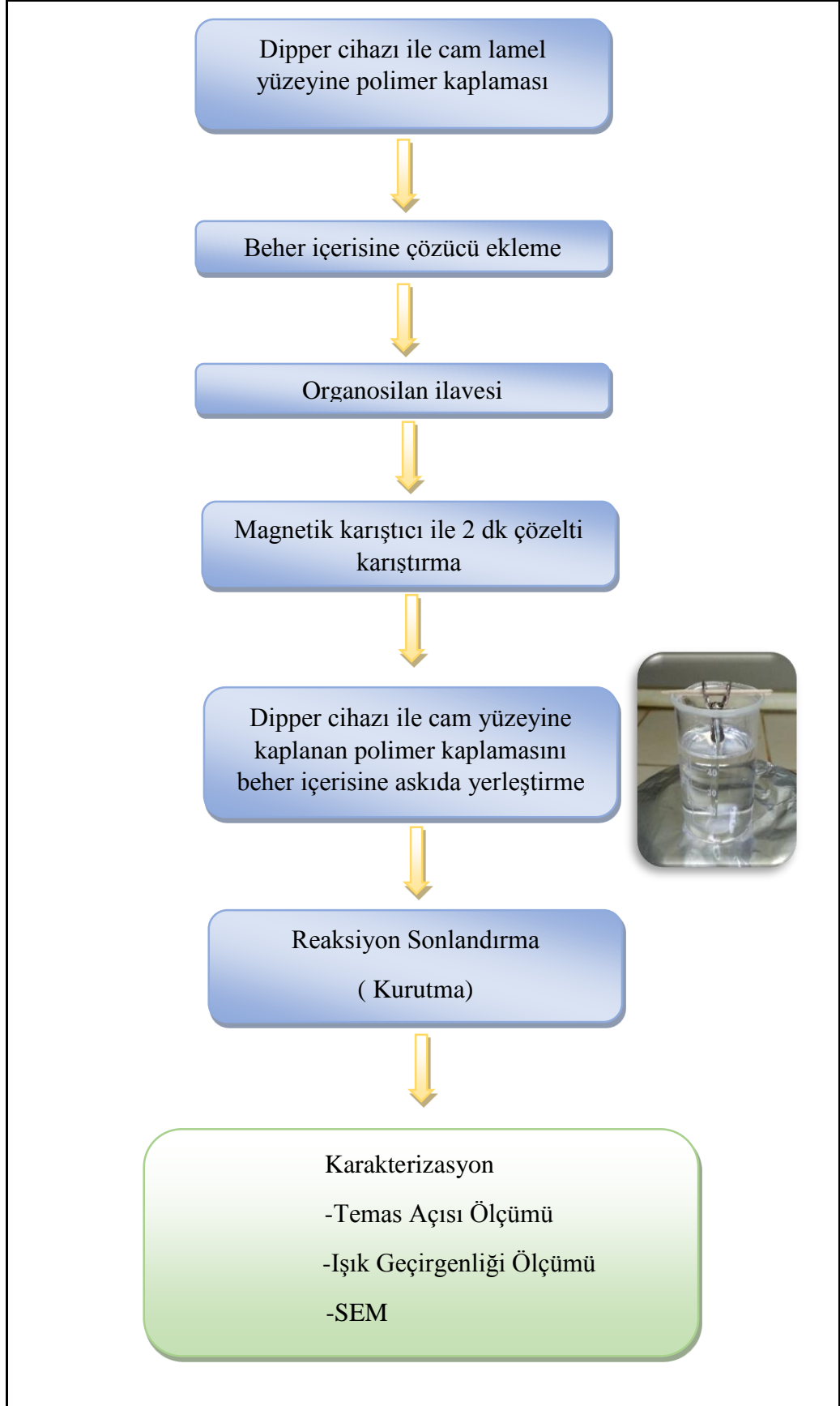
Kaynama noktası yüksek olan organosilanların sıvı faz kaplama reaksiyonları, organosilan ısıtılıp belli oranda buharlaşması sağlanarak, hazırlanan farklı bir sistemde gerçekleştirildi. Bu sistem Şekil 4.14’de gösterilen 100 ml hacminde beherde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Beher içerisine çözücü (tolüen/ veya petrol eteri) ilave edildi. Çözeltilerin belirli konsantrasyona sahip olmasını sağlayan organosilan bir pipetle ilave edildi. Beher içerisine manyetik karıştırıcı (balık) yerleştirildi ve çözelti ilk olarak 2 dakika karıştırıldı. Bu çözeltinin içine bir adet “piranha” çözeltisinden geçirilmiş ve yüzeyi hidrosillenmiş cam lamel geri soğutucu içerisinden geçirilen tel yardımıyla balondaki çözelti içerisine daldırıldı. Isıtıcı 50 °C’ye ayarlandı (çözücü olarak tolüen kullanılan denemelerde ısıtıcı 80 °C’ye ayarlandı) ve çözelti karıştırma manyetik karıştırıcı (balık) ile sağlanarak reaksiyon süresince karıştırılarak beklemeye bırakıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra cam lamel balon içerisinden çıkarıldı. Reaksiyonlar 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamının sıcaklık kontrolü yağ banyosu ile sağlandı. Reaksiyon süresinin tamamlanması sonucunda beher içerisinden çıkarılan yüzeyi kaplanmış cam lameller küçük petrilere konulan 10 ml çözücü, 10 ml etanol ve 10 ml saf su içerisinde beşer dakika bekletildi. Daha sonra 120 °C’de 10 dakika etüvde kurutuldu. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.



Şekil 4.14: Organosilan ısıtılarak sıvı faz kaplama deney düzeneği.



Şekil 4.15: Cam yüzeyler üzerine sıvı faz kaplama deneysel çalışmanın şeması.

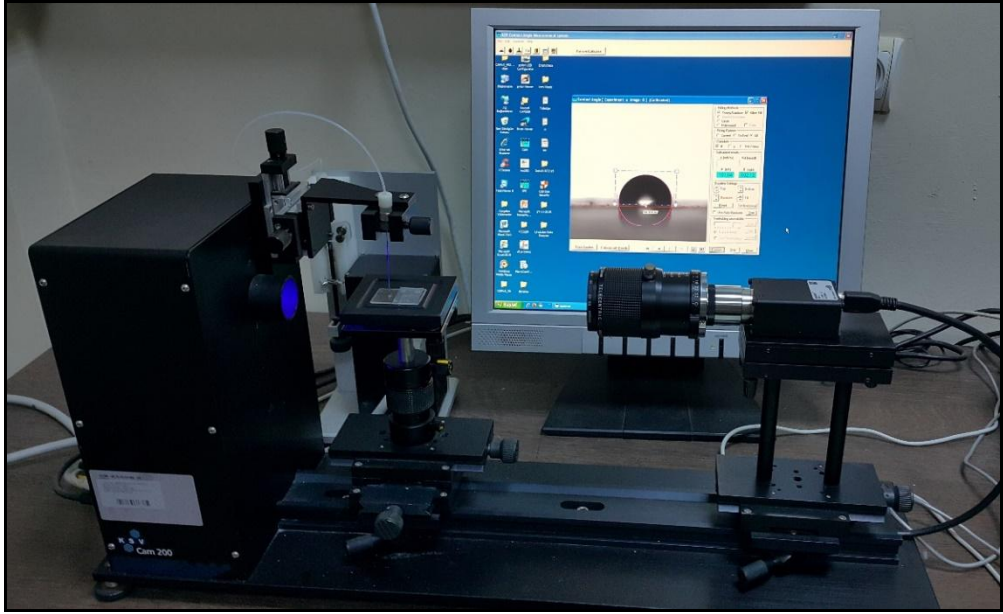


Şekil 4.16: Polimer yüzeyler üzerine sıvı faz kaplama deneysel çalışmanın şeması.

4.3. Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

4.3.1. KSV Temas Açısı Ölçüm Cihazı

Sıvı faz kaplama sonucunda elde edilen yüzeylerin denge, ilerleyen ve gerileyen temas açılarını belirlemek için Şekil 4.17’de gösterilen KSV Ins, CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Cihaz sistemi, ışık yayan diyot (LED) ışık kaynağı, hızlı görüntü kaydedebilen firewire CCD kamera ve ayarlanabilir numune standından oluşmaktadır. LED ışık kaynağı, monokromatik ışın yaymakta ve bu ışınlar direkt olarak numuneye gelmektedir. Denge temas açısı ölçümleri için yüzey üzerine 5 µl MERCK marka ultra saf su damlası ölçüm cihazının iğnesiyle oluşturuldu. Her kaplama yüzeyi üzerinde beş farklı noktada açı ölçümü gerçekleştirildi. Bu değerlerin ortalaması alındı ve standart sapması belirlendi. Damla hacmini arttırarak ilerleyen (advancing) temas açısı ve damlanın hacmini azaltarak gerileyen (receding) temas açıları tespit edildi. Denge temas açısı ölçümlerinde iğne, oluşturulan su damlası ile temas etmemektedir. Fakat ilerleyen ve gerileyen temas açıları ölçümlerinde, oluşturulan su damlası ile iğne temas halindedir. İlerleyen temas açısı ölçümünde, yüzeyler üzerine ilk olarak 3 µl hacminde su damlası oluşturulur. İğne, oluşturulan su damlası ile temas halinde bırakılarak su damlasının hacmi 8 µl’ye çıkarılır. Doğru ve hassas ölçüm için sıvı, iğneden minimum hızda (0,2 µl/sn) verilerek damla hacmi arttırılır. Bu esnada damla boyutu büyürken iğne kontrollü bir şekilde yukarı doğru çekilir. Damla hacmi arttırılırken damla profilleri KSV CAM 200 tarafından kaydedilir ve damla profillerinin analiz edilmesiyle ilerleyen temas açısı hesaplanır. Gerileyen temas açısı ölçümünde ise; 10 µl hacmindeki su damlasından 7 µl hacminde sıvı, iğne ile temas halinde iken minimum hızda (0,1 µl/sn) geri çekilir, damla boyutu küçülürken iğne yavaşça aşağı doğru itilir ve damla hacmi 3 µl’ye düşürülürken damla profilleri cihaz tarafından kaydedilir ve kaydedilen damla görüntülerinin analiz edilmesiyle gerileyen temas açısı hesaplanır. Gerileyen temas açısını belirlemek için damla buharlaştırma yöntemi de kullanılabilir. Tez çalışmasında diğer yöntem ile belirlenemeyen gerileyen temas açısı ölçümünde damla buharlaştırma yöntemi de kullanılmıştır. Bu yöntem de yüzeyler üzerinde oluşturulan su damlası buharlaştırmaya bırakılarak gerileyen temas açısı belirlenir. İğne yöntemi ve buharlaştırma yöntemiyle ölçülen gerileyen temas açısı sonuçları birbirini desteklemektedir.



Şekil 4.17: Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.

4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sıvı faz kaplama yapılan numunelerin mikro yapılarının görüntülenmesinde Şekil 4.18’de verilen Philips XL 30 SFEG taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon sisteminde, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlanmasını sağlayan anot plakası, ince elektron yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerine odaklamak için kullanılan objektif merceği ve bu merceğe bağlı apartürler ile elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda, katı numune, bir alana odaklanan yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu yüksek enerjili elektron demetinin yüzeyi taraması esnasında elektron ve numune atomları arasındaki etkileşim sonucunda farklı tür sinyaller oluşur. Bunlar; geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili fotonlardır.



Şekil 4.18: SEM cihazı.

Yüzey mikro yapısının incelenmesinde kullanılanlar ikincil elektronlardır. Şekil 4.19'da 'double condensor lens' olarak adlandırılan manyetik kondensör ve objektif mercekle sistem, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutun indirgeme görevini yaparlar. Bir veya daha çok mercekle oluşan kondensör mercekle sistemi, elektron demetinin objektif merceklerle ulaşması için yönlendirilmesini sağlar. Objektif mercekler, numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutunu sağlar. SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım (bobin) ile gerçekleştirilir. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer sarım çifti y yönünde saptırır. Taramanın gerçekleştirilebilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır, böylece elektron demeti mercekle sisteminin bir yönünden numuneye çarpar. Numuneden alınan sinyaller kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak hafızaya kaydeder. Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı zamanda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenleri taramasını sağlar. CRT üzerindeki dedektör nokta şiddetini kontrol etmektedir ve çıkış sinyaline göre numunenin haritasını oluşturur. CRT ekranı ile

numune yüzeyinde oluşturulan ve işlenen sinyaller sonucunda birbirleri ile korelasyonu gerçekleştirilir. SEM ile görüntü sağlanabilecek büyütme (M);

$$M = \frac{W}{w} \quad (4.1)$$

ile verilir. Bu formülde W, CRT ekran genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme(M) artırılır. Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilmesine uygun bir şekilde tasarlanmıştır. 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınç (veya daha yüksek bir vakum ortamı) elde edebilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Her bir eksen etrafında döndürülebilen Numune tutucular ayrıca x, y,z yönlerinde hareket ettirilebilir.

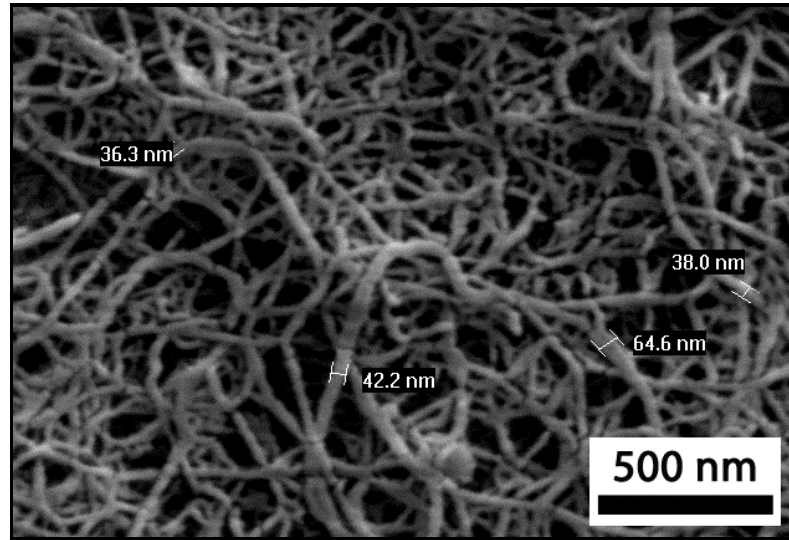


Şekil 4.19: SEM cihazı blok diyagramı.

Taramalı elektron mikroskopunda iletken malzemeler nispeten diğerlerine göre çalışılması en kolay numunelerdir. Çünkü engellenmemiş ya da yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri minimum seviyeye indirirler. Bunun yanında, elektrikçe iyi iletken numuneler

genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısıl bozunma olasılıkları daha düşüktür. İletken olmayan numunelerin SEM ölçümlerinde farklı türde yöntemler olmakla birlikte en çok tercih edileni; vakum da buharlaştırma uygulayarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplamaktır. Bu tez kapsamında SEM görüntüsü elde edilmeden önce numune yüzeyleri altın kaplanmıştır. Numunenin aşırı kaplanması yüzey ayrıntılarını yok edeceğinden kaplama işleminin dikkatlice yapılması gerekmekte olup uygun bir kalınlıkla metalik film kaplanmalıdır.

Yüzey morfolojisi incelenirken yüzeyde oluşan nanofiberlerin veya nanokürelerin çap ölçümü cihazın paket programında bulunan bir özellik kullanılarak yapıldı. Bilgisayar ekranındaki görüntüde görülen fiber veya küre bir ucundan diğer ucuna kadar işaretlenip aradaki mesafenin otomatik olarak ölçülmesi ile çap tayini yapılmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: Fiber çap ölçümü SEM görüntüsü.

4.3.3. Görünür Işık Geçirgenliği Ölçüm Cihazı

Hazırlanan çözeltiden ya da katı bir yüzeyden belirli bir dalgaboyunda ışık geçmesiyle ve bu ışığın ne kadarının çözelti veya katı yüzey tarafından tutulduğunun bulunması esasına dayanır. Numune katı yüzeyini veya çözelti örnek kabını terk eden ve numune katı yüzeyine veya çözelti örnek kabına giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik denir ve T adı verilir.

Sıvı faz kaplama sonucunda elde edilen yüzeylerin görünür bölge ışık geçirgenliği (visible transparency) ölçülürken Gebze Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan UV-vis spektrometre (T 80, PG Instrument Ltd) cihazı kullanıldı (Şekil 4.21). Ölçüm yapılmadan önce referans numune haznesi ve ölçülen numune haznesi boş bırakılarak hava ortamında 400-700 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılarak baseline ayarlandı, kalibrasyon yapıldı. Daha sonra referans numune haznesi boş bırakılıp diğer numune haznesine hazırlanan yüzeyler yerleştirilerek 400-700 nm dalgaboyu arasında tarama yapıldı. Ölçüm değerleri kaydedildi ve görünür bölge ışık geçirgenliği grafikleri çizildi. Bu grafikler cam lamel yüzeyleri için Bölüm 5.10’da, polimer yüzeyler için Bölüm 5.11.3’de verilmiştir.



Şekil 4.21: UV-vis spektrometre cihazı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

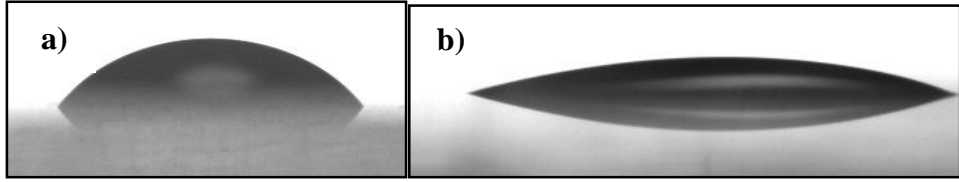
5.1. Cam Lamel ve “Piranha” Çözeltisinden Geçirilmiş Cam Lamel Sonuçları

Bölüm 4.2.1’de anlatıldığı gibi cam lameller, reaksiyonlarda kullanılmadan önce temizleme ve aktive edilme işlemlerine tabi tutulmuştur. Yalnızca yüzeyi etanol ile temizlenmiş cam lamelin su denge temas açısı sonucu Tablo 5.1, temas açısı yüzeyde su damla fotoğrafı Şekil 5.1.a’da, SEM görüntüsü Şekil 5.2.a’da ve görünür ışık geçirgenliği grafiği Şekil 5.3’de verilmiştir.

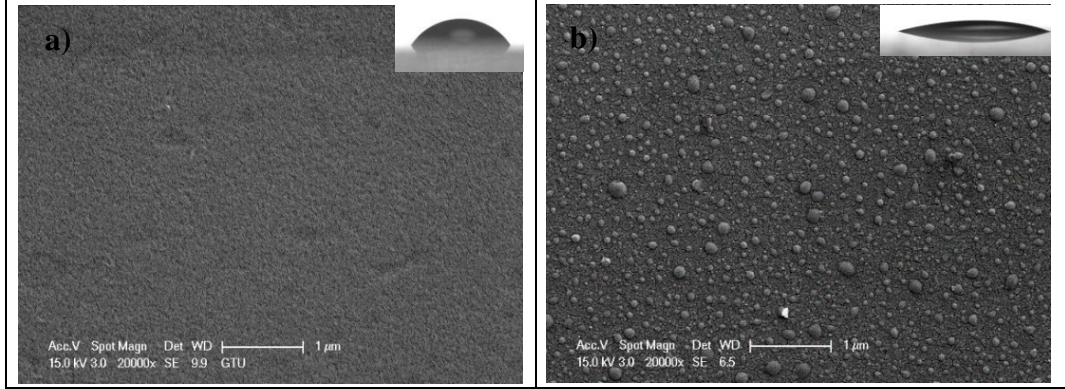
Reaktif organosilanlar, düşük yüzey enerjisi, biyo uyumluluk ve kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptirler. Bu sebeple inorganik malzemelerin yüzey özelliklerinin modifiyesinde kullanılan hidroliz olabilen gruba sahiptirler. 2 veya 2’den fazla hidrolize gruba olan organosilanlar, reaksiyon koşullarına bağlı olarak ve organosilan kullanılarak, OH gruplarına sahip yüzeyler üzerinde kolaylıkla polimerleşip, süperhidrofobik yüzeyler oluşturabilirler. Yüzeje hidroksil grubu takılması amacıyla “piranha” çözeltisinde bekletilen cam lamelin su denge temas açısı değerleri Tablo 5.1’de, temas açısı su damlası fotoğrafı Şekil 5.1.b’de, SEM görüntüsü Şekil 5.2.b’de ve görünür ışık geçirgenlik grafiği Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.1.b’de görüldüğü gibi su damlası “piranha”çözeltisinden geçirilmiş cam lamel yüzeyleri üzerinde yayılır ve cam lamel yüzeylerine göre yüzeyde daha düşük temas açısı değeri ölçülür.

Tablo 5.1: Cam lamel ve “piranha” çözeltisinde bekletilen cam lamelin denge temas açısı değerleri.

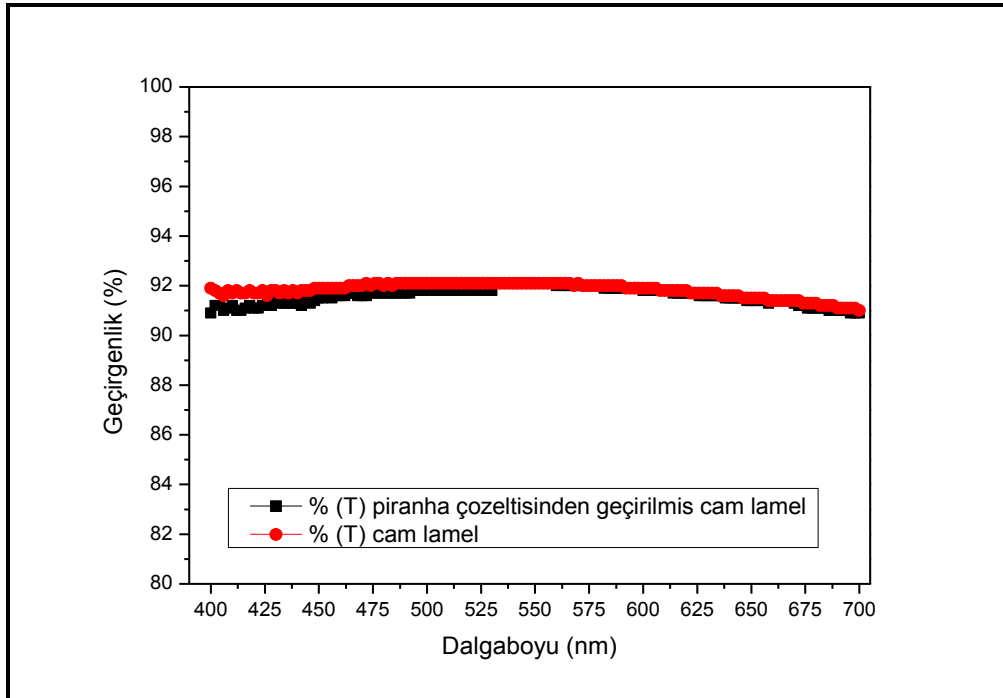
Cam Lamel	θ (°)
“Piranha” Çözeltisinde bekletilmeden önce	62±4
“Piranha” Çözeltisinde bekletildikten sonra	16±3



Şekil 5.1: Cam lamel yüzeylerindeki damla fotoğrafları. a) Cam lamel yüzeyindeki damla fotoğrafı, b) "Piranha" çözeltisinde bekletilen cam lamelin yüzeyindeki damla fotoğrafı.



Şekil 5.2: Cam lamellerin SEM görüntüleri. a) Cam lamel SEM görüntüsü, b) "Piranha" çözeltisinde bekletilen cam lamel SEM görüntüsü.



Şekil 5.3: Cam lamel ve "piranha" çözeltisinde bekletilmiş cam lamelin görünür ışık geçirgenliği grafiği.

5.2. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları

Tezin ilk aşamasında cam lamel yüzeyinde MTCS ile silikon filament büyütme çalışmalarında; yüzey özelliklerinin, temas açısının, sıvı faz kaplama sonrası yüzey üzerinde fiber oluşumunun ve oluşan fiber şekli ve boyutlarının değişimi üç farklı parametreye göre incelendi. 1) Organosilan konsantrasyonu, 2) Reaksiyon süresi, 3) Çözücü türü.

Literatürde konuyla ilgili daha önceden yayınlanan yayınların tümünde reaksiyon sistemindeki su varlığının etkisi belirtilmiştir. Bu sebeple çözücü seçimi polisiloksan nanofiber büyütme reaksiyonlarında çok önemlidir. Bir cam yüzeyinde yüzey-kondense suyun ince filmin bulunmasından dolayı her durumda tamamen susuz değildir ve bu su katmanı silanın tek tabaka oluşumu ve polikondenzasyon ile sonraki nanofiberlerin büyümesi için gereklidir [Wasserman, 1989], [Silberzan 1991, [Seeger, 2006], [Gao and McCarthy 2006]. Ancak, sistemde fazla su varsa hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının değişimi sebebiyle yüzey yapısında beklenmedik morfolojiler oluşabilir. Literatürde sıvı fazda nano boyutta polisiloksan yapı oluşturma reaksiyonları gerçekleştirilirken, reaksiyon sırasında çözücünün ortamdan su buharı emilimini önlemek amacıyla kapalı sistem de çözeltilinin su içeriği kontrolü yapılarak gerçekleştirilmiştir. Fakat, daha önce yapılan çalışmaların aksine tez kapsamında yapılan tüm reaksiyonlar açık sistem de gerçekleştirildi. Sıvı faz MTCS'nin hidrolizi ve polikondenzasyon reaksiyonları, açık sistemde tolüen/veya kurutulmuş tolüen/veya petrol eteri kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde ve farklı MCTS oranlarında gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar

Bölüm 4.2.3.1'de anlatıldığı gibi gerçekleştiren sıvı faz kaplama reaksiyonlarında organosilan olarak MTCS, çözücü olarak ise; tolüen kullanıldı. Bir deneysel çalışma da reaksiyonu hızlandırması amacıyla katalist olarak hidroklorik asit (HCl) çözeltiye (tolüen+MTCS) ilave edildi. Farklı MTCS konsantrasyonlarında ve reaksiyon süreleriyle yapılan denemelerin temas açısı değerleri sonuçları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°) ($\theta_a - \theta_r$)
		Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
0,025	24	116±2	148±3	118±2	22
0,05	1	126±14	127±14	114±2	13
0,05	6	123± 2	128± 2	115±2	13
0,05	12	130 ±6	136±6	121	11
0,05	24	143 ±5	148±7	132±2	10
0,05	48	163±3	164±4	149±2	12
0,08	24	138± 4	142	127	12
0,08	4	164	-	-	-
0,08*	3	169	-	-	-
0,1	24	148± 2	160±2	131±2	29

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/silan oranı 3,6 olarak belirlenmiştir.

Standart tolüen ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen yüzeyler, reaksiyon süresi 48 saat olan dışında hidrofobiktir. 48 saat reaksiyon süresinde amaca uygun şekilde süperhidrofob yüzey elde edilmiştir.

0,08 M MTCS için hem asit eklenen hem de asit eklenmeyen reaksiyonlar sonucunda 3-4 saat reaksiyon süresi için süperhidrofob yüzeyler hazırlanmıştır.

5.2.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar

Bölüm 4.2.3.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştiren sıvı faz kaplama reaksiyonlarında organosilan olarak MTCS, çözücü olarak ise; su içeriği daha az olan Bölüm 4.1.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan kurutulmuş tolüen kullanıldı. Bir deneysel çalışma da reaksiyonu hızlandırması amacıyla katalist olarak HCl ilave edildi. Farklı MTCS konsantrasyonlarında ve reaksiyon süreleriyle yapılan denemelerin temas açısı değerleri sonuçları Tablo 5.3’de verilmiştir.

Kurutulmuş tolüen ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyler standart tolüen kullanılarak elde edilen yüzeylere göre daha düşük temas açısı karmaşası değerlerine sahiptirler.

Tablo 5.3: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°) ($\theta_a - \theta_r$)
		Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
0,025	24	162±2	163±3	157±1	6
0,05	1	160±2	164±3	154±1	10
0,05	6	161±3	164± 2	153±2	11
0,05	12	160 ±3	162±3	154± 4	8
0,05	24	163 ±2	164±1	150±1	14
0,05	48	166±2	168±4	155±2	13
0,08	24	157± 3	163± 3	148± 4	15
0,08*	70	166	-	-	-
0,1	24	158± 3	166±2	150±2	16

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/silan oranı 3,6 olarak belirlenmiştir.

Kurutulmuş tolüen ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyler, standart tolüen kullanılarak elde edilen yüzeylere göre daha düşük temas açısı karmaşası değerlerine sahiptirler.

5.2.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar

Bölüm 4.2.3.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştiren sıvı faz kaplama reaksiyonlarında organosilan olarak MTCS, çözücü olarak ise; su içeriği tolüene göre daha az olan petrol eteri kullanıldı. Bir deneysel çalışma da reaksiyonu hızlandırması amacıyla katalist olarak HCl kullanıldı. Farklı MTCS konsantrasyonlarında ve reaksiyon süreleriyle yapılan denemelerin temas açısı değerleri sonuçları Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4: MTCS konsantrasyonu ve reaksiyon süresi değişimi sonucu elde edilen temas açısı değerleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°) ($\theta_a - \theta_r$)
		Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
0,025	2	143±9	156±3	142±1	13
0,025	24	164±3	168±3	152±2	16
0,05	1	152±5	168±2	148±2	20
0,05	2	159±3	164±1	149±1	15
0,05	6	157±4	162±1	142±2	20
0,05	12	159±3	162±3	146±2	16
0,05	24	160±2	161±2	148±1	12
0,05	48	161±3	162±3	142±2	20
0,08	24	154±1	165±3	145±3	20
0,08	2	146	-	-	-
0,08*	2	146	-	-	-
0,1	24	163±4	166±3	144±4	22
0,14	2	155±7	156±1	147±2	9

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/ silan oranı 3,42 olarak belirlenmiştir.

Açık sistemde çözücü olarak standart petrol eteri kullanıldığında başarılı bir şekilde süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. 0,025 M MTCS konsantrasyonunda elde edilen kaplama yüzeyleri yüksek temas açısı vermektedir ($\theta_e = 164^\circ \pm 3^\circ$ ve $\theta_a = 168^\circ \pm 3^\circ$). Temas açısı karmaşası (CAH) 16° 'dir. MTCS konsantrasyonu 0,05 M'a yükseltildiğinde temas açısı değerinde hafif bir azalma görülmektedir fakat daha düşük temas açısı karmaşası (12°) elde edilmiştir. MTCS oranı 0,08 M ve 0,1 M'a yükseltildiğinde ise yüksek temas açısı elde edilme edilmesine rağmen temas açısı karmaşası değerleri daha yüksektir (20° , 29°).

0,08 M MTCS kullanılarak gerek asit eklenerek gerekse asit ekmeden gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonlarında elde edilen hidrofob yüzeylerin denge temas açısı değeri 146° 'dir. Reaksiyon çözeltisine HCl eklenmesi denge temas açısı değerine etki etmemiştir.

5.3. MTES-MTMS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açıcı Sonuçları

Sıvı faz kaplama reaksiyonları gerçekleştirilirken çözücü olarak petrol eteri (veya kurutulmuş tolüen) organosilan olarak 0,14 M MTES kullanılan çalışmalarda çözeltiye eklenen asit oranının artması ile temas açısının değişimi incelenmiştir. MTES ve MTMS'nin hidrolizi klorosilanlarla karşılaştırıldığında çok yavaştır. Bu yüzden katalist olarak HCl eklemek reaksiyonları hızlandırmak için önemlidir.

0,68-3,3 aralığındaki asit/silan oranına göre Tablo 5.5 incelendiğinde görüldüğü gibi asit oranı arttıkça temas açısı artmış, hedeflendiği gibi süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Ancak elde edilen polisiloksan kaplamalar tamamen şeffaf değildir, cam yüzeyinin belli bölgelerinde beyazlıklar mevcuttur yani kaplama homojen değildir. Çözücü olarak kurutulmuş tolüen kullanılan denemelerde istenilen yüzey özelliklerine sahip homojen kaplamalar elde edilememiştir.

Tablo 5.5: MTES kullanılarak yapılan denemelerin denge temas açısı sonuçları.

Silan Konsantrasyonu (M)	Silan/Asit Oranı (molce)	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°) Denge (θ_e)
0,14	2,43	Kurutulmuş Tolüen	3	146±13
0,14	2,43	Kurutulmuş Tolüen	24	121±5
0,14	0,68	Petrol Eteri	2	143±1
0,14	0,68	Petrol Eteri	4	130±8
0,14	1,08	Petrol Eteri	4	128±12
0,14	1,08	Petrol Eteri	3	114±8
0,14	1,08	Petrol Eteri	6	111
0,14	1,08	Petrol Eteri	8	114
0,14	1,08	Petrol Eteri	12	120
0,14	1,08	Petrol Eteri	2	134
0,14	3,3	Petrol Eteri	2	150±7
0,14	3,3	Petrol Eteri	4	153±3

Tablo 5.6: MTMS kullanılarak yapılan denemelerin denge temas açıları.

Silan Konsantrasyonu (M)	Silan/Asit Oranı (molce)	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°) Denge (θ_e)
0,14	0,21	Kurutulmuş Tolüen	2	100±3
0,14	0,21	Kurutulmuş Tolüen	4	108±4
0,14	0,21	Petrol Eteri	1,5	106±1
0,14	0,21	Petrol Eteri	3	105±4
0,14	0,69	Petrol Eteri	2	126±3
0,14	0,69	Petrol Eteri	4	130±13
0,14	1,38	Petrol Eteri	2	119±3
0,14	1,38	Petrol Eteri	4	124±6
0,14	3,32	Petrol Eteri	2	118±6
0,14	3,32	Petrol Eteri	4	118±4
0,14	3,3	Petrol Eteri	24	136±4

5.4. Diğer Organosilanlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları

Organosilan olarak n-PTCS, Ph-TES, PTMS ve 3,3,3-Triflorpropiltriklorosilan kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen denge temas açısı değerleri Tablo 5.7’de verilmiştir. Kaynama noktası yüksek olan organosilanlar için silanın reaksiyon sırasında belli bir oranda buharlaşmasını sağlamak amacı ile çözelti (çözücü+organosilan) ısıtılarak Bölüm 4.2.3.3’de anlatıldığı gibi reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

0,05 M/ veya 0,1M n-PTCS ve çözücü olarak tolüen kullanılan reaksiyonlar sonucunda elde edilen yüzeyler hidrofobtur, çözücü olarak petrol eteri kullanıldığında, 24 saat reaksiyon süresi için belli bölgelerinde süperhidrofob, belli bölgelerinde hidrofob olan yüzeyler elde edilmiş ve denge temas açısı $151\pm 11^\circ$ ’dir. Reaksiyon süresi 48 saate çıkarıldığında denge temas açısı $157\pm 9^\circ$ ’e yükselmiştir. n-PTCS’in konsantrasyonu 0,1 M’a çıkartıldığında denge temas açısı $153\pm 5^\circ$ ’e düşmüştür. Bölüm

4.2.3.3’de anlatıldığı gibi organosilanı ısıtarak gerçekleştirilen denemede ise $153\pm 6^\circ$ denge temas açısı değeri elde edilmiştir. 0,05 M Ph-TES, PTMS ve 3,3,3-TFPTCS organosilanları ve 24 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilen çalışmalarda sırasıyla $93\pm 8^\circ$, $99\pm 9^\circ$, $87\pm 7^\circ$ denge temas açısı değerleri elde edilmiştir.

Tablo 5.7: Diğer organosilanlar kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen temas açısı değerleri.

Silan	Silan Konsantrasyonu (M)	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	Denge Temas Açısı ($^\circ$)
n-PTCS	0,05	Tolüen	24	114 ± 4
n-PTCS	0,05	Tolüen	48	113 ± 5
n-PTCS*	0,05	Tolüen	6	109 ± 9
n-PTCS	0,1	Tolüen	24	123 ± 3
n-PTCS	0,05	Petrol Eteri	24	151 ± 11
n-PTCS	0,05	Petrol Eteri	48	157 ± 9
n-PTCS*	0,05	Petrol Eteri	6	140 ± 6
n-PTCS*	0,05	Petrol Eteri	24	153 ± 6
n-PTCS	0,1	Petrol Eteri	24	153 ± 5
Ph-TES	0,05	Petrol Eteri	24	93 ± 8
PTMS	0,05	Petrol Eteri	24	99 ± 9
3,3,3-TFPTCS *	0,05	Tolüen	6	110 ± 6
3,3,3-TFPTCS *	0,05	Petrol Eteri	6	109 ± 6
3,3,3-TFPTCS *	0,05	Petrol Eteri	24	87 ± 7

* Çözücü olarak tolüen kullanılan denemelerde 80°C ’de, petrol eteri kullanılan denemelerde 50°C ’de reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

5.5. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Temas Açısı Sonuçları

Organosilan karışımları yapılırken etoksi ve metoksi silanlarının hidrolizi yavaştır. Reaksiyon çözültisine ilave edilen klorosilan katalist olarak reaksiyon sistemine asit sağlamaktadır [Zimmerman, 2008].

Organosilan karışımları reaksiyonları Bölüm 4.2.3.2’de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

MTCS ile MTES organosilan karışımı ile yapılan deneylerde çözücü olarak tolüen kullanılan çalışmalarda Tablo 5.8’de görüldüğü gibi süperhidrofobik yüzeyler elde edilememiştir. Bunun yanı sıra elde edilen kaplama yüzeyleri homojen değildir. Bunun aksine, çözücü olarak petrol eteri kullanılan çalışmaların bazılarında (0,48 ve 1,45 asit/silan oranına sahip olanlar) süperhidrofob yüzey ve en yüksek denge temas açısı değeri $161\pm 2^\circ$ elde edilmiştir.

MTCS ile MTMS organosilan karışımı ile gerçekleştiren reaksiyonlar sonucunda ise süperhidrofob yüzeyler hazırlanamamıştır.

MTCS ve n-PTCS organosilan karışım deneylerinde (MTCS+MTES) veya (MTCS+MTMS) karışımından farklı olarak HCl kullanılmadan çözücü olarak petrol eteri kullanıldığında süperhidrofob yüzey ve $156\pm 4^\circ$ denge temas açısı değeri bulunmuştur.

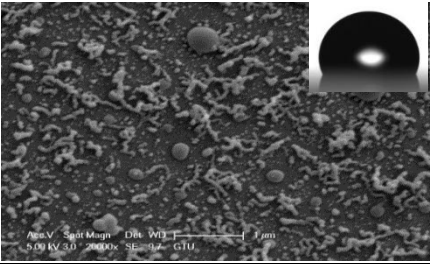
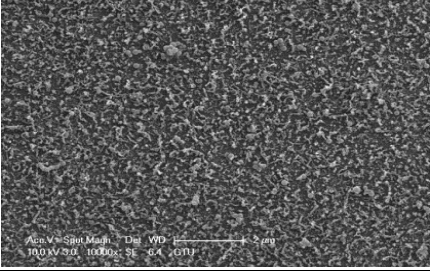
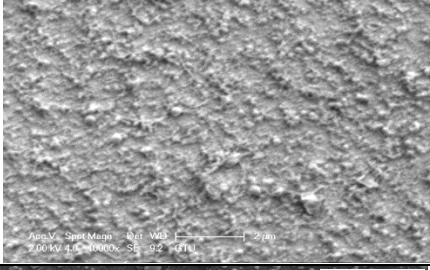
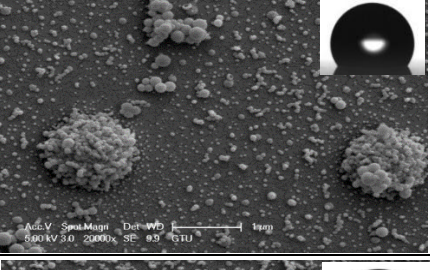
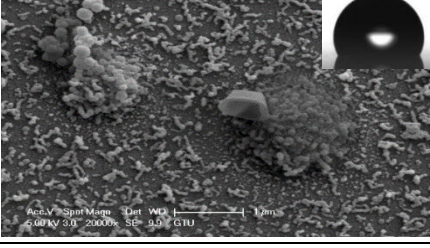
Tablo 5.8: Organosilan karışımları denemeleri temas açısı sonuçları.

Silan 1	Silan 2	Silan/Asit Oranı (molce)	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	Denge Temas Açısı (°)
MTES	MTCS	-	Tolüen	2	131±8
MTES	MTCS	-	Tolüen	4	123±13
MTES	MTCS	0,24	Tolüen	2	158±4
MTES	MTCS	0,24	Tolüen	4	147±13
MTES	MTCS	0,48	Tolüen	2	147±10
MTES	MTCS	0,48	Tolüen	4	142±7
MTES	MTCS	1,45	Tolüen	2	145±14
MTES	MTCS	1,45	Tolüen	4	145±15
MTES	MTCS	-	Petrol Eteri	2	105±5
MTES	MTCS	-	Petrol Eteri	4	105±9
MTES	MTCS	0,24	Petrol Eteri	2	135±11
MTES	MTCS	0,24	Petrol Eteri	4	125±13
MTES	MTCS	0,48	Petrol Eteri	2	149±10
MTES	MTCS	0,48	Petrol Eteri	4	161±2
MTES	MTCS	1,45	Petrol Eteri	2	144±6
MTES	MTCS	1,45	Petrol Eteri	4	160±5
MTMS	MTCS	2,4	Tolüen	3	118±4
MTMS	MTCS	2,4	Tolüen	6	119±4
MTMS	MTCS	2,4	Petrol Eteri	3	129±3
MTMS	MTCS	2,4	Petrol Eteri	6	126±2
Ph-TES	MTCS	-	Tolüen	4	136±5
Ph-TES	MTCS	-	Petrol Eteri	4	146±7
PTMS	MTCS	0,24	Petrol Eteri	6	141±18
n-PTCS	MTCS	-	Tolüen	24	129±5
n-PTCS	MTCS	-	Petrol Eteri	24	156±4

5.6. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları

5.6.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar

Tablo 5.9: MTCS konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri için SEM görüntüleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1µm)
0,025	24	
0,08	4	
0,08*	3	
0,08	24	
0,1	24	

Tablo 5.9: Devam.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1µm)
0,05	1	
0,05	6	
0,05	12	
0,05	24	
0,05	48	

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/silan oranı 3,6 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.9’da görüldüğü gibi çözücü olarak tolüen kullanılan çalışmalarda cam yüzeyinde düzenli nanofilament oluşumu yer almamaktadır. 0,025 M MTCS konsantrasyonunda elde edilen yüzeyde küçük polisiloksan çubuklar ve polisiloksan küreler görülmektedir. Konsantrasyon 0,05 M’a çıkarıldığında, 24 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyinde 50-120 nm çapında farklı küreler elde edilmiştir. MTCS konsantrasyonu 0,1 M’a yükseltildiğinde ise, cam yüzeyinde küçük nanoçubuklar ve nanoküre kümeleri oluşmuştur.

Reaksiyon çözeltisi karıştırılmadan 0,08 M MTCS kullanılarak, 4 saat reaksiyon süresi için gerçekleştirilen deney sonucunda cam yüzeyini tam kaplamayan nanofiberler elde edilmiştir. Aynı koşullarda HCl ilave edilerek yapılan çalışmada da benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Tolüen ile yapılan Si-filament büyütme çalışmalarının başarısız olma sebebi; standart tolüen içindeki yüksek su içeriği (250 ppm) varlığı düşünülmektedir. Literatür de bu duruma benzer olarak 2011 yılında Jin ve grubu 0,00212M-0,0106 M MTCS konsantrasyonu ve 180 ppm civarında su içeriğine sahip olan tolüenden hazırlanan yüzeylerde nanoküreler oluştuğunu göstermişlerdir. Temas açısı değerini 135°’den yüksek elde edememişlerdir [Jin, 2011].

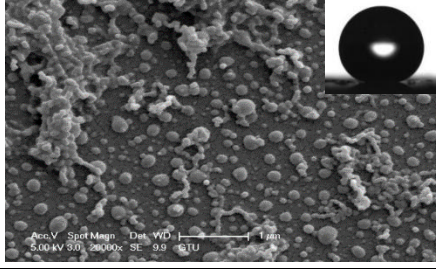
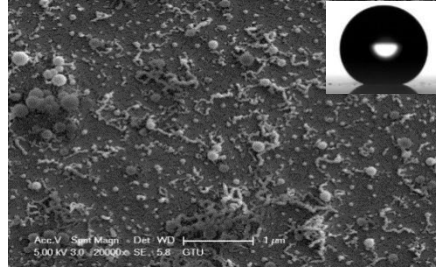
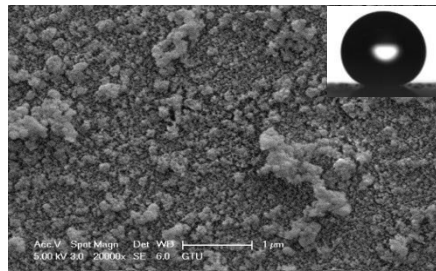
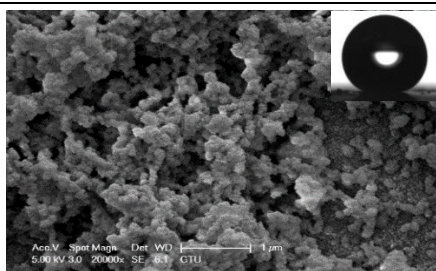
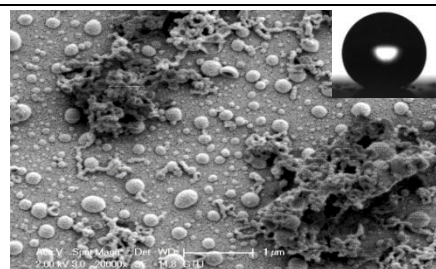
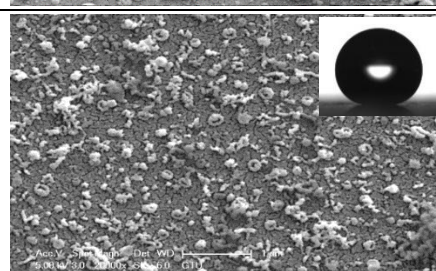
5.6.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar

Tablo 5.10: MTCS farklı konsantrasyon ve reaksiyon süresi SEM görüntüleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
0,08	70	
0,08*	70	
0,08	24	
0,1	24	

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/silan oranı 3,6 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.10: Devam.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
0,025	24	
0,05	1	
0,05	6	
0,05	12	
0,05	24	
0,05	48	

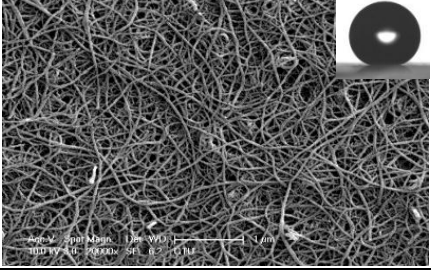
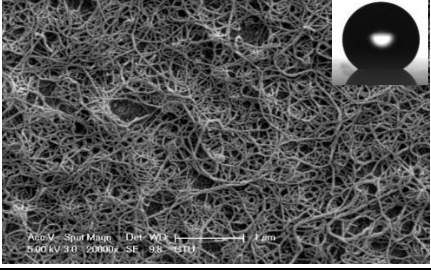
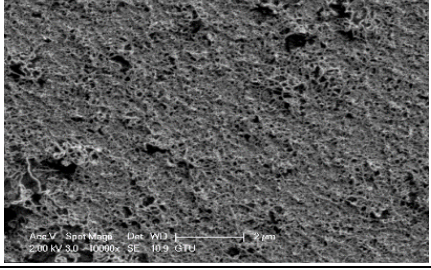
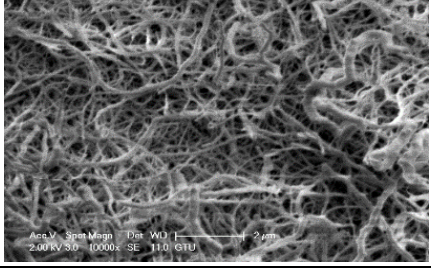
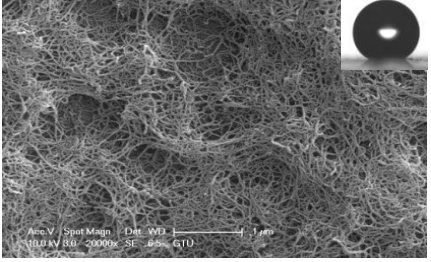
Tablo 5.10 incelendiğinde, 24 saat reaksiyon süresine sahip çalışmalar karşılaştırıldığında; 0,025 M ve 0,05 M MTCS konsantrasyonunda küçük nanofilamentlere bağlanan küçük nanoküreler gözlemlenmiştir. Konsantrasyon 0,08 M ve 0,1 M'a çıkartıldığında nanofilament yapılar kaybolmuş ve yüzeyde küresel polisiloksan yapılar şekline dönüşmüştür.

0,08 M ve 0,1 M MTCS kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda cam yüzeyinde nanoküreler gözlemlenmiştir. 0,08 M için reaksiyon çözeltisi karıştırılmadan oda sıcaklığında bekletilerek yapılan çalışmalarda cam yüzeyinde nanofiber oluşumları tespit edilmiştir. Aynı koşullarda reaksiyon çözeltisine HCl eklenerek gerçekleştirilen çalışma sonucunda ise, cam yüzeyinde hem nanofiberler hem de nanoküreler görülmüştür. 0,05 M MTCS için 1-48 saat reaksiyon süresi için yapılan deneylerde 1, 6, 24, 48 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyinde nano fiberler ve nanoküreler gözlemlenirken 12 saatte nanofiber kümeler görülmüştür.

Açık sistemde kurutulmuş tolüen ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda kurutulmuş tolüenin su içeriği (35 ppm) nemli ortamda su buharı emilimi sebebi ile su içeriği artmaktadır. Bunun sonucu olarak, karışık nanofilament ve nanoküre yapıları elde etmemize sebep olmaktadır.

5.6.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar

Tablo 5.11: Çözücü olarak petrol eteri kullanılan denemelerin SEM görüntüleri.

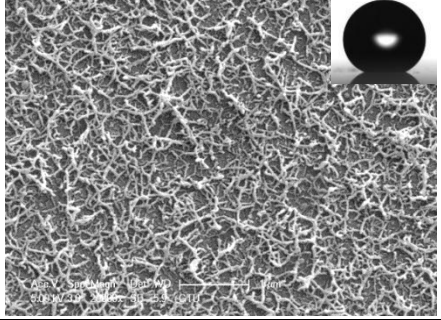
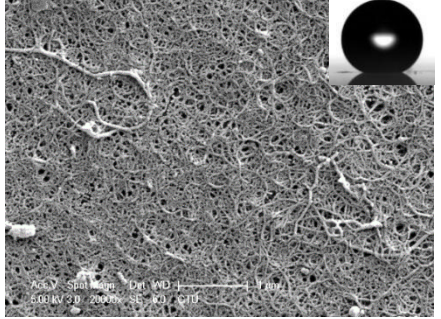
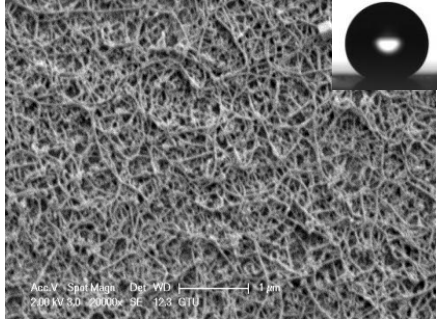
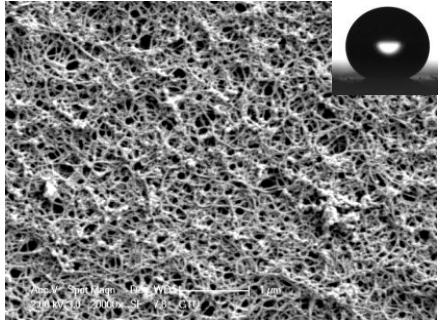
Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
0,025	2	
0,05	2	
0,08	2	
0,08*	2	
0,14	2	

* Reaksiyon çözeltisine hidroklorik asit eklenerek gerçekleştirilmiştir. Bu denemedeki molce asit/silan oranı 3,6 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.12: 0,025M-0,1 M MTCS için 24 saat reaksiyon süresi denemeleri SEM görüntüleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 500 nm)
0,025	24	
0,05	24	
0,08	24	
0,1	24	

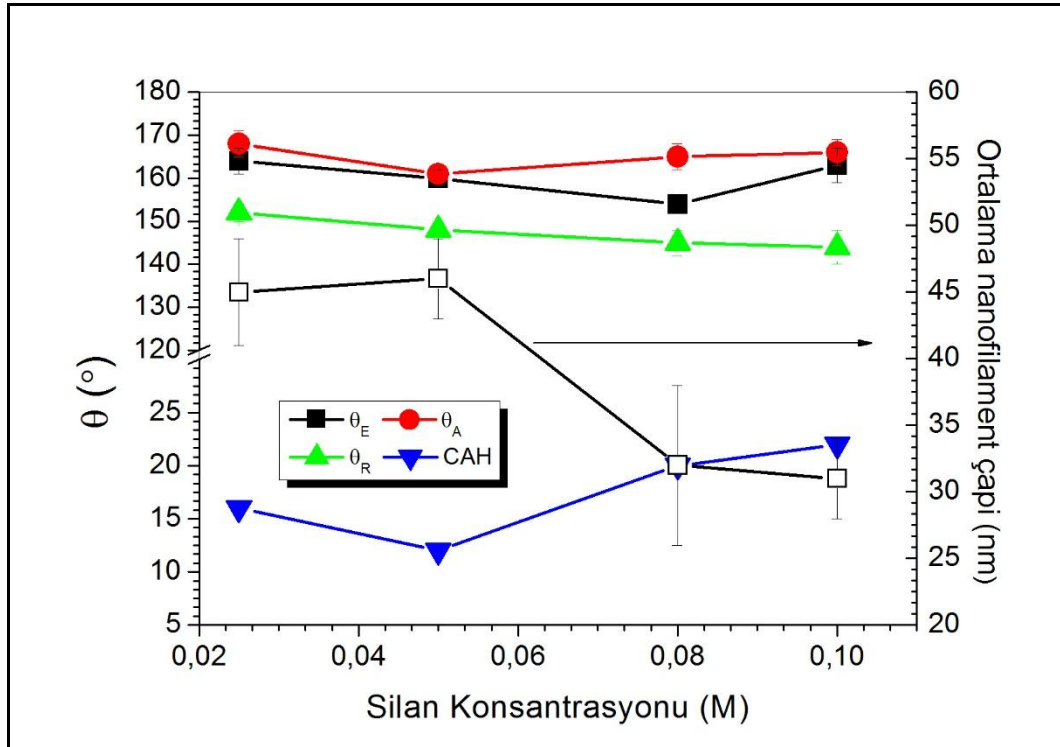
Tablo 5.13: 0,05 M MTCS için 1-48 saat reaksiyon süresi deneme SEM görüntüleri sonuçları.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
0,05	1	
0,05	6	
0,05	12	
0,05	48	

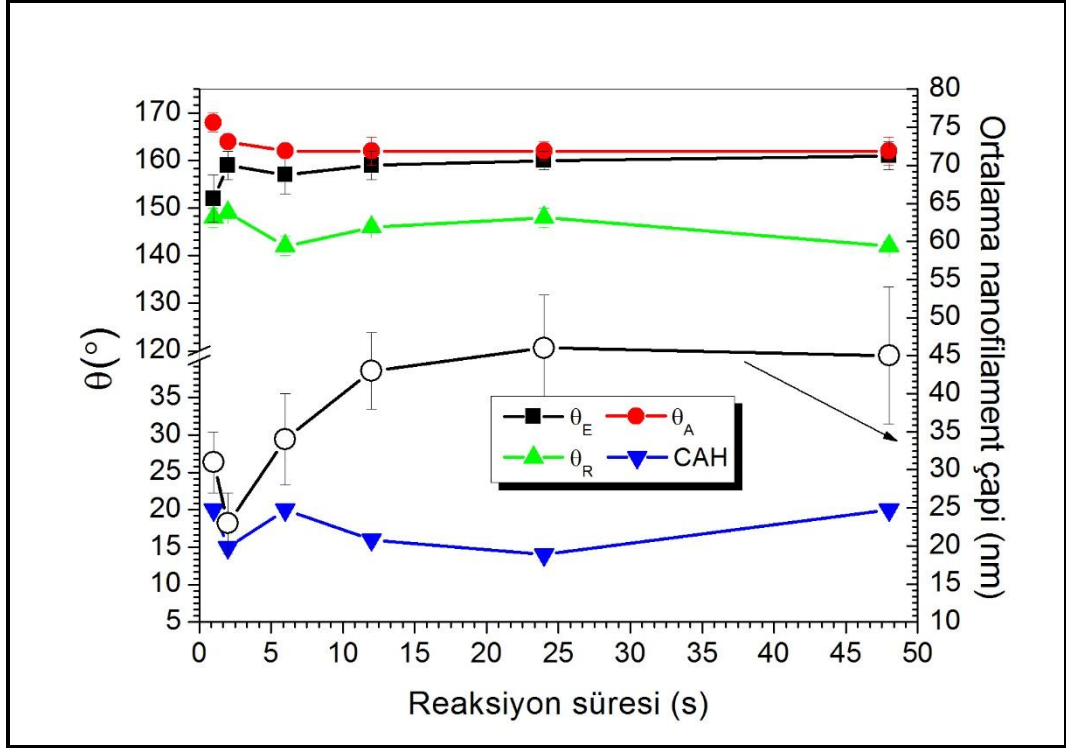
Tablo 5.11’de görüldüğü gibi MTCS konsantrasyonu hangi değerde olursa olsun cam yüzeyinde polisiloksan nanofilamentler elde edilmiştir. Nanofilamentlerin çapı 31 ± 3 nm ile 42 ± 3 nm aralığında değişmektedir. Yüzeylerin temas açısı karmaşaları ise $9-22^\circ$ aralığındadır.

Tablo 5.12 incelendiğinde, 0,025M-0,1M MTCS aralığında 24 saatte yapılan reaksiyonlar sonucu cam yüzeylerinde polisiloksan nanofilament oluşumu görülmüştür. Ancak, 24 saat reaksiyon süresi için en uygun MTCS konsantrasyonu 0,05 M’dir.

Tablo 5.13’de 0,05 M MTCS kullanılarak 1, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmaların SEM görüntüleri verilmiştir. Cam yüzeyi üzerinde polisiloksan nanofilament büyümesi 1 saatte bile yüzeyi tamamen kaplamadan ve rastgele nanofilament dağılımı ile gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça yüzey üzerinde oluşan filamentler daha uzun olmakta ve tüm yüzeyi kaplamaktadır. Nanofilamentlerin çapı 1-48 saat reaksiyon sürelerinde 31 ± 2 nm’den 45 ± 2 nm’ye kadar çıkmaktadır.



Şekil 5.4: 0,025M-0,1 M MTCS kullanılarak elde edilen yüzeylerin temas açısı değerleri, temas açısı karmaşaları ve yüzeyde oluşan polisiloksanların ortalama çap değerleri. (reaksiyon süresi:24 saat)

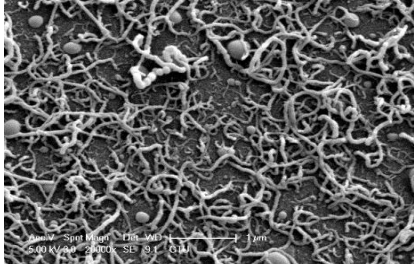
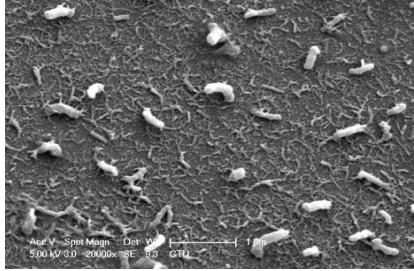
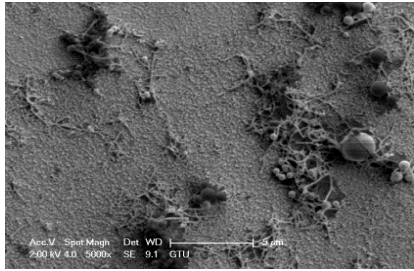
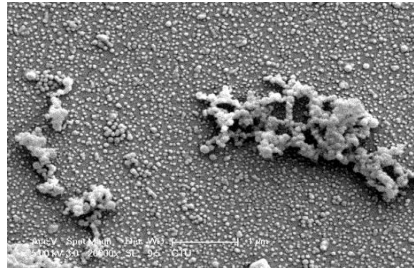
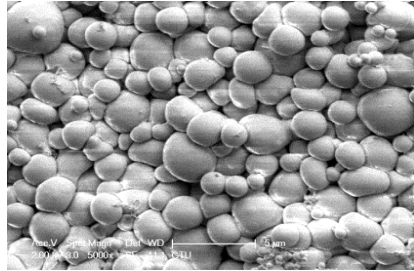


Şekil 5.5: 0,05 M MTCS kullanılarak 1-48 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen yüzeylerin temas açısı değerleri, temas açısı karmaşaları ve yüzeyde oluşan polisiloksanların ortalama çap değerleri.

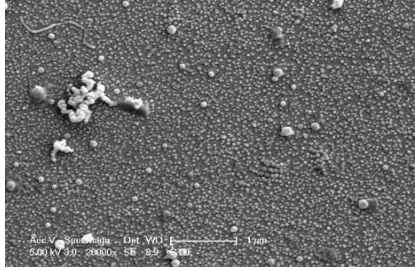
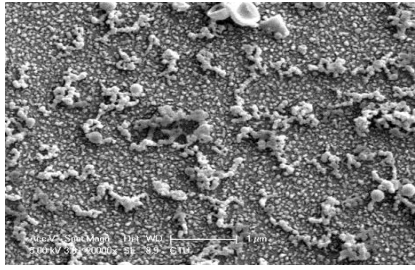
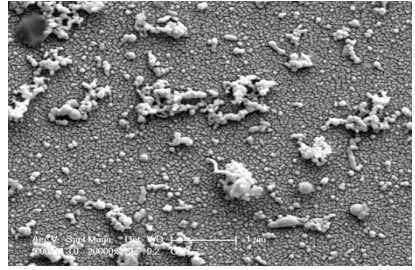
5.7. MTES-MTMS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları

Petrol eterinde MTES'in cam yüzeyinde polimerleştirilmesi çalışmalarında asit/oranı 0,68'den 3,3'e çıkarılarak cam yüzeyinin morfolojisi incelenmiştir (Tablo 5.14). Tüm denemeler 0,14 M MTES konsantrasyonu için yapılmıştır. Molce asit/ silan oranı 0,68 denemelerin 2 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyini tam kaplamayan polisiloksan nanofilamentler tespit edilmiştir. Ancak reaksiyon süresi 4 saate çıkarıldığında oluşan bu nanofilamentlerde azalma olmuştur. 1,08'e çıkarılan asit/ silanı için 4 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyini tamamen kaplayan nanoküreler bulunmaktadır. 3, 6, 8, 12 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise cam yüzeyinde daha küçük nanoküreler oluşmuştur. Yapılan tüm çalışmalar sonunda cam yüzeyinde polisiloksan filamentlere rastlanmamıştır.

Tablo 5.14: MTES kullanılarak yapılan denemelerin SEM görüntüleri.

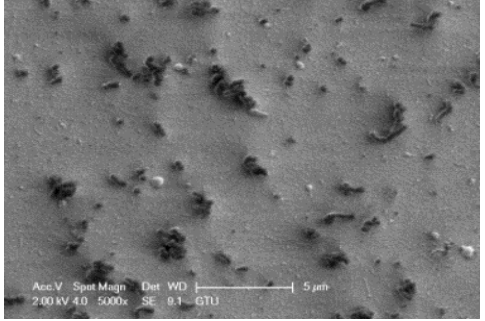
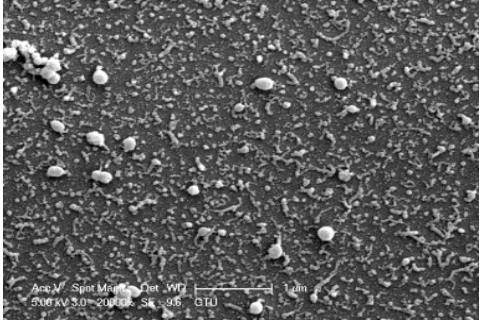
Molce Asit/Silan Oranı	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
0,68	Petrol Eteri	2	
0,68	Petrol Eteri	4	
3,3	Petrol Eteri	4	
1,08	Petrol Eteri	3	
1,08	Petrol Eteri	4	

Tablo 5.14: Devam.

Molce Asit/Silan Oranı	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)
1,08	Petrol Eteri	6	
1,08	Pe trol Eteri	8	
1,08	Petrol Eteri	12	

Tüm denemeler 0,14 M MTMS konsantrasyonu için yapılmıştır. Hedeflenen süperhidrofob yüzeyler elde edilememiştir. Tablo 5.15'deki SEM görüntüleri incelendiğinde reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarılmasına rağmen cam yüzeyini kaplayan polisiloksan nanofiber oluşumu gözlenmemiştir.

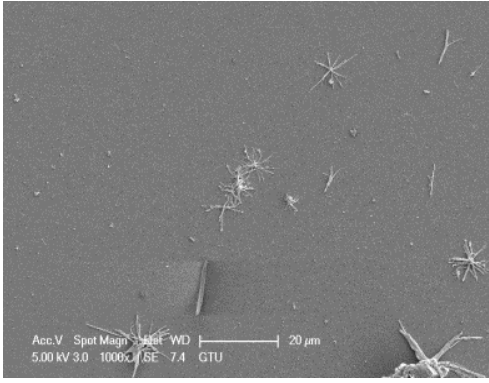
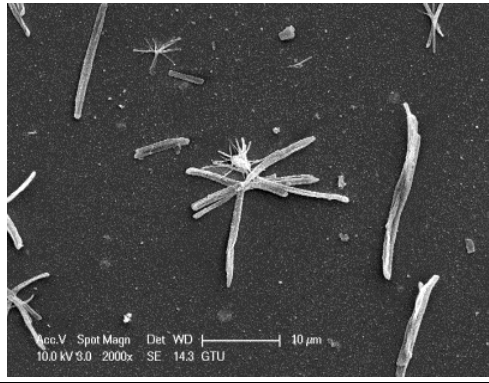
Tablo 5.15: MTMS kullanılarak yapılan denemelerin SEM görüntüleri.

Molce Asit/Silan Oranı	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü (Bar: 5 µm)
3,32	Petrol Eteri	2	
3,3	Petrol Eteri	24	

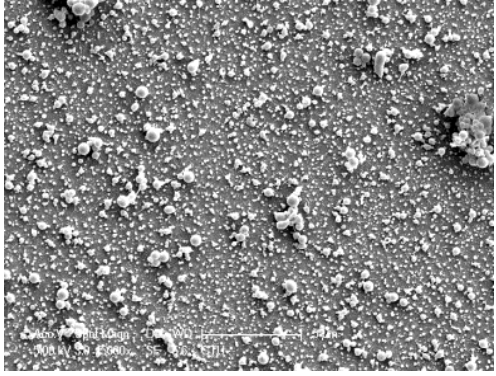
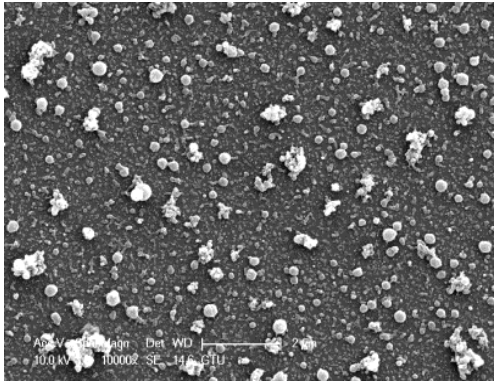
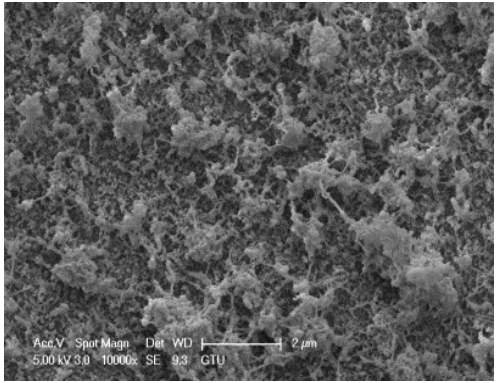
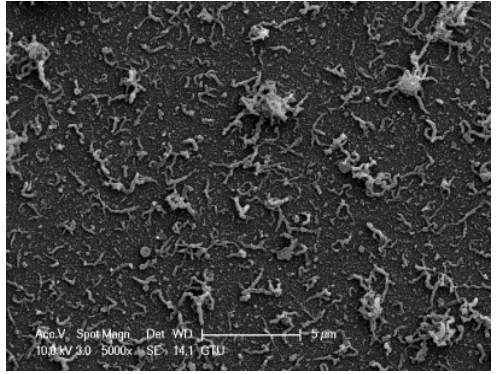
5.8. Diğer Organosilanlar Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları

Tablo 5.16’da tolüende n-PTCS kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların SEM görüntüleri verilmiştir. Cam yüzeyinde polisiloksan nanofiberler tespit edilmemiştir. Yüzeyde deniz yıldızına benzer ya da çubuk şeklinde nano yapılar elde edilmiştir. Tablo 5.17’de petrol eterinde n-PTCS ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonunun SEM görüntüleri gösterilmiştir. 0,05 M konsantrasyon 24 ve 48 saat reaksiyon süreleri için cam yüzeyinde nanoküreler oluşmuştur. Silan konsantrasyonu 0,1 M’a çıkartıldığında nanoküreler kaybolmuş cam yüzeyini tam kaplamayan nanofiberler elde edilmiştir. 0,05 M’da n-PTCS ısıtılarak yapılan deneme sonucunda nanofilamentlere bağlanan kümeleşmiş nanoküreler görülmüştür.

Tablo 5.16: Tolüende, n-PTCS ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.

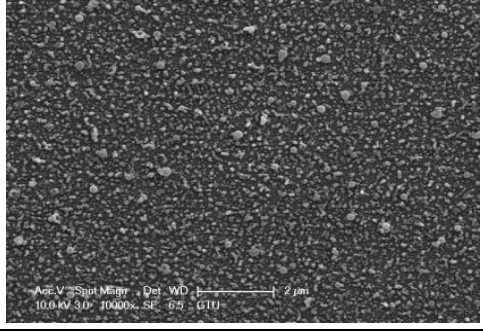
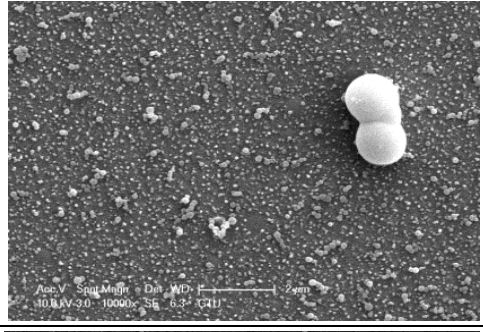

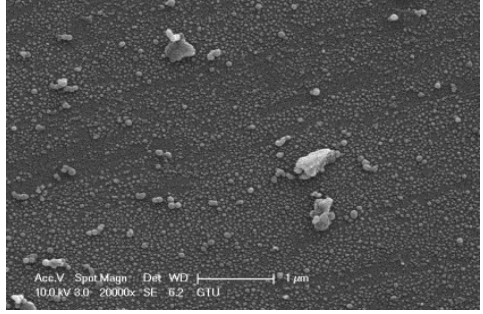
Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü
0,05	24	
0,05	48	

Tablo 5.17: Petrol Eterinde, n-PTCS ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.

Silan Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü
0,05	24	
0,05	48	
0,05*	24	
0,1	24	

5.9. Organosilan Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda SEM Görüntüleri Sonuçları

Tablo 5.18: Toluende (MTCS+MTES) organosilan karışım denemeleri SEM görüntüleri.

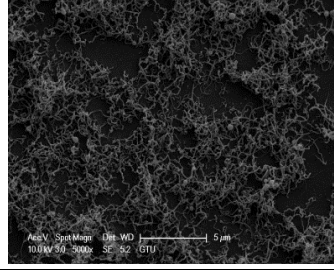
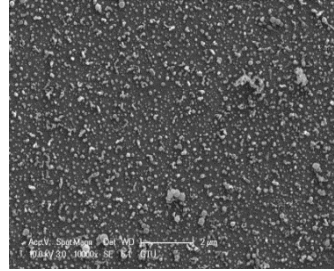
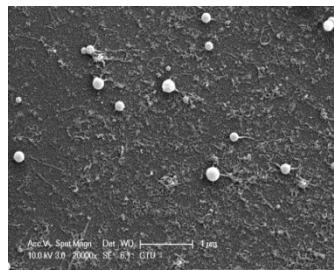
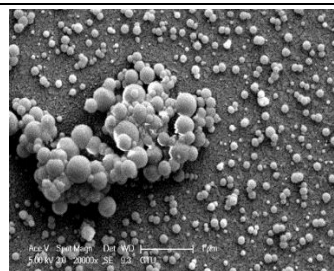
Molce Asit/Silan Oranı	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü
-	2	
0,24	4	
0,48	4	
1,45	4	

Tablo 5.19: Petrol Eterinde (MTCS+MTES) organosilan karışım denemeleri SEM görüntüleri.

Molce Asit/Silan Oranı	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü
-	2	
0,24	4	
0,48	4	
1,45	4	

Tablo 5.18 ve 5.19’da görüldüğü gibi (MTES+MTCS) organosilan karışımı reaksiyonlarında çözücü olarak gerek tolüen gerekse petrol eteri kullanıldığında cam yüzeyinde polisiloksan nanofilamentler oluşturulamamıştır. Cam yüzeyini tam kapatmayan nanoküre yapıları elde edilmiştir.

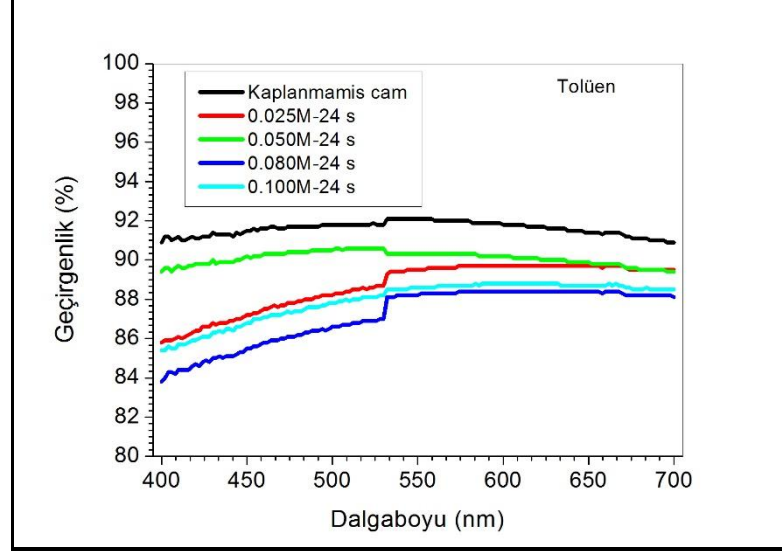
Tablo 5.20: Diğer organosilan karışımları ile yapılan denemelerin SEM görüntüleri.

Karışım Silanları	Molce Asit/Silan Oranı	Çözücü	Reaksiyon Süresi (s)	SEM Görüntüsü
PTMS + MTCS	0,24	Petrol Eteri	6	
Ph-TES + MTCS	-	Tolüen	4	
Ph-TES + MTCS	-	Petrol Eteri	4	
n-PTCS + MTCS	-	Petrol Eteri	24	

(Ph-TES+MTCS) organosilan karışımına asit eklenmeden 4 saatte gerçekleştirilen ve (n-PTCS+MTCS) silan karışımına asit eklenmeden 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda hazırlanan cam yüzeylerde nanoküreler elde edilmiştir. (PTMS+MTCS) silan karışımına asit eklenerek molce asit/ silan oranı 0,24 olan, 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda cam yüzeyini tam kaplamayan polisiloksan nanofiberler oluşturulmuştur.

5.10. MTCS Kullanılarak Yapılan Çalışmalarda Görünür Işık Geçirgenliği (Visible Transparency) Grafikleri

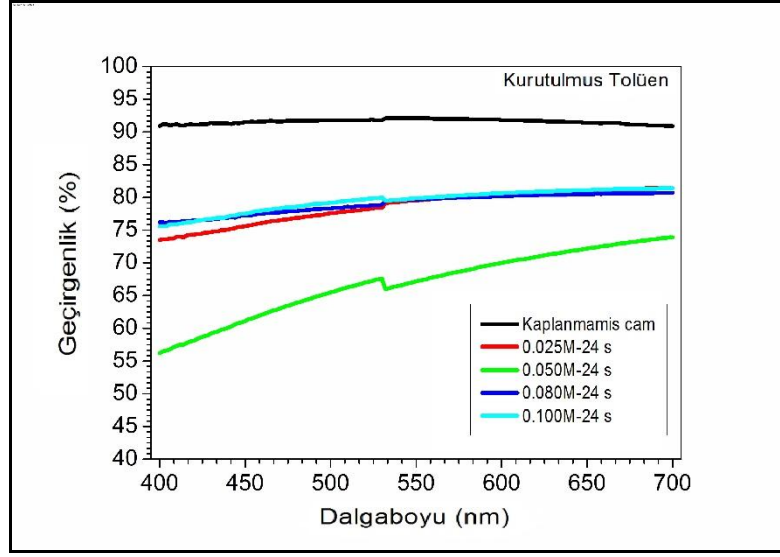
5.10.1. Çözücü Olarak Tolüen Kullanılan Çalışmalar



Şekil 5.6: Tolüende farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.

0,025M-0,1 M MTCS ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda 0,05 M için en yüksek % ışık geçirgenliği tespit edilmiştir. En düşük % görünür ışık geçirgenliği ise %87 ($\lambda=550$ nm) ile 0,08 M'da elde edilmiştir (Şekil 5.6).

5.10.2. Çözücü Olarak Kurutulmuş Tolüen Kullanılan Çalışmalar

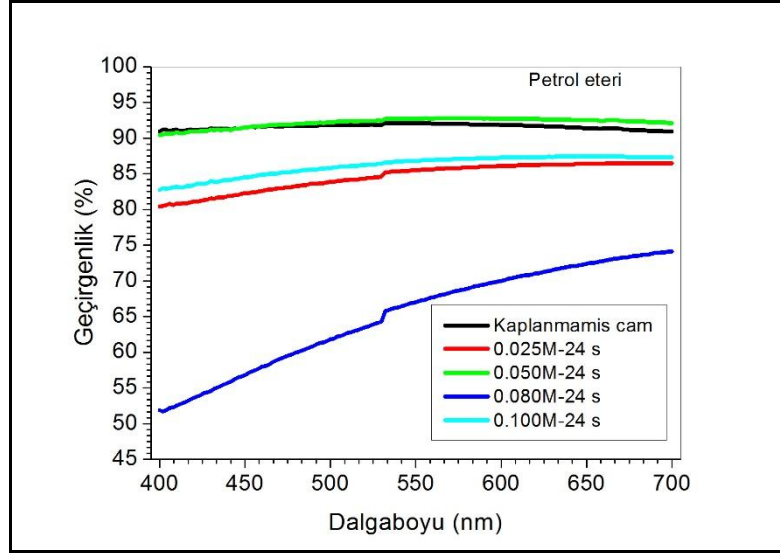


Şekil 5.7: Kurutulmuş tolüende farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.

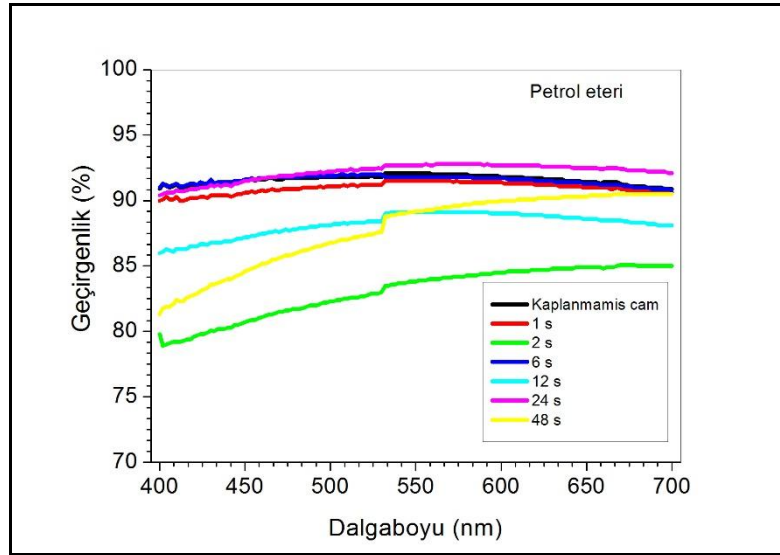
0,05M-0,1 M MTCS kullanılarak sıvı faz reaksiyonları yapılan yüzeylerde 0,05, 0,08, 0,1 M MTCS konsantrasyonları için benzer % görünür ışık geçirgenlikleri elde edilmiştir. Ancak, 0,025 M için %65 ($\lambda=550$ nm) görünür ışık geçirgenliği ile yarı saydam bir yüzey hazırlandığı görülmektedir (Şekil 5.7).

5.10.3. Çözücü Olarak Petrol Eteri Kullanılan Çalışmalar

0,025M-0,1 M MTCS kullanılarak gerçekleştirilen sıvı faz kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin görünür ışık geçirgenlikleri 400-700 nm dalga boyu aralığında tarama yapılarak şekil 5.8'de verilen grafiğe dökülmüştür. Modifiye edilmemiş cam lamelin geçirgenliği %92 ($\lambda=550$ nm) olarak bulunmuştur. 0,05 M MTCS ile yapılan reaksiyon sonucunda en şeffaf yüzey %89 ($\lambda=550$ nm) ışık geçirgenliği ile elde edilmiştir. 0,08 M'da ise %84 ($\lambda=550$ nm) ile en az şeffaflığa sahip olan yüzey elde edilmiştir (Şekil 5.8). 0,05 M için reaksiyon süresi denemesi yapıldığında ise 1, 6 ve 24 saat için kaplanmamış cam lamele yakın değerlerde % geçirgenlik elde edilmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.8: Petrol eterinde farklı MTCS konsantrasyonlarda elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenliği grafiği.



Şekil 5.9: 0,05 M MTCS için 1, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon süreleri için görünür ışık geçirgenliği grafiği.

5.11. Polimerik Yapılara MTCS Kaplanarak Elde Edilen Hidrofobik ve Süperhidrofobik Yüzeyler

Ek bölümünde bulunan cam kürecik ile yapılan deneysel çalışmalar sırasında seloteyp bant yüzeyinin denge temas açısının 100°'den 140°'e yükseldiği gözlemlendi. Bunun üzerine polimerik yüzeyler üzerinde de organosilanların polimerleşip yüzey üzerinde bir kaplama oluşturmasıyla süperhidrofobik özellikli yüzeyler elde edilebileceği düşüncesiyle denemeler yapıldı. Bu denemeler tezin ikinci kısmını oluşturmaktadır. Denemelerde Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek lisans öğrencisi Ruhi ÇİÇEK'in kendi tezi kapsamında ve istediğimiz üzerine hazırladığı polimerik yapılar kullanıldı. Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan latekslerin ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözeltilerin listesi Tablo 5.21 ve 5.22'de verilmiştir.

Tablo 5.21: Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateksler.

Lateks Kodu	Lateks İçeriği (% molce)			Katı Polimer Miktarı (%)	Denge Temas Açısı (°)	Kaplama Kalınlığı (µm)
Lateks 1	BA	MMA	MAA	43,83	57±3	5,5
Konsantre	32	68	0,86			
Lateks 2*	BA	MMA	MAA	42,87	54±3	4,5
Konsantre	32	68	0,86			
Lateks 3*	BA	MMA	MAA	38	53±3	3
Seyreltik	32	68	0,86			
Lateks 4	BA	MMA	MAA	31,5	66±2	5
Konsantre	32	68	-			
Lateks 5	Polistiren			38	108±3	8
Konsantre						

*Lateks 2 elde edilirken, polimerizasyona başlamadan önce suyun pH'ını amonyak ilavesi ile 9-10 arasına getirilmiş, polimerizasyon bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Lateks 3 ise lateks 2'ye belli bir miktarda saf su eklenmesiyle hazırlanmıştır.

Tablo 5.22: Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen çözeltiler.

Çözelti Kodu	Çözelti İçeriği (molce %)			Katı Polimer Miktarı (%)	Denge Temas Açısı (°)	Kaplama Kalınlığı (µm)
Çözelti 1 Konsantre	BA	MMA	MAA	16	90±3	3
	32	68	0,86			
Çözelti 2 Konsantre	BA	MMA	MAA	24,70	96±2	10
	32	68	-			
Çözelti 3 Konsantre	BA	MMA	MAA	23,80	96±2	11
	20	80	-			
Çözelti 4 Konsantre	BA	MMA	MAA	25	91±4	18
	-	100	-			
Çözelti 5* Seyreltik	BA	MMA	MAA	17	86±3	12
	-	100	-			
Çözelti 6* Seyreltik	BA	MMA	MAA	7	86±3	3
	-	100	-			
Çözelti 7 Konsantre	Polistiren			24,70	92±2	8,5

*Çözelti 5 ve 6, çözelti 4'e çözücüsü olan tolüenin belli miktarlarda ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

Ticari olarak satın alınan polistiren petri kabından lazer kesim cihazı ile 2,5 x 3,5 cm boyutlarında kesilen parçanın temas açısı değeri $92^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 'dir. PS petri kabının reaksiyon öncesi SEM görüntüsü ve temas açısı damla fotoğrafı Şekil 5.11.6'da verilmiştir.

Pleksiglas levha, polimetilmetakrilatın kütle polimerizasyonundan oluşmaktadır. Denge temas açısı değeri $80^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 'dir.

İlk olarak Bölüm 4.2.2'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi daldırma yöntemi ile cam lameller üzerine düz ince film kaplamak için Tablo 5.21 ve Tablo 5.22'de verilen polimer çözeltileri ve lateksler kullanılmıştır. İnce düz kaplanan filmlerin temas açıları ölçülmüş ve yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Bu kaplamaların reaksiyon öncesi temas açıları Tablo 5.21 ve 5.22'de, SEM görüntüleri ise Tablo 5.23 ve Tablo 5.24'de verilmiştir. İnce film kaplamalar daha sonra sıvı faz kaplama reaksiyonlarına

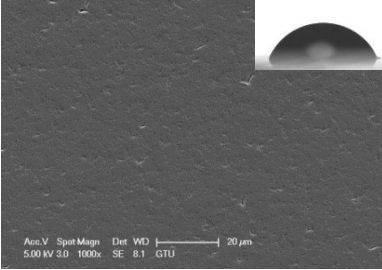
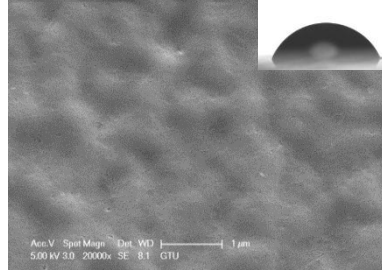
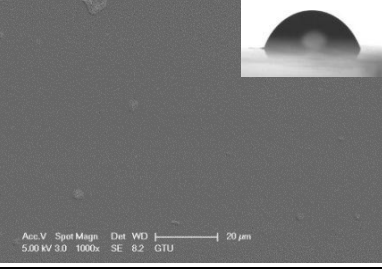
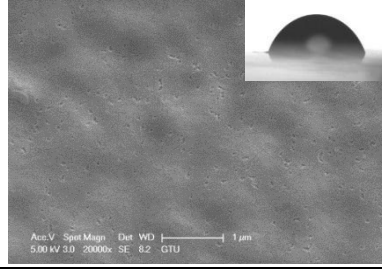
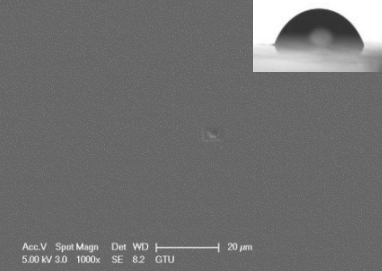
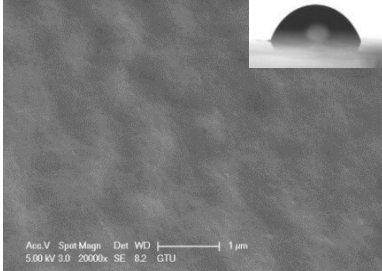
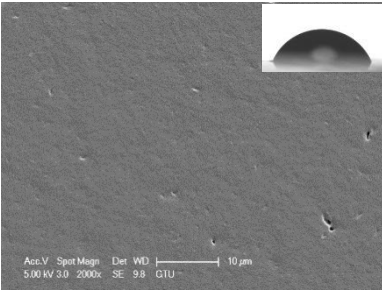
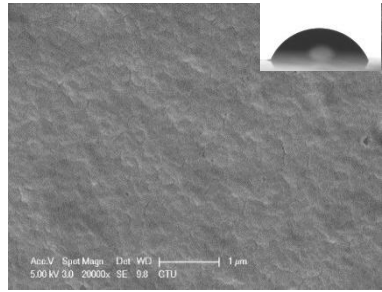
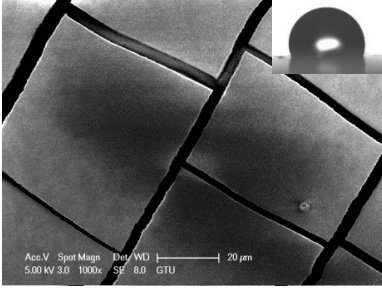
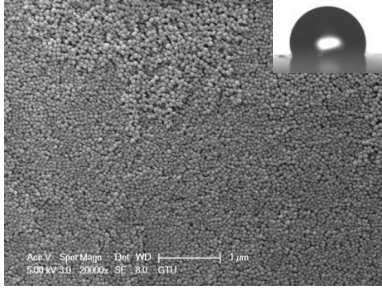
tabi tutulmuş ve reaksiyon sonrası yüzey özellikleri SEM analizi ve temas açısı değerleri incelenmiş, UV spektrometre ile görünür ışık geçirgenlikleri ölçülmüştür. Sıvı faz kaplama reaksiyonları Bölüm 4.2.3.1’de anlatıldığı gibi 50 ml beher içerisinde gerçekleştirildi. 50 ml’lik beher içerisine çözücü (petrol eteri) eklendi. Sıvı faz kaplama çözücünün petrol eterinin tercih edilme sebebi; çözelti polimerizasyonunda çözücü olarak tolüen kullanıldığından sıvı faz kaplama da daldırma yöntemi ile yapılan kaplamaların cam lamel yüzeyinden çözünmesini önlemek amaçlanmıştır. Çözeltilerin 0,05 M sahip olmasını sağlayan MTCS hacmi, bir pipetle ilave edildi. Beherin içine balık yerleştirildi. Çözelti 2 dakika karıştırıldı. Bu çözeltinin içine bir adet daha önceden yüzeyi daldırma yöntemi ile polimer çözeltisi veya lateksi ince film kaplanmış cam lamel beher içerisine yerleştirildi. Beher bir kavanoz içerisine yerleştirildikten sonra kavanozun ağzı bir petri kabı ile kapatıldı ve streç film ile kavanoz iki defa sarıldı, tüm reaksiyon süresince çözelti karıştırıcı da karıştırılarak bekletildi.



Şekil 5.10: Polimerik yapılara MTCS kaplanarak yapılan sıvı faz kaplama deney düzeneği.

Çözelti karıştırma manyetik karıştırıcı (balık) ile sağlandı ve reaksiyonlar 500 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirildi. Bu deney düzeneği Şekil 5.10'da ve deney şeması Bölüm 4'de verilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra yıkama işlemi yapılmadan 60 °C'de vakum etüvünde bir gece kurutuldu. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ve görünür ışık geçirgenliği ile yapılmıştır.

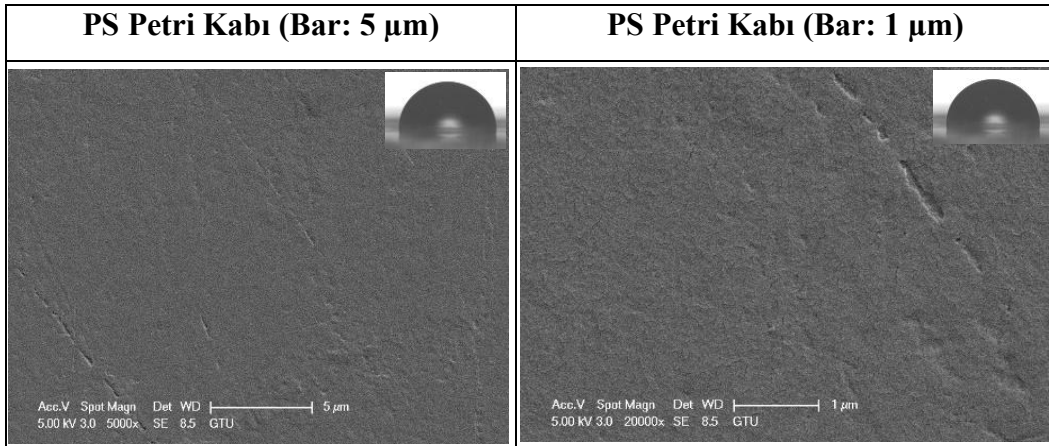
Tablo 5.23: İnce film kaplamalar reaksiyon öncesi SEM görüntüleri ve temas açısı su damlası fotoğrafları.

Lateks İçeriği				
(% molce) ve			1000x Büyütme	20000x Büyütme
%Katı Polimer			(Bar: 20 µm)	(Bar: 1 µm)
Oranı				
Lateks 1				
(Asidik) (%43,83)				
BA	MMA	MAA		
32	68	0,86		
Lateks 2				
(Bazik) (%42,87)				
BA	MMA	MAA		
32	68	0,86		
Lateks 3				
(Bazik) (%38)				
BA	MMA	MAA		
32	68	0,86		
Lateks 4				
(%31,5)				
BA	MMA	MAA		
32	68	-		
Lateks 5				
(%38)				
Polistiren				

Tablo 5.24: Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözeltilerden yapılan ince film kaplamaların SEM görüntüleri ve temas açısı su damlası fotoğrafları.

Çözelti İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			1000x Büyütme (Bar: 20 µm)	2000x Büyütme (Bar: 1 µm)
Çözelti 1 (%16)				
BA	MMA	MAA		
32	68	0,86		
Çözelti 2 (%24,70)				
BA	MMA	MAA		
32	68	-		
Çözelti 3 (%23,80)				
BA	MMA	MAA		
20	80	-		
Çözelti 4 (%25)				
BA	MMA	MAA		
-	100	-		
Çözelti 5 (%17)				
BA	MMA	MAA		
-	100	-		
Çözelti 7 (%24,70)				
Polistiren				

Tablo 5.25: PS petri kabı yüzeyi SEM görüntüleri ve temas açısı damla fotoğrafı.



Tablo 5.23 ve 5.24’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde daldırma yöntemiyle elde edilen ince film kaplama yüzeylerinin düz olduğu tespit edildi. Tablo 5.25 incelendiğinde sıvı faz kaplama reaksiyonunda kullanılacak polistiren petri kabı yüzey morfoloji incelendiğinde düz bir yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

5.11.1. Sıvı Faz Kaplama Sonrası Temas Açısı Sonuçları

Emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA asidik, bazik lateksleri (Lateks 1, 2, 3) için reaksiyon sırasında tek organosilan MTCS konsantrasyonu (0,05 M) kullanılmış ve reaksiyon süresi 2, 6 ve 24 saat olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Diğer lateks ve çözeltiler için tek organosilan MTCS konsantrasyonu (0,05 M), süre olarak 24 saat belirlenerek reaksiyonlar tamamlanmıştır. Bu denemeler sonucunda elde edilen denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları aşağıda Tablo 5.26, Tablo 5.27, tablo 5.28 ve Tablo 5.29’da verilmiştir. SEM görüntüleri ise Bölüm 5.11.2’de gösterilmiştir.

Tablo 5.26: Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan ter polimer (butil akrilat-metilmetakrilat-metakrilik asit) içeriğine sahip lateksler için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.

Lateks İçeriği			Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°)
(%molce) ve % Katı Polimer Oranı				Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
Lateks 1 (Asidik) (%43,83)			2	161±2	162 ±2	151	11
BA	MMA	MAA	6	162±5	166	150	16
32	68	0,86	24	146± 2	157±2	141±2	16
Lateks 2 (Bazik) (%42,87)			2	130 ±6	136±6	121	15
BA	MMA	MAA	6	143 ±5	148±7	132±2	16
32	68	0,86	24	163±2	165±2	149±2	15
Lateks 3 (Seyreltik) (Bazik) (%38)			2	138± 4	142	127	15
BA	MMA	MAA	6	154± 3	160±4	138±4	22
32	68	0,86	24	148± 1	159±6	151±3	8

Lateks 1, 2 ve 3 incelendiğinde emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA içeriğine sahip lateksler için hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. Lateks 2 için reaksiyon süresi arttıkça temas açısında doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Temas açısı karmaşası değerleri 8-22° arasında değişmektedir.

Tablo 5.27: Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer (butil akrilat-kometil metakrilat) içeriğine sahip lateks için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.

Lateks İçeriği			Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°)
(%molce) ve % Katı	Polimer Oranı			Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
Lateks 4 (%31,5)							
<i>BA</i>	<i>MMA</i>	<i>MAA</i>	24	166±1	169±1	144±1	25
32	68	-					

Lateks 1, 2 ve 3'den farklı olarak içerisindeki metakrilik asit katılmadan hazırlanan lateks 4 (BA/MMA (32-68)) ile elde edilen ince, düz, hidrofilik film kaplamanın sıvı faz kaplama reaksiyonları sonucunda süperhidrofob yüzey elde edilmiştir.

Tablo 5.28: Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren lateksi ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları ve temas açısı karmaşası değerleri.

Lateks İçeriği			Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°)
(%molce)) ve %Katı	Polimer Oranı			Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
Lateks 5 (%38)							
Polistiren			24	146± 1	156±2	139±2	17

Lateks 5'de ise emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren yüzeyinin reaksiyon sonucunda hidrofobik yüzey hale geldiği gözlemlenmiştir.

Lateks 1, 2, 3, 4 ve 5 ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri, temas açısı su damlası fotoğrafları Tablo 5.32, 5.33, 5.34, 5.35 ve 5.36'da verilmiştir. Birbirleriyle karşılaştırmalı olarak görünür ışık geçirgenlik grafikleri Bölüm 5.10'da gösterilmiştir.

Tablo 5.29: Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan lateksler için sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası denge, ilerleyen ve gerileyen temas açıları, histerisis değerleri.

Çözelti İçeriği (%molce) ve % Katı Polimer Oranı			Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°) ($\theta_a - \theta_r$)
				Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	
Çözelti 1 (%16)							
BA	MMA	MAA	24	126±2	129±2	117±3	12
32	68	0,86					
Çözelti 2 (%24,7)							
BA	MMA	MAA	24	159±2	168±2	155±1	13
32	68	-					
Çözelti 3 (%23,8)							
BA	MMA	MAA	24	162±2	162±2	148±3	13
20	80	-					
Çözelti 4 (%25)							
BA	MMA	MAA	24	125±4	146±2	126±5	20
-	100	-					
Çözelti 5 (%17)							
BA	MMA	MAA	24	128±3	130±2	113±2	17
-	100	-					
Çözelti 6 (%7)							
BA	MMA	MAA	24	159±4	166±2	146±4	17
-	100	-					
Çözelti 7 (%24,7)							
Polistiren			24	149± 2	164±2	135±3	29

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA, BA/MMA içeriğine sahip, saf PMMA çözeltileri ve polistiren çözeltisi ile daldırma yöntemi ile elde edilen ince film kaplamalarıyla yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları sonucunda hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir.

PS petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonu denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı sonuçları ve temas açısı karmaşası değerleri Tablo 5.30'da verilmiştir.

Tablo 5.30: PS petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonu denge, ilerleyen ve gerileyen temas açısı sonuçları ve temas açısı karmaşası değerleri.

Reaksiyon Süresi (s)	Temas Açısı (°)			Histerisis CAH (°)
	Denge (θ_e)	İlerleyen (θ_a)	Gerileyen (θ_r)	($\theta_a - \theta_r$)
24	150±3	151±2	139±3	12

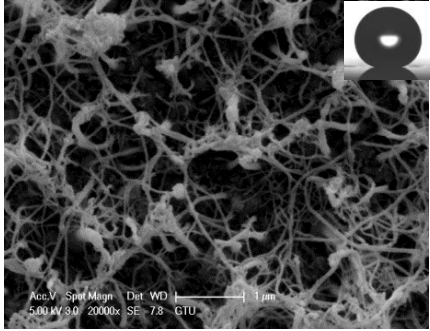
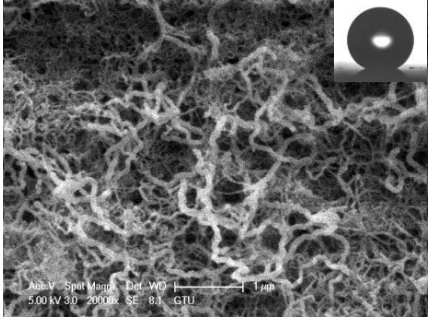
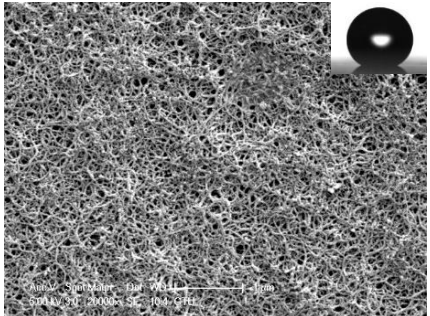
Pleksiglas ile sıvı faz kaplama reaksiyonları yapılmadan önce yüzeyden Üretim esnasında yüzeyde oluşan kalıntılardan temizlemek amacıyla 0,19 mm derinliğe zımparalanmış daha sonra reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bir diğer yüzey temizleme yöntemi olarak pleksiglas 2 saat tolüen içinde bekletilmiştir ve daha sonra reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen temas açısı değerleri Tablo 5.31'de verilmiştir.

Tablo 5.31: Pleksiglas ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları denge temas açısı değerleri.

Açıklama	Reaksiyon Süresi (s)	Denge Temas Açısı (θ_e) (°)
Yüzeyi zımparalanmış Reaksiyon öncesi 2 saat	24	164± 3
tolüende bekletilmiş	24	152±5
Tolüen içinde ağırlıkça %5 pleksiglass olacak şekilde hazırlanmış çözelti	24	132±3

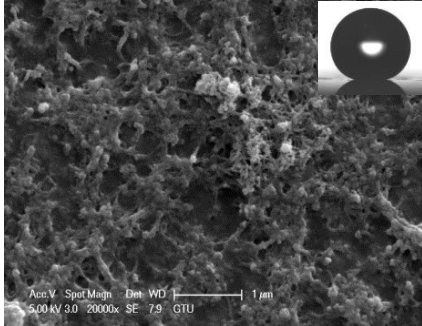
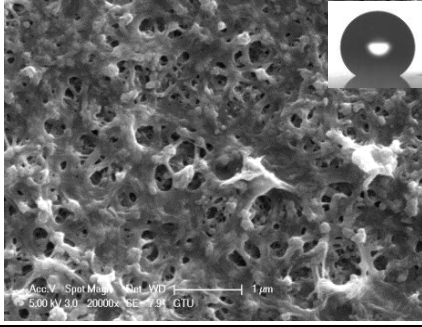
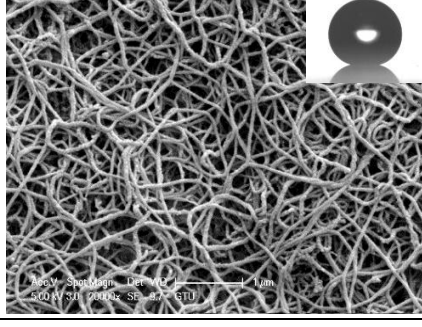
5.11.2. Sıvı Faz Kaplama Sonrası SEM Sonuçları

Tablo 5.32: Lateks 1'in SEM görüntüleri.

Lateks İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Lateks 1 (%43,83)			2	0,05		43±10
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 1 (%43,83)			6	0,05		49±16
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 1 (%43,83)			24	0,05		49±7
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				

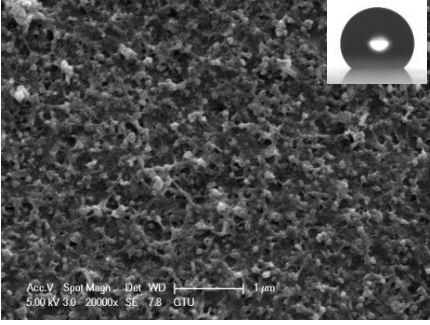
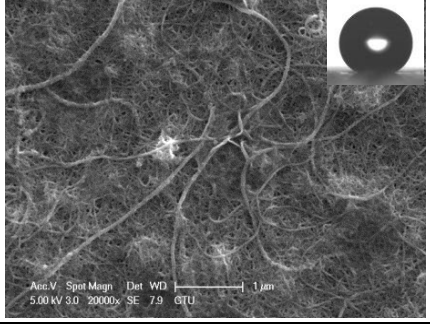
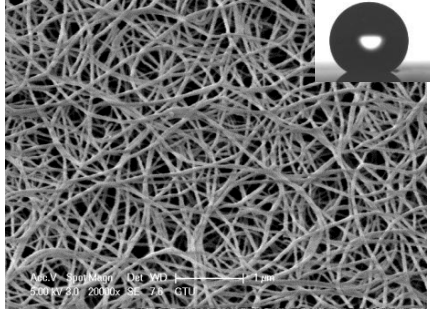
Tablo 5.32'de BA/MMA/MAA asidik lateksi için aynı MTCS konsantrasyonunda reaksiyon süresi denemesi yapılan çalışmaların SEM görüntüleri verilmiştir. 24 saat reaksiyon süresinin tüm yüzeyi kaplayan polisiloksan filament oluşumu için yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarıldığında oluşan polisiloksan nanofiberlerin çaplarında pek bir değişim olmamasına rağmen 24 saat reaksiyon süresinde polisiloksan nanofilamentler tüm yüzeyi kaplamaktadır.

Tablo 5.33: Lateks 2'in SEM görüntüleri.

Lateks İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Lateks 2 (Bazik) (%42,87)			2	0,05		71±18
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 2 (Bazik) (%42,87)			6	0,05		51±16
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 2 (Bazik) (%42,87)			24	0,05		55±6
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				

Aynı MTCS konsantrasyonunda reaksiyon süresi denemesi yapılan çalışmalarda 24 saat reaksiyon süresinde yüzeyde polisiloksan fiber oluşumu görülmektedir (Tablo 5.33).

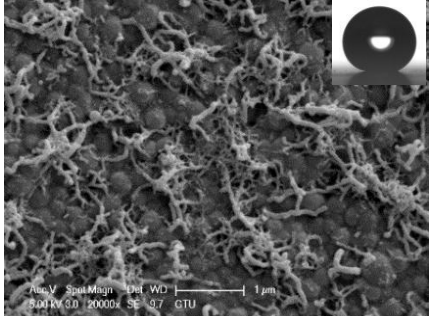
Tablo 5.34: Lateks 3'ün SEM görüntüleri.

Lateks İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Lateks 3 (Bazik) (%38)			2	0,05		34±6
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 3 (Bazik) (%38)			6	0,05		42±11
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Lateks 3 (Bazik) (%38)			24	0,05		50±5
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				

Emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA lateksi için Si-filament büyötmeye lateksin pH'nın etkisi yoktur.

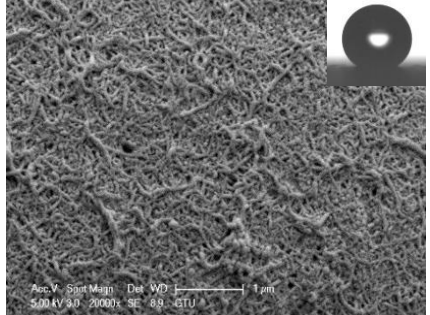
Aynı MTCS konsantrasyonunda reaksiyon süresi denemesi yapılan çalışmalarda 24 saat reaksiyon süresinin yüzeyde polisiloksan fiber oluşumu için yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarıldığında oluşan polisiloksan nanofiberlerin çapları 34±6 nm'den 50±5 nm'e yükselmiştir ve polisiloksan nanofilamentler tüm yüzeyi kaplamaktadır.

Tablo 5.35: Lateks 4'ün SEM görüntüleri.

Lateks İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Lateks 4 (%38)			24	0,05		60±10
BA	MMA	MAA				
32	68	-				

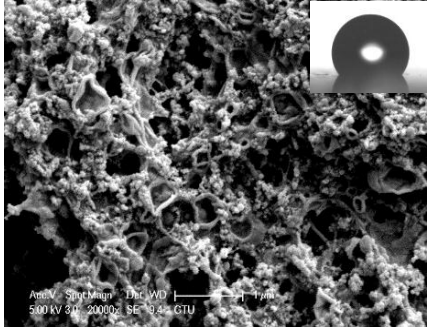
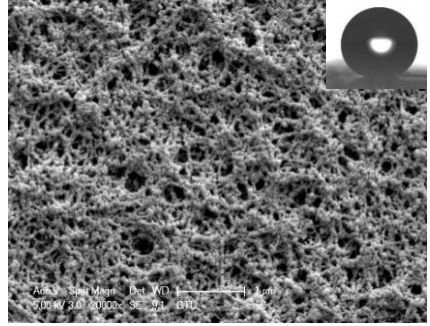
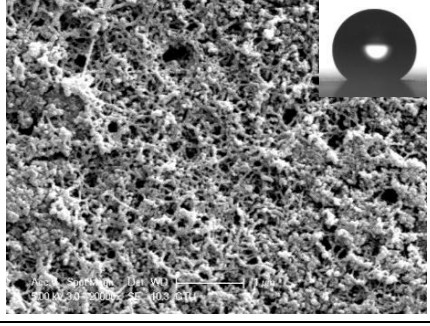
BA/MMA kopolimer lateksi için yapılan sıvı faz kaplama sonucunda yüzeyde nanoküreler ve nanofiberler tespit edilmiştir. Nanofiberlerin çapları 60±10 nm değerlerindedir.

Tablo 5.36: Lateks 5'in SEM görüntüleri.

Lateks İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Lateks 5 (%38)			24	0,05		46 ± 9
Polistiren						

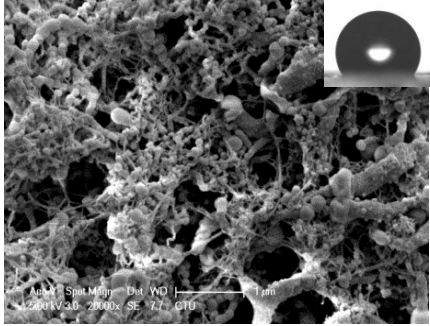
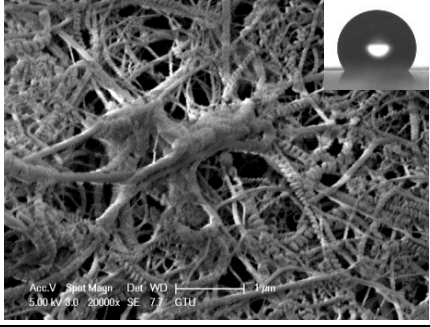
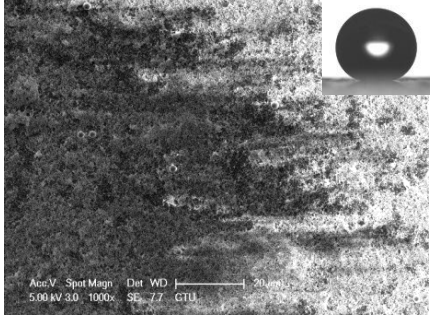
Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan PS lateksinden daldırma yöntemi ile kaplama yapılan kaplama ile gerçekleştirilen sıvı faz reaksiyonu sonrası yüzeyde 46±9 nm çap değerlerine sahip polisiloksan nanofiberler gözlemlenmiştir.

Tablo 5.37: Ter polimer BA/MMA/MAA ve kopolimer BA-MMA çözeltileri SEM görüntüleri.

Çözelti İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Çözelti 1 (%16)			24	0,05		28±6
BA	MMA	MAA				
32	68	0,86				
Çözelti 2 (%24,70)			24	0,05		42± 12
BA	MMA	MAA				
32	68	-				
Çözelti 3 (%23,80)			24	0,05		50±5
BA	MMA	MAA				
20	80	-				

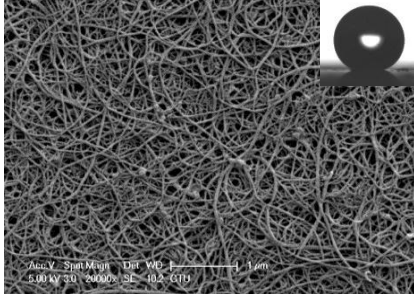
Aynı kompozisyona sahip BA/MMA/MAA lateksinde/ veya çözeltisinde Si-filament büyütme için emülsiyon polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonundan daha iyi sonuç vermektedir. Fiber çapları ve temas açısı değerleri daha yüksektir.

Tablo 5.38: Saf PMMA Çözeltileri SEM görüntüleri.

Çözelti İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı			Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Çözelti 4 (%25)			24	0,05		55±19
BA	MMA	MAA				
-	100	-				
Çözelti 5 (%17)			24	0,05		51± 8
BA	MMA	MAA				
-	100	-				
Çözelti 6 (%7)			24	0,05		40± 13
BA	MMA	MAA				
-	100	-				

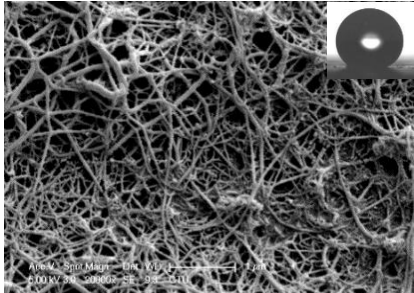
Butil akrilat katılmayan saf PMMA çözelti polimerinde Si-filament büyütme için fiber oluşumu gözlemlenmiştir. Fakat yüzeyler boşlukludur, ancak belli yüzeyler boşluklu olmasına rağmen belirli bölgelerde fiber oluşumu gözlenmiş ve temas açıları 130–150° derece arasındadır.

Tablo 5.39: Çözelti polimerizasyonu polistiren çözeltisi SEM görüntüleri.

Çözelti İçeriği (%molce) ve Katı Polimer Oranı	Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
Çözelti 7 (%24,70) Polistiren	24	0,05		44 ± 11

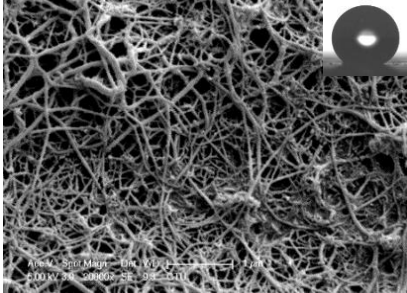
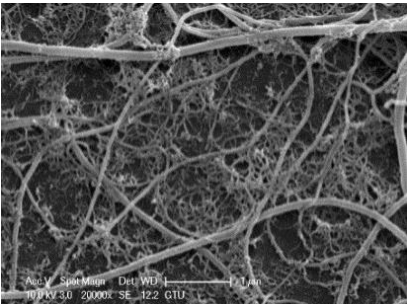
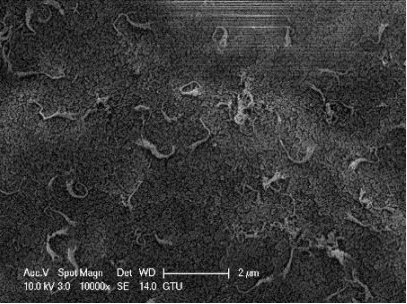
Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen polistirenin Si-filament büyütmede başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeyde çapları 44 ± 11 nm olan polisiloksan nanofiberler görülmektedir.

Tablo 5.40: Polistiren petri kabı sıvı faz kaplama sonrası SEM görüntüleri.

Süre (s)	MTCS Kons. (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 1 µm)	Fiber Çapı (nm)
24	0,05		42 ± 10

Satın alınan petri kabı yüzeyinde gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonu sonucunda yüzeyinde polisiloksan nanofilamentler olduğu ve reaksiyon sonrasında süperhidrofob yüzey haline geldiği gözlemlenmiştir. Yüzey üzerinde oluşan polisiloksan nanofiberlerin çapları 42 ± 10 nm olarak tespit edilmiştir.

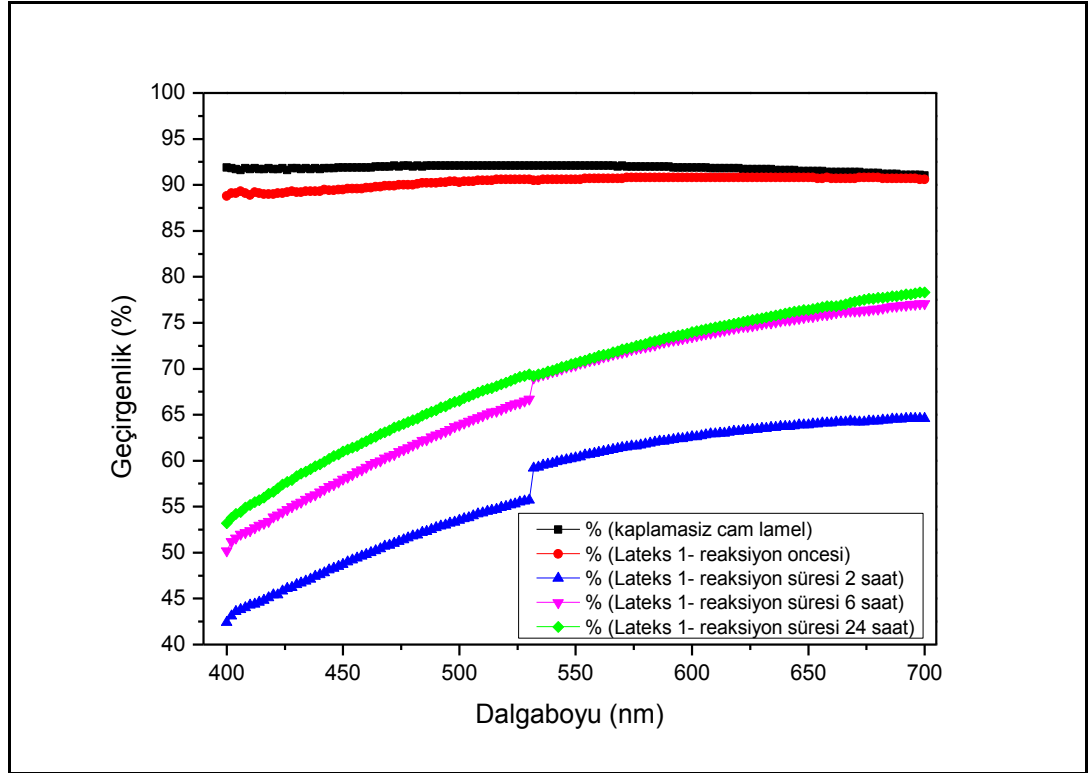
Tablo 5.41: Pleksiglas sıvı faz kaplama sonrası SEM görüntüleri.

Açıklama	Süre (s)	MTCS Konsantrasyonu (M)	SEM Görüntüsü (Bar: 2 µm)
Reaksiyon öncesi yüzeyi temizlemek amacıyla 0,19mm zımparalanmış	24	0, 05	
Reaksiyon öncesi 2 saat Tolüen de bekletilip yüzeyi temizlendi	24	0, 05	
Tolüen içinde ağırlıkça %5 pleksiglass olacak şekilde hazırlanmış çözelti	24	0, 05	

Tolüen içinde çözünen pleksiglasın su damlası ile yaptığı temas açısı, reaksiyon sonrasında yükselerek 132° olmasına rağmen Si-filament büyütme için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Fakat yüzeyi zımparayla ve tolüen içinde bekletilerek temizlenen pleksiglasın sıvı faz kaplama sonucunda süperhidrofob yüzey haline geldiği ve yüzeyinde polisiloksan fiber oluşumlarının olduğu görülmüştür.

5.11.3. Görünür Işık Geçirgenliği Grafikleri

Daldırma yöntemiyle elde edilen ince, düz kaplamaların şeffaflıkları, sıvı faz reaksiyonu öncesi ve sonrası elde edilen yüzeylere görünür ışık bölgesinde tarama yapılmasıyla tespit edilmiştir. Grafiklerin ordinatındaki değerler % geçirgenlik miktarını, apsisindeki değerler ise tarama yapılan görünür ışık dalga boyu aralığını vermektedir.

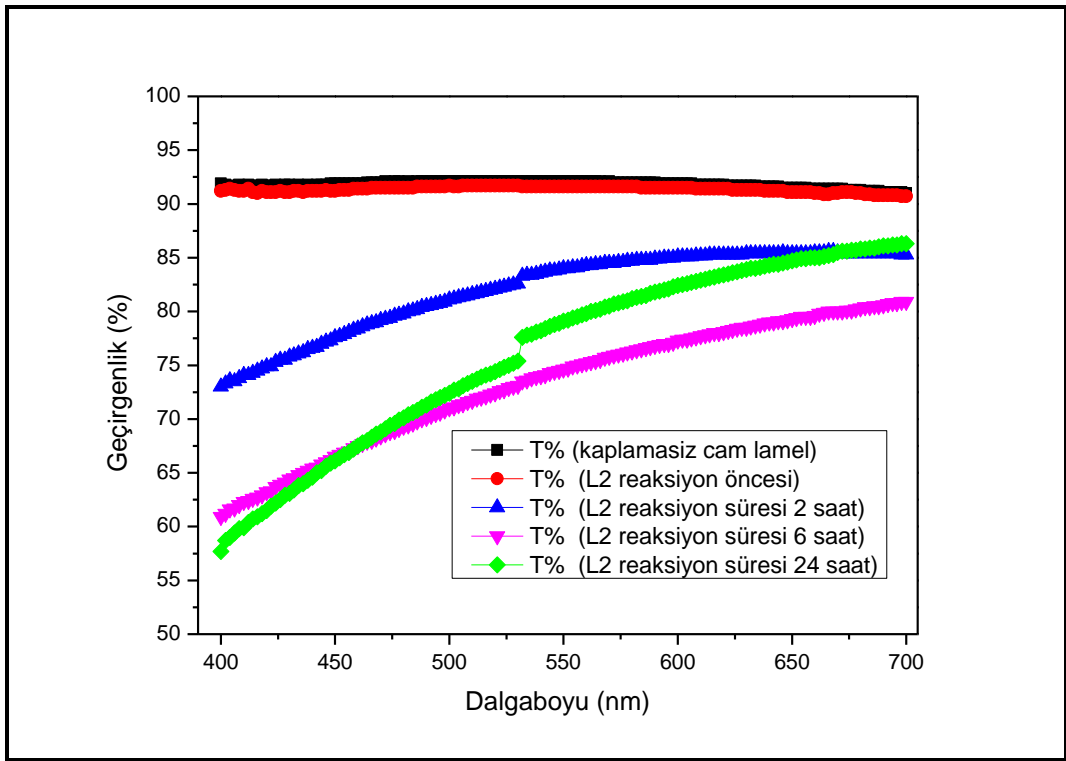


Şekil 5.11: Emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA asidik lateksi sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.

Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA (Asidik, Lateks 1) lateksi için, reaksiyon süresine göre görünür ışık geçirgenliği Şekil 5.11’de görüldüğü gibi %90’dan %40’a kadar düşmüştür. Reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarıldıkça daha şeffaf kaplamalar elde edilmiştir. Fakat cam yüzey üzerine MTCS kaplanarak elde edilen yüzeyler ile karşılaştırdığımızda şeffaflıktan kayıp daha fazladır.

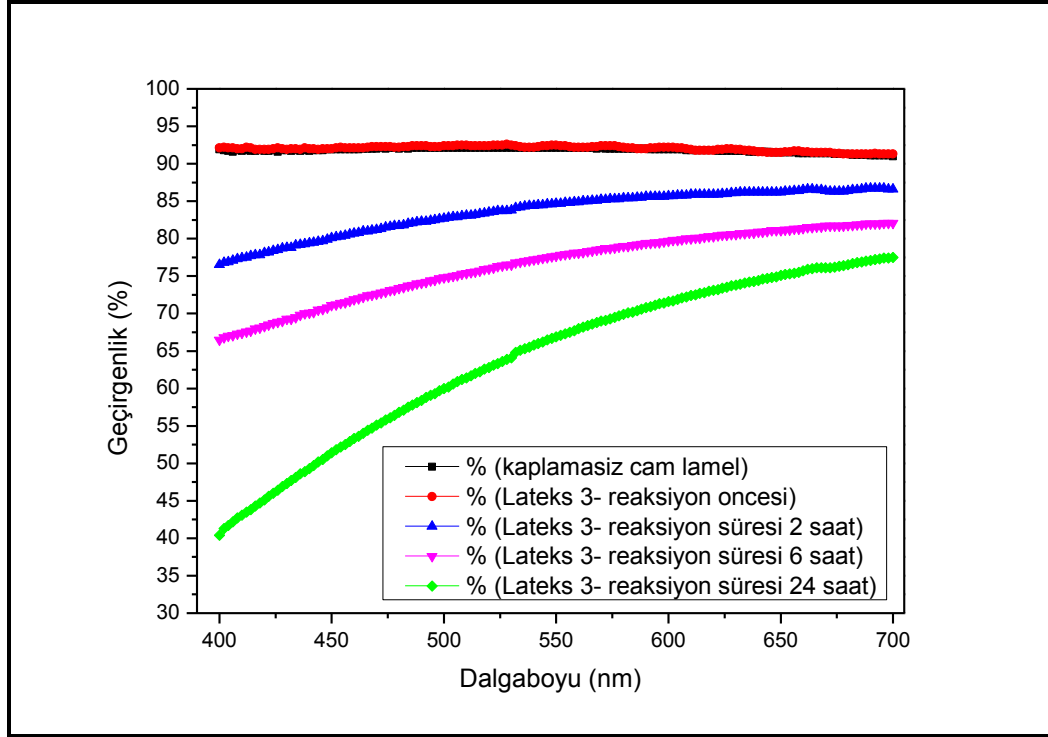
Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA (Bazık) lateksleri, lateks 2 (konsantre) ve lateks 3 (seyreltilmiş lateks 2’den elde edilen) için reaksiyon süresine göre görünür ışık geçirgenliği grafikleri Şekil 5.12 ve 5.13’de verilmiştir. İlk

olarak kaplanmamış cam lamel kadar (%92) görünür ışık geçirgenliğine sahip olan ince film kaplama yüzeyleri sıvı faz kaplama reaksiyonları sonucunda görünür ışık geçirgenliklerini %40'a kadar kaybetmişlerdir. Lateks 2 için reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkartıldıkça daha opak yüzey elde edildiği şeffaflıkta kayıp olduğu tespit edilmiştir. Seyreltilen lateksten elde edilen kaplamaların görünür ışık geçirgenlikleri konsantre lateksten hazırlanan ince film kaplama yüzeylerine göre daha düşük ışık geçirgenliğine sahiplerdir. Yani seyreltik lateks, konsantre latekse göre reaksiyon sonucunda daha opaktır.

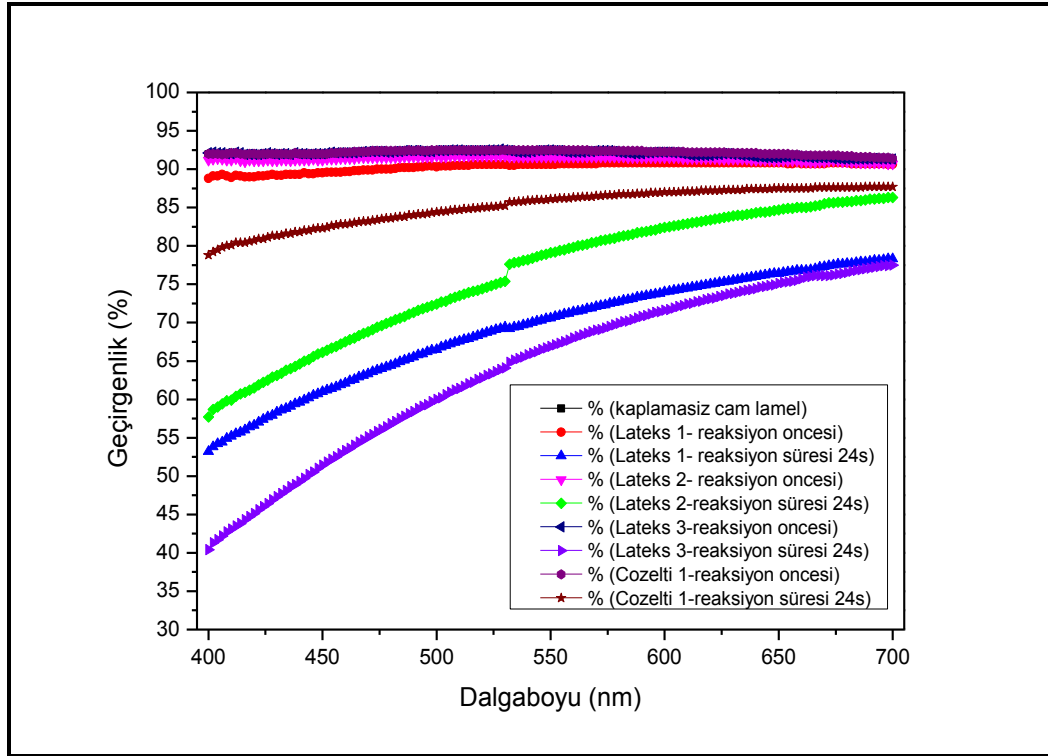


Şekil 5.12: Emülsiyon polimerizasyonu bazik BA/MMA/MAA konsantre bazik lateksi (Lateks 2) sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.

Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA çözeltisi ile daldırma yöntemiyle yapılan ince film kaplamaların sıvı faz kaplama reaksiyonu öncesi ve sonrası % görünür ışık geçirgenliği grafikleri Şekil 5.14'de verilmiştir. Aynı içeriğe sahip emülsiyon polimerizasyonu lateksi ile karşılaştırdığımızda aynı sıvı faz kaplama reaksiyonu süresinde daha yüksek % geçirgenlik vermektedir.

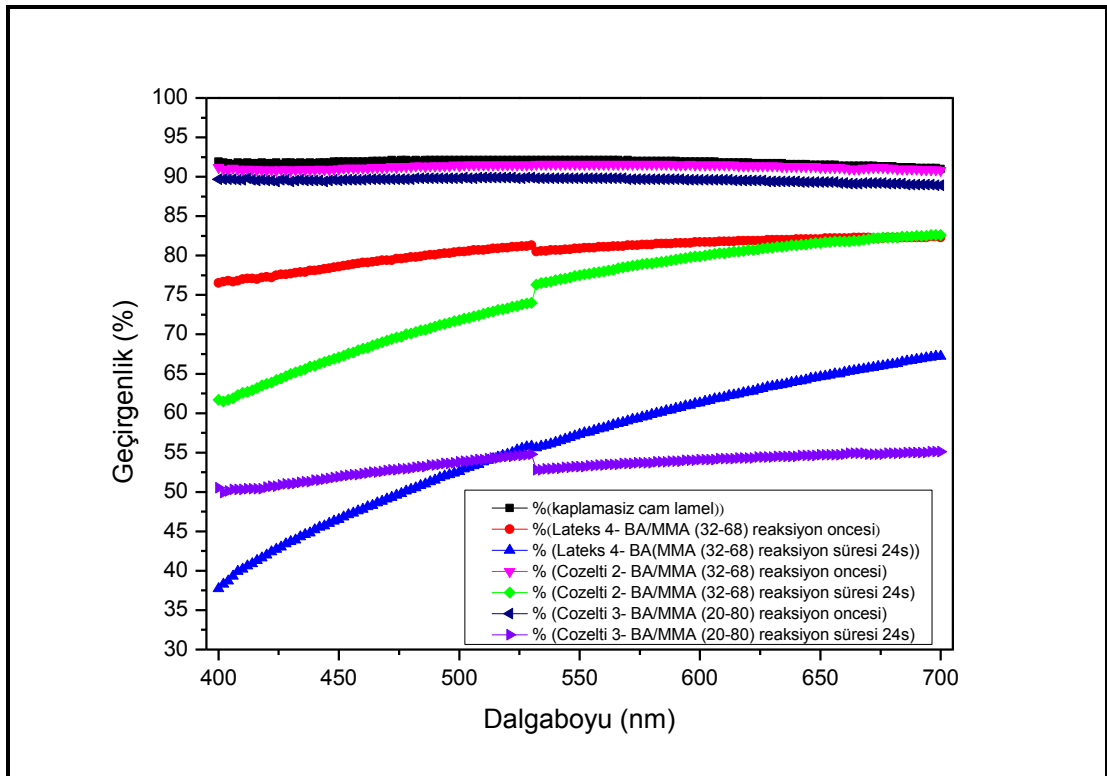


Şekil 5.13: Emülsiyon polimerizasyonu bazık BA/MMA/MAA seyreltik bazık lateksi (lateks 3) sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.



Şekil 5.14: Emülsiyon ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA lateks ve çözeltilerin görünür ışık geçirgenlikleri grafiği.

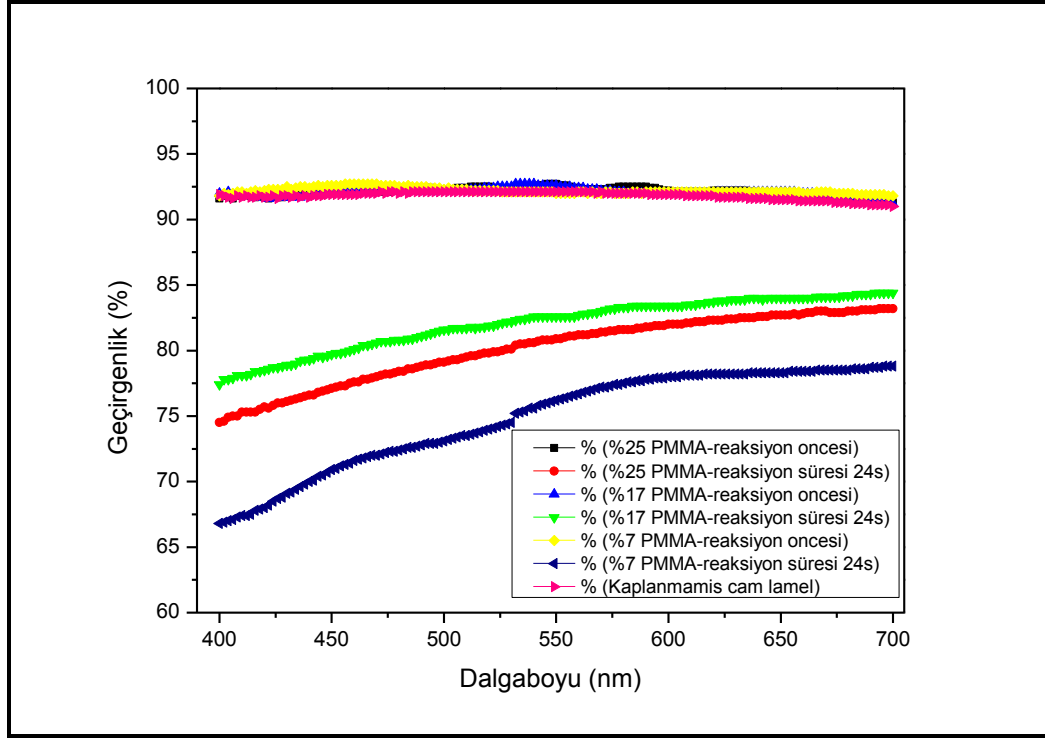
Poli (butil akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimer lateksi ve çözeltileri ile hazırlanan ince film kaplamaların sıvı faz reaksiyonu öncesi sonrası grafikleri Şekil 5.15’de gösterilmiştir. Aynı içeriğe sahip olan çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer BA/MMA (32-68) çözeltisi ile daldırma yöntemiyle ince film kaplanan kaplama, emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateksin daldırma yöntemiyle ince film kaplamasına göre yaklaşık %15 daha yüksek değerde görünür ışık geçirgenliğine sahiptir. Aynı içeriğe sahip kaplamaları karşılaştırdığımızda sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrasında çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer daha yüksek % geçirgenlik değeri vermektedir. BA/MMA kopolimerindeki butil akrilat miktarının molce %20’ye düşürülüp MMA oranının molce %80’e çıkartılarak elde edilen çözülden daldırma yöntemiyle ince film kaplanan kaplama kopolimer BA/MMA (32-68) çözeltisine göre sıvı faz kaplama sonucunda daha düşük % görünür ışık geçirgenliği vermektedir.



Şekil 5.15: Kopolimer BA/MMA emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan lateks ve çözeltilerin sıvı faz kaplama öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenliği grafiği.

Butil akrilat katılmayan saf PMMA çözelti polimerinde daldırma yöntemi ile kaplama yapılırken daha homojen yüzeyler elde edilebilmek için tolüen ilavesi ile

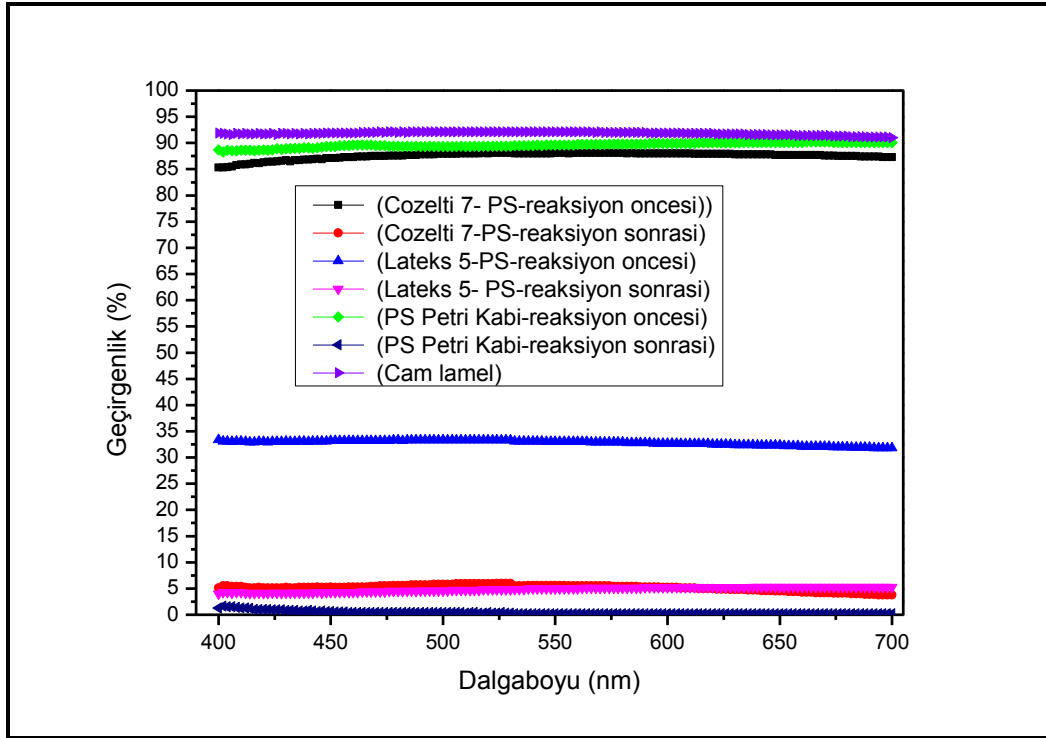
seyreltilerek farklı katı polimer miktarına sahip olan çözeltiler elde edildi. Yapılan denemeler öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenliği grafikleri Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Elde edilen yüzeylerin ışık geçirgenlikleri butil akrilat katılarak hazırlanan kopolimere göre daha iyi olmasına rağmen temas açısı değerleri düşüktür. Fakat süperhidrofob yüzeyler elde edilememesine rağmen saf PMMA için Si- filament büyütme de başarılı diyebiliriz.



Şekil 5.16: Çözeltili polimerizasyonla hazırlanan PMMA sıvı faz kaplama öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenlik grafiği.

Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateks ve çözeltili polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren çözeltisinden elde edilen kaplamaların ve polistiren petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonu öncesi ve sonrası görünür ışık geçirgenliği grafiği Şekil 5.17'de verilmiştir. Çözeltili polimerizasyonla hazırlanan daldırma yöntemiyle elde edilen ince film kaplamanın ve polistiren petri kabının görünür ışık geçirgenlikleri %90 civarındayken sıvı faz kaplama reaksiyonu sonucu %2'ye kadar düşmüştür. Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren lateksinin daldırma yöntemiyle elde edilen ince film kaplamanın ışık geçirgenliği reaksiyon öncesi %30 iken reaksiyon sonrasında çözeltili polimerizasyonla hazırlanan ve petri kabı gibi düşük

görünür ışık geçirgenliği (%3) vermektedir. Kaplamalar tamamen opak hale gelmektedirler.



Şekil 5.17: Polistirenlerin reaksiyon öncesi ve sonrası görünür ışık grafikleri: Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan lateks kaplaması, çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan polistiren çözeltisinden elde edilen kaplama ve polistiren petri kabı ile yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları.

5.12. Bulguların Tartışılması

Modifiye edilmemiş cam lamel üzerindeki su denge temas açısı ($62\pm 4^\circ$) ve yüzeyine hidroksil grupları takılması için “piranha” çözeltisinde bekletilen cam lamelin temas açısı ($16\pm 3^\circ$) karşılaştırıldığında su damlasının “piranha” çözeltisinden geçirilmiş cam lamel yüzeyleri üzerinde daha fazla yayıldığı ve daha düşük su temas açısı değeri ölçüldüğü görüldü (Tablo 5.1, Şekil 5.1).

Si-filament büyütme çalışmalarında MTCS kullanılarak yapılan denemelerde yüzeydeki temas açısı, ayrıca sıvı faz kaplama sonrası yüzey üzerinde oluşan nanoyapıların şekli ve boyutlarının değişimi, denemelerde kullanılan çözücünün türüne ve her çözücü için değişen MTCS konsantrasyon değerlerine göre incelendi.

Çözücü olarak tolüen ve 0,025 M MTCS kullanılarak hazırlanan yüzeyin denge temas açısı $116\pm 2^\circ$, ve temas açısı karmaşası 22° ’dir. MTCS oranı 0,05 M olup reaksiyon süresi 1’den 48 saate çıkarıldığında denge temas açısı $163\pm 3^\circ$ ve temas açısı karmaşası 12° olan bir süperhidrofob yüzey elde edildi. 0,08 M MTCS için reaksiyon çözeltisine reaksiyonu hızlandırması amacıyla asit eklenmesi sonucu benzer denge temas açısı değerleri bulundu (Tablo 5.2). Çözücü olarak tolüen kullanılan çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde ise cam lamel yüzeyinde düzenli nanofilament oluşumu gözlemlenmedi. 0,025 M MTCS için sıvı faz kaplama sonucu elde edilen yüzeyde küçük polisiloksan çubuklar ve polisiloksan küreler tespit edildi. Konsantrasyon 0,05 M olduğunda, 24 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyinde 50-120 nm çapında farklı nanoküreler elde edildi. MTCS konsantrasyonu 0,1 M’a yükseltildiğinde ise, cam yüzeyinde küçük nanoçubuklar ve nanoküre kümeleri oluştuğu gözlemlendi (Tablo 5.9). Tolüen ile yapılan Si-filament büyütme çalışmalarının başarısız olma sebebinin standart tolüen içindeki yüksek su içeriğinin (250 ppm) varlığı olarak düşünüldü. Literatür de bu durum 2011 yılında Jin ve grubu tarafından 180 ppm civarında su içeriğine sahip olan tolüenden hazırlanan yüzeylerde nanoküreler oluştuğunu göstermesiyle uyumludur. Temas açısı değerini 135° ’den yüksek elde edememişlerdir [Jin, 2011]. Reaksiyon çözeltisi karıştırılmadan 0,08 M MTCS için 4 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda cam yüzeyini tam kapatmayan nanofiberler elde edildi. Aynı koşullarda reaksiyonu hızlandırması amacıyla katalist olarak reaksiyon çözeltisine asit eklenen deneme de ise benzer şekilde yüzeyi tam kaplamayan nanofiberler elde edildi (Tablo 5.9).

Reaksiyon çözeltilisine asit eklenmesiyle temas açısı değerleri ve SEM görüntülerinde kayda değer bir gelişme gözlemlenmedi.

Sıvı faz kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin görünür ışık geçirgenlikleri 400-700 nm dalga boyunda tarama yapılarak grafiklere aktarıldı. Tolüende 0,025M-0,1M MTCS ile gerçekleştirilen reaksiyonlar için görünür ışık geçirgenlikleri ölçüldüğünde 0,05 M için en yüksek (%90, $\lambda=550$ nm) % görünür ışık geçirgenliği tespit edildi. En düşük % görünür ışık geçirgenliği ise %88 ($\lambda=550$ nm) ile 0,08 M MTCS ile elde edildi. Bu değerler kaplama yapılmamış cam lamelin görünür ışık geçirgenliği (%92, $\lambda=550$ nm) ile karşılaştırıldığında kaplama sonrası şeffaflıkta çok fazla kayıp olmadığı saptandı (Şekil 5.6).

Çözücü olarak daha az su içeriğine sahip olan ve Bölüm 4.1.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan kurutulmuş tolüen içinde 0,025 M-0,14 M MTCS kullanıldığında su içeren standart tolüene göre daha yüksek temas açısı değerleri elde edildi (Tablo 5.3). Kurutulmuş tolüen ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda süperhidrofob yüzeyler hazırlanması mümkün oldu. Elde edilen yüzeyler standart tolüen kullanılarak elde edilen yüzeylere göre daha düşük temas açısı karmaşası değerlerine sahiptirler. Reaksiyonda kurutulmuş tolüen kullanıldığında kaplamanın temas açısı değerine reaksiyon süresinin de küçük bir etkisi vardır. 1-48 saat reaksiyon süreleri için temas açısı değerleri 160° - 168° arasındadır. Temas açısı değerleri Khoo ve arkadaşlarının çalışmasında rapor edilen temas açısı sonuçlarıyla uyumludur [Khoo, 2008]. Kurutulmuş tolüen ile hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde 0,025 M ve 0,05 M MTCS için küçük nanofilamentlere bağlanan küçük nanoküreler gözlemlendi. MTCS konsantrasyonu 0,08 M ve 0,1 M’a çıkarıldığında nano filament yapıların kaybolduğu ve yüzeyde nanoküre yapılarının oluştuğu görüldü (Tablo 5.10). 0,08 M MTCS için reaksiyon çözeltilisi karıştırılmadan oda sıcaklığında bekletilerek yapılan çalışmalarda cam yüzeyinde nanofiber oluşumları tespit edildi. Aynı koşullarda reaksiyon çözeltilisine HCl eklenerek gerçekleştirilen çalışma sonucunda ise, cam yüzeyinde hem nanofiberler hem de nanoküreler oluştuğu görüldü. 0,05 M MTCS için reaksiyon süresince reaksiyon çözeltilisi karıştırılarak, 1-48 saat reaksiyon süreleri için yapılan deneylerde 1, 6, 24, 48 saat reaksiyon süresi için cam yüzeyinde nanofiberler ve nanoküreler gözlemlenirken 12 saatte nanofiber kümeler gözlemlendi (Tablo 5.10).

Kurutulmuş tolüen ve 0,025M-0,1M MTCS kullanılarak yapılan sıvı faz kaplama reaksiyonları sonucu elde edilen yüzeylerin % görünür ışık grafikleri

incelendiğinde 0,05, 0,08, 0,1 M MTCS konsantrasyonları için benzer % görünür ışık geçirgenlik değerleri (%77-%78, $\lambda=550$ nm) elde edildi. Ancak, 0,025 M için %65 ($\lambda=550$ nm) görünür ışık geçirgenliği ile yarı saydamlığa daha yakın bir yüzey hazırlandığı görüldü (Şekil 5.7). Sonuç olarak, kurutulmuş tolüen kullanılarak şeffaf polisiloksan kaplama hazırlanması konusunda başarısız olunmuştur.

Açık sistemde kurutulmuş tolüen ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda kurutulmuş tolüenin su içeriği, nemli ortamda su buharı emilimi sebebi ile artmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzeyde karışık nanofilament ve nanoküre yapıları oluşmaktadır. Tolüen ve su içeriği azaltılmış kurutulmuş tolüen ile yapılan çalışmaların SEM görüntülerine bakıldığında cam yüzeyler üzerinde homojen olmayan, çok küçük nanofiberler ve kümeleşmiş nanoküreler olduğu görülmektedir. Standart tolüen ve kurutulmuş tolüende polisiloksan nanofiber büyümesi araştırmalarında açık sistemde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda cam yüzeyinde düzenli polisiloksan nano filament yapılarının oluşumu çok zor ve pratik olarak uygun değildir. Tolüen de polisiloksan nanofilamentlerin elde edilmesi hassas bir şekilde kontrol edilerek kapalı bir sistemde yapılmasıyla mümkün olabilir [Khoo, 2008]. Literatürde konuyla ilgili yayınların tümünde reaksiyon sistemindeki su varlığının etkisi vurgulanmıştır. Çözücü seçimi polisiloksan nanofiber büyütme reaksiyonlarında çok önemlidir. Bir cam yüzeyinde yüzey kondense suyun ince filmin bulunmasından dolayı her durumda tamamen susuz değildir ve bu su katmanı silanın tek tabaka oluşumu ve polikondenzasyon ile sonraki nanofiberlerin büyümesi için gereklidir [Wasserman, 1989], [Silberzan 1991], [Seeger, 2006], [Gao and McCarthy 2006]. Ancak, sistemde fazla su varsa hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının değişimi sebebiyle yüzey yapısında beklenmedik morfolojiler oluşabilir.

Açık sistemde çözücü olarak standart tolüenden daha az, kurutulmuş tolüenden daha fazla su içeriğine (kurutulmuş tolüenin reaksiyon başlangıcında su içeriği 35 ppm iken açık sistem olduğu için reaksiyon boyunca su miktarı artmış olabilir) sahip olan doygun standart petrol eteri (su içeriği 100 ppm, doygun olduğu için reaksiyon boyunca bu değer sabit kalmaktadır) kullanıldığında başarılı bir şekilde süperhidrofob yüzeyler elde edildi. 0,025 M MTCS konsantrasyonunda elde edilen kaplama yüzeyleri yüksek temas açısı vermektedir ($\theta_e=164\pm 3^\circ$ ve $\theta_a=168\pm 3^\circ$). Temas açısı karmaşası (CAH) 16° 'dir. MTCS oranı 0,05M'a yükseltildiğinde temas açısı değerinde hafif bir azalma görülürken daha düşük temas açısı karmaşası (12°) elde

edildi. MTCS oranı 0,08 M (20°) ve 0,1M'a (29°) yükseltildiğinde ise yüksek temas açısı elde edilme edilmesine rağmen temas açısı karmaşası değerlerinin daha yükseldiği görülmektedir. 0,08 M MTCS kullanılarak reaksiyon çözeltisine gerek asit eklenerek; gerekse de asit eklenmeden gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonlarında elde edilen hidrofob yüzeylerin denge temas açısı değeri 146° dir. Reaksiyon çözeltisine HCl eklenmesi denge temas açısı değerine etki etmemiştir (Tablo 5.4). Elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde, MTCS konsantrasyonu hangi değerde olursa olsun cam yüzeyinde polisiloksan nanofilamentler elde edildi (Tablo 5.11). Nanofilamentlerin çapı 31±3 nm ile 42±3 nm aralığında değişmektedir. Yüzeylerin temas açısı karmaşaları ise 9-22° arasındadır (Tablo 5.11). 0,025M-0,1 M MTCS aralığında 24 saatte yapılan reaksiyonlar sonucu cam yüzeylerde polisiloksan nanofilament oluşumu görüldü (Tablo 5.12). 0,05 M MTCS kullanılarak 1, 6, 12, 24, 48 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde ise, cam yüzeyi üzerinde polisiloksan nanofilament büyümesi 1 saatte yüzeyi tamamen kaplamadan ve rastgele nano filament dağılımı ile gözlemlendi. Reaksiyon süresi arttıkça yüzey üzerinde oluşan filamentler daha uzun olmakta ve tüm yüzeyi kaplamaktadır. Nanofilamentlerin çapı 1-48 saat reaksiyon sürelerinde 31±2 nm'den 45±2 nm'ye kadar çıkmaktadır (Tablo 5.13). 0,025M-0,1 M MTCS kullanılarak gerçekleştirilen sıvı faz kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin görünür ışık geçirgenlikleri 400-700 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılarak grafiğe döküldü. "Piranha" ile aktive edilmiş cam lamelin geçirgenliği %92 ($\lambda=550$ nm) iken 0,05 M MTCS ile yapılan reaksiyon sonucunda en şeffaf yüzey %89 ($\lambda=550$ nm) ışık geçirgenliği ile elde edildi. 0,08 M'da ise %84 ($\lambda=550$ nm) ile en az şeffaflığa sahip olan yüzey elde edildi (Şekil 5.8). 0,05 M için reaksiyon süresi denemesi yapıldığında ise 1,6 ve 24 saat için kaplanmamış cam lamele yakın değerinde % geçirgenlik (%91-%93, $\lambda=550$ nm) elde edildi (Şekil 5.9).

Petrol eterinde cam yüzeyinde süperhidrofobik nanofiber kaplaması için en uygun koşulların, 0,05 M MTCS konsantrasyonu ve 2 saat reaksiyon süresi olduğu belirlendi. Ancak, 2 saat reaksiyon süresinde hazırlanan yüzeyin % görünür ışık geçirgenliğine bakıldığında %84 ($\lambda=550$ nm) civarındadır. Fakat 24 saat reaksiyon süresinde kaplanmamış cam lamelden biraz daha fazla %93 ($\lambda=550$ nm) % görünür ışık geçirgenlik değeri elde edildi (Şekil 5.9). Bu sebeple en uygun MTCS oranı 0,05M ve reaksiyon süresi 24 saat olarak tayin edilmiştir ve bundan sonra tezin ikinci

kapsamını oluşturan polimer yüzeyler üzerinde polisiloksan nanofilament oluşumları için 0,05 M MTCS oranı ve 24 saat reaksiyon süresi kullanılmıştır.

MTES ve MTMS organosilanları ile gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonlarında tek silan konsantrasyonu (0,14 M) kullanıldı. MTES ve MTMS'nin hidrolizi klorosilanlarla karşılaştırıldığında çok yavaştır. Bu yüzden katalist olarak HCl eklemek reaksiyonları hızlandırmak için önemlidir. Bu çalışmalarda reaksiyon çözeltisine eklenen asit oranının temas açısına ve yüzey morfolojisine etkisi incelendi. Kurutulmuş tolüen veya petrol eteri ile MTES organosilani kullanılarak molce 0,68-3,3 arasındaki asit/silan oranında reaksiyonlar gerçekleştirildi. Petrol eterinde, molce 3,3 asit/ silan oranında, 2 ve 4 saat reaksiyon sürelerinde yapılan denemeler sonucunda hedeflendiği gibi süperhidrofobik yüzeyler elde edilirken diğer çalışmalarda homojen olmayan hidrofobik yüzeyler elde edildi (Tablo 5.5). Ancak elde edilen polisiloksan kaplamalar tamamen şeffaf ve homojen değildir, cam yüzeylerinin belli bölgelerinde kümeleşmiş beyazlıklar mevcuttur. MTMS ile yapılan denemelerde molce 0,21-3,3 asit/silan oranında, 1,5-24 saat reaksiyon süresi aralığında denemeler yapıldı. Fakat, süperhidrofob yüzeyler elde edilemedi. Ulaşılan en yüksek denge temas açısı 136° 'dir (Tablo 5.6). Elde edilen kaplama yüzeyleri homojen ve şeffaf değildir. Cam yüzeylerinde bölgesel olarak beyazlıklar bulunmaktadır. Bu çalışmaların SEM görüntülerine bakıldığında MTES için molce asit/ silan oranı 0,68 denemelerin 2 saat reaksiyon süresinde cam yüzeyini tam kaplamayan polisiloksan nanofilamentler görüldü. Ancak reaksiyon süresi 4 saate çıkarıldığında oluşan bu nanofilamentlerin miktarında azalma olduğu gözlemlendi. Molce 1,08'e çıkarılan asit/silan oranı için 4 saat reaksiyon süresinde cam yüzeyini tamamen kaplayan nanoküreler bulunurken; 3, 6, 8, 12 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam yüzeyini tam kaplamayan daha küçük nanoküreler oluşmuştur. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda cam yüzeyinde polisiloksan filamentlere rastlanmamıştır (Tablo 5.14). Aynı şekilde MTMS kullanılan çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarılmasına rağmen cam yüzeyini kaplayan polisiloksan nanofiber oluşumu gözlenmemiştir (Tablo 5.15). Cam yüzeyinde MTCS'de olduğu gibi tüm yüzeyi kaplayan nanofilamentlerin elde edilememe sebebi, MTCS'nin MTES ve MTMS'den daha reaktif olması, daha düşük kaynama noktası değerine sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında polikondenzasyon reaksiyonlarını daha kolay gerçekleştirmesidir.

Ph-TES, PTMO ve 3,3,3-TFPTCS organosilanları ile 24 saatte gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonları sonrası denge temas açıları sırasıyla $93\pm 8^\circ$, $99\pm^\circ$, $87\pm 7^\circ$ olan hidrofob yüzeyler elde edildi (Tablo 5.7). İstenilen yüksek temas açısı değerleri elde edilemediği için bu yüzeylerin SEM görüntülerine bakılmamıştır.

0,05 M ve 0,1M n-PTCS ve çözücü olarak tolüen kullanılan reaksiyonlar sonucunda elde edilen yüzeyler hidrofob, çözücü olarak petrol eteri kullanılan denemeler, 24 saat reaksiyon süresi için belli bölgelerinde süperhidrofob, belli bölgelerinde hidrofob olan yüzeyler elde edilmiş ve denge temas açısı $151\pm 11^\circ$ 'dir. Reaksiyon süresi 48 saate çıkarıldığında denge temas açısı $157\pm 9^\circ$ olarak ölçülmüştür. n-PTCS'in konsantrasyonu 0,1 M'a çıkartıldığında ise 24 saat reaksiyon süresinde denge temas açısı $153\pm 5^\circ$ 'dir. (Tablo 5.7). Bu çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde cam yüzeyinde polisiloksan nanofiberler tespit edilemedi. Yüzeyde denizyıldızına benzer ya da çubuk şeklinde nanoyapılar elde edildi (Tablo 5.16). 0,05 M konsantrasyon 24 ve 48 saat reaksiyon süreleri için cam yüzeyinde nanoküreler oluşmuştur. Silan konsantrasyonu 0,1 M'a çıkartıldığında ise nanoküreler kaybolmuş cam yüzeyini tam kaplamayan nanofiberler elde edilmiştir. n-PTCS'in kaynama noktası $123-124^\circ\text{C}$ olduğu ve oda sıcaklığında reaktifliğini arttırmak amacıyla Bölüm 4.2.3.3'de anlatıldığı gibi reaksiyon çözeltisi (çözücü+n-PTCS) ısıtılarak gerçekleştirilen denemede ise $153\pm 6^\circ$ denge temas açısı değeri elde edilmiştir. 0,05 M'da n-TPCS ısıtılarak yapılan deneme sonucunda nanofilamentlere bağlanan kümeleşmiş nano küreler görüldü (Tablo 5.17). Ph-TES, PTMO, 3,3,3-TFPTCS ve n-PTCS organosilanlarının polimerleşmesini sağlayarak cam yüzey üzerinde nanofilamentler büyütülemedi.

Etoksi ve metoksi silanlarının hidroliz tepkimeleri yavaştır. Reaksiyon çözeltisine ilave edilen metiltriklorosilan katalist olarak reaksiyon sistemine asit sağlamaktadır [Zimmerman, 2008]. MTES ve MTMS ile yaptığımız çalışmalar sonucunda literatürde kapalı sistemde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu oluşturulduğu gibi polisiloksan nanofilamentler elde edemememiz üzerine denemelerimizde MTCS ilave ederek organosilan karışımlarıyla sıvı faz kaplama reaksiyonları gerçekleştirmeye karar verdik. (MTCS+MTES) organosilan karışımı ile yapılan deneylerde çözücü olarak tolüen kullanılan çalışmalarda süperhidrofobik yüzeyler elde edilememiştir (Tablo 5.8). Bunun yanı sıra elde edilen kaplama yüzeyleri homojen değildir. Bunun aksine, çözücü olarak petrol eteri kullanılan çalışmaların

bazılarında (molce 0,48 ve 1,45 asit/silan oranına sahip olanlar, 4 saat reaksiyon süresinde) süperhidrofob yüzey ve en yüksek denge temas açısı değerleri $161\pm 2^\circ$, $160\pm 5^\circ$ elde edilmiştir. (MTCS+MTMS) organosilan karışımı ile gerçekleştiren reaksiyonlar sonucunda ise süperhidrofob yüzeyler hazırlanamamıştır. MTCS ve n-PTCS organosilan karışım deneylerinde (MTCS+MTES) veya (MTCS+MTMS) karışımlarından farklı olarak HCl kullanılmadan çözücü olarak petrol eteri kullanıldığında 24 saat reaksiyon süresi için süperhidrofob yüzey ve $156\pm 4^\circ$ denge temas açısı değeri bulunmuştur. (PTMO+MTCS) organosilan karışımında ise 6 saat reaksiyon süresinde $141\pm 8^\circ$ denge temas açısı değerine sahip olan, pek de homojen olmayan bir kaplama elde edilmiştir (Tablo 5.8). Bu çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde ise, (MTES+MTCS) organosilan karışımı reaksiyonlarında çözücü olarak gerek tolüen gerekse petrol eteri kullanıldığında cam yüzeyinde polisiloksan nanofilamentler oluşturulamamıştır. Cam yüzeyini tam kapatmayan nanoküre yapıları elde edilmiştir (Tablo 5.18, 5.19). (Ph-TES+MTCS) organosilan karışımına asit eklenmeden 4 saatte gerçekleştirilen ve (n-PTCS+MTCS) silan karışımına asit eklenmeden 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda hazırlanan cam yüzeylerde nanoküreler elde edilmiştir. (PTMS+MTCS) silan karışımına asit eklenerek molce asit/ silan oranı 0,24 olan, 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda cam yüzeyini tam kaplamayan polisiloksan nanofiberler oluşturulmuştur (Tablo 5.20).

MTES, MTMS, Ph-TES, n-PTCS ve PTMS organosilanlara MTCS ilave edilse de hedeflenen özelliklere sahip süperhidrofob, homojen ve kaplama yüzeylerinde nanofilamentler oluşumu görülen yüzeyler elde edilememiştir. MTCS'in sisteme eklenmesiyle katalist olarak yeterli asit miktarı sağlanamamıştır.

Tezin ikinci aşamasında yüzeye hiçbir aktivasyon işlemi yapılmadan emülsiyon veya çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan polimerlerden cam lamellere daldırma yöntemi ile kaplanan ince, düz film kaplama yüzeyleri üzerine MTCS'in hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda polisiloksan nanoyapılar elde edilmeye çalışıldı. Sıvı faz kaplama reaksiyonlarında çözücü olarak petrol eteri ve 0,05 M MTCS kullanıldı. Bölüm 4.2.2'de anlatıldığı gibi daldırma yöntemi ile cam lameller üzerine düz ince film kaplamak için Tablo 5.21 ve Tablo 5.22'de verilen polimer çözeltileri ve lateksler kullanıldı. İnce düz kaplanan filmlerin temas açıları ölçüldü (Tablo 5.21, Tablo 5.22) ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi için SEM görüntüleri çekildi (Tablo 5.23, Tablo 5.24). Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış olan butil

akrilat, metil metakrilat, metakrilik asit (BA/MMA/MAA) asidik ve bazik latekslerinde (Lateks 1, 2, 3) reaksiyon süresi 2, 6 ve 24 saat olmak üzere üç farklı sürede gerçekleştirildi. Lateks 1, 2 ve 3 için temas açısı değerleri incelendiğinde emülsiyon polimerizasyonu BA/MMA/MAA içeriğine sahip lateksler için hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler elde edildi (Tablo 5.26). Lateks 1 olarak adlandırılan BA/MMA/MAA asidik lateksi için aynı MTCS konsantrasyonunda reaksiyon süresi denemesi yapılan çalışmaların SEM görüntüleri incelendiğinde 24 saat reaksiyon süresinin tüm yüzeyi kaplayan polisiloksan nanofilament oluşumu için yeterli olduğu gözlemlendi. Reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarıldığında oluşan polisiloksan nanofiberlerin çaplarında pek bir değişim olmamasına rağmen 24 saat reaksiyon süresinde denge temas açısında düşüş olmasına rağmen polisiloksan nanofilamentler daha uzun ve tüm yüzeyi kaplamaktadır (Tablo 5.32). BA/MMA/MAA bazik lateksi (Lateks 2) için reaksiyon süresi arttıkça temas açısı da doğru orantılı olarak arttığı tespit edildi ($130\pm6^\circ$ - $163\pm3^\circ$). Temas açısı karmaşası değerleri ise 15 - 16° arasında değişmektedir (Tablo 5.26). Lateks 2 için 2, 6, 24 saat reaksiyon süreleri denemeleri yapılan çalışmalarda 24 saat reaksiyon süresinde yüzeyde polisiloksan fiber oluşumu görülmektedir (Tablo 5.33). Lateks 3 için temas açısı değerleri incelendiğinde hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler elde edildi (Tablo 5.26). 2, 6 ve 24 saat reaksiyon süreleri için 24 saat reaksiyon süresinde yüzeyde polisiloksan fiber oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate çıkarıldığında oluşan polisiloksan nanofiberlerin çapları 34 ± 6 nm'den 50 ± 5 nm'e yükselmiştir ve polisiloksan nanofilamentler tüm yüzeyi kaplamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA lateksleri için Si-filament büyütme lateksin pH'ının etkisinin olmadığı tespit edildi.

Aynı kompozisyona sahip (BA/MMA/MAA) çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan çözülden elde edilen kaplama yüzeyinde 28 ± 6 nm çaplarına sahip polisiloksan nanofiber oluşumları gözlemlendi. Aynı kompozisyona sahip BA/MMA/MAA lateksinde veya çözeltisinde Si-filament büyütme için emülsiyon polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonundan daha iyi sonuç vermektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda fiber çapları daha yüksektir, tüm yüzeyi kaplamaktadır ve temas açısı değerleri de daha yüksektir. Bu çalışmaların sıvı faz kaplama öncesi ve sonrası % görünür ışık geçirgenlikleri ölçüldüğünde ise, sıvı faz kaplama öncesi benzer % görünür ışık geçirgenliklerine sahiptirler. Ancak, 24 saat reaksiyon süresinde sıvı faz kaplama sonrasında çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan yüzey %85 ($\lambda=550$ nm),

emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan yüzey %78 ($\lambda=550$ nm) görünür ışık geçirgenliğine sahiplerdir. Çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan yüzey reaksiyon sonrasında daha şeffaftır (Şekil 5.14).

Lateks 1, 2 ve 3'den farklı olarak içerisindeki metakrilik asit katılmadan hazırlanan lateks 4 (BA/MMA (32-68)) ile elde edilen ince, düz, hidrofilik film kaplamanın sıvı faz kaplama reaksiyonu sonucunda denge temas açısı $167\pm 1^\circ$ süperhidrofob yüzey elde edildi (Tablo 5.27). Yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde hem nanoküreler hem de nanofiberlerin olduğu görüldü. Nanofiberlerin çapları 60 ± 10 nm değerlerindedir (Tablo 5.35). Aynı içeriğe sahip çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan yüzeyde yapılan Si-filament büyütme çalışmaları sonucunda, daha düşük denge temas açısı ($159\pm 6^\circ$) ve daha düşük temas açısı karmaşası 13° değerlerine sahip olan süperhidrofob yüzey elde edildi (Tablo 5.29). SEM görüntüsüne bakıldığında yüzeyde 42 ± 12 nm çapında polisiloksan nanofilamentler görüldü (Tablo 5.37). Butil akrilat miktarı azaltılarak hazırlanan kopolimer butil akrilat metilmetakrilat (20-80) çözeltisinde ise benzer denge temas açısı değeri ($159\pm 6^\circ$) ve 13° temas açısı karmaşası elde edildi (Tablo 5.29). SEM görüntüsü incelendiğinde 50 ± 5 nm çap değerlerine sahip polisiloksan fiberler oluşmuştur (Tablo 5.37). Butil akrilat miktarının azaltılmasıyla temas açısı değerlerinde ve yüzeyde oluşan nanoyapılarda pek bir değişim olmamaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu ile ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimerlerin sıvı faz kaplama sonrası % görünür ışık geçirgenlikleri incelendiğinde, aynı içeriğe sahip olan çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer BA/MMA (32-68) yüzeyi, emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA (32-68) yüzeyine göre yaklaşık %15 daha yüksek değerde görünür ışık geçirgenliğine sahiptir. Aynı içeriğe sahip kaplamaları karşılaştırdığımızda sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrasında çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan kopolimer yüzeyi daha yüksek % geçirgenlik değeri vermektedir. BA/MMA kopolimerindeki butilakrilat miktarının molce %20'e düşürülüp MMA oranının molce %80'e çıkartılarak elde edilen çözülden daldırma yöntemiyle ince film kaplanan kaplama kopolimer BA/MMA (32-68) yüzeyine göre sıvı faz kaplama sonucunda daha düşük % görünür ışık geçirgenliği vermektedir (Şekil 5.15).

Butil akrilat katılmadan saf MMA ile hazırlanan saf PMMA çözeltilerinden hazırlanan kaplama yüzeylerinde %25 ve %17 katı polimer miktarına sahip çözeltilerden elde edilen kaplama yüzeyleri sıvı faz reaksiyonları sonrası hidrofobik

özelliik kazanmıştır ($125\pm 4^\circ$, $128\pm 4^\circ$). Ancak %7 katı polimer oranına sahip çözeltili kaplaması süperhidrofob yüzey olmuştur ($159\pm 4^\circ$) (Tablo 5.29). %25 katı polimer oranına sahip yüzeyde sıvı faz kaplama sonrası 55 ± 19 nm çaplarına sahip kümeleşmiş nanofiberler ve nanoküreler elde edilirken, %17 katı polimer miktarında 51 ± 8 nm çaplarına sahip bazı bölgelerde kıvrılarak burgu oluşturarak nanofiberler elde edildi. %7 katı polimer oranına sahip süperhidrofob PMMA yüzeyinde ise, 40 ± 13 nm çaplarına sahip kısa nanofiberler oluşmuştur (Tablo 5.38). Elde edilen yüzeylerin ışık geçirgenlikleri bütill akrilat katılarak hazırlanan kopolimere göre daha iyi olmasına rağmen temas açısı değerleri düşüktür (şekil 5.16).

Emülsiyon polimerizasyonu ve çözeltili polimerizasyonu ile hazırlanan PS yüzeyinde gerçekteştirilen sıvı faz kaplama sonucunda sırasıyla $146\pm 1^\circ$ ve $131\pm 5^\circ$ denge temas açısı değerlerine sahip olan hidrofob yüzeyler elde edildi (Tablo 5.28, 5.29). Sıvı faz kaplama sonrasında emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan PS de 46 ± 9 nm çap değerlerine sahip polisiloksan nanofiberler gözlemlendi (Tablo 5.36). Çözeltili polimerizasyonuyla hazırlanan PS'de ise 44 ± 11 nm çap değerlerine sahip olan daha uzun polisiloksan nanofiberler görölmektedir (Tablo 5.39). Lazer kesim cihazıyla kesilen PS petri kabı yüzeyinde yapılan çalışma sonrası süperhidrofob yüzey hazırlanmıştır ($\theta_e=153\pm 5^\circ$) (Tablo 5.30). Yüzey üzerinde oluşan polisiloksan nanofiberlerin çapları 42 ± 10 nm olarak ölçölmüştür (Tablo 5.40). Çözeltili polimerizasyonuyla hazırlanan daldırma yöntemiyle elde edilen ince film kaplamanın ve polistiren petri kabının görünür ışık geçirgenlikleri %90 civarındayken sıvı faz kaplama reaksiyonu sonucu %5'e kadar düşmüştür. Emülsiyon polimerizasyonuyla hazırlanan polistiren lateksinin daldırma yöntemiyle elde edilen ince film kaplamasının ışık geçirgenliği reaksiyon öncesi %33 iken reaksiyon sonrasında çözeltili polimerizasyonuyla hazırlanan ve petri kabı gibi düşük görünür ışık geçirgenliği vermektedir. Emülsiyon veya çözeltili polimerizasyonuyla hazırlanan yüzeyde ve PS petri kabı yüzeyinde sıvı faz kaplaması reaksiyonu sonrası elde edilen kaplamalar tamamen opak hale gelmektedirler (şekil 5.17).

Pleksiglas levha, polimetilmetakrilatın kütle polimerizasyonundan oluşmaktadır. Üretim esnasında yüzeyde oluşan kalıntılardan temizlemek amacıyla 0,19 mm derinliğe zımparalanan bir pleksiglas levha 24 saat sıvı faz kaplama işlemine tabi tutulduğunda süperhidrofob özelliikli yüzey elde edilmiştir ($\theta_e=164\pm 3^\circ$) (Tablo 5.31). Sıvı faz kaplama sonrasında yüzeyde nanofiberler elde edildi (Tablo 5.41).

Temizlemek amacıyla 2 saat tolüen içerisinde bekletilen pleksiglas ise sıvı faz kaplama sonrası süperhidrofob yüzey elde edilmesine rağmen yüzeyinde daha seyrek nanofiberler elde edildi (Tablo 5.31, tablo 5.41).

Tolüen içinde çözünen pleksiglasın su damlası ile yaptığı temas açısı, reaksiyon sonrasında $132\pm 5^\circ$ olmasına rağmen SEM görüntüleri incelendiğinde Si-filament büyütme için uygun olmadığı tespit edildi. Ancak, yüzeyi zımparalanmış ve tolüen içerisinde bekletilerek temizlenen pleksiglasların sıvı faz kaplama sonucunda süperhidrofob özellikli yüzey haline geldiği ve yüzeylerinde polisiloksan fiber oluşumlarının olduğu görülmüştür (Tablo 5.41).

6. SONUÇLAR

Si-filament büyütme çalışmalarında ilk önce, “Piranha” çözeltisi ile yüzeyine hidroksil grup takılan cam lamel yüzeyler üzerinde çeşitli organosilanların hidroliz ve polikondenzasyon tepkimeleri sonucunda polimerleşmesiyle elde edilen polisiloksan nanoyapılar oluşturuldu. Bu amaçla 7 farklı organosilan kullanıldı. Bazı etoksi ve metoksi silanların hidroliz tepkimeleri yavaş olduğundan dolayı bunların reaksiyonlarına HCl veya triklorometilsilan (sisteme asit sağlaması için) katalist olarak ilave edildi. Ancak bu reaksiyonlar sonucunda yüzeyde istenilen yapıda nanofilament oluşumu elde edilemedi.

Daha sonra sadece MTCS kullanılarak yapılan denemelerde, “Piranha” çözeltisi ile yüzeyine hidroksil grup takılmış olan cam üzerinde oluşan kaplamaların yüzey özelliklerinin, temas açısının, sıvı faz kaplama sonrası yüzey üzerinde oluşan nanoyapıların şekli ve boyutlarının değişimi çözücü türüne ve her çözücü için değişen MTCS konsantrasyon değerlerine göre incelendi. Çözücü olarak tolüen kullanılan çalışmaların yüzey morfolojileri incelendiğinde ise cam lamel yüzeyinde düzenli nanofilament oluşumu gözlenmedi. Tolüen ile yapılan Si-filament büyütme çalışmalarının başarısız olma sebebinin standart tolüen içindeki yüksek su içeriğinin varlığı literatürle uyumlu olarak görüldü. Çözücü olarak tolüen kullanılarak hazırlanan yüzeyler, kaplama yapılmamış cam lamelin görünür ışık geçirgenliği (%92, $\lambda=550$ nm) ile karşılaştırıldığında kaplama sonrası şeffaflıkta çok fazla kayıp olmadığı saptandı.

Çözücü olarak daha az su içeriğine sahip olan kurutulmuş tolüen ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda süperhidrofob yüzeyler ($157^{\circ}\pm 3^{\circ}$ - $163^{\circ}\pm 2^{\circ}$) hazırlandı. Elde edilen yüzeyler standart tolüen kullanılarak elde edilen yüzeylere göre daha düşük temas açısı karmaşası değerlerine (6° - 16°) sahiptirler. Reaksiyonda kurutulmuş tolüen kullanıldığında kaplamanın temas açısı değerinde reaksiyon süresinin küçük bir etkisi vardır. % görünür ışık geçirgenlikleri incelendiğinde tolüen kullanılarak elde edilen yüzeylerden daha az % görünür ışık geçirgenliğine sahip yüzeyler elde edildi. Açık sistemde kurutulmuş tolüen ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda kurutulmuş tolüenin su içeriği nemli ortamda su buharı emilimi sebebi ile su içeriği artmaktadır. Bunun sonucu olarak, karışık nanofilament ve nanoküre yapıları elde etmemize sebep olmaktadır. Ayrıca, tolüen ve su içeriği azaltılmış kurutulmuş tolüen ile yapılan çalışmaların yüzey morfolojilerine bakıldığında cam yüzeyler üzerinde homojen olmayan, çok küçük nanofiberler ve kümeleşmiş nanoküreler olduğu görülmektedir.

Standart tolüen ve kurutulmuş tolüende polisiloksan nanofiber büyümesi araştırmalarında açık sistem de gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda cam yüzeyinde düzenli polisiloksan nanofilament yapılarının oluşumu zordur ve pratik değildir.

Açık sistemde çözücü olarak, içinde çok daha az su içeren standart petrol eteri (100 ppm) kullanıldığında hangi MTCS konsantrasyonu kullanılırsa kullanılsın süperhidrofob özellikli yüzeyler ($\theta_e=152^\circ\pm5^\circ-163^\circ\pm4^\circ$) ve yüzeyde polisiloksan nanofiberler elde edildi. 0,05 M MTCS için 1, 6 ve 24 saat reaksiyon sürelerinde kaplanmamış cam lamele (%92, $\lambda=550$ nm) eş değer % görünür ışık geçirgenliği saptandı (%91-%93, $\lambda=550$ nm).

Aynı MTCS konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözücü olarak gerek tolüen, gerek kurutulmuş tolüen, gerekse petrol eteri kullanıldığında reaksiyon çözeltisine HCl eklenmesi denge temas açısı değerine ve yüzeyde oluşan nanoyapılara olumlu olarak etki sağlamamaktadır.

MTES, MTMS, Ph-TES, PTMO ve 3,3,3-TFPTCS ve n-PTCS organosilanları kullanılarak cam yüzeyinde MTCS'de olduğu gibi tüm yüzeyi kaplayan nanofilamentlerin elde edilememesi sebebi, MTCS'nin daha reaktif olması, daha düşük kaynama noktası değerine sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında polikondenzasyon reaksiyonlarını daha kolay gerçekleştirmesidir.

Cam yüzeyler üzerinde MTCS ve petrol eteri kullanılarak gerçekleştirilecek sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi cam yüzeylerinin hidroksil gruplarıyla kaplanması şarttır. Aksi takdirde cam yüzeyinde polisiloksan oluşumu görülmediği saptanmıştır.

Tezin ikinci aşamasında sıvı faz kaplama reaksiyonları öncesi aktive edilmeyen aynı içeriğe sahip olan gerek emülsiyon polimerizasyonu gerekse çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan yüzeyler üzerinde Si-filament büyütme çalışmaları başarılı olmuştur. Emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan BA/MMA/MAA lateksleri için Si-filament büyütme lateksin pH'ının etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Çözelti polimerizasyonu ile elde edilen kaplamaların % ışık geçirgenlikleri aynı kompozisyona sahip emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış yüzeylere göre daha yüksektir, nispeten daha şeffaf yüzeyler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Arkles B., (1997), "Tailoring surfaces with silanes", *Chemtech*, 7, 766.
- Artus G. R. J., Jung S., Zimmermann J., Seeger S., (2004), "Superhydrophobic coating", EP20030405455, WO2004113456.
- Artus G. R. J., Jung S., Zimmermann J., Gautschi H. P., Marquardt K., Seeger S., (2006), "Silicone Nanofilaments and Their Application as Superhydrophobic Coatings", *Advanced Materials*, 18, 2758- 2762.
- Artus G. R. J., Bigler L., Seeger S., (2014), "Superficial Dopants Allow Growth of Silicone Nanofilaments on Hydroxyl-Free Substrates", *Langmuir*, 30, 10308–10316.
- Artus G. R. J., Seeger S., (2014), "One-dimensional silicone nanofilaments", *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 144-162.
- Bakar E., (2013), "Bazı Florlu Polimerlerin Sentezi ve Yüzey Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- Barthlott W., Neinhuis C., (1997), "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces", *Annals of Botany*, 79, 667–677.
- Bhushan B., Koch K., Jung Y. C., (2009), "Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self cleaning", *Ultramicroscopy*, 109: 1029-1034.
- Bulun G., (2010), "3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Cansoy Ö. E. C., (2011), "Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü İle Temas Aısı İlişkisi", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Celia E., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., Guittard F., (2013), "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 1–18.
- Chen R., Zhang X., Su Z., Gong R., Ge X., Zhang H., Wang, C. J., (2009), "Perfectly Hydrophobic Silicone Nanofiber Coatings: Preparation from Methyltrialkoxysilanes and Use as Water-Collecting Substrate", *Physical Chemistry C*, 113, 8350-8356.
- Chen Z., Hao L., Chen A., Song Q., Chen C., (2012), "A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method", *Electrochimica Acta*, 59, 168– 171.

Cunha A. G., Freire C., Silvestre A., Neto C. P., Gandini A., Belgacem M. N., Chaussy D., Beneventi D., (2010), "Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas–solid reaction", *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 588–595.

Dettre R. H., Johnson R. E., (1964), "Contact Angle Wettability and Adhesion", *American Chemistry Society*, 43, 136-144.

Erbil H. Y., Demirel A. L., Avci Y., Mert O., (2003), "Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface", *Science*, 299, 1377–1380.

Erbil H. Y., (2006), "Surface chemistry of solid and liquid interfaces", 1st Edition, Blackwell.

Erbil H. Y., (2014), "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review", *Surface Science Reports*, 69, 325–365.

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

Fadeev A. Y., McCarthy T. J., (2000), "Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon", *Langmuir*, 16, 7268-7274.

Gao L., McCarthy T. J., (2006), "A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$)", *Journal of American Chemical Society*, 128, 9052-9053.

Gilles de Gennes P., Brochard-Wyart F., Quéré D., (2003), "Capillarity, Wetting Phenomena; Drops, Bubbles, Pearls Waves", 1st Edition, Springer.

Gu C., Tu J., (2011), "One-Step Fabrication of Nanostructured Ni Film with Lotus Effect from Deep Eutectic Solvent", *Langmuir*, 27, 16, 10132–10140.

He Z., Ma M., Lan X., Chen F., Wang K., Deng H., Zhang Q., Fu Q., (2011), "Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved Stability", *Soft Matter*, 7, 6435.

Hikita M., Tanaka K., Nakamura T., Kajiyama T., Takahara A., (2005), "Super-liquid-repellent surfaces prepared by colloidal silica nanoparticles covered with fluoroalkyl groups", *Langmuir*, 21, 7299-7302.

Jin M., Wang J., Hao Y., Liao M., Zhao Y., (2011), "Tunable geometry and wettability of organosilane nanostructured surfaces by water content", *Polymer Chemistry*, 2, 1658-1660.

Jones R. G., Ando W., Chojnowski J., (2000), "Silicone-Containing Polymers", Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 185-212.

Khoo H. S., Tseng F. G., (2008), "Engineering the 3D architecture and hydrophobicity of methyltrichlorosilane Nanostructures", *Nanotechnology*, 19, 345603.

Klein R. J., Biesheuvel P. M., Yu B. C., Meinhart C. D., Lange F.F., (2003), "Producing super-hydrophobic surfaces with nano-silica spheres", *Zeitschrift für Metallkunde.* , 94, 377- 380.

Korhonen J. T., Huhtamaki T., Verho T., Ras R. H. A., (2014), " Hollow polysiloxane nanostructures based on pressure-induced film expansion", *Surface Innovations*, 2, 116-126.

Lathe S. S., Imai H., Ganesan V., Rao A. V., (2009), "Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursors method", *Applied Surface Science*, 256: 217-222.

Li, X., Du X., He J., (2010), "Self-Cleaning Antireflective Coatings Assembled from Peculiar Mesoporous Silica Nanoparticles", *Langmuir*, 26, 16, 13528-13534.

Li X. M., Reinhoudt D., Crego-Calama M., (2007), "What do need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces", *Chemical Society Reviews*, 36, 1350-1368.

Liu K., Tian Y., Jiang L. (2013), "Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application", *Progress in Materials Science*, 58, 503-564.

Ma M., Hill R. M., (2006), "Superhydrophobic surfaces", *Colloid Interface Science*, 11: 193-202.

McHale G., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., Pyatt F. B., (2007), "Self-organisation of hydrophobic soil and granular surfaces", *Applied Physics Letters*, 90, 054110.

Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., (2000), "Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties", *Langmuir*, 16, 7044-7047.

Newton M. I., Herbertson D. L., Elliott S. J., Shirtcliffe N. J., McHale G., (2007), "Electrowetting of liquid marbles", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 20-24.

Özbay S., (2015), "Buzlanmayı Önleyici Polimer Kaplama Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Patankar N. A., (2002), "On the modelling of hydrophobic contact angles on rough surfaces", *Langmuir*, 19, 1249-1253.

Roach P., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., (2007), "Progress in superhydrophobic surface development", *Soft Matter*, 4, 224-240.

Rollings D. E., Tsoi S., Sit J. C., Veinot J. G. C., (2007), "Formation and Aqueous Surface Wettability of Polysiloxane Nanofibers Prepared via Surface Initiated, Vapor-Phase Polymerization of Organotrichlorosilanes", *Langmuir*, 23, 5275-5278.

Rollings D. E, Veinot J. G. C., (2008), "Polysiloxane Nanofibers via Surface Initiated Polymerization of Vapor Phase Reagents: A Mechanism of Formation and Variable Wettability of Fiber-Bearing Substrates", *Langmuir*, 24, 13653-13662.

Sai H., Fu R., Xing L., Xiang J., Li Z., Li F., Zhang T., (2015), "Surface Modification of Bacterial Cellulose Aerogels' Web-like Skeleton for Oil/Water Separation", *Applied Materials and Interfaces*, 7,13, 7373-7381.

Sakai M., Song J., Yoshida N., Suzuki S., Kameshima Y., Nakajima A., (2006), "Relationship between Sliding Acceleration of Water Droplets and Dynamic Contact Angles on Hydrophobic Surfaces", *Surface Science*, 600, L204-L208.

Shirtcliffe N. J., McHale G., Newton M. I., Perry C. C., Roach P., (2005), "Porous materials Show superhydrophobic to superhydrophilic switching", *Chemical Communications*, 3135-3137.

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

Stojanovic A., Oliveira S., Fischer M., Seeger S., (2013), "Polysiloxane Nanotubes", *Chemistry of Materials*, 25, 2787-2792.

Su F., Yao K., (2014), "Facile Fabrication of Superhydrophobic Surface with Excellent Mechanical Abrasion and Corrosion Resistance on Copper Substrate by a Novel Method", *Applied Materials Interfaces*, 6, 8762-8770.

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

Ulman A., (1996), "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chemical Reviews*, 96, 1533-1554.

Uçar O. İ., (2012), "Sıvı Damla Yoğunlaşmasını Hızlandıracak Polimerik Yüzeylerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Verho T., Korhonen J. T., Sainiemi L., Jokinen V., Bower C., Franze K., Franssila S., Andrew P., Ikkala O., Ras R. H. A., (2012), "Reversible switching between superhydrophobic states on a hierarchically structured surface", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109, 10210-10213.

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

Wenzel R. N., (1936), "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 98.

ÖZGEÇMİŞ

Emine Gözde ATICI 24 Ağustos 1988'de, Yalova'da doğmuştur. Lise öğreniminde İzmir ili Güzelbahçe ilçesi Cengiz Topel Çok Programlı Lisesi'nde (Yabancı Dil Ağırlıklı, YDA) 2 yıl eğitim gördükten sonra Adana ili Seyhan ilçesi Emine Nabi Menemencioğlu Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamlamıştır. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Fizik Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. Disiplinler arası çalışmaların yaygınlaşmasından dolayı 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde Yandal programına başvurmuş ve kabul edilmiştir. 2013 Temmuz ayında bu iki bölümde eğitimini tamamlayarak aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Diğer Çalışmalar

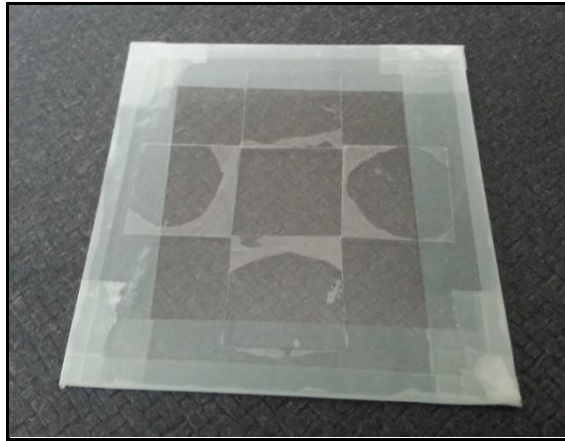
Cam yüzeylerinde organosilan kaplanarak süperhidrofob yüzeyler elde edilmesinin ardından organosilanın sıvı faz kaplama reaksiyonu sonucunda cam kürecik yüzeylerini bir örtü şeklinde kaplaması amaçlanmıştır. Ancak bu çalışmalar sonucunda istenilen sonuçlar elde edilememiştir.

Denemelerde kullanılan 150-210 μm boyutundaki cam kürecikler POLYSCIENCE firmasından temin edilmiştir. Cam küreciklerin kimyasal özellikleri tablo Ek-1’de verilmiştir.

Tablo A1.1: Denemelerde kullanılan cam küreciklerin kimyasal özellikleri.

Silika (SiO₂)	% 65-75
Aliminyum Oksit(Al₂O₃)	% 1-5
Kalsiyum Oksit(CaO)	% 9-12
Magnezyum Oksit(MgO)	% 1-5
Sodyum Oksit(Na₂O)	% 10-20
Demir Oksit(Fe₂O₃)	< 0,3

Bölüm 4’de anlatıldığı gibi cam kürecikler yüzeylerine hidroksil gruplarının takılması için “piranha” çözeltisinde bekletilmiştir. “Piranha” çözeltisinde bekletilen camların mono tabaka oluşturması için bir havuz hazırlanmıştır.



Şekil A1.1: 2x2 cm cam havuz.

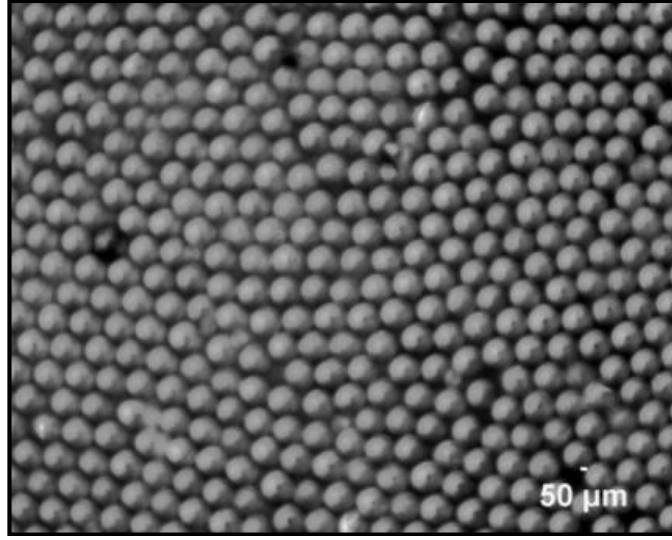
Havuz oluşturulurken 8x8 cm boyutundaki bir camın üzerine 150 µm kalınlığındaki 4 cam lamel ortada 2x2 cm boş yüzey kalacak şekilde japon yapıştırıcısı ile yapıştırılmıştır (Şekil Ek-1). Ortada kalan boş kısma 150-210 µm boyutundaki cam küreciklerin titreşim ile mono tabaka oluşturacak şekilde yerleştirilmesi hedeflenmiştir. Daha sonra başka bir cam lamel üzerinde çeşitli silanların (3-glycidyoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyoxypropyltriethoxysilane) etüvde bekletilip yarı polimerleşmesiyle yapışkan özelliği kazandırılarak havuz içerisindeki mono tabaka olarak dizilmiş cam küreciklerin cam lamele aktarılması düşünülmüştür. Ancak bu denemeler başarısız olmuştur.

Cam lamel üzerine 0,2 gr (3glycidyoxypropyltrimethoxysilane) transfer pipeti ile damlatılmıştır. Silanın yarı polimerleşmesini sağlamak amacıyla 20 dk 150°C 'de etüv de bekletildi. 20 dk sonra cam lamel etüvden çıkarıldı ve üzerine cam kürecikler tek tabaka oluşturacak şekilde bir çubuk yardımıyla dizilmeye çalışıldı ve tekrar etüve yerleştirildi. 24 saat sonra üzerine cam kürecikler yerleştirilmiş cam lameller etüvden çıkarıldı. Sıvı faz reaksiyonu yapılmadan önce cam küreciklerin denge temas açısı ölçülmüş ve optik mikroskop görüntüsü incelenmiştir (Tablo Ek-2, Şekil Ek-2). 0,05 M MTCS ve çözücü olarak petrol eterinin kullanıldığı 24 saat reaksiyon süresiyle gerçekleştirilen sıvı faz kaplama reaksiyonu sonrası SEM görüntüsü şekil Ek-3'de verilmiştir.

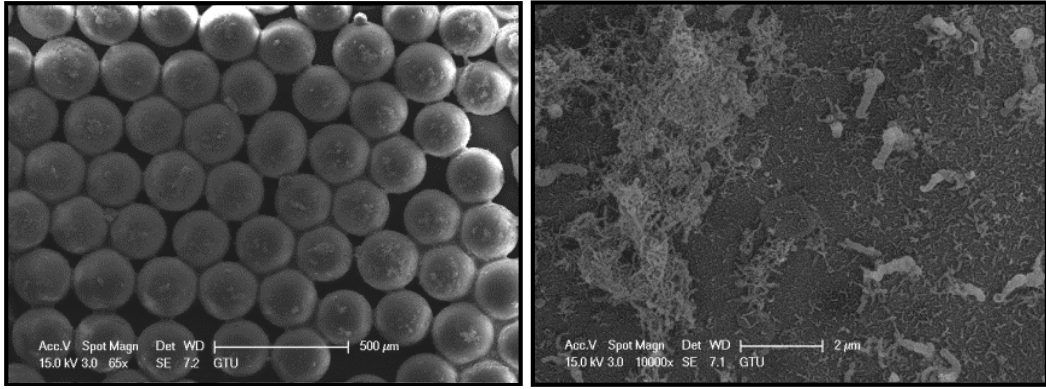
Tablo A1.2: Cam küreciklerin sıvı faz kaplama reaksiyonu öncesi ve sonrası denge temas açısı.

Sıvı faz reaksiyon öncesi denge temas açısı	96±4
Sıvı faz reaksiyon sonrası denge temas açısı	147±3

Havuz içerisine yerleştirilen cam küreciklerin tek tabaka şeklinde cam lamel üzerine transferinin başarısız sonuçlanmasının ardından havuz içerisine tek tabaka dizilen cam küreciklerin seloteyp bant üzerine aktarılması denenmiştir. Bant üzerine aktarılan cam kürecikleri tek tabaka olduğunun optik mikroskop ile tespitinden sonra sıvı faz kaplama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda seloteyp bantın denge temas açısının 100°'den 140°'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun üzerine bölüm 4 ve bölüm 5'de ayrıntılı anlatıldığı gibi polimer yapılar üzerine Si-filament büyütme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir ve sonuçları incelenmiştir.



Şekil A1.2: Cam küreciklerin sıvı faz reaksiyonu öncesi optik mikroskop görüntüsü.



Şekil A1.3: Cam küreciklerin sıvı faz kaplama sonrası SEM görüntüleri.