KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİSYUM DİOKSİT KATKILI SÜPERHİDROFOBİK TERMOPLASTİK KOPOLİESTER ELASTOMER YÜZEYLERİN ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

BATUHAN ZEYREK

KOCAELİ 2024

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİSYUM DİOKSİT KATKILI SÜPERHİDROFOBİK TERMOPLASTİK KOPOLİESTER ELASTOMER YÜZEYLERİN ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

BATUHAN ZEYREK

Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 06.02.2024

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından FYL-2023-3172 numaralı proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Batuhan ZEYREK

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☒ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

(İmza)

Batuhan ZEYREK

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tezin tamamlanmasında büyük bir rol oynayan birçok kişiye minnettarlığımı ifade etmek istiyorum. Bu çalışmanın başarılı bir şekilde tamamlanmasında emeği geçen herkese teşekkür borçluyum.

Tez danışmanım Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI rehberliği ve bilgi birikimiyle bu projenin gelişimine önemli katkılar sağladı. Sizinle çalışmak büyük bir onurdu. Tez çalışmamı sizin rehberliğinizde yapmak, gerçekten büyük bir ayrıcalıktı.

Değerli hocam Doç. Dr. Merve DANDAN DOĞANCI size minnettarım ve bu süreçteki katkılarınızı asla unutmayacağım. Sizden öğrendiklerim, akademik ve mesleki gelişimim için çok değerli oldu. Sizinle çalışma fırsatına sahip olduğum için şanslı hissediyorum.

Annem, babam ve sevgili eşim bu tezin tamamlanmasında en büyük destekçilerim oldular. Sizlerin sevgi, anlayış ve sabrınız olmadan bu süreç çok daha zorlu olurdu. Her birinizin beni her zaman cesaretlendirmesi ve yanımda olması, bu tezin başarılı bir şekilde tamamlanmasını mümkün kıldı. Size minnettarım ve sizlerle geçirdiğim zamanları her zaman kalbimde taşıyacağım.

Aileme ve dostlarıma, bu süreçteki moral, motivasyon ve destekleri için teşekkür ediyorum. Sizlerin varlığı bu yolculuğun daha anlamlı ve keyifli olmasını sağladı. Ayrıca, yöneticim Zafer KILIÇ'a yönlendirmeleri, sabrı ve rehberliği için içten bir teşekkür borçluyum.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi'ne FYL-2023-3172 No' lu YL Tez Projesi kapsamında finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Son olarak, bu tezin okuyucularına ve bu çalışmanın değerini anlayan herkese teşekkür ederim. Umarım bu çalışma ilgili alanda yeni keşiflere ve araştırmalara ilham verir.

Şubat – 2024 Batuhan ZEYREK

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET i
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Yüzey Gerilimi 3
2.1.1. Sıvıların Yüzey Gerilimi 3
2.1.2. Katıların Yüzey Gerilimi 5
2.1.3. Yüzey Serbest Enerjisi (SFE) 5
2.1.3.1. Ara Yüzey Etkileşimleri 6
2.1.3.2. Katı ve Sıvı İçin Moleküller Arası Etkileşimler 7
2.1.3.3. SFE Hesaplama Metodları 8
2.2. Temas Açısı 11
2.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü 12
2.2.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis) 13
2.2.3. Yüzey Pürüzlülüğü 13
2.2.4. Wenzel Teorisi 14
2.2.5. Cassie-Baxter Teorisi 15
2.3. Süperhidrofobik Yüzeyler 16
2.3.1. Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme Yöntemleri 17
2.3.1.1. Litografi (Taş Baskı Yöntemi) 18
2.3.1.2. Parçacıklar 18
2.3.1.3. Şablonlama 18
2.3.1.4. Faz Ayrımı 19
2.3.1.5. Aşındırma 19
2.3.1.6. Kristal Büyümesi 19
2.3.1.7. Difüzyonla Sınırlandırılmış Büyüme 19
2.3.1.8. Sol-Jel Tekniği 20
2.3.1.9. Daldırma Kaplama Tekniği (Dip Coating) 21
2.3.1.10. Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating) 21
2.3.1.11. Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating) 22
2.3.1.12. Kimyasal Buhar Biriktirme 23
2.4. Termoplastik Elastomer 23
3. LİTERATÜR TARAMASI 28
4. MALZEME VE YÖNTEM 34
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 34
4.1.1. Kullanılan Kimyasallar 34
4.1.2. Kullanılan Cihazlar 36
4.2. Yöntem 38
4.2.1. Genel İşlemler 38

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 40
5.1. Temas Açısı Ölçümleri 40
5.2. Yüzey Serbest Enerjisinin (SFE) Ölçümü 45
5.3. SEM Analizleri 46
5.4. AFM Analizleri 55
5.5. Optik Geçirgenlik Analizi 57
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 61
KAYNAKLAR 63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 70
ÖZGEÇMİŞ 71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sıvı molekülün sıvı fazdaki ve yüzeydeki şematik temsili 3
Şekil 2.2. Yüzey gerilimi 4
Şekil 2.3. Katı yüzey ile üzerindeki su damlasının arasındaki temas açısının şematik gösterimi 11
Şekil 2.4. Düzenli mikro yüzeye sahip hidrofobik yüzey üzerinde su damlasının sütunların arasına nüfuz ettiği durum 15
Şekil 2.5. Düzenli mikro yüzeye sahip hidrofobik yüzey üzerinde su damlasının sütunların üzerinde bulunduğu durum 15
Şekil 2.6. (a): Hidrofilik, (b): Hidrofobik, (c): Süperhidrofobik yüzeylerin üzerinde sıvı damlasının genel görünüşü 17
Şekil 2.7. Farklı yöntemlerle hazırlanmış farklı topografik yapılara sahip süperhidrofobik yüzeyler: a) ve b) tekstil süperhidrofobik yüzeyler; c) ve d) Litografik şekiller; e) ve f) şablonlama; g) ve h) faz ayırımı; i) ve j) aşındırma; k) ve l) kristal büyüme; m) ve n) difüzyonla sınırlandırılmış büyüme 20
Şekil 2.8. Daldırarak kaplama işlemi aşamaları 21
Şekil 2.9. Döndürme kaplama yöntemi adımları 22
Şekil 2.10. Termoplastik/Elastomer harmanı şeklinde elde edilen TPE malzeme morfolojisi 24
Şekil 2.11. Blok ko-polimer varyasyonları 25
Şekil 2.12. TPE malzemelerin sınıflandırılması 25
Şekil 4.1. Silikanın yapısı 36
Şekil 4.2. Temas Açısı Ölçer Cihazı (KSV Instruments) 36
Şekil 4.3. AFM genel çalışma prensibi 38
Şekil 4.4. Ntegra Prima Atomik Kuvvet Mikroskopu 38
Şekil 4.5. Daldırarak kaplama (dip coating) cihazı 39
Şekil 5.1. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzey üzerindeki saf su damlasının (a) denge temas açısındaki ve (b) histeresisin SiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi 41
Şekil 5.2. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeylerin, farklı sıvılarla eld edilen temas açılarının, % SiO_2 konsantrasyonu ile değişimi 44
Şekil 5.3. (a) %10, (b) %20 ve (c) %30 SiO_2 konsantrasyonlarına sahip COC-SiO_2 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri 47
Şekil 5.4. Saf TPE ve farklı miktarlarda SiO_2 içeren TPE filmlerin (a_1) saf TPE, (b_1) TPE/%10 SiO_2, (c_1) TPE/%15 SiO_2, (d_1) TPE/%17,5 SiO_2 ve (e_1) TPE/%20 SiO_2 SEM görüntüleri 47
Şekil 5.5. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 48
Şekil 5.6. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,3 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 49
Şekil 5.7. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,4 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 49
Şekil 5.8. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,5 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 50

Şekil 5.9. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,6 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 50
Şekil 5.10. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,7 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 51
Şekil 5.11. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,8 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 51
Şekil 5.12. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,9 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 52
Şekil 5.13. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 52
Şekil 5.14. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,1 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 53
Şekil 5.15. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,2 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 53
Şekil 5.16. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,3 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri 54
Şekil 5.17. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,4 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri. 54
Şekil 5.18. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,5 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri. 55
Şekil 5.19. Cam yüzeyi üzerindeki 0 gr $SİO_2$ konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri 56
Şekil 5.20. Cam yüzeyi üzerindeki 0,5 gr SiO_2 konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri. 56
Şekil 5.21. Cam yüzeyi üzerindeki 1 gr $SİO_2$ konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri 57
Şekil 5.22. Cam yüzeyi üzerindeki farklı oranlarda $SİO_2$ konsantrasyonundaki % geçirgenlik değişimleri 58
Şekil 5.23. Süperhidrofobik şeffaf SiO_2 yüzeylerinde vişne suyu, çay, kahve, süt, etilen glikol, gliserol damlacıkları 58
Şekil 5.24. Süperhidrofobik şeffaf 1,5 gr SiO_2 katkılı cam kaplamanın toprak, vişne suyu, çay ve süt içeren kirli sularla teması..... 59
Şekil 5.25. Süperhidrofobik şeffaf SiO_2 yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliklerinin gösterimi 60
Şekil 5.26. TPE-SiO_2 yüzeyinin kapton bantla yapışma testi (a) bant çıkarılmadan önce (b) bandın çıkarılması (c) referans bölgeyle karşılaştırma..... 60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 5.1. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeyler üzerinde saf suyun temas açısı, ilerleme-gerileme temas açısı ve histeresis değerleri..... 40
Tablo 5.2. Cam yüzeyi üzerindeki farklı sıvılara ait temas açısı değerleri 43
Tablo 5.3. Yüzey Serbest Enerjisi Hesaplamaları 45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

φ : Alan Fraksiyonu
γ : Yüzey gerilimi
γ_{LV} : Sıvı-buhar yüzey gerilimi
∂A : Birim alanı
∂W : İş
γ_s : Katının yüzey serbest enerjisi
γ_{sl} : Katı-sıvı ara yüzeyin yüzey serbest enerjisi
γ_1 : Sıvının yüzey serbest enerjisi
$A_{ger.}$: Gerçek yüzey alanı
$A_{gör.}$: Görünür yüzey alanı
Θ_r : Gerileyen Temas Açısı
θ_a : İlerleyen Temas Açısı
θ_e : Denge Temas Açısı
r : Pürüzlülük Faktörü
η : Sıvının viskozitesi
θ : Temas Açısı
θ_Y : Young temas açısı
θ_W : Wenzel temas açısı

Kısaltmalar

AFM : Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
COPE : Termoplastik Kopoliester Elastomer
FTIR : Fouirer Transform Infrared Spectrometer (Fouirer Dönüşümü Kızılötesi Spektrometre)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SFE : Surface Free Energy (Yüzey Serbest Enerjisi)
SiO_2 : Silisyum Dioksit (Silika)
TGA : Thermogravimetric Analyzers (Termogravimetrik analiz)

SİLİSYUM DİOKSİT KATKILI SÜPERHİDROFOBİK TERMOPLASTİK KOPOLİESTER ELASTOMER YÜZEYLERİN ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Termoplastik Elastomerler (TPE'ler), kimyasal olarak kauçuğa benzeyen blok kopolimer veya termopolimer yapıya sahip polimerlerdir. TPE'ler, işleme ve kalıplama özellikleri bakımından termoplastiklere benzerken, fiziksel özellikleri açısından kauçuğu andırır. Bu nedenle TPE'ler, hem kauçuğa hem de termoplastiklere benzer özelliklere sahip olan özel bir polimer sınıfını ifade ederler. TPE'ler, çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan bir ara malzeme sınıfı olarak kabul edilir ve sıklıkla "kauçuk" veya "termoplastik" olarak anılır.

Katı yüzeylerin ıslanabilirliği, malzeme bilimi ve temel araştırmalar için büyük bir öneme sahiptir ve temas açısı (TA) ile ölçülür. Eğer yüzeyin temas açısı suyla temas ettiğinde 90°' den büyükse bu yüzey hidrofobik olarak adlandırılır, 150° ile 180° arasında ise süperhidrofobik olarak kabul edilir. Süperhidrofobik bir yüzey elde etmek için yüzeyin pürüzlülüğünü artırmak ve yüzey enerjisini azaltmak gerekmektedir. Özellikle polimerlerin yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için polimerlere belirli oranlarda nano boyutlu katkı maddeleri eklenmektedir.

Bu çalışma, süperhidrofobik özelliklere sahip kendi kendini temizleme yeteneğine sahip TPE yüzeyleri üretmek amacıyla nano boyutlu hidrofobik silika (SiO_2) kullanımını içermektedir. Cam yüzey kaplamalarında farklı SiO_2 konsantrasyonlarının yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisini incelemek için çeşitli kütle oranlarında SiO_2 kullanılmıştır. Bu yüzeylerin özellikleri temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak statik, dinamik ve geri dönüş temas açıları ölçümleri ile birlikte histerezis değerleri hesaplanarak belirlenmiştir. Yüzey serbest enerjisinin (SFE) hesaplanması için temas açısı ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak denklemler çözülmüştür. Işık geçirgenliği spektroskopik analizle değerlendirilirken, yüzeyin morfolojisi optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görselleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünü incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kopoliester Elastomer, Silika, Süperhidrofobik, Temas Açısı, Termoplastik.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SILICON DIOXIDE DOPED SUPERHYDROPHOBIC THERMOPLASTIC COPOLYESTER ELASTOMER SURFACES

ABSTRACT

Thermoplastic Elastomers (TPEs) are polymers with a block copolymer or thermopolymer structure that are chemically similar to rubber. While TPEs are similar to thermoplastics in terms of their processing and molding properties, they resemble rubber in their physical properties. TPEs therefore refer to a special class of polymers that have properties similar to both rubber and thermoplastics. TPEs are considered a class of intermediate materials widely used in various fields and are often referred to as "rubbers" or "thermoplastics".

The wettability of solid surfaces is of great importance for materials science and fundamental research and is measured by the contact angle (TA). If the contact angle of the surface is greater than 90° when in contact with water, this surface is called hydrophobic, and if it is between 150° and 180°, it is considered superhydrophobic. To obtain a superhydrophobic surface, it is necessary to increase the roughness of the surface and reduce the surface energy. Nanosized additives are added to polymers at certain rates, especially to increase the surface roughness of polymers.

This study involves the use of nanosized hydrophobic silica (SiO_2) to produce self-cleaning TPE surfaces with superhydrophobic properties. Various mass ratios of SiO_2 were used to examine the effect of different SiO_2 concentrations on surface wettability in glass surface coatings. The properties of these surfaces were determined by calculating hysteresis values along with static, dynamic and return contact angle measurements using a contact angle measuring device. Surface free energy (SFE) was calculated by analyzing the equations obtained using contact angle measurements. The light transmittance was evaluated by spectroscopic analysis, while the morphology of the surface was visualized by optical and scanning electron microscopy (SEM). Atomic force microscopy (AFM) was used to examine surface roughness. Additionally, thermogravimetric analysis (TGA) was also performed to examine the thermal properties.

Keywords: Copolyester Elastomer, Silica, Superhydrophobic, Contact Angle, Thermoplastic.

1. GİRİŞ

Günümüzün hızla gelişen teknolojik peyzajında, birçok alanda önemli yenilikler ve dönüşümler yaşanmaktadır. Bu alanlardan biri de nanoteknoloji olarak adlandırılan yeni bir bilim ve teknoloji dalıdır. Nanoteknoloji, maddenin en temel yapı taşları olan atomlar ve moleküllerle çalışarak olağanüstü ölçüde küçük boyutlarda malzemelerin tasarımı, üretimi ve kullanımını içeren bir disiplindir.

Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Bu bilim insanlarının ve mühendislerin nanometre ölçeğindeki yapıları özelleştirerek yeni malzemelerin ve cihazların geliştirilmesini sağlar. Nanoteknoloji, tıptan elektroniğe enerji üretiminden malzeme bilimine kadar birçok alanda çığır açıcı uygulamalar sunmaktadır. Nanoteknoloji, farklı özelliklere sahip yüzeylerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu teknoloji sayesinde hidrofobik özelliklere sahip yüzeyler oluşturulabilir ve belirli substratların yüzeyleri kaplanarak hem hidrofobik hem de süperhidrofobik yüzeyler elde edilebilir. Hidrofobik yüzeylerin üretimi son yıllarda artış göstermektedir çünkü bu tür yüzeyler kendi kendini temizleyebilme yeteneği, sürtünmeyi azaltma özelliği, korozyonu geciktirme, donmayı ve buğulanmayı önleme kapasitesi, yeteneği gibi avantajlar sunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle hidrofobik yüzeyler geniş bir uygulama yelpazesi bulmaktadır.

Endüstri ve teknolojide yaygın olarak kullanılan süperhidrofobik yüzeyler doğadan ilham alınarak üretilebilmektedir. Süperhidrofobik yüzeyin oluşturulabilmesi için iki temel özellik gereklidir. Yüzeyin düşük serbest enerjisine ve mikro/nano boyutlu pürüzlülüğe sahip olması gerekmektedir. Süperhidrofobik yüzeylerin sentezlenmesinde iki temel gereksinim belirlenmiştir. İlk yaklaşım, yüzeyin düşük serbest enerjiye sahip olması amacıyla hidrofobik bir malzeme kullanarak pürüzlü yüzeylerin sentezlenmesini içerir. İkinci yaklaşım, hidrofobik bir malzemenin yüzeye ilave edilmesi veya pürüzlü bir hidrofilik yüzeyin kimyasal olarak değiştirilmesidir (Bhushan ve Jung, 2011).

1990 yılı ve sonrasında süperhidrofobik yüzeylerin üretimi konusunda bir dizi araştırma ve geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar, malzemelerin kimyasal yapısının süperhidrofobik özellikleri elde etmek için tek başına yeterli olmadığını aynı

zamanda yüzeyin mikro/nano ölçekte pürüzlü olması gerektiğini göstermiştir (Nishino ve diğ., 1999).

Pürüzlü yüzeylerin düşük yüzey enerjili malzemelerle modifikasyonu olarak adlandırılan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde ilk adım olarak bir pürüzlü yüzey hazırlanmakta ve ardından düşük yüzey enerjili bir malzeme ile modifikasyon yapılmaktadır. Yüzeyleri pürüzlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında organik/inorganik hibrid yöntemi, kimyasal aşınma (chemical etching) yöntemi, plazma, çok tabakalı kaplama (layer by layer) yöntemi, kimyasal buhar çökeltme (CVD) yöntemi, ve sol-jel yöntemi yöntemi bulunmaktadır. Adsorpsiyon, fiziksel bağlanma, kovalent bağlanma ve kaplama gibi yöntemler kullanılarak yüzey enerjisi düşürülmektedir (Celia ve diğ., 2013).

Bu tez çalışması, silisyum dioksit katkılı süperhidrofobik TPE yüzeylerin üretimi ve geliştirilmesi üzerine odaklanmaktadır. Yeni geliştirilen yüzey kaplamaları, kendi kendini temizleyebilen ve leke tutmayan özelliklere sahip olacaktır. Farklı oranlarda silisyum dioksit (SiO_2) katkısının kaplama üzerindeki süperhidrofobisitesinin etkisi incelenmiştir. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeyler üzerinde saf su ve farklı sıvılarla ile ilgili temas açısı, ilerleme-gerileme temas açısı ve histeresis değerleri ölçülmüştür. Yüzeylerin su, etilen glikol (EG) ve metilen iyodür (MeI) ile gerçekleştirdiği temas açıları ölçülmüş ve bu veriler kullanılarak yüzeylere ait SFE değerleri, Fowkes metodu ve Van Oss-Chaudhury-Good metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilecek sonuçlar yüzeylerin yukarıda belirtilen özellikleri sağlayıp sağlamadığını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu çalışma özellikle yüzey kaplamalarının yeni ve geliştirilmiş özellikler kazandırılmasına yönelik önemli bilimsel bilgilere katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yüzey Gerilimi

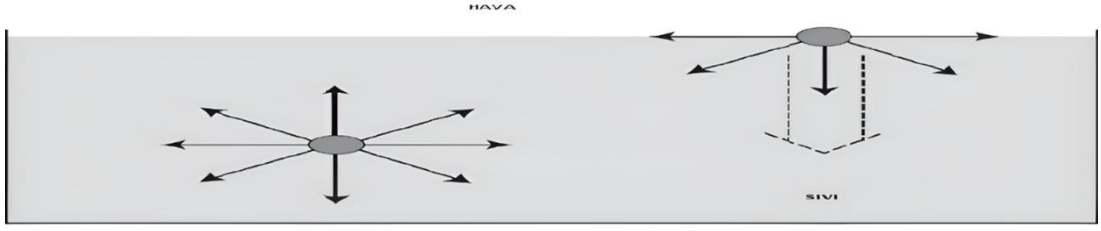
2.1.1. Sıvıların Yüzey Gerilimi

Belirli bir sıvının yüzey gerilimi, sabit sıcaklık ve basınç koşullarında yüzey alanındaki birim miktarda artış için gerekli olan iş miktarını ifade eder. Moleküler düzeyde yüzey gerilimi olgusunu incelediğimizde sıvı içindeki moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin birbirini dengelediği gözlemlenir. Ancak, sıvı yüzeyindeki moleküllere odaklandığımızda, bu moleküllere etki eden çekim kuvvetlerinin dengede olmadığı anlaşılmaktadır. Sıvı içindeki moleküler çekim kuvvetleri, şekil 2.1'de gösterildiği gibi birbirini dengelemektedir.

Sıvı yüzeyi ile buhar arasındaki sıvı-buhar arayüzü göz önüne alındığında gaz fazının yoğunluğunun sıvı fazınkinden daha düşük olduğu gözlemlenir. Bu nedenle sıvı yüzeyindeki moleküller içeri doğru bir net kuvvetin etkisi altında sıvının içine çekilirler. Bu eğilim, yüzeyin büzülme eğiliminde olduğu kuvvetler tarafından oluşturulan yüzey gerilimini açıklamaktadır. Yüzey gerilimi, sıcaklık ve sıvının türüne bağlı olarak değişebilir.

Denklem 2.1'deki ∂W, işi; ∂A, birim alanı; ve γ, yüzey gerilimini temsil eder (Barnes ve Gentle, 2005);

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} \tag{2.1}$$



Şekil 2.1.Sıvı molekülün sıvı fazdaki ve yüzeydeki şematik temsili (Erbil, 2006)

Sıvıların yüzey gerilimi, elastik bir zarın gerilmiş gibi davranma eğilimine benzer bir özellik gösterir. Bu özellik, bazı böceklerin su yüzeyinde yürümelerine olanak tanımaktadır. Bu durum Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Sıvılar, doğal olarak yüzeylerindeki

potansiyel enerjiyi en aza indirme eğilimindedir. Bu nedenle, sıvı damlacıkları yüzey gerilimine tabi tutularak optimum hacimde en küçük yüzey alanına sahip küresel bir şekil alırlar. Bu termodinamik eğilimdir, çünkü sıvılar enerjiyi minimize etmeye çalışarak yüzey alanını en aza indirmeye çalışırlar.



Şekil 2.2. Yüzey gerilimi

SFE, sabit sıcaklık koşullarında bir birim yüzey alanını 1 m² artırmak için gereken enerjiyi ifade eder. Sıvılarda yüzey gerilimi ile SFE arasında sayısal anlamda bir fark oluşmamaktadır. Yüzey gerilimi, sadece sıvı yüzeylerinde değil aynı zamanda katı yüzeylerde ve farklı fazlar arasındaki arayüzlerde de etkilidir. Yani yüzey gerilimi yalnızca sıvıların sınırlarında değil, aynı zamanda katı cisimlerin yüzeylerinde ve farklı maddelerin bir araya geldiği arayüzlerde de etkili bir şekilde görülür. Bu özellikler farklı maddeler arasındaki etkileşimleri ve sıvı-katı geçişlerini anlamamıza yardımcı olur.

Eğer A ve B sıvıları birbirleriyle temas halindeyse ve A ile B molekülleri arasındaki çekim, A-A veya B-B arasındaki çekimden daha zayıfsa iki sıvı birbirini iterek dışlar. Bu durumda sınır ve arayüzey gerilimi oluşmaktadır. Her iki sıvının ayrı ayrı ölçülen yüzey gerilim farkı, bu iki sıvının birbirine karışmış veya doyum noktasında olduğu durumda arayüzey gerilimini etkileyebilir.

Eski ve geçerliliğini yitirmiş olan “Antonov Kuralı” aşağıdaki denklemi kullanarak bu ilkeyi açıklar;

$$\gamma_{AB}=\gamma_{A}-\gamma_{B} \tag{2.2}$$

A sıvısı, kendiliğinden çözünmeyen sıvı B'nin üzerine yayıldığında, bu yayılma sonucunda serbest enerjide bir azalmaya sebep olur (Baykut ve Berkem, 1975).

Moleküller birbirine daha fazla karıştıkça, arayüzey gerilimi genellikle azalır. Sıvıların yüzey gerilimini ölçmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ancak, damla ağırlığı ve kapiler yükselme yöntemleri en yaygın kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır.

2.1.2. Katıların Yüzey Gerilimi

Katı moleküller, neredeyse tamamen boşluksuz bir bağlanma sergilerler. Bu durum onların hareketlerini sınırlar ve sıvı moleküllerinin davranışlarından farklılık gösterir, çünkü genellikle bulundukları konumdan başka bir konuma taşınamazlar. Atomlar ve moleküller, genellikle yerinde sadece titreşebilirler. Bu nedenle, katı yüzeyler sıvılarda olduğu gibi dengeli bir iç yapı ve gerilim oluşturamazlar çünkü yüzey alanlarını en aza indirme eğilimindedirler. Ancak, prensipte tüm katılarda yüzey gerilimi bulunur ve katı atomları sıvılardaki gibi bir iç çekim kuvveti oluştururlar. Katılardaki fiziksel şekil değişikliği, sıvılardaki gibi gözle görülür bir değişikliğe neden olmaz çünkü yüzey gerilimi sebebiyle katılardaki bu değişiklik zor ve belirsiz bir süreçtir.

Bu nedenle, genellikle katı yüzey gerilimini ölçmek için damla temas açısı gibi dolaylı yöntemlere başvurulmaktadır (Erbil, 2006).

2.1.3. Yüzey Serbest Enerjisi (SFE)

SFE, moleküllere etki eden kuvvetlerin katı yüzeylerde olduğu gibi sıvılarda dengede olmaması nedeniyle ortaya çıkar. Sıvılar, sıvı yüzeyi ile sıvı içi arasında sürekli bir denge durumu bulunduran maddelerdir. Bu nedenle SFE, sıvılarda her noktada aynıdır ancak katı yüzeyler için SFE, her noktada aynı değildir. Sıcaklık, sıvıların ve katıların yüzey gerilimi üzerinde ters bir etkiye sahip olabilir.

Katıların çoğu dengede olmayan bir durumdadır ve pratikte yüzey yapıları bazı kusurlar, pürüzler ve yüzey dalgaları nedeniyle esas olarak 'donmuş' olarak kabul edilir. Bu sebeple, katı yüzey enerjisinin kesin bir şekilde ölçülmesi için genellikle doğrudan bir teorik yöntem bulunmamaktadır (Barnes ve Gentle, 2005).

Sıvıların katı yüzeylerdeki SFE'si hesaplanırken, genellikle katı-sıvı arayüzünde ölçülen temas açıları büyük bir öneme sahiptir. Katı yüzeylerin termodinamik özelliklerini daha ayrıntılı bir şekilde karakterize etmek için daha derinlemesine analitik yöntemlere

başvurmak gerekebilir. Katıların SFE'si genellikle çeşitli sıvıların temas açılarını ölçerek elde edilen verilerin kullanılacak yönteme göre hesaplanmasıyla bulunur (Shaw, 1992).

2.1.3.1. Ara Yüzey Etkileşimleri

Young eşitliği

Katı yüzeylerle sıvıların etkileşimini incelemek için kullanılan yöntemde sıvı damlalarının katı yüzeyler üzerinde oluşturduğu temas açılarını ölçülmektedir. Temas açıları, Young eşitliği (Denklem 2.3) kullanılarak hesaplanır. Bu denklem, buhar fazının ara yüzey gerilimini göz ardı ederek aşağıdaki gibi ifade edilmiştir;

$$\cos\theta = \left(\frac{\gamma_{sv}-\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}\right) = 1 \quad (2.3)$$

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_1 \cos\theta \quad (2.4)$$

ya da

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_1 \cos\theta \quad (2.5)$$

Yukarıdaki denklemde γ_s katının SFE değerleri, γ_{sl} katı-sıvı ara yüzeyin SFE değerleri ve γ_1 ise sıvının SFE değerlerini temsil etmektedir.

Denklem 2.5 ve temas açısı ölçümleri, polimerik malzemelerin SFE'sini değerlendirmek için temel yöntemler arasında bulunmaktadır.

Son yıllardaki ara yüzey etkileşimleriyle ilgili yapılan çalışmalar kataliz, ıslanabilirlik ve adsorpsiyon alanlarında önemli bir ivme kazandırmıştır. Bu kapsamlı araştırmaların sonucunda özellikle polimerik malzemelerin SFE'sini hesaplamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Denklem 2.4 içinde katı yüzeyin temas açısı (θ) ve sıvının yüzey serbest enerjisi (γ_1) kolayca hesaplanabilir ancak katı-sıvı ara yüzeyinin yüzey serbest enerjisi (γ_{sl}) hesaplanırken genellikle sıvının katı yüzeyindeki adsorpsiyon etkisi de dikkate alınması gerekmektedir. Araştırmacılar sıvının polimer yüzeylerindeki adsorpsiyon etkisini çok düşük kabul ederek genellikle göz ardı etmiştir. γ_s, γ_{sl} ve γ_1 arasındaki ilişkilere dair

varsayımlar yapılarak denklem 2.4 çözülebilir. Fiziksel ve niteliksel açıdan incelenerek polimerik malzemelerin SFE hesaplamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

2.1.3.2. Katı ve Sıvı İçin Moleküller Arası Etkileşimler

Katı ve sıvıların SFE'si, farklı moleküler etkileşim kuvvetlerinin etkisi altında bulunmaktadır. Bu kuvvetler, SFE ölçülmek istenen katının ve kullanılan ölçüm sıvısının özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Örnek olarak, Metal bağı, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı gibi etkileşimler SFE'yi etkileyen faktörler arasında yer alır.

Fowkes ise bir katının ve sıvının SFE'si bu moleküller arası kuvvetlerin katkıları tarafından şekillendirildiği ve SFE'nin bu kuvvetlerin toplam katkılarına dayandığı bir varsayımı öne sürmüştür,

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^0 \tag{2.6}$$

γ_s^d = dispersiyon bileşeni , γ_s^p = polar bileşeni, γ_s^h = hidrojen bileşeni,

γ_s^i = indiksüyon bileşeni , γ_s^{ab} = asit baz bileşeni,

γ_s^0 = tüm artık bileşen kuvveti

London dispersiyon kuvveti katkılarının elektron dipol momenti dalgalanmalarından kaynaklandığını ve bu etkileşimlerin London dispersiyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleştiğini açıklamıştır. Yakın konumdaki atomlarla ayrıca moleküllerin birbirlerini çekmesi sonucunda bu etkileşimler meydana gelmektedir. Ayrıca dipol/dipol etkileşimini ve dipol/indüklenmiş dipol etkileşimini içeren Van der Waals kuvvetlerini indüksiyon kuvvetleri katkısı (γ_s^i) olarak hesaba katmıştır (Fowkes, 1964, 1972).

Fowkes, çoğunlukla yalnızca dispersiyon kuvvetleri etkileşimlerinin bulunduğu iki fazlı sistemleri araştırmış ve Denklem 2.7' yi oluşturmuştur;

$$\gamma_{s1} = \gamma_s + \gamma_1 - 2\left(\gamma_s^d \gamma_1^d\right)^{0.5} \tag{2.7}$$

Owens ve Wendt (1969), Fowkes'ın Denklem 2.6'daki temel varsayımı büyük ölçüde revize ederek, katı-sıvı ara SFE'sinin moleküler dispersiyon ve polar etkileşimlerin toplamından kaynaklandığı oluştuğunu öne sürerek Denklem 2.8'i ortaya çıkarmıştır;

$$\gamma_{s1} = \gamma_s + \gamma_1 - 2\left(\gamma_s^d \gamma_1^d\right)^{0.5} - 2\left(\gamma_s^p \gamma_1^p\right)^{0.5} \quad (2.8)$$

Son olarak, Van Oss, Chaudhury ve Good (1986, 1988) tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda, katı ve sıvı arasındaki ara yüzeydeki moleküler etkileşim kuvvetleri konusunda önemli bilgiler ortaya çıkmıştır. Bu araştırmalara göre, katının yüzey gerilimi Lewis asit-baz etkileşimlerinin (γ^{AB}) ve Lifshitz-van der Waals kuvvetleri (γ^{LW}) toplamıyla hesaplanmaktadır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir,

$$\gamma_{s1} = \{(\gamma_s^{LW})^{0.5} - (\gamma_1^{LW})^{0.5}\}^2 + 2\{(\gamma_s^+)^{0.5} - (\gamma_1^+)^{0.5}\}.\{(\gamma_s^-)^{0.5} - (\gamma_1^-)^{0.5}\} \quad (2.9)$$

Denklem 2.9' te yer alan γ^+, asidik ve γ^-, bazik bileşenleri temsil etmektedir.

2.1.3.3. SFE Hesaplama Metodları

Fowkes (1964, 1968), apolar bir katının SFE'sini ($\gamma_s = \gamma_s^d$) hesaplamak için aşağıdaki denklemi türetmiştir, bu denklem 2.7 ve 2.12 denklemlerinin birleşiminden oluşur;

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \gamma_l^2(1 + \cos\theta)^2/(4\gamma_l^d) \quad (2.10)$$

Dispersif bir SFE ölçüm sıvısı kullanıldığında, $\gamma_l = \gamma_l^d$ olur ve bu nedenle Denklem 2.10 aşağıdaki gibi daha basit bir hale getirilebilir;

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0{,}25\gamma_1(1 + \cos\theta)^2 \quad (2.11)$$

Fowkes metodunun kullanımı polar ve dispersif özelliklere sahip katıların yüzey serbest enerjilerini hesaplamak için de geçerlidir. Bu bağlamda, $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ve $\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p$ olarak ifade edilir. İlk olarak, dispersif bir sıvı ile temas açısı (θ) ölçülerek Denklem 2.11' den γ_s^d hesaplanır. Daha sonra ($\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p$) olarak ifade edilen hem dispersif hem de polar özelliklere sahip olan SFE referans sıvısı kullanılarak katının temas açısı ölçülmektedir. Bu ölçüm sonuçları γ_s^d ve θ_p, γ_s^p değerini hesaplamak için Denklem 2.12'te kullanılır;

$$\gamma_{s^p} = \{0{,}5\gamma_1(1 + \cos\theta_p) - (\gamma_s^d\gamma_1^d)^{0{,}5}\}^2./\gamma_1^p \quad (2.12)$$

Fowkes eşitliğini uygulamak için, SFE referans sıvıları olarak diiyodometan ve su kullanılması tercih edilmelidir. Su, hem bipolar hem de dispersif özelliklere (γ_{1^d} = 21,8 mJ/m^2 ve γ_{1^p} = 51,0 mJ/m^2) sahip bir sıvı olarak bilinir. Diiyodometan ise apolar ve dispersif özelliklere sahip bir sıvıdır ($\gamma_1 = \gamma_{1^d}$ = 50,8 mJ/m^2) (Dann 1970).

Apolar polimerlerin SFE'sini belirlemek için Fowkes metodu kullanılmaktadır. Bu yöntem, özellikle apolar polimerlerin yüzey özelliklerini anlamak ve karakterize etmek amacıyla tercih edilmektedir.

Owens ve Wendt metodunda (1969), Fowkes metoduyla benzer varsayımlar kullanılmıştır, ancak SFE hesaplama yöntemi farklıdır. Owens ve Wendt, Denklem 2.5 ve 2.8'ün birleşimi ile Denklem 2.13'i türetmişlerdir;

$$(\gamma_s^d\gamma_1^d)^{0{,}5} + (\gamma_s^p\gamma_1^p)^{0{,}5} = 0{,}5\gamma_1(1 + \cos\theta_p) \quad (2.13)$$

Denklem 2.13'te iki bilinmeyen (γ_s^d ve γ_1^p) olduğu göz önüne alındığında en az iki farklı SFE ölçüm sıvısının kullanılması gereklidir. Bu sayede Denklem 2.13'ten yola çıkarak Denklem 2.14 türetilebilir;

$$x + ay = b(1 + \cos\theta_1)$$

$$x + cy = d(1 + \cos\theta_2) \quad (2.14)$$

Denklem 2.14 ' de bulunan x; $(\gamma_s^d)^{0{,}5}$'i temsil ederken, y; $(\gamma_s^d)^{0{,}5}$'i, θ_1 ve θ_2 ise SFE ölçüm sıvılarının temas açılarını ifade etmektedir. Ayrıca, a, b, c ve d ise SFE ölçüm sıvılarının SFE sabitlerini temsil etmektedir. Owens-Wendt metoduna göre, SFE hesaplamak için en az iki ölçüm sıvısı kullanılmalıdır ki bu sıvılardan biri mutlaka bipolar özelliklere sahipken diğeri dispersif özellikte olmalıdır. Bu metodun uygulanabilmesi için seçilecek ikili olarak kullanılabilecek SFE ölçüm sıvıları arasında örnek olarak formamid-diiyodometan, gliserol-α bromo naftalin, su-diiyodometan, gliserol-diiyodometan, ve su-α bromo naftalin gibi kombinasyonlar bulunabilir. Owens-Wendt metodunun polimer malzemelerinin SFE hesaplamalarında yaygın olarak kullanıldığı ve bu hesaplamalarda genellikle su-diiyodometan kombinasyonları tercih edilmektedir.

Bu asit-baz metodolojisi, Van Oss-Chaudhury-Good (1986) modeline dayanmaktadır. Van Oss-Chaudhury-Good (1988) tarafından öne sürülen bu model, sıvı ve katı ara yüzeyindeki moleküler etkileşimlere odaklanarak elektron alışverişi etkileşimlerini içermektedir. Denklem 2.5 ve 2.9' ün birleşimi ile Denklem 2.15 türetilmiştir; Bu asit-baz metodu ile polar bileşenler, asit ve baz bileşenleri olarak ayrıştırılmaktadır.

$$(\gamma_s^{LW}\gamma_1^{LW})^{0,5} + (\gamma_s^{+}\gamma_1^{-})^{0,5} + (\gamma_s^{-}\gamma_1^{+})^{0,5} = 0,5(1 + \cos\theta) \quad (2.15)$$

Bu asit-baz metodu ile polar bileşenler, asit ve baz bileşenleri olarak ayrıştırılmaktadır. Denklem 2.15 içerisinde üç farklı bilinmeyeni temsil eden γ_s^{LW}, γ_s^{+} ve γ_s^{-} bulunmaktadır. Bu denklemi çözebilmek için en az üç SFE ölçüm sıvısının özellikleri bilinmelidir. Bu sıvılardan en az biri apolar, geri kalan ikisi ise bipolar özelliklere sahip olmalıdır. Bu tür çalışmalarda genellikle bilinen sıvılardan örnekler kullanılarak yüzey gerilim bileşenleri belirlenir; bu sıvılara örnek olarak formamid, diiyodometan ve su verilir. Diiyodometan, apolardır ve Lewis asit-baz etkileşimleri göstermez. Formamid kuvvetli bazik, su ise zayıf asidik özellik gösterir ve aynı zamanda bipolar karaktere sahiptir (Rieke, 1997).

Van Oss-Chaudhury-Good metodolojisi, katı yüzeylerin özelliklerini belirlemede kullanılır ve 2'den fazla sıvının kullanılmasında dolayı temas açısı ölçümlerinde farklılıklara neden olma dezavantajına sahiptir (Hansen 2004).

Zisman tarafından ortaya konulan kritik yüzey serbest enerjisi (γ_c) kavramı, katının temas ettiği sıvının yüzey serbest enerjisi (γ_1) ile eşleştirilmiştir. Zisman'a göre bir katının SFE'si (γ_c) temas açısının sıfır olduğu koşullarda bu iki değerin eşit olduğu durumda gerçekleşir.

Zisman metoduna göre, bir katının kritik γ_c ölçümü için çeşitli apolar sıvıların homolog serileri ile birlikte, sıvının γ_c karşısında $\cos\theta$ grafiği çizilir. Bu grafikte $\cos\theta$' nin 1 olduğu noktalarda, γ_c ve γ_1 değerleri eşittir.

Analiz sonuçları grafik üzerine aktarıldığında elde edilen lineer bir çizgi elde edilir ve bu Denklem 2.16 ile ifade edilir;

$$\cos\theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_1) \quad (2.16)$$

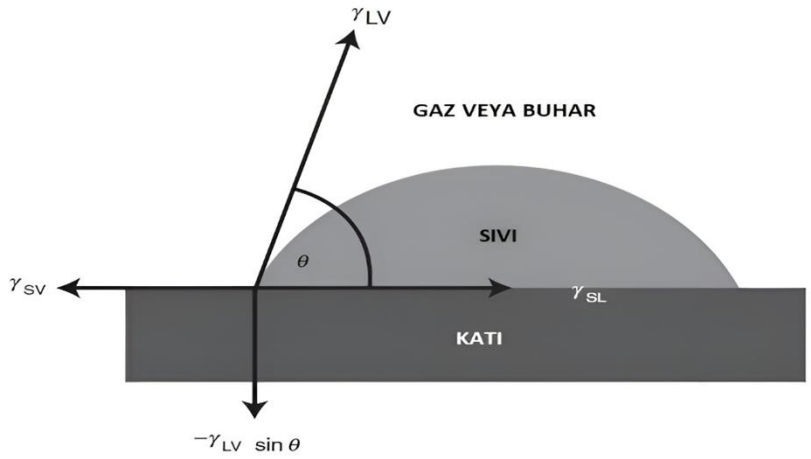
Denklem 2.16'daki "b" terimi lineer doğru ile x ekseni arasındaki açının tanjantını simgeler. Denklem 2.16 ve 2.4'in birleşimi ile γ_c ve γ_s arasındaki ilişki kurulur ve sonuç olarak Denklem 2.17 elde edilir;

$$\gamma_s = (b\gamma_c + 1)^2/(4b) \tag{2.17}$$

Zisman metodolojisi, polimer yüzey özelliklerinin tanımlanması, ıslanabilirlik davranışlarının analizi ve yüzey serbest enerjisinin hesaplanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Shaw 1992).

2.2. Temas Açısı

Katı yüzeylerin yüzey gerilimi sıvılarınkinden farklı bir şekilde doğrudan ölçülememesi nedeniyle katı bir yüzey ile temas halindeki etkileşimleri incelemeye dayalı yöntemler geliştirilmiştir. Bu bağlamda "temas açısı" düz bir yüzey üzerinde bulunan sıvı damlasının katı, sıvı ve hava (buhar) fazlarının kesiştiği noktada oluşturduğu teğet açısı olarak tanımlanır (Şekil 2.3). Şekil 2.3' de gösterilen γ_{SV}, γ_{SL}, γ_{LV} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı, ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimlerini ifade etmektedir.



Şekil 2.3. Su damlası ile katı yüzey arasındaki temas açısının şematik gösterimi

Temas açısı ölçümleri için çeşitli sıvı damlaları kullanılabilir, bunlar arasında su, cıva ve organik sıvılar gibi uçucu veya viskoz olmayan sıvılarda yer alır. Yerçekimine bağlı etkileri en aza indirmek için damla hacmi genellikle 5 ila 15 mikrolitre gibi küçük bir değerde tutulur.

Katı-sıvı etkileşimlerinin güçlü olması temas açısı değerleri düşük olmasının bir ifadesidir. Sıvı etkili bir şekilde katı yüzeyi kaplar ve üzerinde dağılır. Öte yandan, zayıf katı-sıvı etkileşimlerini yüksek temas açısının bir sonucudur.

90°'den küçük temas açı değerlerinde, suyun katıyı ıslatma eğiliminde olduğunu gösterir ve bu tür yüzeyler genellikle "hidrofilik" olarak adlandırılmaktadır. 90°'den büyük temas açısı değerlerinde, yani daha büyük bir açıya sahipse yüzey "hidrofobik" olarak kabul edilir ve sıvı bu yüzey üzerinde ıslanmaz.

Bir katı yüzeyde su damlasının ölçülen temas açısı 150°'den büyükse, bu yüzey "süperhidrofobik" olarak nitelendirilir. Aynı şekilde, belirli bir sıvı genellikle bir yağ (hidrokarbon) damlası olduğunda temas açısı 150°'den büyükse yüzey "süperoleofobik" olarak tanımlanır.

Temas açısının belirlenmesi için bir dizi farklı yöntem geliştirilmiştir. Değişen teknolojik gelişmelerle birlikte birçok yöntem olmasına rağmen çoğunlukla iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem, düz ve pürüzsüz bir katı yüzeyde video kameralar kullanarak statik temas açısını ölçmeyi içerir. İkinci yöntem ise bir test sıvısına daldırılan hareketli bir katı levha ile oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümlerini içerir. Bu teknikler, yüzey ıslanabilirliği ve katı-sıvı etkileşimleri hakkında detaylı bilgiler sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. (Erbil 2006).

2.2.1. Statik Temas Açısı Ölçümü

Katı bir yüzey üzerinde damlatılan damlanın açısını ölçmek için kullanılan yöntemde gelişmiş kamera sistemi kullanmaktır. Açı ölçümü yapılacak yüzey, kamera sisteminin görüntüsünün alınacağı platforma paralel şekilde yerleştirilir. Daha sonra, mikro şırınga yardımı ile belirlenen hacimde sıvı damlası katı yüzeye damlatılır ve cihazda belirlenen çekim aralıklarına göre damlanın fotoğrafı çekilir. Fotoğrafı çekilen damlanın yazılım üzerinden tanjantı çizgisi çekilerek temas açısı belirlenmiştir.

Kamera kullanılarak gerçekleştirilen statik temas açısı ölçüm tekniği, birçok avantajı beraberinde getirmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri, kullanımının son derece basit olmasıdır. Bu tekniği kullanarak cihaza yerleştirilebilecek herhangi bir düz katı numune üzerinde ölçüm yapmak mümkündür. Ayrıca sıvı miktarının çok az olması,

özellikle maliyetli sıvılarla çalışılması gerektiğinde avantaj sağlar. Ancak bu yöntemin tek dezavantajı, tanjant çizgisinin yerleştirilmesinin manuel olarak yapılması gerekliliğidir. Tanjant çizgisi doğru bir şekilde yerleştirilememesi temas açısının yanlış ölçülmesine sebep olabilir (Erbil, 2006).

2.2.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Şırınga ile istenilen miktarda su damlasının hacmi artırılıp katı yüzey ile yaptığı temas alanının büyümesiyle elde edilen açıya "İlerleme Temas Açısı" (advancing contact angle) (θ_{adv}) denir. Öte yandan yatay bir yüzeye su damlasının damlatılmasının ardından damlanın çekilmesi ve temas alanının azalması sonucu görüntülerden elde edilen açıya "Gerileyen Temas Açısı" (receding contact angle) (θ_{rec}) denir.

İlerleme ve gerileme açıları ölçülerek yapılan ilk çalışmalar, Johnson ve Dettre tarafından 1964 yılında yüzey pürüzlülüğünün etkisiyle gerçekleştirilmiştir. Damla hacminin değişmesiyle birlikte açılarda farklılıklar gözlemlenir. Bu farklılık, yüzeydeki heterojenliğin bir ölçüsünü temsil eder ve buna Temas Açısı Karmaşası (CAH) adı verilir (Shirtcliffe ve diğ., 2008),

$$CAH = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \tag{2.18}$$

CAH'ın büyük olması, yüzey ile su damlasının daha fazla etkileştiğini gösterir. Bunun yanı sıra, süperhidrofobik yüzeylerde temas açısı karmaşası daha düşük olup, bu sayede su damlası yüzeyden rahatlıkla kayarak yuvarlanır (Shirtcliffe ve diğ., 2008).

CAH'ın küçük olması, yüzeyin düzgün ve temiz olmasının göstergesidir. İdeal yüzeylerde denge, ilerleme ve gerileme açılarının birbirine eşit olduğu kabul edilir ($\theta_r = \theta_a = \theta_e$).

CAH moleküler yönelim, kirlilik, yüzeyin pürüzlülüğü, polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik ve deformasyon gibi bir dizi faktörden etkilenmektedir. Buna ek olarak sıvı moleküllerinin geçişi ve damla boyutu da bu karmaşıklığı etkileyen diğer faktörlerdir.

2.2.3. Yüzey Pürüzlülüğü

Temas açısı ölçümü sonucu 90°'den büyükse, yüzey pürüzlü hale getirilerek temas açısını

artırabilir. Temas açısı ölçümü sonucu 90°'den küçükse, yüzey pürüzlü hale getirilerek temas açısını azalabilir. (Erbil 2006). Pürüzlülüğün etkisiyle, yüzeyin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri artabilir. Yapılan araştırmalar, pürüzsüz olmayan bir hidrofobik yüzeyde elde edilebilecek temas açısının en yüksek 120° olacağını göstermektedir. Yüzeyin pürüzlü olması, sıvının yüzey ile etkileşimini yani adezyon kuvvetini azaltarak temas açısının artmasına katkıda bulunabilir, çünkü pürüzlülük hava sıkışmasına neden olabilir.

Yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek için genellikle gerçek yüzey alanı ile düzlemsel alandaki oran dikkate alınır;

$$Pürüzlülük\ faktörü = r = \frac{gerçek\ yüzey\ alanı(A_{ger})}{düzlemsel\ alan(A_{gör})} \quad (2.19)$$

1936'da Wenzel ve daha sonra 1944'te Cassie-Baxter tarafından pürüzlü yüzeylerin ıslanma özelliklerine etkisi olan süperhidrofobiklik kavramı teorik olarak açıklanmıştır [Shirtcliffe ve diğ., 2008]. Bu iki model, süperhidrofobik yüzeylerin tasarımında ve uygulamalarında kılavuz olarak kullanılmaktadır. Hidrofobik ve pürüzlü bir yüzey üzerindeki bir damlanın davranışı, aşağıda açıklanan iki farklı konfigürasyonla tanımlanabilir: Wenzel modeli, tamamen ıslanabilen bir damlayı temsil ederken, Cassie-Baxter modeli kısmi ıslanabilirliği ifade etmektedir [Shin ve diğ., 2016].

2.2.4. Wenzel Teorisi

Wenzel tarafından yapılan çalışma, pürüzlü yüzeylerin statik temas açısı üzerindeki etkilerini ilk kez ortaya çıkarmıştır. Wenzel, 1936 yılında Young denklemi üzerinden yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı arasındaki ilişkiyi ifade etmiştir (Denklem 2.20);

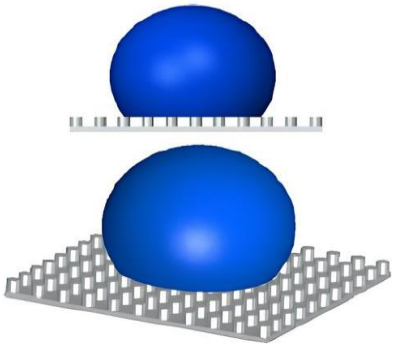
$$cos\theta_W = r\ cos\theta_Y \quad (2.20)$$

Wenzel'in teorisine göre, sıvı damlası temas ettiği pürüzlü katı yüzeydeki boşlukları tamamen doldurur. Denklemde θ_W, Wenzel temas açısı olarak adlandırılan değeri ifade eder ve θ_Y, ideal yüzeylerdeki Young temas açısını temsil eder. Aynı denklemde r, pürüzlülük faktörünü simgelemektedir.

Gerçek yüzey alanının ölçümü için, WLOM (White Light Optical Microscope) ve AFM

(Atomic Force Microscope) cihazlar kullanılmaktadır.

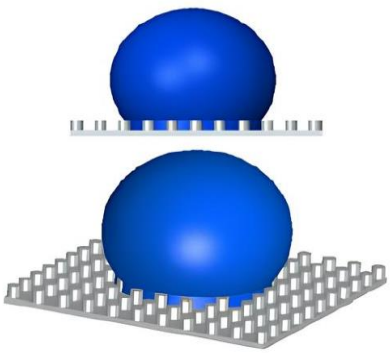
Wenzel eşitliği, Young eşitliğinin genişletilmiş bir formülasyonu olarak ortaya çıkmıştır. Bu denklem, damlacık hacminin gözenek hacminden daha büyük olduğu ayrıca sıvının katı yüzey gözenekleri üzerine tamamen yayıldığı durumları kapsar, ki bu durum Şekil 2.4'te görsel olarak açıklanmaktadır.



Şekil 2.4. Düzenli mikro yüzeye sahip hidrofobik yüzey üzerinde su damlasının sütunların arasına nüfuz ettiği durum (Kibar, 2016)

2.2.5. Cassie-Baxter Teorisi

Cassie-Baxter Teorisi, pürüzlü bir yüzeyin üzerine yerleşen sıvının yüzeyin boşluklarını doldurmadığını ileri sürer. Bu teoriye göre yüzeydeki mikroskobik çukurların içi hava ile dolu kabul edilir ve sıvı bu hava kabarcıklarının üzerine oturur (Şekil 2.5). Böylece pürüzlü yüzey ile sıvı arasında sadece katı-sıvı ve sıvı-gaz ara yüzeyleri bulunur. Bu teori sıvıların pürüzlü yüzeylerle etkileşimini açıklamak için kullanılır.



Şekil 2.5. Düzenli mikro yüzeye sahip hidrofobik yüzey üzerinde su damlasının sütunların (pillars) üzerinde bulunduğu durum (Kibar, 2016).

Cassie ve Baxter tarafından 1944 yılında önerilen bu teori, Wenzel Eşitliği'ne ek olarak hapsedilen hava hacminin fraksiyonunu da dikkate alır. Bu nedenle Cassie-Baxter eşitliği, pürüzlü yüzeylerde sıvı davranışını daha ayrıntılı bir şekilde açıklamak için kullanılır. Bu teori, özellikle süperhidrofobik yüzeylerin tasarımında ve anlaşılmasında önemlidir.

Aşağıdaki denklemde φ_{hava}; tutulan hava alan fraksiyonunu ve φ_s; katı-sıvı ara yüzeyin alan fraksiyonunu göstermektedir;

$$\varphi_{hava} + \varphi_s = 1 \tag{2.21}$$

Pürüzsüzlük oranı az olan yüzeylerde φ_{hava} 180º'ye yaklaştığında; $\cos\varphi_{hava}$= -1 olacaktır. Bu şartlar altında Wenzel eşitliği Denklem (2.21) ve (2.22)'da ki gibi tekrar düzenlenirse; Denklem (2.23) elde edilir (Cassie ve Baxter 1944);

$$\cos\theta_{cb} = \varphi_s \cos\theta_s + (1 - \varphi_s)\cos 180 = \varphi_s \cos\theta_s + \varphi_s - 1 \tag{2.22}$$

$$\cos\theta_{cb} = -1 + \varphi_s(\cos\theta_s + 1) \tag{2.23}$$

Cassie-Baxter modeli, pürüzlü yüzeylerde doğru sonuçlar vermektedir. Ancak φ_{hava} ve φ_s değişkenlerini denklem içinde hesaplamak oldukça zordur.

2.3. Süperhidrofobik Yüzeyler

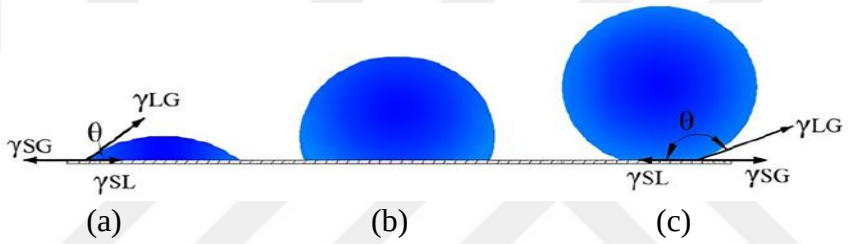
Süperhidrofobik yüzeyler nanoteknolojinin ürünü olarak endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır ve her geçen gün yeni yüzeyler geliştirilmektedir. Süperhidrofobik yüzeylerin keşfi, nilüfer yapraklarının neden her zaman temiz kaldığının araştırılmasıyla başlamıştır. Bu tür yüzeyler, düşük SFE özelliklerine sahip malzemelerle kaplanmış levhaların nano ölçekli pürüzlü yapılarıyla karakterize edilir. Bu iki özellik, lotus çiçeği yapraklarının yüzeylerinin neden süperhidrofobik olduğunu açıklamada kullanılmıştır (Neinhuis ve barthlott, 1997). Sonuç olarak yüzeydeki damlalar nano boyuttaki hava boşluklarına hapsedilmiş durumda bulunmaktadır. Bu özelliklere sahip yüzeyler temas ettikleri alanın son derece küçük olmasına rağmen yüksek temas açılarına neden olmaktadır. Aynı zamanda, hafif bir eğimde yüzeyden kolayca kayabilirler. Bu kayma sırasında yüzeyi temizlerler ve üzerindeki kir ve tozu uzaklaştırırlar (Neinhuis ve barthlott, 1997). Süperhidrofobik veya hidrofobik yüzeylerin sunduğu bu özellikler, bir dizi faydalı uygulamayı mümkün kılmaktadır. Bu uygulamalar arasında, korozyonu

engelleme, buğulanmayı önleme, kendi kendini temizleme, sürtünmeyi azaltma ve buzlanmayı önleme gibi özellikler bulunmaktadır.

Katı yüzeylerin ıslanabilirliği için kritik bir parametre, SFE'nin neden olduğu temas açısıdır. Yüzeydeki damlacıkların davranışı, temas hattındaki dengenin Young denklemi ile Denklem (2.3) tarafından tanımlanmaktadır (Young, 1804).

Temas açısını ölçmenin en yaygın yöntemi yerçekiminden etkilenmeyecek kadar yüzeyde kalan bir sıvı damlasının yüzey ile oluşturduğu açıyı ölçmektir.

Damlacıkların yüzeylerle olan etkileşimini belirlemek için genellikle üç farklı durum tanımlanmaktadır. Bu durumlar Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. (a): Hidrofilik, (b): Hidrofobik, (c): Süperhidrofobik yüzeylerin üzerinde sıvı damlasının genel görünüşü (Kibar, 2016)

2.3.1. Süperhidrofobik Yüzey Elde Etme Yöntemleri

Hidrofobik bir yüzey elde etmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında sprey uygulamaları, kaplamalar, mikro yüzey işleme ve düzenli yüzey üretimi gibi çeşitli teknikler bulunmaktadır (He ve diğ,. 2014). Süperhidrofobik bir yüzey elde etmek için temel amaç, yüzeyde mikro veya nano yapıların oluşturulması ve yüzeyin düşük yüzey serbest enerjili bir malzeme ile kaplanmasıdır. Başka bir yaklaşım ise SFE düşük olan malzemelerin yüzeyinde mikro veya nano yapıların oluşturulmasıdır. Sprey uygulamaları, kaplamalar ve kimyasal yöntemler gibi yöntemler kullanılarak düzensiz yapıya sahip süperhidrofobik yüzeyler oluşturulabilir. Ayrıca yüzeydeki sütunların şekli, boyutu ve sütunlarla kaplanan yüzey malzemesi arasındaki mesafe gibi parametreler farklı özelliklere sahip süperhidrofobik yüzeylerin kontrollü bir şekilde elde edilmesini sağlayacak şekilde değiştirilebilir. Genellikle pürüzlü bir yüzeyin düşük yüzey enerjili bir malzeme ile kaplanması yöntemi ile süperhidrofobik bir yüzey elde edilebilir. Bu aynı zamanda kimyasal modifikasyon olarak da adlandırılabilir. Bu işlemlerde ilk adım

genellikle pürüzlü bir yüzeyin hazırlanması ve ardından düşük yüzey enerjili madde ile modifikasyonu yapılmasıdır.

Pürüzsüz yüzeyler birkaç farklı yöntem ile pürüzlü hale getirilebilir. Bunlar arasında kimyasal aşındırma, litografi (baskı yöntemi), şablon çıkarma, faz ayrımı metodu, sol-jel, elektroçekim ve kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli metotlar bulunmaktadır.

2.3.1.1. Litografi (Taş Baskı Yöntemi)

İki temel uygulama şekli ile litografi yöntemi kullanılabilmektedir. İlk yöntemde, yüzey istenen desende maskelenir ve ardından seçilen kaplama yöntemiyle kaplama yapılır. Bu sayede maskelenen bölgeler kaplanmaz ve nihai üründe istenilen desende yüzey pürüzlülüğü elde edilir. Başka bir uygulama yöntemi, ilk olarak yüzeyin tamamının belirlenmiş bir uygun kaplama yöntemiyle kaplanması ve sonrasında istenilen desenin maskeleme işlemine tabi tutulmasıdır. Son olarak da kaplama dağlama (kazıma) uygulaması gerçekleştirilir. Teorik açıdan avantajı, kolaylıkla standart mikro mühendislik proseslerine entegre edilebilme özelliğidir. (Wagterveld ve diğ,. 2006).

2.3.1.2. Parçacıklar

Kolloidal parçacıklar genellikle yüzey pürüzlendirmesinde kullanılır. Bu partiküller büyük miktarlarda üretilebilir ve istenilen ya da rastgele yüzey özelliklerini oluşturabilirler. Bu yöntem, yüzey özelliklerini kontrol etme ve özelleştirme yeteneği sağlar. Partikül formundaki dağılım, genellikle belirli bir bağlayıcı matris içinde optimize edilerek, yüzeyde homojen bir dağılım ve uyumlu bir yapı elde edilmesini sağlar. Bu genellikle boya gibi ürünler için geçerlidir. Yüzeyi düzenlemek amacıyla genellikle kolloidal parçacıklar kullanılır. Bu parçacıklar, büyük miktarlarda üretilebilir ve istenilen yüzey özelliklerini oluşturmak için kullanılabilir. Süperhidrofobik ürünler, genellikle yüzeye uygulanabilen ve ayarlamaya izin veren bir bağlayıcı içinde partikül formunda dağıtılır (Shirtcliffe ve diğ,. 2009).

2.3.1.3. Şablonlama

Pürüzlü yüzeyin kopyasını orijinal formuna döndürülmek üzere, yüzeyi yumuşak veya sıvı bir madde ile doldurarak veya yüzeyi katılaştırarak oluşturulabilir. Bu yöntem ile doğal yüzeyler taklit edilerek süperhidrofobik yüzeyler elde edilebilir. Şablonlamanın

avantajı orijinal öğenin tekrar kullanılabilmesi ve kopyalanacak malzemenin kesin boyutunun seçilebilmesidir (Bormashenko ve diğ,. 2006).

2.3.1.4. Faz Ayrımı

Genellikle bir karışımın bileşenlerine ayrıştığı zaman genellikle iki fazın birbirine karıştığı bölgede bir ara yüzey oluşur. Ayrılan fazlardan biri katılaştırılmadan önce ayrışma gerçekleşir ve daha sonra fazlardan biri ortamdan alındığında yapı gözenekli bir katıya dönüştürülebilir. Bu yöntem genellikle filtre üretimi ve kromatografi için sabit fazların oluşturulması amacıyla kullanılabilir. Aynı zamanda süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulması da bu yöntemle mümkündür. Yüzey pürüzlülüğünün boyutu sistem parametrelerinin değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir ve bu sayede geniş yüzeylerin hazırlanabilmesine olanak tanımaktadır (Yamanaka ve diğ,. 2006).

2.3.1.5. Aşındırma

Yüzeyin pürüzlülüğünü artırmak ve süperhidrofobik yüzeyler elde etmek amacıyla genellikle aşındırma veya dağlama yöntemleri kullanılır. Polimerlerde plazmalı aşındırma, inorganik maddelerde lazerle aşındırma ve metallerde asitle aşındırma gibi yöntemler yüzey pürüzlülüğünü artırmak için uygulanabilir. Aşındırma için birçok kombinasyon bulunmaktadır ve çeşitli yöntemlerin bir araya getirilmesiyle teknik olarak daha fazla pürüzlülük ölçüsü elde edilebilmektedir. (Guo ve diğ,. 2006).

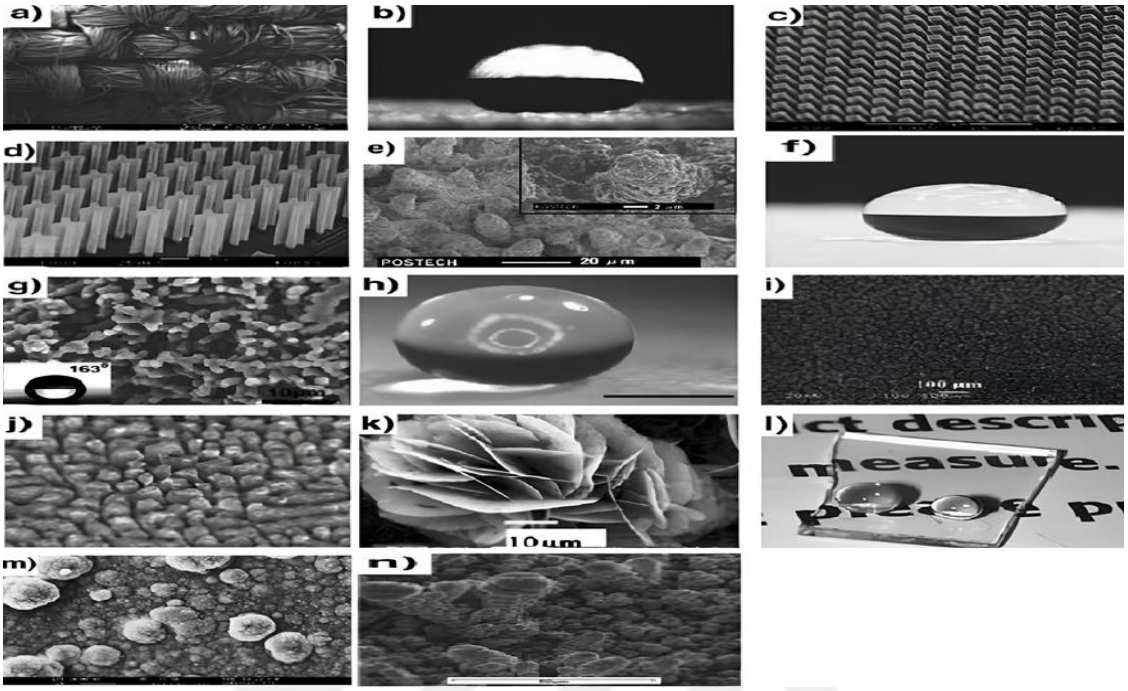
2.3.1.6. Kristal Büyümesi

Kristallerin büyümesi, iğne şeklindeki kristaller üretildiğinde genellikle pürüzlü yüzeylerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Nanolifler, katalizör parçacıkları kullanılarak yüzeylerde büyütülebilir. Bu süreç yüzeylerde küçük boyutlu ancak yüksek pürüzlülükte nano yapıların oluşmasına ve hidrofobik özellik kazanılmasına olanak tanımaktadır (Liu ve diğ,. 2006).

2.3.1.7. Difüzyonla Sınırlandırılmış Büyüme

Yüzey taşınımı olmaksızın meydana gelen difüzyonla sınırlı büyüme doğal bir büyüme modelidir. Bu tür büyüme genellikle elektrokimyasal büyüme ve buhar fazı biriktirme (depozisyon) süreçlerinde gözlemlenir (Shirtcliffe ve diğ,. 2009).

Belirtilen üretim yöntemleriyle hazırlanan yüzeylere örnekler, Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Farklı yöntemlerle hazırlanmış farklı topografik yapılara sahip süperhidrofobik yüzeyler: a) ve b) tekstil süperhidrofobik yüzeyler; c) ve d) Litografik şekiller; e) ve f) şablonlama; g) ve h) faz ayırımı; i) ve j) aşındırma; k) ve l) kristal büyüme; m) ve n) difüzyonla sınırlandırılmış büyüme (Shirtcliffe ve diğ,. 2009)

2.3.1.8. Sol-Jel Tekniği

Son 30 yılda yapılan araştırmalar sol-jel tekniğinin çok yönlü bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Bu teknik metalik, inorganik, organik veya hibrit materyallerin işlenebileceği geniş bir yelpazeye sahiptir. Geleneksel malzemelerin kullanımıyla sol-jel tekniği yenilikçi materyallerin oluşturulmasına olanak tanır ve nano yapıdaki yüzeylerin tasarlanmasına imkan sağlar.

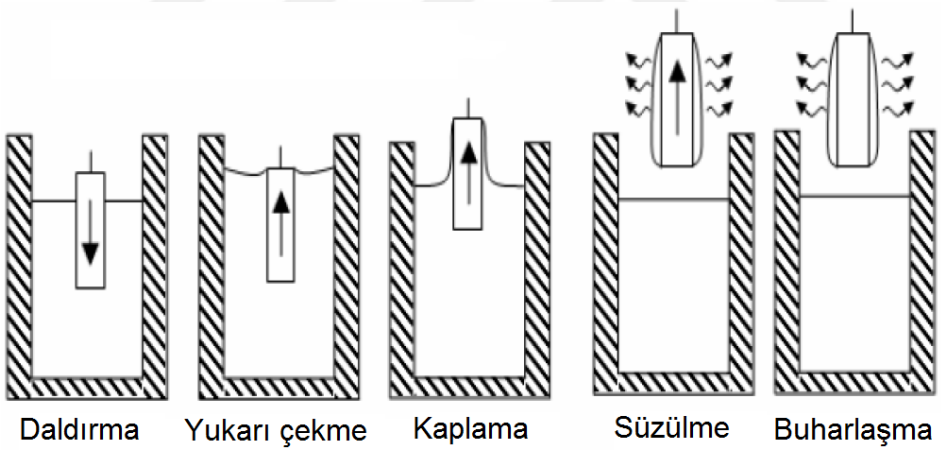
Genel olarak, sol-jel tekniğiyle materyal sentezi başlangıcında asetilasetonatlar ve metal alkoksitler gibi metal bileşiklerin kullanıldığı hidroliz için su ve çözücü olarak alkoller içeren çözeltinin hazırlandığı bir adım bulunmaktadır. Bu çözelti, asidik veya bazik katalizörler içermektedir. Metal bileşenleri oda sıcaklığında hidroliz ve polikondenzasyon süreçlerine girerek polimer veya çok ince partiküllerin dağıldığı bir sol oluştururlar. Ardından, gerçekleşen reaksiyonlar partikülleri birbirine bağlar ve solun su ve çözücüleri içeren ıslak bir jelle dönüşmesini sağlar. Genellikle sol'den jel'e geçiş sırasında çeşitli yapılar oluşur. Su ve çözücülerin buharlaşması, son ürün olan kuru jel'i

ortaya çıkarır. Jellerin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla yoğun oksit materyaller elde edilir.

Sol-jel tekniği düşük işlem sıcaklıklarıyla öne çıkar ve bu yöntem aracılığıyla çeşitli türlerde ve mikro yapıda materyaller üretilebilir. Jelleşen sol, kalıplara yerleştirildiğinde kütleler oluştururken uygun bileşimler kullanılarak elde edilen viskoz sol'lerden lifler, daldırma veya spin kaplama yöntemleriyle kaplama filmleri elde edilebilmektedir (Cannavale ve diğ,. 2009).

2.3.1.9. Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip Coating)

Daldırma tekniği, sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen materyali kaplama işlemleri arasında en önemli ve yaygın olarak kullanılanlardan biridir. Bu teknik, bir cam taşıyıcının önceden hazırlanan sol içine belirli bir hızda daldırılıp çıkarılması sürecini içerir (Şekil 2.8). Bu teknikle kaplama yapıldığında, film kalınlığı taşıyıcı sol'e daldırılıp çıkarılırken zaman içinde değişmez.



Şekil 2.8. Daldırarak kaplama işlemi aşamaları (Bhagat ve diğ,. 2006)

Daldırma yöntemi, beş ana aşamayı içerir: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşmadır. Daldırma aşamasında, taşıyıcı sabit bir hızla sol'un içine daldırılır ve sabit bir hızla yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, taşıyıcının sol ile temas eden kısımları kaplanmış olur (Bhagat ve diğ,. 2006).

2.3.1.10. Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)

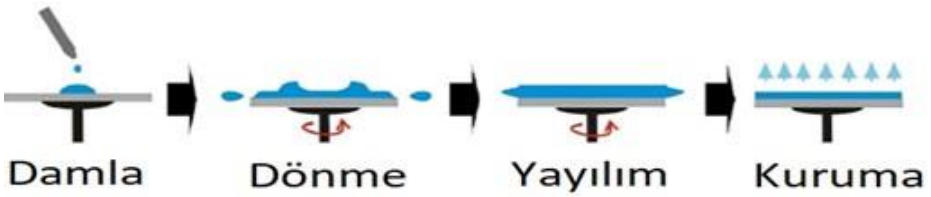
Bu teknikte, atomizasyon benzeri ince damlacıklar elde etmek amacıyla çözelti basınçlı bir nozülden püskürtülür. Üretilen damlacıklar, kaplama işlemi gerçekleştirmek amacıyla

hedef yüzeye püskürtülerek uygulanır. Kaplanacak yüzeyin sıcaklığına bağlı olarak, kullanılan teknikle yüzeye püskürtülen sıvı damlacıkların yüksek reaktivitesi sayesinde sürekli bir film oluşur. Film, çözücünün buharlaşmasıyla kurumaya başlar ve son olarak ısıl işlem ile kaplama süreci tamamlanır. Bu kaplama işlemi sırasında, hedef yüzeye sıvı damlacıklar yerine nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler uygulanır.

Püskürtme kaplama tekniği düşük maliyet, yüksek üretim hızı, kolay uygulanabilirlik, ekonomik ekipman kullanımı ve sürekli işlem olanağı gibi avantajlar sunmasına rağmen kalınlığın her zaman homojen olmaması ve tekrarlanabilir kalınlık sorunları gibi kısıtlamalara da sahiptir. Bu yöntem genellikle endüstriyel uygulamalarda organik vernikler için tercih edilmektedir. Ayrıca preslenmiş lamba, cam veya cam kaplar gibi rastgele şekillendirilmiş cam formlarının kaplanmasında da etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Evcin, 2006).

2.3.1.11. Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)

Döndürme (Spin) kaplama tekniği, ince film üretmek için kullanılan etkili bir tekniktir. Bu teknikte, kaplama yüzeyinin merkezine bir damla kaplama solüsyonu damlatılır ve yüzey yüksek bir dönme hızında (genel olarak 3000 rpm) döndürülür (Şekil 2.9). Merkezi hızlandırma, fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin kaplama yüzeyine ince bir film halinde yayılmasına yardımcı olur. İşlem sonunda çözelti özelliklerine (viskozite, kuruma hızı, katı madde içeriği ve yüzey gerilimi) ve işlem koşullarına (döngü ve hızlanma) bağlı olarak film kalınlığı ve diğer özellikler belirlenir.



Şekil 2.9. Döndürme kaplama proses aşamaları

Döndürme kaplama prosesin adımları Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilmiştir. İşlem hazırlanan kaplama yüzeyine çözelti damlatılmasıyla başlar. Yüksek hızda dönüş işlemi, fazla solventin uzaklaştırılmasına ve çözeltinin yayılmasını neden olur. Daha sonra kurutma aşamasıyla çözelti buharlaştırılarak jelleşme işlemiyle kaplama tamamlanır.

Çözeltinin dağıtımında yaygın olarak kullanılan iki yöntem, dinamik ve statik dağıtımdır. Statik dağıtım, çözelti damlasının altlığın merkezine veya merkezine yakın bir bölgeye damlatılmasını içerir. Altılığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak, gereken çözelti miktarı 1-10 µl arasında değişebilir. Yüksek viskozitelerde veya büyük yüzeylerde tam kaplama için daha fazla çözelti damlatılması gerekebilir. Dinamik dağıtım ise yüzey düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıyla gerçekleşir. Bu yöntemde genellikle yaklaşık 500 devir/dak dönüş hızları kullanılır (Evcin, 2006).

2.3.1.12. Kimyasal Buhar Biriktirme

Malzeme yüzeyinin kimyasal bir reaksiyon sonucu oluşan katı malzeme ile buharla kaplanması işlemine Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) tekniği denir. Bu teknik, ısıtılmış malzeme yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan katı bir malzemenin buhar fazından biriktirilmesini içerir. CVD tekniği metalik, elementer ve seramik kaplamaların üretimini mümkün kılar. Bu kaplamalar elektronik endüstrisinde, makine imalat sektöründe kesici, delici ve aşındırıcı yüzey üretiminde, aynı zamanda yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik tabanlı kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

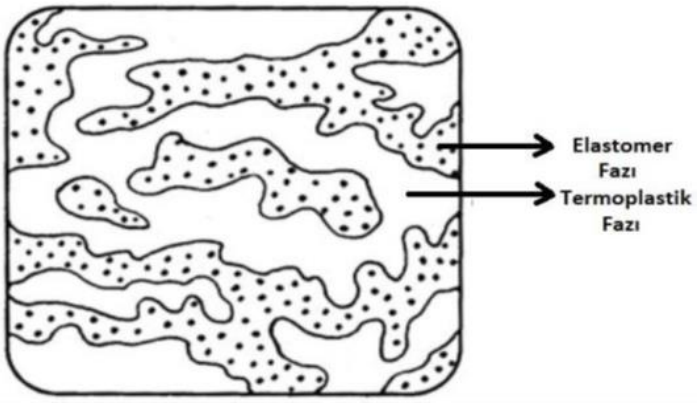
CVD tekniği, geleneksel kaplama tekniklerinden farklı olmaları ve daha gelişmiş ekipman gerektirmeleri nedeniyle ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri arasında öne çıkar. CVD tekniği, yeni malzemelerin ve kaplamaların elde edilmesine olanak tanımıştır. Bu durum, özellikle nanoteknolojinin ilerlemesiyle birlikte daha karmaşık yapıdaki malzemelerin tasarımı ve sentezi için önemli bir teknik olmuştur. Üretilen kaplamaların bu yöntemle kazandığı gelişmiş aşınma, termal şok direnci, korozyon, erozyon, nötron absorpsiyonu ve elektriksel özellikleri bilimsel, mühendislik, askeri, havacılık ve elektronik endüstrileri gibi çeşitli sektörlerde önemli hale gelmelerine neden olmuştur. CVD tekniğinin temel avantajlarından biri, kaplama malzemesinin substratın her alanında homojen bir şekilde dağıtılabilmesi ve işlem sonrasında yüzeyde kaplanmayan herhangi bir bölgenin olmamasıdır (Evcin, 2006).

2.4. Termoplastik Elastomer

Polimerler, kauçuk benzeri özelliklere sahip oldukları için genellikle çok uzun ağ benzeri zincirleri içerirler. Bu uzun zincirler, polimerin esnek bir yapıya sahip olmasını sağlarken

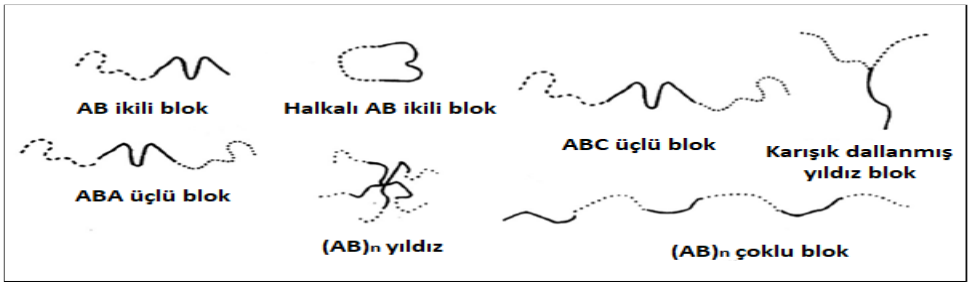
aynı zamanda polimerin kolayca hareket etmesini sağlar. Kauçuk benzeri malzemeler, bu esneklikleri ve hareketlilikleri sayesinde büyük oranda deforme olabilirler. Uzun zincirli yapılar dış etkilerle hızla konum değiştirir ve yeni bir yapıya geçebilir. Tüm bu özellikler kauçuk malzemelerin stres altında uzunluğunun 10 katına kadar büyümesini ve stres olmadığında orijinal konumuna geri dönmesini sağlar. Polimer zincirlerinin ağ yapısı kimyasal bağlar veya fiziksel bağlar aracılığıyla oluşturulabilir. Kauçuksu maddelerin ağ yapısı genellikle fiziksel bağlarla oluşturulduğunda bu bağlar şişme veya sıcaklık değişiklikleri gibi etkenlerle açılabilir. Bu termoplastik malzemelerin bir özelliğidir ve çoğu termoplastik elastomer (TPE) bu özelliği sergiler. TPE malzemelerinin en önemli özelliği, termoplastik malzemeler gibi işlenebilmelerine rağmen oda koşullarında kauçuk malzemelerin özelliklerini gösterebilmeleridir (Drobny, 2014).

Yapısal olarak çoğu TPE malzemesi farklı fazların ayrılmasını gösterir (Şekil 2.10). Bu fazlardan biri ortam koşullarında katı ve sert bir yapıya sahiptir diğeri ise elastomeriktir. Bu iki farklı faz kimyasal olarak bağlanabilen blok veya aşı kopolimerleri oluşturarak birleştirilebilir. Kimyasal bağların olmadığı durumlarda faz molekülleri iyi bir şekilde dağıtılmış olmalıdır. Tam bir ayrışma elde etmek için, bu iki farklı fazın birbiriyle uyumlu olması önemlidir (Holden, 1987). İki farklı faz içeren TPE'lerde, plastik faz elastomerik fazın zincir hareketliliğini sınırlayan sert fazın Tm (erime noktası) sıcaklığının altında kalır. Bu geleneksel kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanması veya karbon siyahı ile zincir hareketliliğinin sınırlanması gibi süreçlerle karşılaştırılabilir. Termoplastik fazın Tm sıcaklığının üzerine çıktığında, TPE malzemeleri geri dönüşümlü olarak eriyik faza döner (Karakaya, 2007).



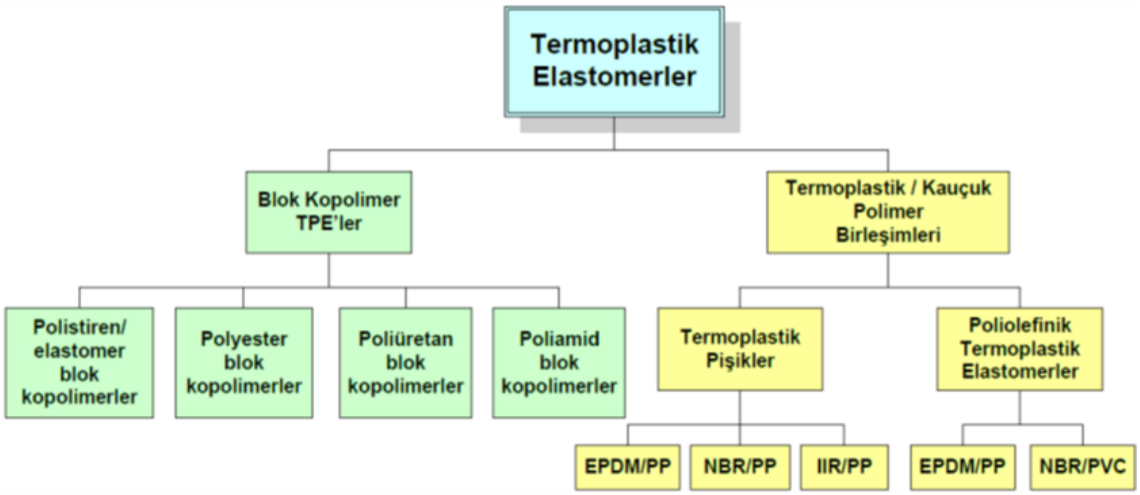
Şekil 2.10. Termoplastik/Elastomer harmanı şeklinde elde edilen TPE malzeme morfolojisi (Naskar ve Babu, 2015)

Endüstriyel olarak kullanılan TPE malzemelerinin büyük bir bölümü, Şekil 2.11' de gösterilen yöntemlerle üretilen anyonik veya katyonik polimerizasyon, kontrollü radikal polimerizasyon ve Ziegler-Natta katalizli polimerizasyon gibi süreçlere tabi tutularak iki veya daha fazla polimer zincirinin blok kopolimerlerini oluşturmak için kullanılırlar.



Şekil 2.11. Blok ko-polimer varyasyonları (Drobny, 2014)

Ayrıca, TPE'ler farklı malzeme türleri için farklı üretim yöntemleri kullanılarak elde edilebilirler. Örneğin, poliamid elastomerler esterifikasyon ve polikondenzasyon süreçleriyle üretilebilirken, kopoliester elastomerler transesterifikasyon yoluyla elde edilir. Termoplastik poliolefinler (TPO), olefinlerin katalize edilmiş kopolimerizasyonu ile üretilebilirler. İyonomer TPE'ler ise doğrudan kopolimerizasyon veya kopolimerizasyon yoluyla üretilirler. Ayrıca, dinamik vulkanizasyon (DM) kullanılarak termoplastik vulkanizatlar (TPV) üretilir. TPE malzemelerin sınıflandırılması Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. TPE malzemelerin sınıflandırılması (Karakaya, 2007)

TPE malzemelerinin artıları ve eksileri geleneksel kauçuğa kıyasla farklılık gösterir ve şunları içerebilir:

- TPE malzemeleri, geleneksel kauçuklara kıyasla daha az üretim ekipmanı ve daha kısa üretim süreleri gerektirir. Bu, nihai ürünün maliyetini önemli ölçüde azaltır.
- Geleneksel kauçuk için kalıplama döngüsü dakika cinsinden ölçülürken, TPE malzemeleri için bu döngüler saniyelerle ölçülür.
- TPE malzemesinin en büyük avantajlarından biri, termoplastik işleme yöntemleriyle işlenebilmesidir, ki bu geleneksel kauçuğa özgü bir özellik değildir. Kauçuk üreticileri, TPE malzemelerini işlerken ek ekipman gerektiren ve ek maliyetlere yol açan bir süreçle karşı karşıya kalırlar.
- Elastomer malzemeleri, genellikle ham kauçuk, dolum maddeleri, çapraz bağlayıcılar ve diğer bileşenlerin karıştırılmasıyla başlar ve ardından bu karışım tamamen formüle edilmiş ve kullanılmaya hazır hale gelene kadar bir pişirme aşamasından geçirilir.
- Çoğu kez, termoset kauçuğun son ürününe ulaşmak için yapılan işlemler sırasında atık oluşurken TPE malzemelerinin bir avantajı olarak geri dönüşüme uygun olmalarıdır.
- TPE malzemeleri, termoset kauçuklara kıyasla daha kısa işlem sürelerine sahip olup üretim sırasında daha az enerji tüketirler.
- TPE malzemelerinin basit formülasyonu, kalite kontrolünü kolaylaştırır ve izlenebilirliği artırır.
- Birçok TPE malzemesi, termoset kauçuklardan daha düşük yoğunluğa sahiptir ve bu da TPE'nin toplam maliyetini düşürür. TPE malzemesi satın alınırken genellikle ağırlığına göre değerlendirilir ancak kullanım sırasında hacme göre sınıflandırılır.

TPE malzemeleri, avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlar ve kısıtlamalar da içerir. TPE malzemelerinin sıcaklık sınırları, içerdikleri termoplastik fazın erime sıcaklığının oldukça altında olduğundan, bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılamaz. Kauçuk malzemeler belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklıklara dayanabilirken, TPE malzemeleri erime veya bozulma eğilimindedir. Ancak son gelişmelerle ile birlikte yüksek Tm sıcaklığında termoplastiklerden üretilen TPE malzemeleri, 150°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanabilme yeteneğine sahiptirler. Ayrıca TPE malzemeleri işlenmeden önce kurutulmalıdır, bu gereksinim plastik işleyicileri için olağan bir adım olsa da, bu kauçuk üreticileri için alışılmış bir durum değildir (Drobny, 2014).

Geleneksel kauçuk işleme süreçlerinde kullanılan ekipmanlar arasında bambu, mil, pres gibi araçlar bulunurken TPE malzemelerini işlemek için bu tür ekipmanlar kullanılmaz.

Bunun yerine, termoplastik malzeme üreticileri için uygun olan çift vidalı ekstruderler TPE malzemelerinin üretiminde tercih edilir. Bu nedenle, plastik işleyiciler genellikle mevcut ekipmanlarını kullanarak TPE malzemelerini işleyebilirken, kauçuk işleyicileri yeni ekipmanlara yatırım yapma ihtiyacı duyabilirler (Drobny, 2014).

TPE malzemelerinin kullanım alanlarında küresel üretime ve talep dinamiklerine baktığımızda bu malzemelerin en yüksek talebinin otomotiv sektöründe olduğunu gözükmektedir. Farklı sektörlerde, TPE'ye olan talebin sürekli olarak arttığı bir eğilim göstermektedir. 2022 yılında toplam TPE talebinin 7.375.000 tonu aşması beklenmektedir. TPE malzemeleri arasında SBC, TPO ve TPV gibi gruplar en çok talep gören ilk üç sınıf olarak öne çıkmaktadır. Bu üç sınıfın ana hedef pazarı genellikle otomotiv endüstrisidir (Drobny, 2014). Otomotiv sektörü, üretilen TPE'nin önemli bir tüketici konumundadır. Sızdırmazlık sistemleri, kaput altı uygulamaları, iç ve dış uygulamalar ve hava yastığı kapakları gibi alanlarda TPO, TPV ve SBC ve sınıfları TPE malzemelerinin ana uygulama alanlarını oluşturmaktadır (Eller ve Llc, 2013).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ya-Ru Ding ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada giyilebilir elektronik sensörler için suya dayanıklı bir nanokompozit film geliştirmek amacıyla kullanılan bir strateji açıklanmaktadır. Termoplastik elastomer ve karbon nanotüplerin (TPE/CNTs) karışımı, su üzerinde bir tabaka oluşturulup stabilize edildikten sonra giyilebilir bir film haline getirilir. Elde edilen film iletkenlikte düşük dirence sahip ve süperhidrofobiktir. Özellikle filmin direnci 15KΩ, temas açısı ise 160°'dir. Bu film, sensör olarak kullanıldığında üstün hassasiyet, hızlı tepki süresi (100–150 ms), stabil performans (1000 germe-gevşeme döngüsü boyunca) ve geniş algılama aralıkları (germe: %76'nın üzerinde) gösterir. Bu strateji, ticari olarak temin edilen CNT'lerin TPE ile hava/su arayüzünde faz ayrılması yoluyla süperhidrofobik ve sıvı itici bir film elde etmeyi içermektedir. CNT'lerden kaynaklanan yüksek yüzey pürüzlülüğü ve TPE kaplamasının düşük yüzey enerjisi, süperhidrofobikliği ve mükemmel sıvı iticiliği sağlar. Film asid, baz, tuzlu su ve diğer çözeltilerde üstün iletkenlik stabilitesine sahiptir. Bu strateji, kendini koruma sağlamak için süperhidrofobiklik ve stres-duyarlı iletkenliği birleştirerek giyilebilir elektroniklerde sağlık izleme ve insan–makine arayüzleri gibi uygulamalarda büyük potansiyel sunmaktadır (Ding ve diğ., 2021).

Bo Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada esnek süperhidrofobik TPE/SiO_2 kompozit film, çözücü karıştırma ve (Heptadecafluoro-1, 1, 2, 2-tetradecyl) trimethoxysilane (FAS-17) modifikasyonu ile hazırlandı. TPE/17.5% SiO_2 kompozit film çeşitli gerilme oranlarında süperhidrofobik özelliğini koruyabilen büyük su temas açıları (> 151.0°) ve küçük kayma açıları (< 10.0°) sergilemektedir. 200% gerilme oranında 500 kez döngüsel gerilme sonrasında bile kompozit film yüzeyi hala iyi hidrofobik özelliklere göstermektedir. Ayrıca, mükemmel asit korozyon direncine sahiptir. 15 günlük korozyonun ardından bile yüzey hala süperhidrofobiktir. TPE'ye inorganik nano-silika eklenmesiyle ve FAS-17 modifikasyonu ile süperhidrofobik kompozit film başarıyla hazırlanmıştır. SiO_2'nin TPE kütlesinin %17.5'ine geldiği durumda kompozit film en iyi kapsamlı performansa sahiptir ve temas açısı 151.8°±0.5° ve gerilme uzaması %750'ye kadar ulaşmaktadır. Bu kompozit film, suya düşük yapışma gösterir ve asit korozyonuna karşı dirençlidir. Dekorasyon, inşaat, otomobil ve elektronik gibi alanlarda kullanım potansiyeline sahiptir. Esnek süperhidrofobik kompozit film hızlı ve kolay bir şekilde

uygulanabilir ve alt tabaka yüzeyinde işleme ihtiyaç duymaz. Film yapıştırma yoluyla uygulanabilir ve çeşitli ekipmanlar için büyük uygulama potansiyeline sahiptir (Wang ve diğ., 2020).

Cundong Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hidrotermal yöntemle mikro-nano TiO_2 mikroküreler hazırlamış ve bunlar epoksi reçine (ER) ile karıştırmışlar, ardından bir cam levha üzerine yayılarak süperhidrofobik bir kaplama hazırlanmıştır. Kaplama ve mikroküreler X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), bant soyulma testi ve temas açısı ölçüm cihazı ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, kaplamanın 160.7° temas açısı (CA) ve 3.2° kayma açısı (SA) ile mükemmel su iticiliğe sahip olduğunu göstermiştir. Su damlacıkları yüzeyinde özgürce kayabilirken, belirgin bir lotus yaprağı etkisi gözlemlenmiştir. Kaplama, 100 kez bant soyulma testine dayanıp, sıradan camla karşılaştırıldığında, süperhidrofobik camın yüzeyindeki toz, su damlalarıyla kolayca kayarak yüzeyden uzaklaşıyor ve belirgin bir kendi kendini temizleyen özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir (Wang ve diğ., 2021).

Sanjay S. Latthe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada doğanın çeşitli türlerinin olağandışı özelliklerinin dikkatli gözlem ve araştırma sonucunda ortaya çıkan teknolojileri ele alınmıştır. Özellikle son yıllarda, lotus yaprağının dikkat çeken suyu itme özellikleri öğrencilerin, araştırmacıların ve endüstricilerin büyük ilgisini çekmiştir. Lotus yaprağı yüzeyinin yüksek temas açısı (> 150°) sayesinde su damlaları kolayca yaprak yüzeyinden kayar ve kir parçacıklarını toplayarak kendiliğinden temizler. Bu çalışmada, hidrofobik silika nanopartiküllerin süspansiyonu, motosiklet gövdesi, bina duvarı, minyatür tekne, güneş paneli, pencere camı, pamuklu gömlek, kumaş ayakkabılar, kağıt (banknotlar), metal, ahşap, süngerler, plastik ve mermerin üzerine daldırma ve püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Her kaplanmış alt tabanın temas açısı yaklaşık 160° ve kayma açısı 6°'den az olan süperhidrofobik özellik göstermiştir. Çeşitli alt tabanlara uygulanan süperhidrofobik kaplamanın öz-temizleme performansı detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu makalenin amacı kendiliğinden temizlenen süperhidrofobik kaplamaların endüstriyel uygulamalarını keşfetmektir (Latthe ve diğ., 2018).

Aliya Kurbanova ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada özellikle atmosferin olumsuz etkilerine karşı tuğla veya yapıları korumak için kaplamaların kendini temizleme

yaklaşımıyla potansiyel uygulamasını ilk kez gösterilmiştir. Araştırmada, trimetilklorosilan (TMCS) kullanarak amorf SiO_2 partikülleri ve bu partiküllerin hiyerarşik yapıları üretmek için bir üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu partiküller çeşitli analitik araçlar gonyometre, SEM, AFM, FTIR ve tane büyüklüğü ölçümü (zeta sizer) dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle tam olarak karakterize edilmiş ve ardından cam ve kum gibi inşaat malzemeleri üzerine süperhidrofobik kaplamalar olarak uygulanmıştır. Karakterizasyon sonuçları, SiO_2 partiküllerinin ortalama çapları 250-300 nm olan amorf ve neredeyse küresel partiküller olduğunu ve filmin hiyerarşik yapılarının SiO_2 ve TMCS bileşenlerinden oluşturulduğunu göstermektedir. Filmlerin izoelektrik noktasında temas açısı 165° olan süper hidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. Elde edilen şeffaf süperhidrofobik SiO_2/TMCS kaplamaları inşaat malzemeleri olarak cam ve kum için iyi bir kendi kendini temizleme performansı göstermiştir. Bu çalışma, süperhidrofobik kaplamaların gelecekte binaları ve inşaat yapılarını koruma potansiyeline sahip olabileceğini göstermektedir (Kurbanova ve diğ., 2022).

Hui Chen ve arkadaşları tarafından sol-jel işlemi kullanarak süperhidrofobik silika tabanlı yüzeylerin hazırlanmıştır. Bu işlem, çözeltiye polipropilen glikol (PPG) polimerinin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü organik polimerin 500 °C'de çıkarılmasıyla artırılmış ve ardından filmlere kimyasal reaksiyonla hexamethyldisilazane (HMDS) ile bağlanmış hidrofobik gruplar elde edilmiştir. Hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleri, temas açısı ölçümleri, taramalı elektron mikroskopi (SEM), UV-Vis spektroskopi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ile ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Özellikle düşük buharlaşma sıcaklığında film hazırlamanın hazırlanan filmlerde yüksek temas açılarına yol açtığı gözlemlenmiştir. 5 °C buharlaşma sıcaklığında hazırlanan filmler olağanüstü temas açılarına (160°'den büyük) sahip olduğu ve aynı zamanda filmlerin geçirgenliği %80'den fazla oldu tespit edilmiştir. Bu araştırma, süperhidrofobik yüzeylerin planlı ve ölçülebilir bir şekilde üretimini inceleyerek önemli bir katkı sunmaktadır (Chang ve diğ., 2007).

Robert E. Cohen ve arkadaşları tarafından farklı boyutlardaki SiO_2 nanoparçacıkları kullanılarak şeffaf süperhidrofobik filmler oluşturmak için kullanılabilen katman-katman işleme yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen çok katmanlı ince filmin içinde farklı boyuttaki nanoparçacıkların yerleşimini ve bir araya gelme düzeyini kontrol ederek, yüzey

pürüzlülüğünün seviyesini optimize ederek sınırlı ışık saçılmasıyla süperhidrofobik davranış elde etmek mümkündür. Şeffaf süperhidrofobik filmler, silika nanoparçacıkları ve poli(allylamine hidroklorür) sıralı adsorpsiyonu ile oluşturulmuş ve süperhidrofobik hale getirilmiştir. Optimize edilen kaplamalarda görünür spektrumun büyük bir bölümünde %90'ın üzerinde optik iletim seviyeleri elde edilmiştir. Optimize edilmiş çok katmanlı ince filmler için düşük temas açısı histerezisi (<10°) ile 160°'ye kadar yükselen temas açıları elde edilmiştir. Oluşan gözenekli çok katmanlı filmlerin düşük bir kırılma indisine sahip olmasından dolayı yansıtma özellikleride sergilemiştir (Bravo ve diğ., 2007).

Akira Nakajima ve arkadaşları tarafından TiO_2 fotokatalizörü içeren şeffaf süperhidrofobik ince filmlerin hazırlanmıştır. Filmlerin şeffaflığı başlangıç malzemelerinin boyut farklılığından kaynaklanan artan TiO_2 konsantrasyonu ile azalmıştır. Sadece %2 ağırlıkça TiO_2 içeren film, TiO_2 fotokatalizinin etkisiyle 1800 saatlik dış mekan maruziyet sonrasında bile TiO_2 içermeyen filme göre daha yüksek temas açısını korumuş ve leke birikimi önlenmiştir. Bu çalışma ile hazırlanan filmler şeffaflık, süperhidrofobisite ve uzun ömür gereksinimlerini aynı anda karşılayan ilk örneklerdir. Yalnızca %2 ağırlıkça TiO_2 eklenerek kendi kendini temizleme etkisi elde edilmiştir. Bu tür filmler çeşitli endüstriyel ürünler için uzun ömürlülük ve su itici özellikleri kazandırmaktadır. Ayrıca şeffaf kaplamaların geliştirilmesi için büyük bir fırsat sunmaktadır (Nakajima ve diğ., 2000).

Debarun Dhar Purkayastha ve arkadaşları tarafından borosilikat cam üzerine maliyet etkin bir sol-jel spin kaplama tekniği ile sentezlenen, octadecyltrichlorosilane (ODTS) ile modifiye edilmiş sağlam bir ZnO süperhidrofobik yüzey tasarlanmıştır. Kaplamanın kristal yapısı, yüzey morfolojisi, elementel bileşimi ve pürüzlülüğü XRD, FESEM, EDX ve AFM ile araştırılmıştır. Kaplamanın su iticiliği temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir ve temas açısı 155° olarak bulunmuştur. Ayrıca, kaplamanın yüzey enerjisi Owens-Wendt metodu kullanılarak ölçülmüştür. ZnO'nun süperhidrofobisitesi artan pürüzlülük ve düşük yüzey enerjisi ile ilişkilendirilmiştir. Süperhidrofobik kaplamanın dayanıklılığı UV ışığı altında temas açısı ölçülerek araştırılmıştır. Bu tip süperhidrofobik kaplamanın dayanıklı özelliği, özellikle kendi kendini temizleyen yüzeylerinde çeşitli uygulamalara olanak tanıyacaktır. Süperhidrofobik kaplamalar, 100

dakika boyunca UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra bile kararlı kalmaktadır. Bu tür sağlam süperhidrofobik bir yüzey, kendini temizleyen uygulamalar için akıllı dış mekan kaplamaları tasarlama potansiyeline sahiptir. (Upadhaya ve diğ., 2000)

He Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada özellikle soğuk bölgelerde dünya genelinde ciddi bir sorun olan buz birikiminin geciktirilmesini sağlama potansiyeline sahip bir süperhidrofobik yüzeyin oluşturulmasına yönelik bir yaklaşım üzerine çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda, pendent alifatik zincir ile değiştirilmiş polibenzoazin ve silika nanoparçacıkları (SiO_2-NP'ler) kullanılarak daldırma kaplama ve termal işleme yöntemleriyle bir araya getirilmiş süperhidrofobik filmlerin üretimi sunulmaktadır. Sonuç olarak statik suyun temas açısı 167±2° ve su kayma açısı 5° olan bir süperhidrofobik polibenzoazin/SiO_2 film geliştirilmiştir ve bu film kendini temizleme özellikleri sergilemiştir. Polibenzoazin/SiO_2 filmi ayrıca süperhidrofobik filmin mikro-nano yapısı altında bulunan hava boşlukları nedeniyle sıvı katı temas alanının azalması ve ısı kaybı nedeniyle buz oluşumunu geciktirme özellikleri sergilemektedir. Dahası hazırlanan süperhidrofobik filmler geniş bir sıcaklık aralığında 1 saatlik ısıtma sonrasında süperhidrofobikliklerini korumaktadır. Ayrıca, bu hazırlanan süperhidrofobik filmler, pH 1 ile 14 arasındaki geniş bir pH aralığında veya 10 saatlik UV maruziyet sonrasında da stabil olduğu tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2018).

Li Zhenga ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dayanıklı ve korozyona karşı dirençli bir süperhidrofobik yüzey oluşturmak için, bir kimyasal işlem kullanarak bakır yüzey üzerinde hiyerarşik yapıya sahip bakır oksit tabakası oluşturulmuştur. Oksitin kimyasal kararlılığı ve hiyerarşik yapısının istikrarı sayesinde korozyon direnci ve süperhidrofobik dayanıklılık artırılmıştır. Çeşitli testler ve analizler gerçekleştirilmiştir. Bunlar arasında SEM, EDS, XPS, FT-IR, XRD, ıslanabilirlik testleri, asidik ve alkalin çözelti temas açısı testleri, su batırma testleri ve UV ışınlarına maruz bırakma testleri bulunmaktadır. Ayrıca, korozyon direncini değerlendirmek için elektrokimyasal testler de yapılmıştır. Sonuçlar, oluşan oksidin CuO olduğunu, nano iğnelerin demetler halinde toplandığını ve birbirine karışarak istikrarlı bir piramidal hiyerarşik yapı oluşturduğunu gösterdi. Süperhidrofobik yüzeyin su temas açısı 160° ve kayma açısı 2°'den azdı, bu da mükemmel süperhidrofobiklik özelliğe sahip olduğu göstermiştir (Zheng ve diğ., 2023).

Seyoum A. Getaneh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada süperhidrofobik yüzeylere sahip malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamalarına odaklanılmıştır. Süperhidrofobik özelliklere sahip malzemeler, suyla temas açısının ($\geq 150^{\circ}$) ve kayma açısının ($<10^{\circ}$) belirli bir seviyede suyu itmesi özelliğine sahiptir. Bu özellikleri elde etmek için malzemelerin yüzey pürüzlendirmesi ve düşük yüzey enerjili kimyasalların (yağ asitleri ve floralkilsilanlar gibi) kullanımı gibi iki önemli adım bulunmaktadır. Bu malzemeler kendi kendini temizleme, korozyon direnci ve mikrobiyal yapışma direnci gibi özelliklere sahip oldukları için farklı alanlarda birçok uygulamaya sahiptirler. Süperhidrofobik yüzeylere sahip malzemelerin sentezine yönelik sol-jel, çözelti daldırma, sprey kaplama ve elektrokimyasal kaplama gibi hazırlama tekniklerini detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Sonuç olarak, bu makale süperhidrofobik yüzeylere sahip malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamalarıyla ilgilenilmiştir. Bu malzemelerin farklı endüstriyel alanlarda kullanım potansiyeli ilgili çalışmalar yapılmıştır (Getaneh ve diğ., 2023).

4. MALZEMELER VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneysel çalışmada kullanılacak kimyasal malzemeler aşağıdaki gibidir;

- Hytre 4056 TPE (polimer olarak)
- Kloroform (çözücü olarak)
- Nano boyutta silika (SiO_2)
- Metilen İyodür (Merck)
- Gliserol (Merck)
- Etilen Glikol (Merck)

Kaplama malzemesi olarak;

- 2×2 cm boyutunda cam lameller

Karakterizasyon için kullanılan cihazlar;

- Temas Açısı Ölçer Cihazı (Attension KSV Instruments)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (Phillips™ XL-30S FEG)
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (Ntegra Prima)

4.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada SiO_2 nano boyutlu parçacıklar, ve polimer olarak Hytre 4056 TPE kullanılarak nanokompozit yüzey oluşturulmuştur. Bu süreçte çözücü olarak kloroform (CHCl3) tercih edilmiştir. Elde edilen çözeltiler cam lameller üzerine kaplanmıştır.

Hytre 4056 TPE:

Hytrel 4056, bir termoplastik elastomerdir. Bu tür malzemeler COPE olarak kısaltılır ve özel bir polimer sınıfını temsil eder. Bu tez çalışmasında, temel polimer matrisi olarak Hytrel® 4056 COPE polimeri kullanılmıştır. Bu polimer DUPONT firması tarafından üretilmektedir. COPE polimeri ise SERTPLAS OTO YAN SAN. firmasından tedarik edilmiştir. Hytrel 4056'nın kimyasal bileşimi, iki temel segmentten oluşur: kristal poli(bütilen tereftalat) (PBT) sert segment ve amorf poli(tetrametilen glikol) (PTMG)

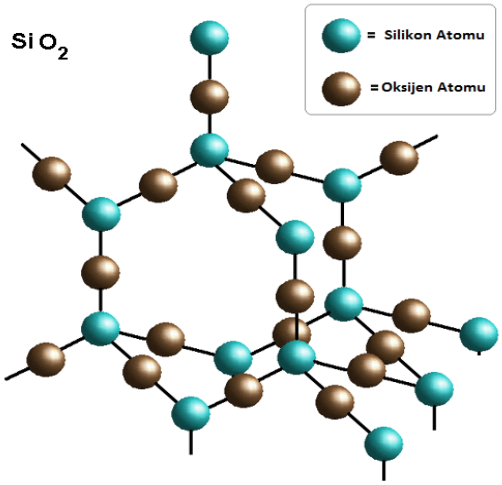
yumuşak segmenttir. Bu iki farklı segmentin bir araya getirilmesi malzemenin özelliklerini belirler. Sert segment, malzemeye dayanıklılık ve sertlik kazandırırken, yumuşak segment polimerin elastik özelliklerini artırır. Bu özellikler Hytrel 4056'nın hem dayanıklı hem de elastik bir malzeme olmasını sağlar. Ayrıca, bu özellikteki segmentlerin birleşimi polimerin geri kazanılabilir olmasını ve yüksek elastikiyete sahip olmasını sağlar. Hytrel 4056, bu özellikleri sayesinde çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir malzemedir. Hem mekanik dayanıklılık hem de elastikiyet gerektiren uygulamalar için idealdir. Ayrıca, kimyasal dayanıklılığı sayesinde endüstriyel kimyasallara, yağlara ve solventlere karşı direnç gösterir (Fakirov ve diğ., 2005).

Kloroform:

Kloroform, kimyasal formülü CH_3Cl olan ve triklorometan olarak da bilinen ağır, renksiz, tatlı kokulu ve yanıcı olmayan bir sıvıdır (CAS numarası 67-66-3). Bu bileşik, sudaki organik maddelerin klorla reaksiyonu sonucunda ortaya çıkar ve aynı zamanda endüstriyel olarak metanın klorlaştırılmasıyla elde edilir. Geçmişte anestezik özellikleri nedeniyle tıbbi alanlarda kullanılan kloroform, günümüzde bu amaç için tercih edilmemektedir. Kloroformun günümüzdeki başlıca uygulama alanı teflon üretiminde kullanılan tetrafloroetilenin ön ham maddesi olan klorodiflorometanın üretimidir. Normal basınç altında erime noktası –63,5 °C, kaynama noktası 61,2 °C'dir, buharları renksizdir. Yoğunluğu 20 °C'de 1,48 g/cm^3'tür (Hoşgör, 2013). Bu malzeme Merck firmasından temin edilmiştir.

Silisyum dioksit (SiO_2):

Silika, malzeme ailesinde en yaygın olarak bulunan ve karmaşık moleküler yapısıyla dikkat çeken bir malzemedir. Geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir ve özellikle polimer matrisli malzemelerde önemli dolgu ve güçlendirici öğeler arasında yer alır (Shen ve diğ., 2015). Şekil 4.1'de silikanın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Silikanın yapısı (Karadurmuş, 2017)

4.1.2. Kullanılan Cihazlar

Temas açı ölçer:

Attension KSV Instruments cihazı, nanokompozit yüzeylerin temas açısını ölçmek için kullanılan bir araçtır. Bu cihaz, malzeme yüzeyine damlatılan sıvıların yüzey ile oluşturduğu açıyı ölçme yeteneğine sahiptir.

Çalışma sürecinde, Sessile Drop yöntemi kullanılmış ve statik temas açıları ölçülmüştür. Cam lamellere önceden hazırlanan 10 µl miktarındaki saf su ve çeşitli farklı sıvılar, enjektör kullanılarak damlatılmış ve yazılım tarafından statik temas açıları ölçülmüştür. Her bir numune için, kaplanmış malzemenin beş farklı bölgesinde ölçüm alınmış ve bu beş noktanın ortalaması hesaplanarak ortalama temas açısı değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.2'de Attension KSV Instruments temas açısı ölçme cihazının resmi gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Temas Açısı Ölçer Cihazı (KSV Instruments)

Taramalı elektron mikroskobu:

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzeyi tarayan yüksek enerjili elektron demetleriyle çalışan bir görüntüleme cihazıdır. SEM, katı yüzeylerin morfolojik ve yüzeysel özellikleri hakkında detaylı bilgiler sağlar. Mikroskop görüntüleri, numune üzerine odaklanan yüksek voltajlı bir elektron demetinin kullanılmasıyla elde edilir. Bu demet, numune yüzeyini tararken elektron ve numune atomları arasındaki etkileşimleri algılayan uygun algılayıcılardan toplar. Daha sonra elde edilen sinyaller, sinyal güçlendiricilerden geçirilerek bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Günümüzde, bu sinyaller genellikle dijital formata dönüştürülüp bilgisayar monitörüne iletilir (Kartal, 2009).

Hazırlanan yüzeylerin mikroyapısı NABİLTEM Merkezi Laboratuvar bünyesinde bulunan Phillips™ XL-30S FEG SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

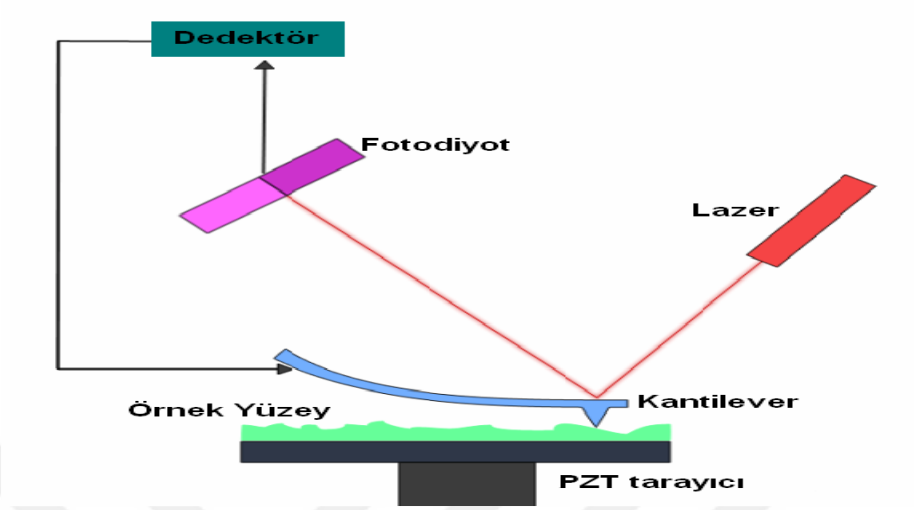
AFM Analizleri (Atomik Kuvvet Mikroskobu):

1986'da geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu, iletken ve iletken olmayan yüzeylerdeki atomları ayrı ayrı belirleme yeteneğine sahiptir. Bu sistemde, tarama işlemi kuvvete duyarlı bir uca sahip iğneli bir pikap kolu tarafından gerçekleştirilir ve raster düzeninde tüm numune yüzeyinde tarar. Numune ile denge çubuğu arasındaki kuvvet denge çubuğunda meydana gelen küçük hareketlere neden olur ve bu hareketler optik araçlar aracılığıyla ölçülür. İğne ucu veya numunenin hareketi, bir piezoelektrik tüp kullanılarak kontrol edilir. Tarama sırasında oluşan kuvvet, uç hareketiyle sabitlenir ve bu hareket, topografik bilgi sağlamak amacıyla kullanılır. AFM'nin avantajlarından biri, iletken olan yüzeylere uygulanabilme yeteneğidir.

AFM, yüzey topografisini angstrom (Å) düzeyinden başlayarak 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen yeni nesil mikroskop teknolojisini temsil etmektedir. AFM cihazı, nanonewton (nN) düzeyindeki moleküller arası kuvvetleri ölçme yeteneğine sahiptir. Önemli bir avantajı, özel bir hazırlık süreci gerektirmeden örneklerin doğrudan ve çoğu ortamda görüntülenebilmesidir (Binning ve diğerleri, 1986).

AFM genel çalışma prensibi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Üç boyutlu AFM görüntüleri ve yüzey pürüzlülüğü parametreleri Şekil 4.4'te gösterilen NTMDT firmasına ait "Ntegra

Prima” marka cihaz ile semicontact mod’da görüntü analiz yazılımı kullanılarak elde edildi ve hesaplandı.



Şekil 4.3. AFM genel çalışma prensibi (Kutlu, 2012)



Şekil 4.4. Ntegra Prima Atomik Kuvvet Mikroskopu

4.2. Yöntem

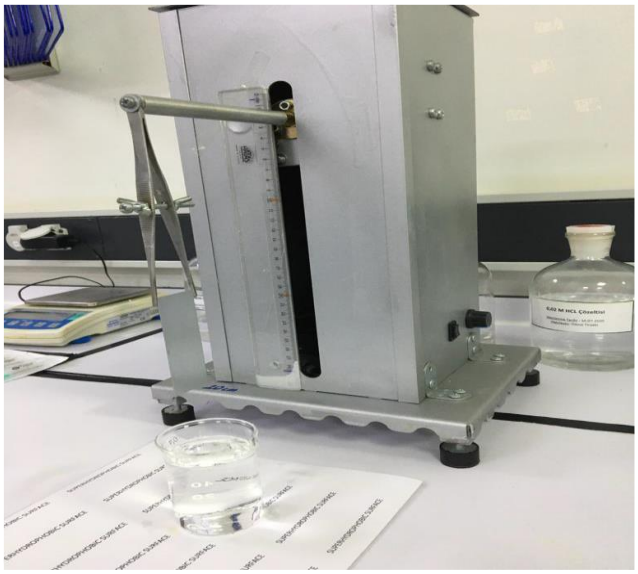
4.2.1. Genel İşlemler

Süperhidrofobik özellikli kaplamanın elde edilmesi için öncelikle SiO_2 katkılı TPE yüzeyler hazırlanmıştır. SiO_2'ün doğasındaki hidrofilik özelliği nedeniyle, süperhidrofobik özellik kazandırmak için düşük yüzey enerjili bir madde ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Literatürde, SiO_2 kullanılarak süperhidrofobik yüzey hazırlama

konusunda birçok çalışma bulunmaktadır (Hou ve Wang, 2007), (Bravo ve diğ,. 2007), (Wang ve diğ., 2006), (Kartal, 2009).

Gerçekleştirilen deneylerde cam lameller kaplanmadan önceki hazırlık aşamasında öncelikle yüzeyleri etanol (%96) ile temizlenmiş ve ardından saf su ile iyice yıkanmıştır. 1 gr Hytrel 4056 TPE polimeri 100 ml kloroform içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dakika karıştırılarak çözelti içerisinde homojen dağılımları sağlanmıştır. Elde edilen çözeltisi içerisine 1 gram SiO_2 nano partikülleri katılmış ve 30 dakika sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 30 dakika sonikasyon işlemi uygulanmıştır. İşlem bittikten sonra son kez 30 dakika numune karıştırılmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisi önceden yıkanan ve kurutulan cam lameller üzerine daldırma tekniği (dip-coating) ile oda sıcaklığında daldırma cihazı (Şekil 4.5) ile 1 dakika tutulmuştur. Daldırma işleminden sonra cam lameller desikatöre konulmuştur.

Deneylerde, SiO_2 içeren çözeltilerin farklı miktarlarını kullanarak hidrofobik özelliklerin etkilerini incelemek amacıyla çeşitli çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki SiO_2 miktarı sırasıyla 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g, 0,6 g, 0,7 g, 0,8 g, 0,9 g, 1 g, 1,1 g, 1,2 g ve 1,3 g olarak değişmektedir.
Elde edilen silisyum dioksit katkılı süperhidrofobik TPE karakterizasyonu için temas açı ölçer, SEM ve AFM ölçümleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.5. Daldırarak kaplama (dip coating) cihazı (Sevinç, 2022)

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Temas Açısı Ölçümleri

Farklı SiO_2 nanopartikül konsantrasyonlarını içeren kaplama çözeltileri cam yüzeyler üzerine uygulandı. Her bir konsantrasyon için 5 ayrı ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalamaları hesaplandı.

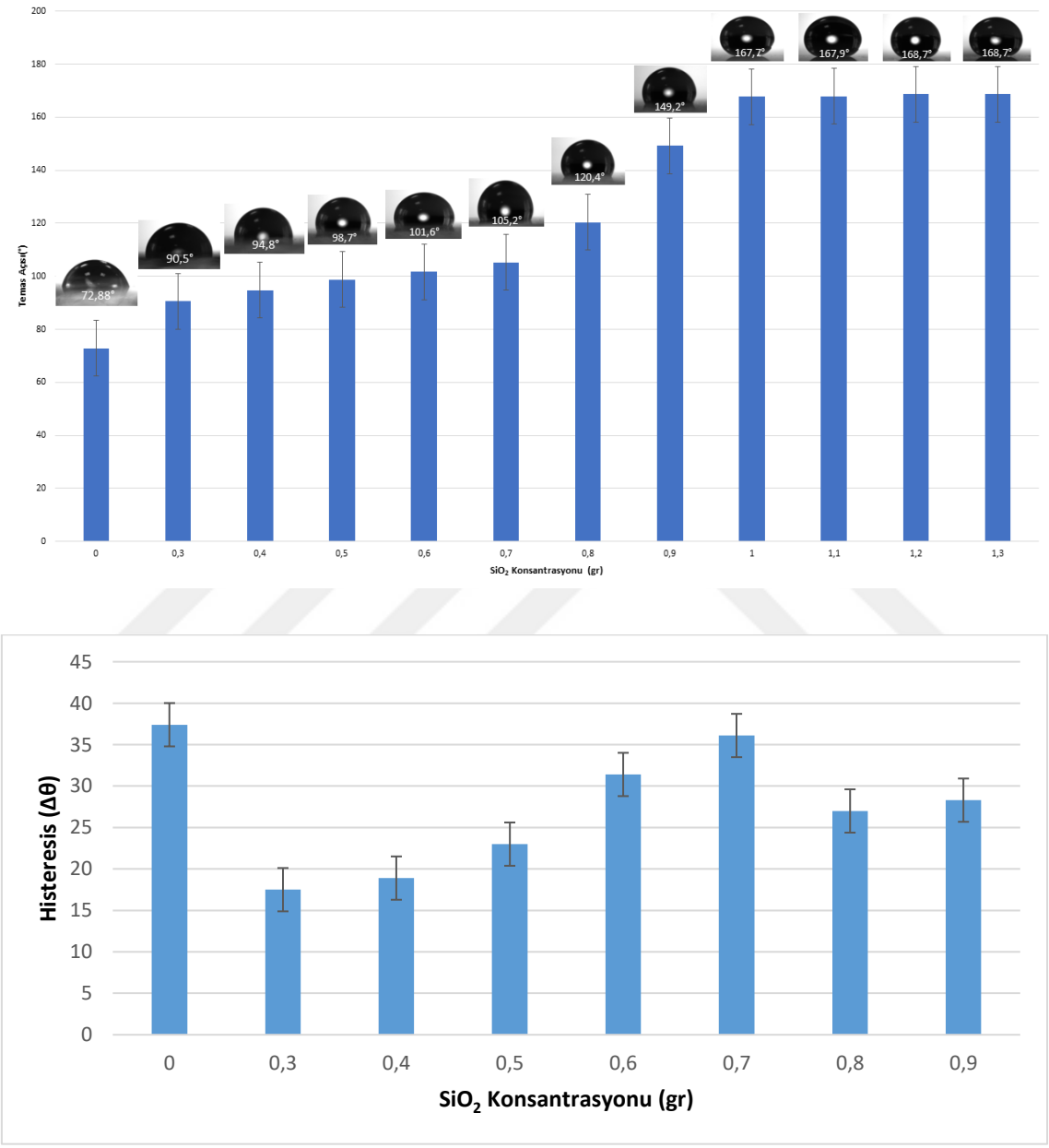
Tablo 5.1. cam yüzeylerin kaplanması için farklı SiO_2 konsantrasyonlarına sahip kaplama çözeltilerinin saf su damlası ile etkileşimini gösterir. Tabloda, denge temas açısı, ilerleme-gerileme temas açısı ve histeresis değerleri yer almaktadır.

Tablo 5.1. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeyler üzerinde saf suyun temas açısı, ilerleme-gerileme temas açısı ve histeresis değerleri

Cam yüzey- Saf su				
Kütlece % SiO_2 (w/w)	Θ_e	Θ_a	Θ_r	$\Delta\theta$
0	72,8	75,6	38,2	37,4
0,3	90,5	92,4	74,9	17,5
0,4	94,8	95,2	76,3	18,9
0,5	98,7	100,2	77,2	23,0
0,6	101,6	106,7	75,3	31,4
0,7	105,2	119,6	83,5	36,1
0,8	120,4	130,3	103,3	27,0
0,9	149,2	155,8	127,5	28,3
1	167,7	N.A	N.A	N.A
1,1	167,9	N.A	N.A	N.A
1,2	168,7	N.A	N.A	N.A
1,3	168,7	N.A	N.A	N.A
1,4	N.A	N.A	N.A	N.A
1,5	N.A	N.A	N.A	N.A
N.A: Not Avaliable (Tespit edilememiştir)				

Yapılan çalışmada, SiO_2 nanopartiküllerinin konsantrasyonu arttıkça temas açısında bir artış olduğu gözlenmiştir. Süperhidrofobik özelliklere sahip yüzeyler Şekil 5.1(a)'da gösterildiği gibi 1 gram SiO_2 konsantrasyonunda 167,7° ± 1,3 ile başarıyla kaplanmıştır. Şekil 5.1(b)'de, ilerleme ve gerileme temas açıları arasındaki farktan hesaplanan histeresis değerinin SiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi görülmektedir. Bu fark, 0,3

gram SiO2 konsantrasyonundan 0,7 gram SiO_2 konsantrasyonuna kadar artmış ve ardından konsantrasyon arttıkça azalmıştır. Bu gözlem, daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi (Doganci, 2021), (Manoudis ve diğerleri,. 2008) literatürde Wenzel teorisinden Cassie-Baxter teorisine geçiş davranışının varlığını göstermektedir.



Şekil 5.1. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzey üzerindeki saf su damlasının (a) denge temas açısındaki ve (b) histeresisin SiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi

SiO_2 nanopartiküllerinin konsantrasyonu arttıkça temas açısında bir artış olduğu gözlenmiştir. Süperhidrofobik özelliklere sahip yüzeyler 1 gram SiO_2 konsantrasyonunda 167,7° ile başarıyla kaplanmıştır. Şekil 5.1(b)'de, ilerleme ve gerileme temas açıları

arasındaki farktan hesaplanan histeresis değerinin SiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi görülmektedir. Bu fark, 0,3 gram SiO_2 konsantrasyonundan 0,7 gram SiO_2 konsantrasyonuna kadar artmış ve ardından konsantrasyon arttıkça azalmıştır. Bu gözlem, daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi (Dogancı, 2021), (Manoudis ve diğerleri,. 2008) literatürde Wenzel teorisinden Cassie-Baxter teorisine geçiş davranışının varlığını göstermektedir.

Süperhidrofobik yüzeyin elde edilmesinde birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Cengiz ve arkadaşları, 2012'de dimetilformamid çözeltisinde perfloro etil alkil metakrilat, metil metakrilat ve bütil akrilat terpolimerinden elektrospinning yöntemi kullanarak hazırlanan yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 172 ± 1° olarak bulunmuştur. Hesaplanan temas açısı karmaşası 4° olarak ölçülmüştür. Bu tekniği kullanarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Ayrıca hegzadekan, gliserol ve etilen glikol ile temas açıları sırasıyla 70 ± 1°, 167 ± 1° ve 163 ± 1° olarak belirlenmiştir. Elektroçekme yönteminden önce, cam yüzeyi farklı sıvılarla (bütil akrilat terpolimeri, metil metakrilat ve perfloro etil alkil metakrilat) ile kaplandığında elde edilen temas açısı 110° olarak ölçülmüştür. Cengiz ve arkadaşları, elde ettikleri terpolimerin kimyasal yapısında $-CF_2$ ve $-CF_3$ gruplarının bulunduğunu belirterek, bu kimyasal yapıdan dolayı yüzeyin serbest enerjisinin düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla temas açısının 172 ± 1°'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. (Cengiz ve ark. 2012).

Mahadik ve arkadaşları 2010 yılında oda sıcaklığında sol-jel işlemiyle cam substratlara termal olarak stabil, şeffaf süperhidrofobik silika filmlerin hazırlanması için basit bir daldırma kaplama yöntemi kullandılar. Cam plaka yüzeylerinde su ile temas açılarını ölçmek amacıyla metiltrietoksisilan (MTES), trimetilmetoksisilan (TMMS) ve trimetilklorosilan (TMCS) içeren kompozitler kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda ıslanma davranışı gözlemlenmiş ve maksimum temas açısının 172° olduğu, kayma açısının ise 2° olarak belirlendiği görülmüştür. Elde edilen yüzeylerin termal stabilitesi yüksek, optik endüstride kullanılabilir düzeyde şeffaf ve yüksek asit direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen silika katkılı yüzeyin süperhidrofobik özellikte olması için nano boyutta pürüzlülüğe sahip olduğu belirtilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için optimum çökme süresinin 25 saat olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca yapılan

çalışmada kullanılan metodunun uzun işlem süresinden dolayı dezavantajı olduğunu belirtmişlerdir (Mahadik ve ark., 2010).

Sharifi ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada atmosferik plazma püskürtme (APS) ve süspansiyon plazma püskürtme (SPS) yöntemleri kullanılarak yüksek su iticiliği ve hareket kabiliyetine sahip mikro/nano morfolojilerin geliştirmişlerdir. SPS yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde su ile yapılan ölçümde temas açısı 167^0 ve kayma açısı $1,3^0$ olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. Kullanılan TiO_2 partikül boyutlarının, yüzeyin süperhidrofobik özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici olduğu çalışmada ortaya konulmuştur. Elde edilen süperhidrofobik yüzeyler, 500 nm boyutunda TiO_2 nano partikülleri kullanılarak paslanmaz çelik yüzeyler 350°C sıcaklıkta kaplanmıştır. Benzer şekilde, atmosferik plazma yöntemiyle çelik yüzeyleri TiO_2 ile kaplanmış ve elde edilen yüzeyin su ile yaptığı temas açısı 145° olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre kıyaslandığında süspansiyon plazma yönteminin nano pürüzlülüğün oluşturulmasında atmosferik plazma yönteminden daha verimli ve etkili olduğunu göstermiştir (Sharifi ve ark., 2016).

Yaptığımız çalışmada süperhidrofobik yüzey elde edilmesinde kullanılan tekniğin diğer bilimsel çalışmalarda kullanılan tekniklerden çok daha basit ve ucuz olduğu söylenebilir. TPE polimer basitçe bir çözücü içerisinde çözülmektedir. Bilimsel çalışmalarda kullanılan tekniklerde nanopürüzlülüğün ve süperhidrofobisitenin sağlanması için en çok nanoboyutta SiO_2 malzemesi kullanılmaktadır. TPE içeren SiO_2 katkılı süperhidrofobik yüzeyin su ile yaptığı temas açısı $167,7^0 \pm 1,3$ olup, literatürde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir düzeydedir.

Çeşitli sıvıların, SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzey üzerindeki temas açıları araştırıldı ve bu değerler Tablo 5.2'de sunulmuştur.

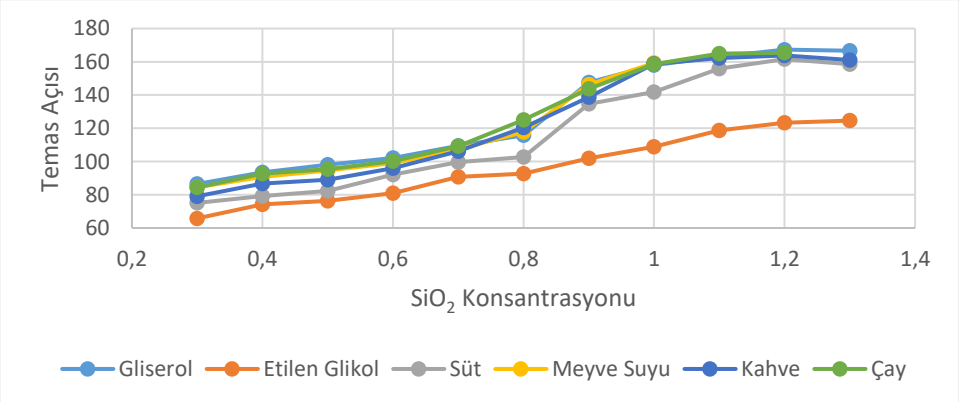
Tablo 5.2. Cam yüzeyi üzerindeki farklı sıvılara ait temas açısı değerleri

Kütlece % SiO_2 (w/w)	Gliserol	Etilen Glikol	Süt	Meyve Suyu	Kahve	Çay
0	77,4	61,8	70,7	76,3	73,8	78,8
0,3	86,5	65,8	75,1	84,5	79,1	84,4

Tablo 5.2 (Devam) Cam yüzeyi üzerindeki farklı sıvılara ait temas açısı değerleri

0,4	93,4	74,3	79,3	90,8	86,8	92,7
0,5	98,0	76,3	82,2	94,6	89,1	95,3
0,6	102,1	80,9	92,1	99,0	96,0	100,2
0,7	109,5	90,8	99,7	107,3	106,1	109,2
0,8	115,8	92,7	102,7	117,7	120,5	125,1
0,9	147,5	102,0	134,7	146,2	138,8	143,8
1	157,9	108,9	141,8	159,3	158,7	158,6
1,1	162,9	118,7	155,9	N.A	162,2	165,0
1,2	167,3	123,4	161,6	N.A	163,8	165,4
1,3	166,6	124,6	158,5	N.A	161,0	N.A
1,4	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
1,5	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
N.A: Not Avaliable (Tespit edilememiştir)						

Şekil 5.2'de SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeylerin farklı sıvılarla temas açılarının % SiO_2 konsantrasyonu ile değişimini göstermektedir. Ölçüm sonuçlarında 1 gram SiO_2 konsantrasyonunda çay, meyve suyu, kahve ve gliserol damlalarının temas açıları sırasıyla 158,6º, 159,3º, 158,7º ve 157,9º ± 2,2 olarak ölçülmüş ve bu konsantrasyondan itibaren yüzey süperhidrofobik özellikler sergilemiştir. Ancak, süt damlasının süperhidrofobik özellik göstermesi için 1,1 gram SiO_2 konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmuş, etilen glikol damlasıyla ise süperhidrofobik bir yüzey elde edilememiştir.



Şekil 5.2. SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeylerin, farklı sıvılarla elde edilen temas açılarının, % SiO_2 konsantrasyonu ile değişimi

5.2. Yüzey Serbest Enerjisinin (SFE) Ölçümü

Bu araştırmada, SiO_2 katkılı kaplamanın cam yüzeylerinin yüzey serbest enerjileri belirlenmiştir. Bu amaçla, yüzeylerin su, etilen glikol (EG) ve metilen iyodür (MeI) ile gerçekleştirdiği temas açıları ölçülmüş ve bu veriler kullanılarak yüzeylere ait SFE değerleri, Fowkes ve Van Oss-Chaudhury-Good metodları kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 5.3'te temas açısı ve hesaplanan SFE değerleri detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Bu analiz, kaplama malzemesinin cam yüzey özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek ve malzemenin yüzey enerjisi özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.3. Yüzey Serbest Enerjisi Hesaplamaları

Fowkes Metodu ile hesaplanan SFE değerleri				Van Oss-Chaudhury-Good Metodu ile hesaplanan SFE değerleri				
	γ_S^d	γ_S^p	γ_S^{tot}	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-	γ_S^{AB}	γ_S^{tot}
TPE	37,79	6,646	44,436	42,90	0,667	6,037	4,013	46,913

TPE içeren süperhidrofobik yüzeylerdeki nano boyutundaki pürüzlülüğün artması pürüzler arasındaki hava paketçikleri sayesinde katı ve sıvı arayüzey etkileşimlerinin azalmasına yol açar. Bu durum katı-sıvı arasındaki adezyon çekim kuvvetlerinin azalmasına ve su damlasının katı yüzeyle temas açısının artmasına neden olur, bu da katının ıslanabilirliğinin azalmasıyla süperhidrofobisitesinin artmasına sebep olur. Bu konudaki literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Sheng ve ark., 2009), (Selvakumar ve ark., 2010).

Katı yüzeylerdeki moleküllere etki eden kuvvetlerin denkleşmemiş olması yüzey serbest enerjisinin ortaya çıkmasına neden olur. Polimerlerin SFE, kütle fazının elastik ve viskoz özelliklerinden kaynaklanan zorluklar nedeniyle doğrudan ölçülememektedir. Bu durum, dolaylı ölçümler kullanılarak tahminlerin yapılmasını gerektirir. SFE, bir sıvının katı yüzey üzerindeki temas açısının belirlenmesi ile hesaplanabilir. Temas açısı ölçümleri katı-sıvı arayüzünün termodinamik özelliklerini yansıtır. Katı yüzeylerin serbest enerjisi, yüzey ıslanmasını, adsorpsiyonu ve yapışma davranışını etkileyen arayüzlerdeki

moleküler etkileşimlerin doğrudan ölçülmesine olanak tanır. SFE, yüzeydeki atomlar ve moleküller arasındaki dengesiz kuvvetlerden kaynaklanır ve ayrıca moleküller arası etkileşimlerden de etkilenir. Dispersiyon bileşenleri, anlık dipol momentlerinden kaynaklanan elektron ve protonlar arasındaki elektrostatik etkileşimleri içerirken polar bileşenler hidrojen bağlarından kaynaklanan kalıcı ve indüklenmiş dipollerin neden olduğu farklı moleküler kuvvetlerin bir sonucudur (Wu ve Mate, 1998).

Moazzam ve arkadaşları (2016), süperhidrofobik özelliklere sahip alüminyum yüzeyler elde etmek için bir çalışma yürütmüşlerdir. Mikro/nano boyutlu pürüzlülükler elde etmek için yüzeyde aşındırma yöntemi kullanılmıştır. Pürüzlülükler oluşturulduktan sonra, yüzey 2H-perflorododesiltriklorosilan (FTCS) ile kaplanmıştır. Başlangıçta, saf alüminyum yüzeyin su ile yaptığı temas açısı ölçümü 70° olarak bulunmuştur. Süperhidrofobik yüzey elde edilmesi için yüzey FTCS ile kaplandıktan sonra elde edilen yüzeyin su ile temas açısı 163° olarak ölçülmüştür. Ayrıca, yüzeyin kendi kendine temizleme özelliğine sahip olduğu kayma açısının 2° olarak ölçülmesiyle açıklanmıştır. Yüsey serbest enerjisinin hesaplanması için Van-Oss (Asit-Baz) yöntemi kullanılmıştır. Van-Oss yönteminde su, gliserol ve formamid ölçüm sıvıları kullanılmıştır. Kaplamasız yüzeyde yüzey serbest enerjisi 43,7 mN/m olarak ölçülmüştür. Yüzey kaplandıktan sonra yapılan hesaplamada yüzey serbest enerjisinin 0,13 mN/m'e düştüğü belirlenmiştir. Bu düşüşün, Al yüzeyi ile silan molekülleri arasında oluşan kovalent bağlar sonucu Al-O-Si grubunun varlığına ve yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olduğu belirlenmişlerdir (Moazzam ve ark., 2016).

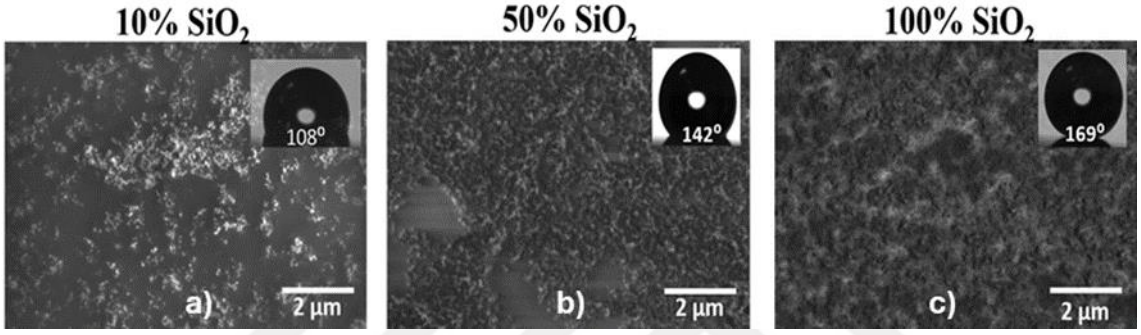
Genel olarak bir katının SFE'si, çeşitli sıvıların temas açılarının ölçülmesi ve elde edilen denklemlerin çözülmesiyle hesaplanabilir. Shaw (1992) tarafından önerilen Owens-Wendt ve Van Oss-Chaudhury-Good yöntemleri polimerlerin yüzey karakterizasyonu, ıslanabilirlik davranışının belirlenmesi ve yüzey serbest enerjisinin hesaplanması için genellikle tercih edilen yöntemlerdir. Van Oss-Chaudhury-Good, Fowkes, Owens-Wendt ve Zisman gibi araştırmacılar da katı yüzeylerin SFE ölçümü için çeşitli metodlar önermişlerdir.

5.3. SEM Analizleri

SiO_2 katkılı polimerin morfolojileri farklı büyütmelerde SEM ile inceledi ve Şekil 5.5 – 5.18'

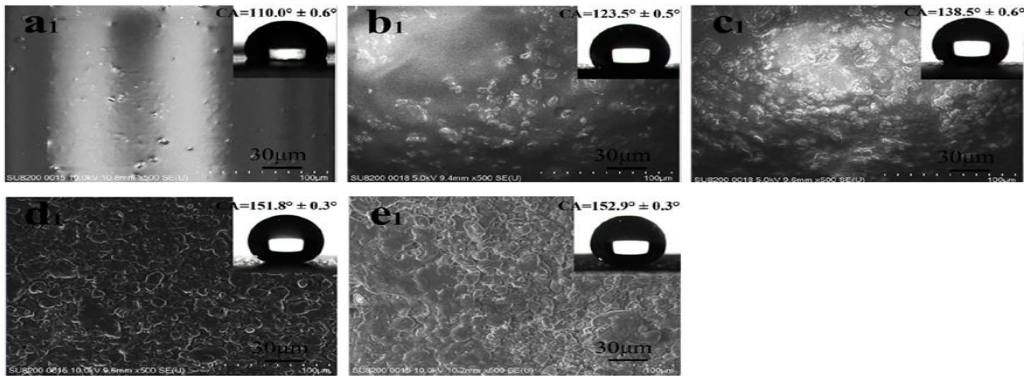
deki görüntüler elde edildi. Elastomerlerin yüzeylere SiO_2 ilave edildiğinde yüzeyde pürüzlülüklerin arttığı ve SiO_2 konsantrasyonunun artışı ile mikro-nano pürüzlülüklerin elde edildiği ve yüzeyin gözenekli morfoloji gösterdiği görüldü. Aşağıda yer alan çalışmalarda, literatürde yer alan çalışmalarda farklı teknikler kullanılarak hazırlanan yüzeylerin SEM görüntüleri eklenerek yüzey morfolojileri araştırılmıştır.

Doganci, daldırma kaplama yöntemi kullanarak SiO_2 nanoparçacıklı şeffaf süperhidrofobik siklo olefin kopolimer (COC) yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir (Doganci, 2021).



Şekil 5.3. (a) %10, (b) %20 ve (c) %30 SiO_2 konsantrasyonlarına sahip COC-SiO_2 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (Doganci, 2021).

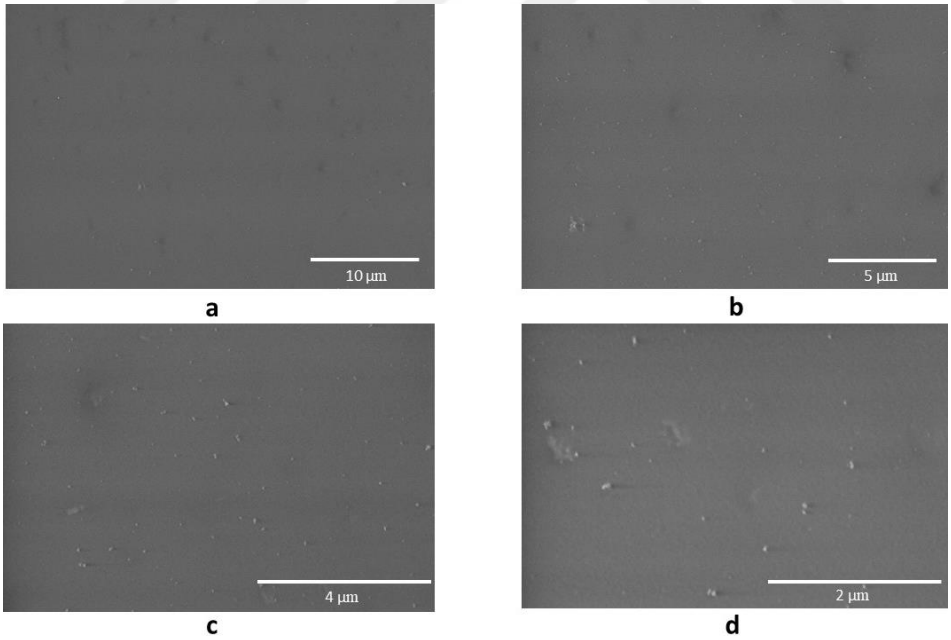
Wang ve arkadaşları, termoplastik elastomerler/silika (TPE/SiO_2) esnek süperhidrofobik kompozit filmler, solvent harmanlama ve trimetoksisilan (FAS-17) modifikasyonu yoluyla elde edilmiştir. Yüzey morfolojisini ve ıslanabilirliğini analiz etmek için, farklı oranda SiO_2 içeren kompozit filmlerin yüzeyleri Şekil 5.4'te gösterildiği gibi SEM ile incelenmiştir (Wang ve diğ., 2020).



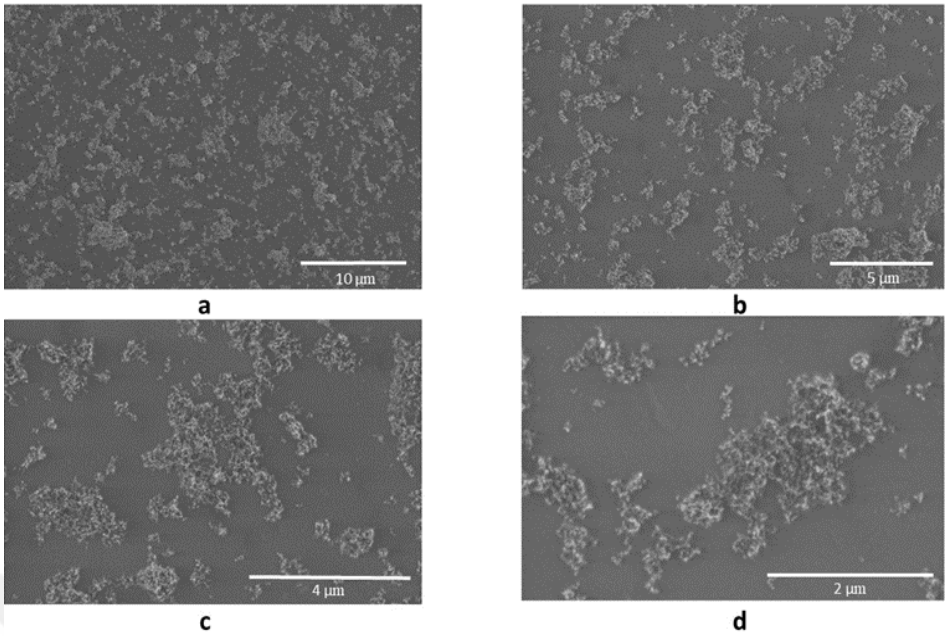
Şekil 5.4. Saf TPE ve farklı miktarlarda SiO2 içeren TPE filmlerin (a_1) saf TPE, (b_1) TPE/%10 SiO_2, (c_1) TPE/%15 SiO_2, (d_1) TPE/%17,5 SiO_2 ve (e_1) TPE/%20 SiO_2 SEM görüntüleri (Wang ve diğ., 2020).

Kullanılan farklı tekniklerle elde edilen süperhidrofobik yüzeylerin ortak noktası yüzde nano boyutta pürüzlülüğünün elde edilmesidir. TPE polimerine SiO_2'nin eklenmesinin elastomer yüzeyinin pürüzlülüğünü artırdığını ve SiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla mikro ve nano ölçekte pürüzlülüklerin oluşturduğunu ve sonuç olarak yüzeyin gözenekli bir morfoloji sergilediğini gözlemlenmiştir. Nano boyutlu parçacıkların yüzeye eklenmesi yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olur ve bu artış farklı konsantrasyonlarda uygulanan SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış cam yüzeylerde daha yüksek temas açılarının elde edilmesiyle sonuçlanmıştır.

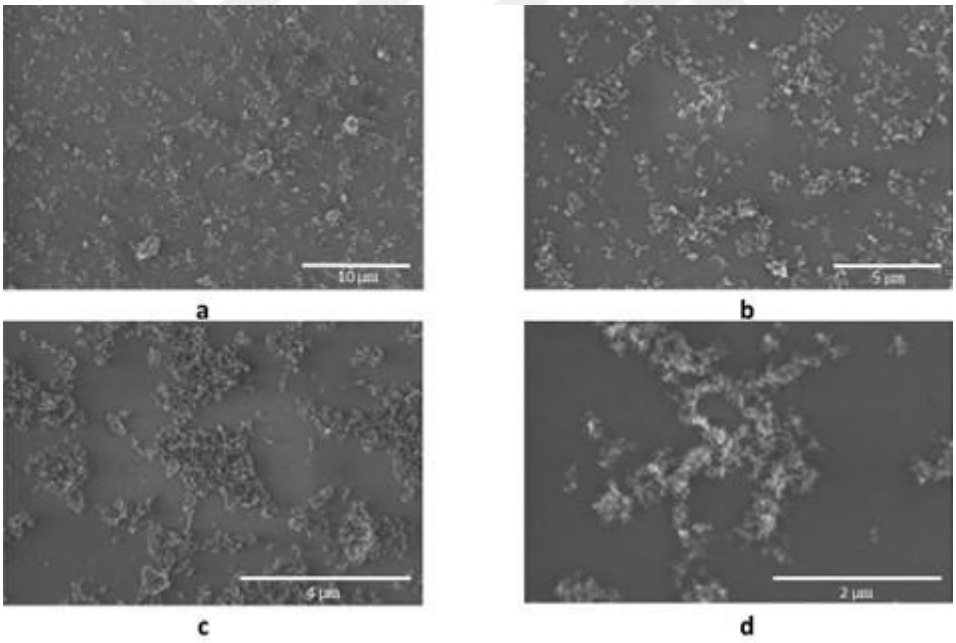
SiO_2 içeriği çok düşük olduğunda nanopartiküllerin yüzeyde homojen bir şekilde yayılmadığı ve bu nedenle kaplanmamış boşluklar oluştuğu gözlemlenmektedir. Ancak SiO_2 içeriği arttıkça yüzeyde kaplanmış alanların arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, SEM görüntülerinden de görüleceği üzere SiO_2 katkılı elastomer kaplamaların homojenliği konsantrasyonun da etkisiyle artar ve böylece kaplanmamış boşluklar daha az belirgin hale gelir. Bu sonuçlar, SiO_2 konsantrasyonunun yüzey kaplama kalitesini ve homojenliğini etkilediğini göstermektedir ve çalışmanın önemli bir bulgusunu temsil etmektedir.



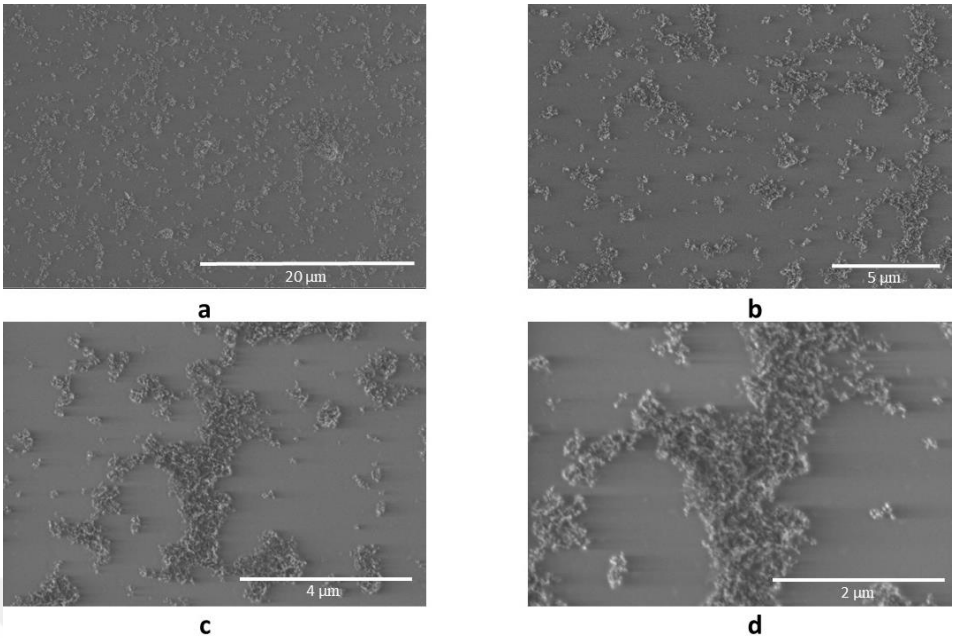
Şekil 5.5. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



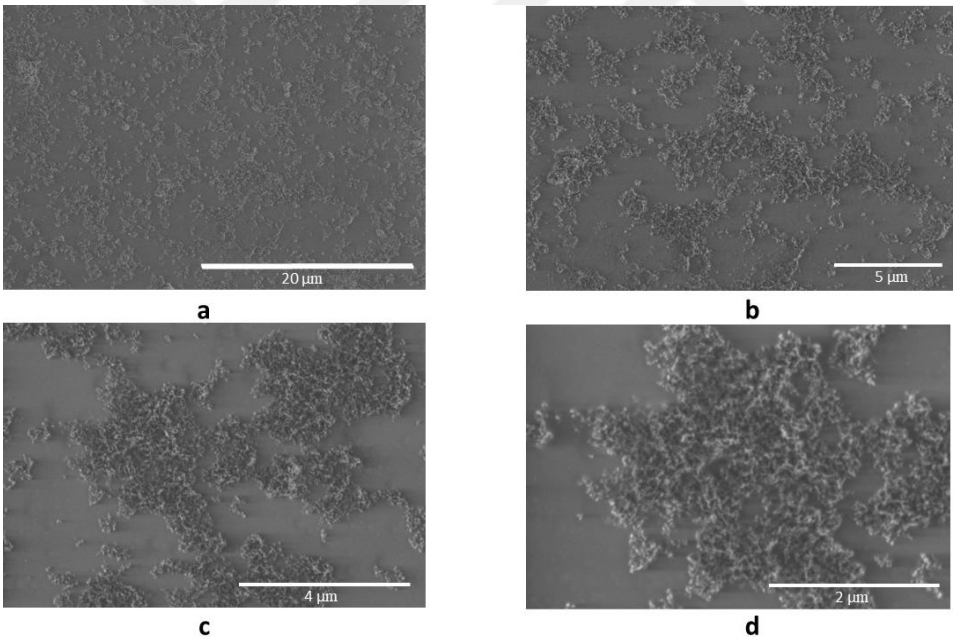
Şekil 5.6. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,3 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



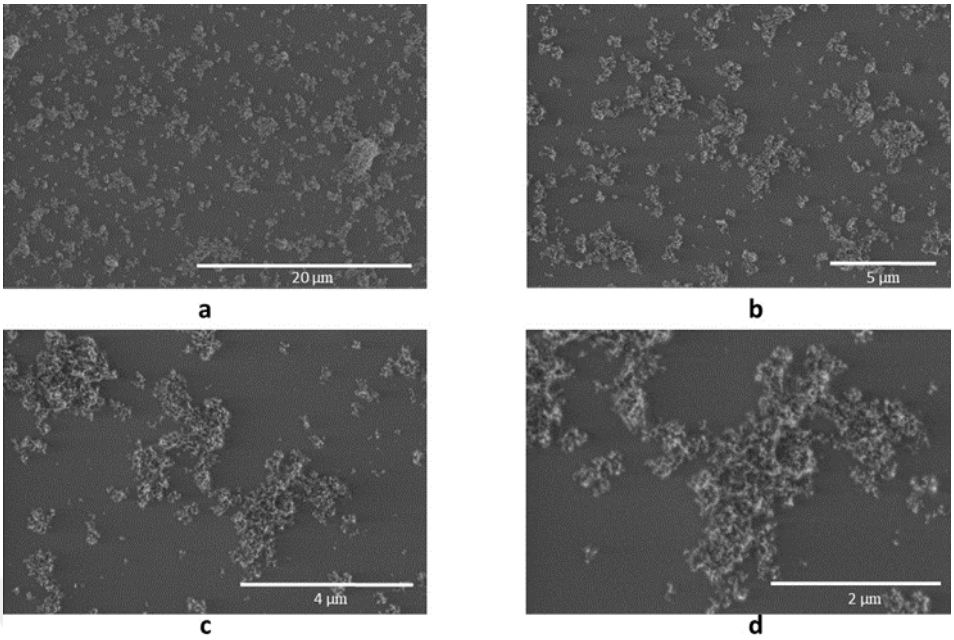
Şekil 5.7. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,4 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



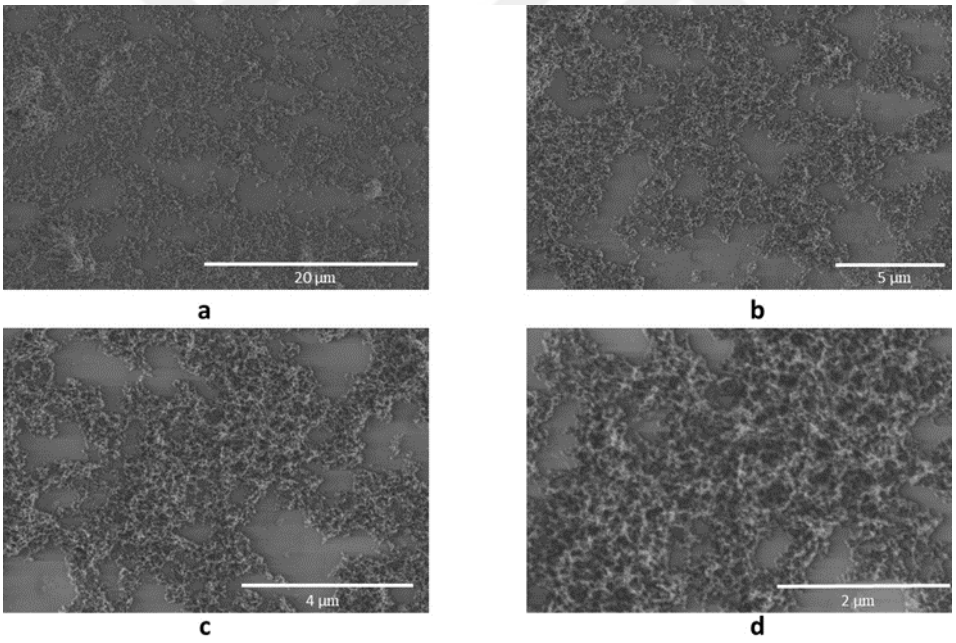
Şekil 5.8. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,5 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



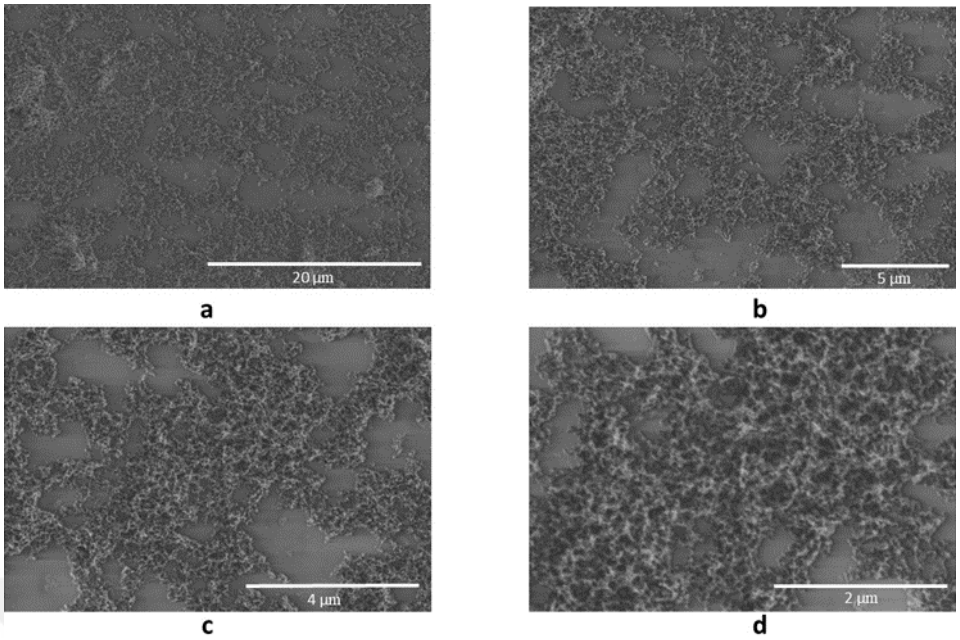
Şekil 5.9. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,6 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



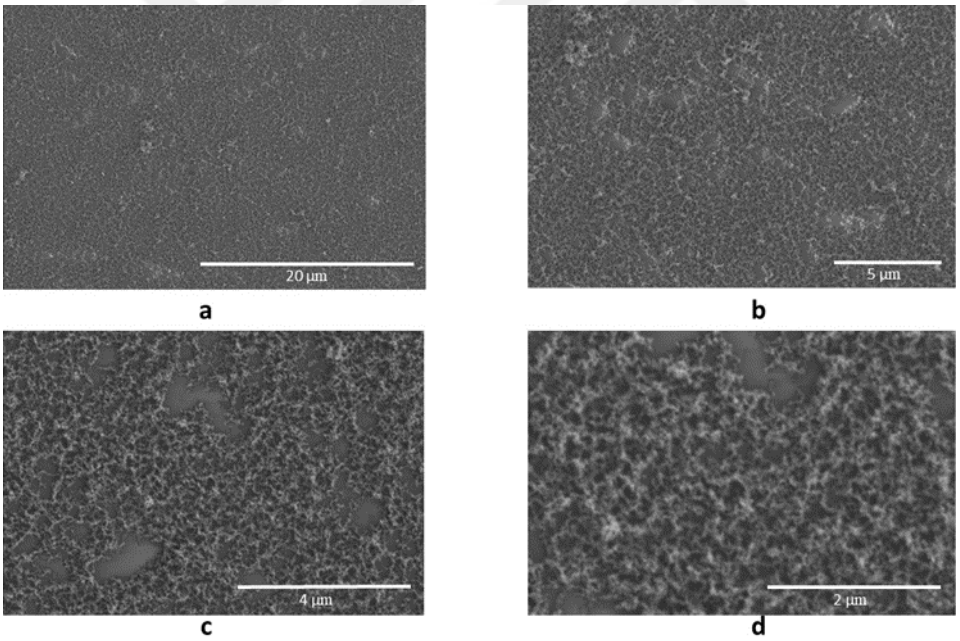
Şekil 5.10. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,7 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



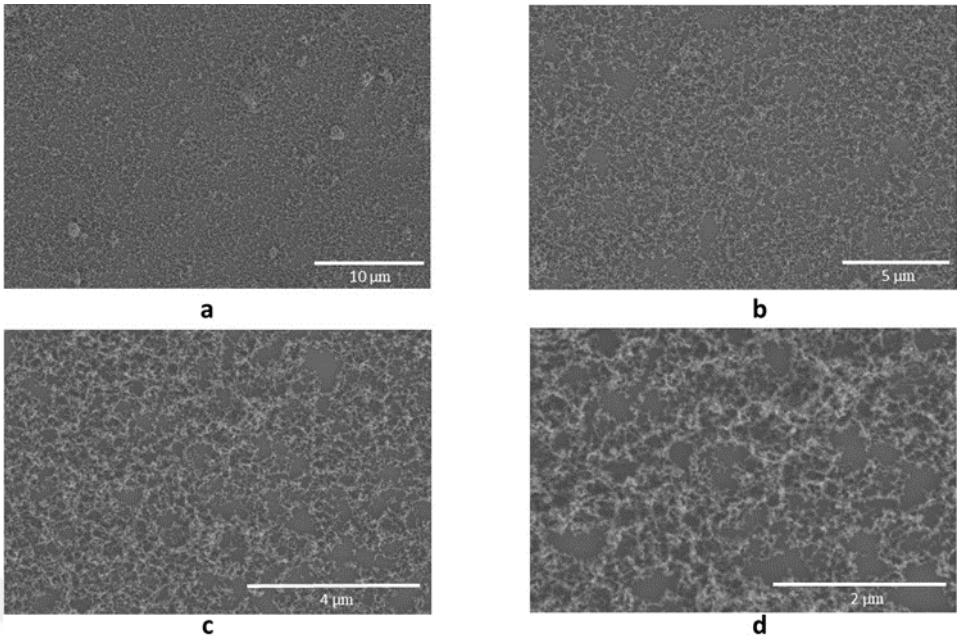
Şekil 5.11. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,8 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



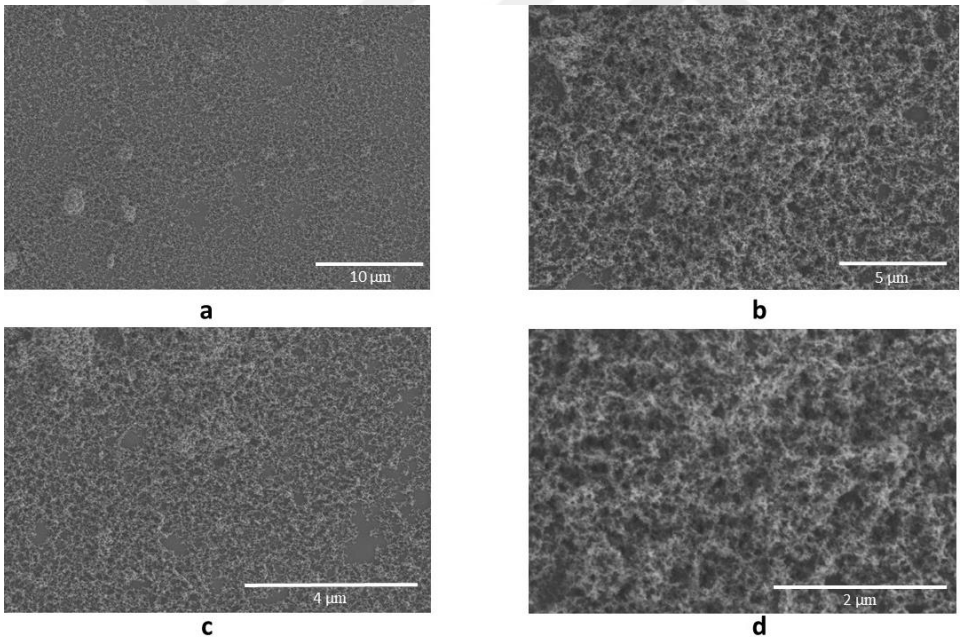
Şekil 5.12. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 0,9 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



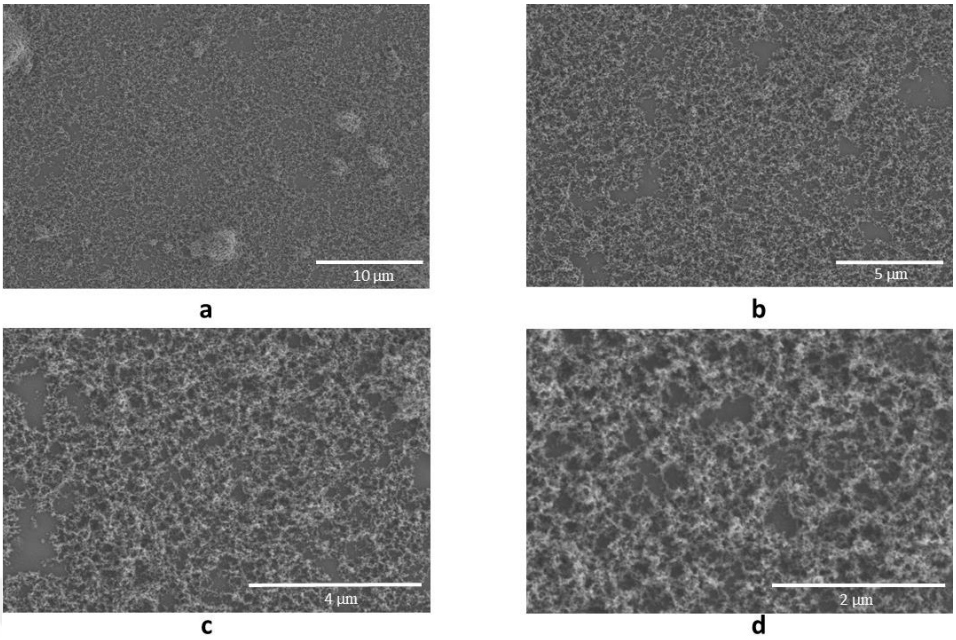
Şekil 5.13. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



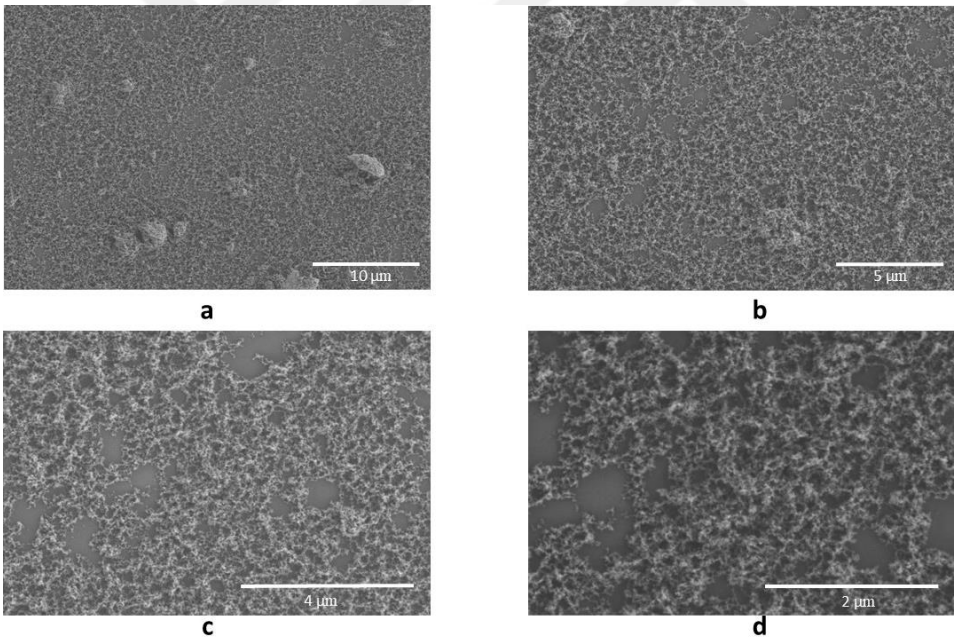
Şekil 5.14. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,1 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



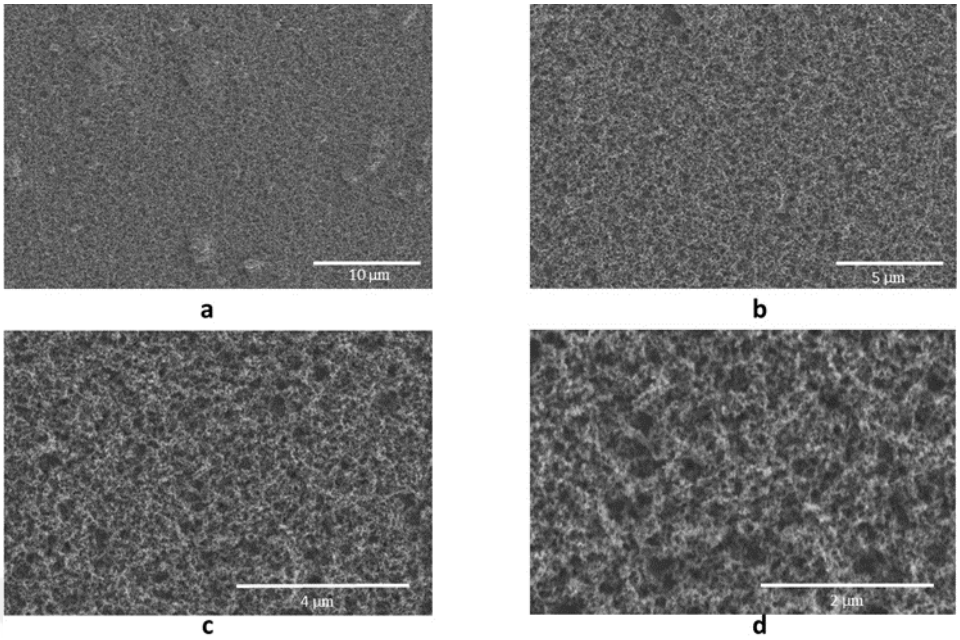
Şekil 5.15. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,2 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



Şekil 5.16. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,3 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



Şekil 5.17. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,4 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri



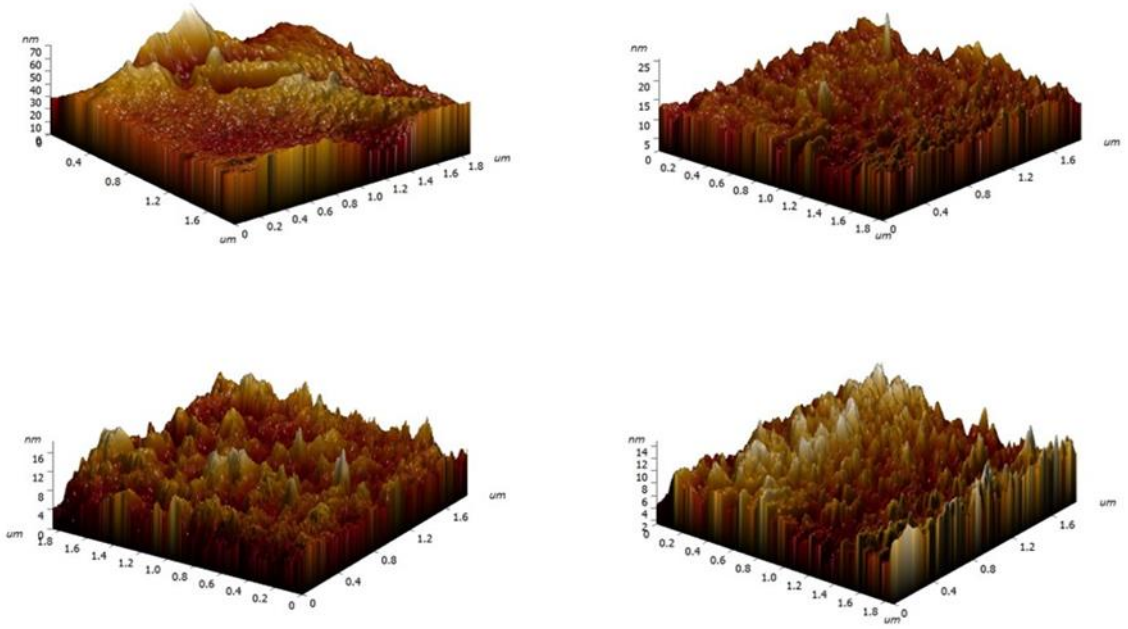
Şekil 5.18. (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 20000x, (d) 40000x 1,5 gram SiO_2 konsantrasyonuna sahip TPE yüzeylerin SEM görüntüleri

5.4. AFM Analizleri

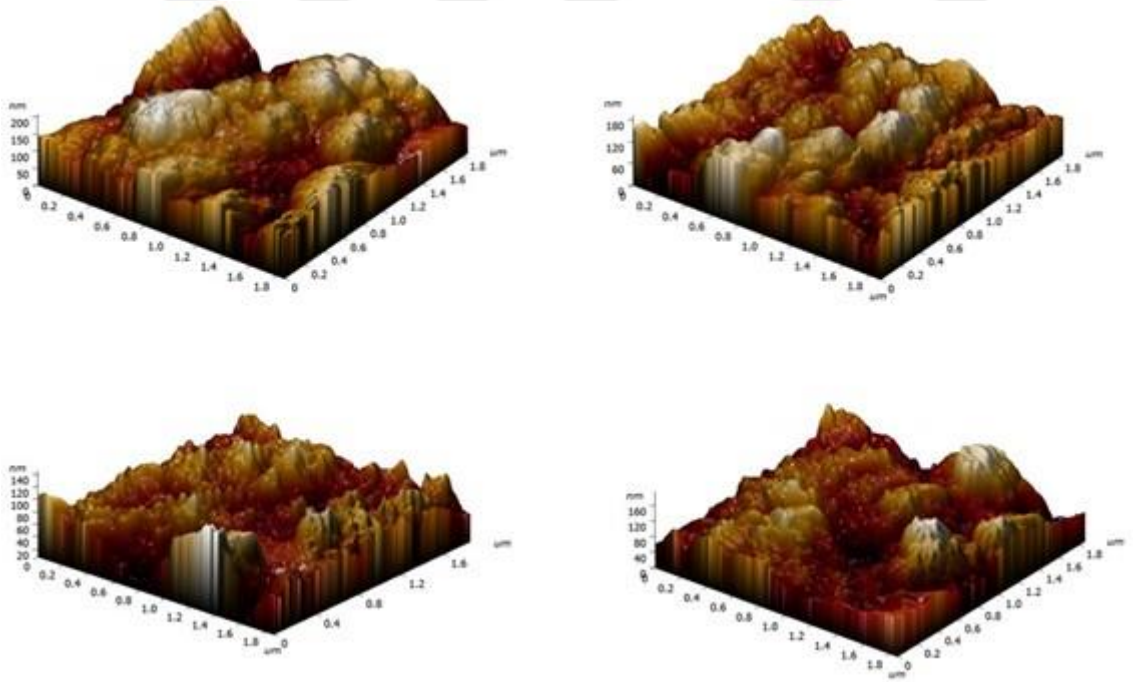
SiO_2 katkılı polimerlerle kaplanmış 3 farklı cam yüzeyin AFM görüntüleri (Şekil 5.19 – 5.21) incelendiğinde literatürle uyumlu olarak yalnızca polimer içeren kaplama çözeltisi ile kaplanmış cam yüzeyin AFM görüntülerinde pürüzlülüğe bağlı tepeler ve vadilerin oluşmadığı gözlemlenmiştir (Hsieh ve diğerleri, 2011). Ancak SiO_2 konsantrasyonu arttıkça, yüzeylerin pürüzlülüğünü destekleyici seviyede tepelerin ve vadilerin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlar, SiO_2 katkısının yüzey morfolojisini etkileyerek kaplama çözeltisinin pürüzlülüğünü arttırdığını ve literatürde daha önce belirtilen bulguları doğrulamaktadır.

Yüzey pürüzlülüğü ıslanabilirlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir çünkü pürüzlü bir yüzey daha fazla havayı hapsedebilir ve bu da temas açısı üzerinde belirgin bir etki yaratabilmektedir. Bu bağlamda, AFM görüntüleri ve pürüzlülük değerleri SiO_2 ilavesinin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığını göstermektedir. Polimerin başlangıçta düz bir yüzeye sahip olduğu görülürken SiO_2 nanopartiküllerinin ilavesiyle yüzeyin pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. SiO_2 konsantrasyonunun artması, SiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyde agregasyonunu artırmış ve bu da pürüzlülüğün daha da artmasına yol açmıştır. Bu sonuçlar, polimere SiO_2 nanopartiküllerinin eklenmesinin cam yüzeylerin pürüzlülüğünü artırdığını ve bu artışın süperhidrofobik performansı iyileştirdiğini göstermektedir. Yani, daha pürüzlü

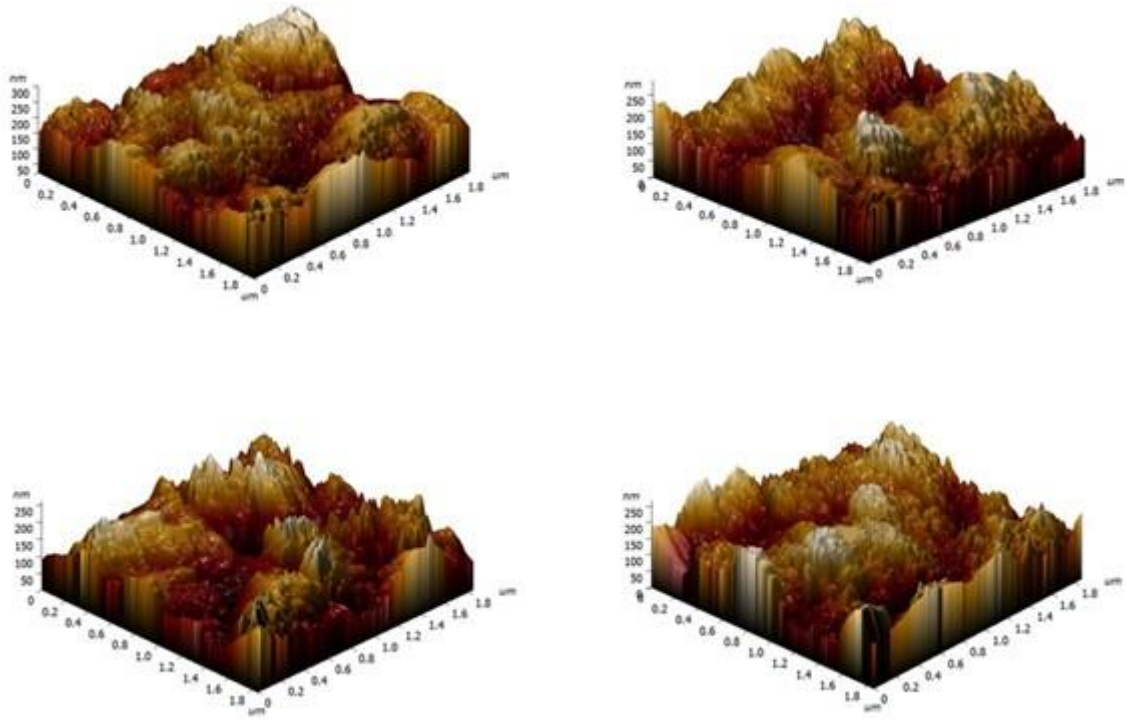
yüzeyler sıvı damlalarının yüzeyde daha yüksek temas açıları oluşturmasına ve bu da süperhidrofobik özelliklerin artmasına katkı sağlamıştır.



Şekil 5.19. Cam yüzeyi üzerindeki 0 gr $SİO_2$ konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri



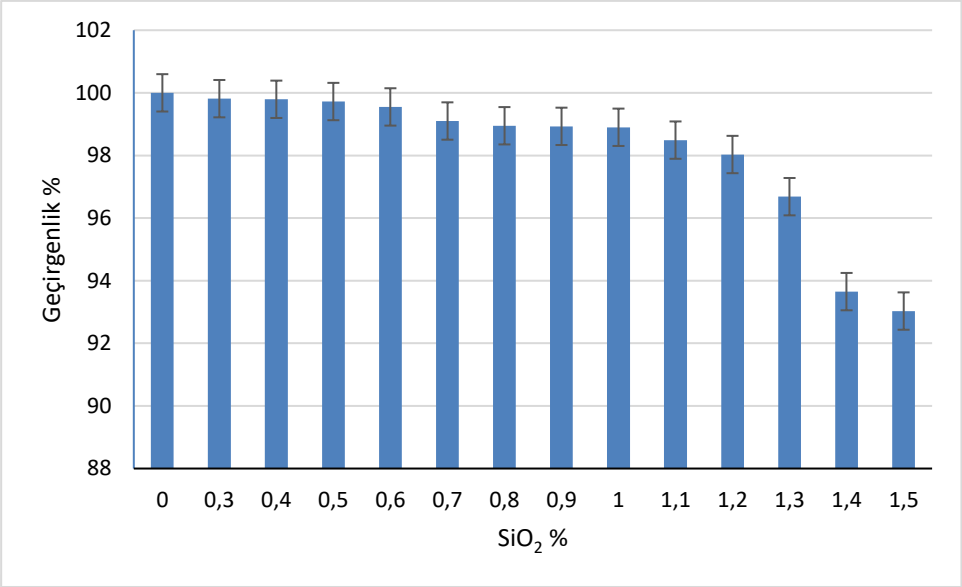
Şekil 5.20. Cam yüzeyi üzerindeki 0,5 gr SiO_2 konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri



Şekil 5.21. Cam yüzeyi üzerindeki 1 gr SiO_2 konsantrasyonundaki kaplamaların AFM görüntüleri

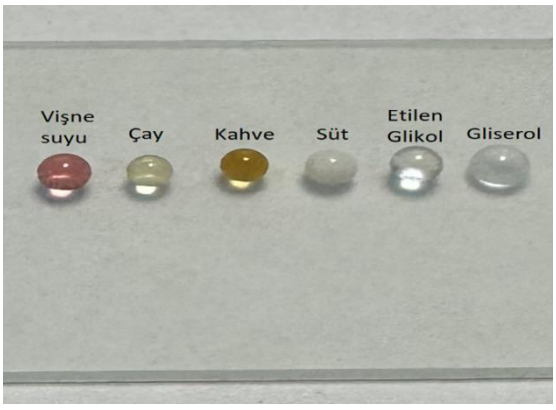
5.5. Optik Geçirgenlik Analizi

Üretilen süperhidrofobik SiO_2 katkılı kaplamalarının potansiyel uygulamaları için şeffaflık önemli bir kriterdir. Süperhidrofobiklik özelliği sağlamak için gerekli olan pürüzlülük, şeffaflığı azaltabilir. Bu nedenle hem süperhidrofobik hem de şeffaf yüzeyler üretmek oldukça zordur. Genellikle nanopartikül konsantrasyonunun artması, polimer filmlerinin şeffaflığının azalmasına neden olur. Süperhidrofobisiteyi sağlamak için şeffaflığı sağlamak ve mümkün olduğunca düşük bir pürüzlülük elde etmek gerekmektedir. Bununla birlikte, literatürde rapor edildiği gibi ince filmlerin kalınlığı şeffaflık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve kalınlık arttıkça şeffaflık azalmaktadır. Yapılan ölçümlerde Şekil 5.22'de gösterildiği gibi 0-1,3 gr SiO_2 konsantrasyonları arasında geçirgenlik değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak, 1,3 gr SiO_2 eklemesinden sonra hafif bir azalma olduğu ve transmittansın %96,68'dan %93,65'ya değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan, farklı SiO_2 içeriğine sahip tüm yüzeylerin yüksek şeffaflık göstermektedir.



Şekil 5.22. Cam yüzeyi üzerindeki farklı oranlarda $SİO_2$ konsantrasyonundaki % geçirgenlik değişimleri

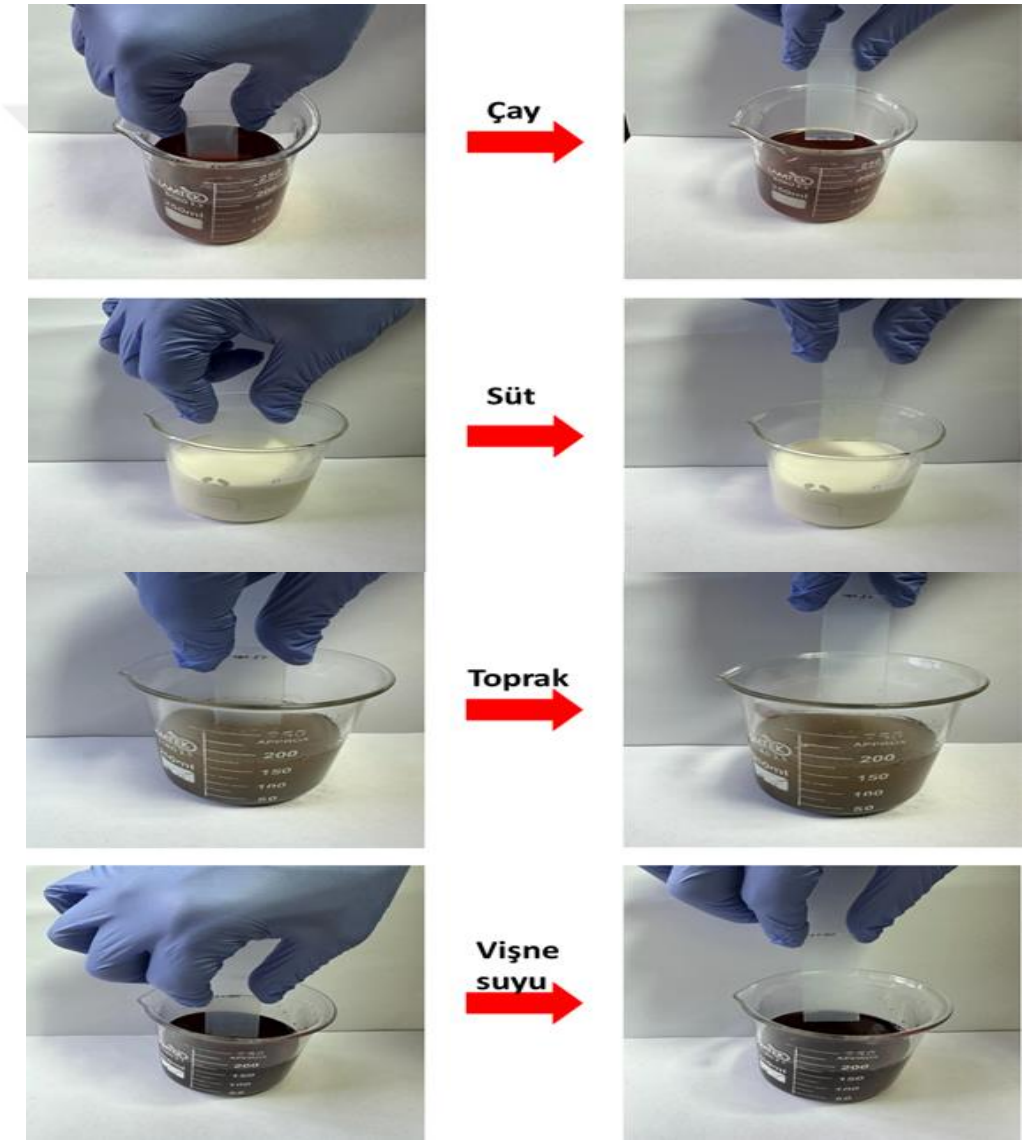
Ayrıca Şekil 5.23' de görüldüğü gibi %96,68 geçirgenlik değerine sahip 1,3 gr silika yüzeyi üzerine vişne suyu, çay, kahve, süt, etilen glikol ve gliserol damlaları bırakıldığında farklı temas açılarına sahip olmalarına rağmen küresel şekillerini koruduklarını tespit edilmiştir. Bu özellik, yüzeyin sıvı damlacıklarının üzerinde mükemmel bir hidrofobik etki yarattığını ve su yerine farklı sıvıların damlacık şekillerini istikrarlı bir şekilde sürdürdüğünü göstermektedir.



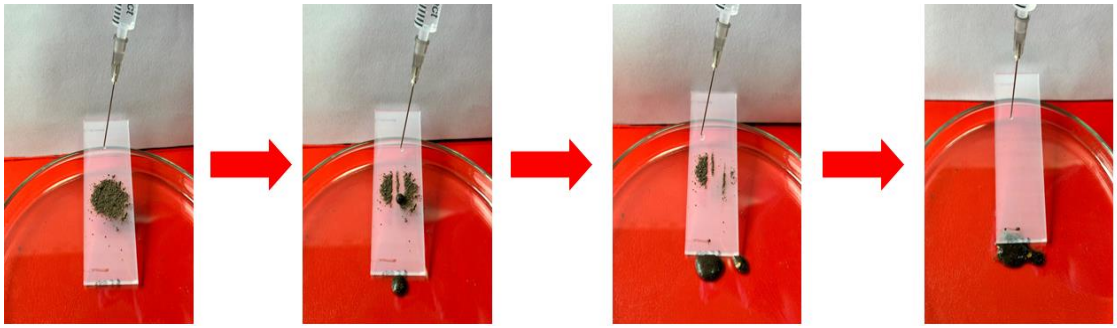
Şekil 5.23. Süperhidrofobik şeffaf SiO_2 yüzeylerinde vişne suyu, çay, kahve, süt, etilen glikol, gliserol damlacıkları

Şekil 5.25'te gösterildiği gibi yüzeye damlatılan su damlacıkları yüzeydeki kirleticileri taşıyarak kendiliğinden temizlemektedir. Görselde kirletici olarak toprak kullanılmış ve toprak üzerindeki sıvı damlalarının akışları sırasıyla verilmiştir. Süperhidrofobik yüzey

ile toprak partikülleri yüzeyi yapışma zayıf olduğundan toprak partikülleri yüzeye yapışamaz ve su damlaları tarafından yuvarlanarak tamamen temizlenir. Ayrıca, Şekil 5.24'te gösterildiği gibi 1,5 gr SiO_2 kaplı cam slaytta toprak, vişne suyu, çay ve süt içeren kirli sulara batırıldıktan sonra bile temiz kalmıştır. Sonuç olarak süperhidrofobik yüzeyler kendi kendini temizleme özelliği sayesinde kaplamaların temiz kaldığı ve şeffaflığını koruduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, bu çalışmanın potansiyel olarak kendi kendini temizleme uygulamaları için uygun olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu olaylar, su damlalarının stabil Cassie-Baxter durumunda olduğunu göstermektedir.



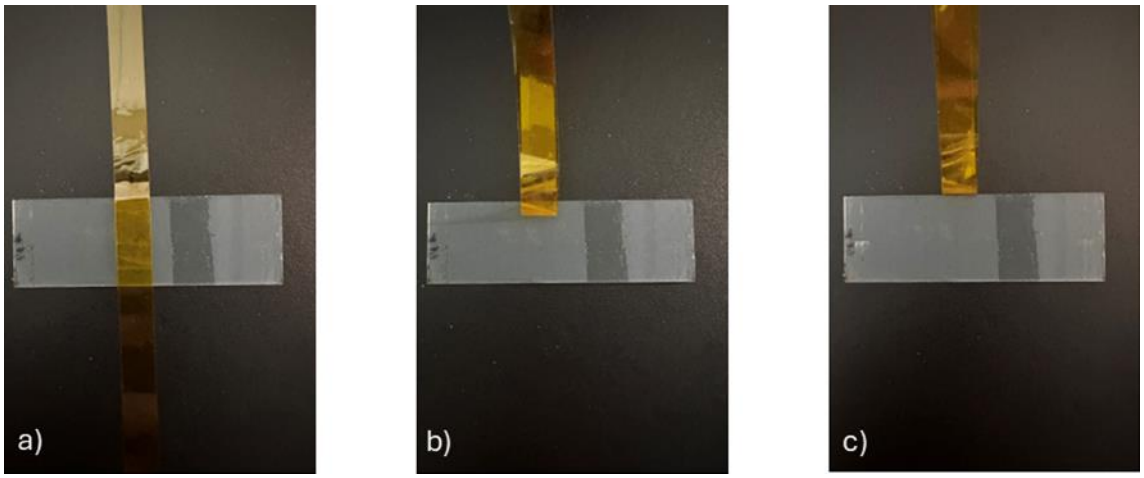
Şekil 5.24. Süperhidrofobik şeffaf 1,5 gr SiO_2 katkılı cam kaplamanın çay, süt, toprak ve vişne suyu içeren kirli sularla teması



Şekil 5.25. Süperhidrofobik şeffaf SiO_2 yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliklerinin gösterimi

SiO_2 katkılı TPE yüzeylerin yapışma özelliği Şekil 5.26'da gösterildiği gibi 10 mm genişliğinde kapton bant kullanılarak araştırılmıştır. Ölçümden önce referans yüzey maket bıçağı kullanılarak çizilmiştir.

Bant filmin yüzeyine Şekil 5.26 (a) gösterildiği gibi uygulanmıştır. Ardından hızla yüzeyden çekilmiş ve referans bölgeyle karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda 1 gr SiO_2 konsantrasyonunda stabil olduğunu ve polimer üzerindeki üstün yapışma özelliği nedeniyle bant çıkarıldıktan sonra yüzeyden çıkmadığı gözlenmiştir. Literatürde, farklı teknikler kullanılarak hazırlanan kaplamaların yapışma testi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Doganci, 2021), (Albano ve diğ., 2019).



Şekil 5.26. TPE-SiO_2 yüzeyinin kapton bantla yapışma testi (a) bant çıkarılmadan önce (b) bandın çıkarılması (c) referans bölgeyle karşılaştırma

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmada nano boyutlu SiO_2 parçacıkları kullanılarak TPE nanokompozit yüzey kaplamalar hazırlanmıştır. Kaplamalarda kullanılan TPE çözünmesi amacıyla kloroform kullanılmıştır. Kloroform çözücü olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarda kaplama yüzeyi olarak cam yüzeyler seçilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan kaplamaların ıslanma davranışı üzerinde silika miktarının etkisi araştırılmıştır.

Yüzeylerin süperhidrofobik özelliklerini artırmak için yüzey enerjisini düşürmek ve yüzey pürüzlülüğünü artırmak gereklidir. Yüzey pürüzlülüğü olmadan elde edilebilecek maksimum temas açısı genellikle 120°'yi aşmamaktadır (Shang ve diğ., 2005). Nano boyutlu parçacıklar kullanılarak yüzey pürüzlülüğünün artırılması mümkündür.

Süperhidrofobik özelliklere sahip yüzeylerin adlandırılabilmesi için temas açısının 150°'nin üzerinde olması gerekmektedir. Saf polimer kaplı yüzeylerle yapılan çalışmalarda süperhidrofobik özellik sağlanamamıştır. Bu nedenle, yüzey pürüzlülüğünü artırmak amacıyla nano boyutlu SiO_2 ilavesi çeşitli oranlarda yapılmıştır. Yapılan çalışmada, 0,7 gr nano boyutlu SiO_2 ilavesinin eklemesiyle ciddi bir yükselme yaşandığını göstermiş ve 0,9 gr SiO_2'den sonra ise süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. 1,3 gr SiO_2'den sonra ise adezyon kuvvetini düşürerek kaplamanın cam yüzeyden kolayca ayrılmasına neden olduğunu tespit edilmiştir.

SEM kullanılarak farklı büyütme seviyelerinde elde edilen görüntülerde TPE yüzeyine SiO_2 eklenmesinin pürüzlülüğü arttırdığını ve SiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla mikro-nano ölçekte pürüzlülüklerin ortaya çıktığını göstermiştir. AFM analizi yardımıyla SiO_2 katkılı polimer kaplamaların cam yüzeylerin morfolojisine olan etkilerini inceleyerek önemli bulgular ortaya konulmuştur. Hsieh ve diğerleri (2011) tarafından belirtildiği gibi, yalnızca polimer içeren kaplama çözeltisi ile kaplanmış cam yüzeylerin AFM görüntülerinde pürüzlülüğe bağlı tepeler ve vadilerin gözlemlenmemesi literatürle uyumlu bir sonuçtur.

Çalışmanın odak noktalarından biri SiO_2 konsantrasyonunun artışının yüzey morfolojisine olan etkileridir. Artan SiO_2 konsantrasyonu ile birlikte yüzeylerin pürüzlülüğünü destekleyici seviyede tepelerin ve vadilerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu

durum SiO_2 katkısının kaplama çözeltisinin pürüzlülüğünü arttırdığını ve literatürde daha önce belirtilen bulguları doğruladığını göstermektedir.

Bu çalışmaların devamında yüksek oranlarda SiO_2 ilavesinin adezyon kuvvetini düşürdüğü belirlenmiştir. Bu durumun kaplamanın dayanıklılığı üzerinde nasıl bir etki etki ettiği araştırılabilir. Kaplamanın cam yüzeyden kolayca ayrılmasının nedenleri daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilebilir. Kaplamaların çeşitli çevresel koşullara maruz kaldığında nasıl bir performans sergilediği test edilebilir.

KAYNAKLAR

Albano, L. G. S., Paulin, J. V., Trino, L. D., Fernandes, S. L., Graeff, C. F. D. O. (2019). Ultraviolet-protective thin film based on PVA–melanin/rod-coated silver nanowires and its application as a transparent capacitor. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(30), 47805.

Barnes, G.T., Gentle, I.R. (2005). Interfacial Science, *Oxford University Press*. *3* (15): 188-220.

Baykut S., Berkem A. (1975). Fizikokimya, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, Sayı 2090, No:23, 289-290, İstanbul.

Bennani, J., Dillert, R., Gesing, T. M., Bahnemann, D. (2009). Physical properties, Stability, and Photocatalytic Activity of Transparent TiO_2/SiO_2 Films. *Separation and Purification Technology*, *67*(2), 173-179.

Bhagat, S. D., Kim, Y. H., & Ahn, Y. S. (2006). Room Temperature Synthesis of Water Repellent Silica Coatings by the Dip Coat Technique. *Applied Surface Science*, *253*(4), 2217-2221.

Bhushan, B., Jung, Y. C. (2011). Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction. *Progress in Materials Science*, *56*(1), 1-108.

Binning, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., (1986), Atomic Force Microscope, *Physics Review Letters*, *56*: 930.

Bormashenko, E., Stein, T., Whyman, G., Bormashenko, Y., Pogreb, R. (2006), Wetting Properties of the Multiscaled Nanostructured Polymer and Metallic Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, *22*(24), 9982-9985.

Brauer, G., Bandorf, R., Biehl, S., Dietz, A., Lüthje, H., Vergöhl, M. (2008). Smart Coatings for İntelligent Surfaces. *Vakuum in Forschung und Praxis*, *20*(S11), 34-37.

Bravo, J., Zhai, L., Wu, Z., Cohen, R. E., Rubner, M. F. (2007). Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles. *Langmuir*, *23*(13), 7293-7298.

Cannavale, A., Fiorito, F., Manca, M., Tortorici, G., Cingolani, R., Gigli, G. (2010). Multifunctional Bioinspired Sol-gel Coatings for Architectural Glasses. *Building and Environment*, *45*(5), 1233-1243.

Cassie, A. B. D., Baxter, S. (1944). Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, *40*, 546-551.

Celia, E., Darmanin, T., de Givenchy, E. T., Amigoni, S., Guittard, F. (2013). Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Colloid and İnterface Science*, *402*, 1-18.

Cengiz, U., Avci, M. Z., Erbil, H. Y., & Sarac, A. S. (2012). Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning. *Applied Surface Science*, *258*(15), 5815-5821.

Chang, K. C., Chen, Y. K., Chen, H. (2007). Preparation and Characterization of Superhydrophobic Silica-based Surfaces by Using Polypropylene Glycol and Tetraethoxysilane Precursors. *Surface and Coatings Technology*, *201*(24), 9579-9586.

Dann, J. R. (1970). Forces İnvolved in the Adhesive Process: I. Critical Surface Tensions of Polymeric Solids as Determined with Polar Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, *32*(2), 302-320.

Ding, Y. R., Xue, C. H., Guo, X. J., Wang, X., Jia, S. T., An, Q. F. (2021). Fabrication of TPE/CNTs Film at Air/water İnterface for Flexible and Superhydrophobic Wearable Sensors. *Chemical Engineering Journal*, *409*, 128199.

Doganci, M. D. (2021). Fabrication of Superhydrophobic Transparent Cyclic Olefin Copolymer (COC)-SiO_2 Nanocomposite Surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(14), 50145.

Drobny J. G. (2014) , *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (2rd ed.). San Diego: Elsevier.

Eller R., Llc A., *Thermoplastic Elastomers : Meeting Automotive Challenges*, SPE TPE 2013 Detroit, MI (USA), 2013.

Erbil H. Y., (2006), *Surface Chemistry of Solid and Liquid İnterfaces*, 1st Edition, Blackwell.

Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avcı, Y., & Mert, O. (2003). Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. *Science*, *299*(5611), 1377-1380.

Evcin, A. (2006). Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri. *Ders Notları*.

Fakirov, S., V. Gupta, And Z. Bashir. (2005). *Handbook Of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, And Composites* (1rd ed.). Germany: Wiley-Vch..

Fox, H. W., & Zisman, W. A. (1952). The Spreading of Liquids on Low-energy Surfaces. II. Modified Tetrafluoroethylene Polymers. *Journal of Colloid Science*, *7*(2), 109-121.

Fowkes, F. M. (1964). Attractive Forces at İnterfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, *56* (12), 40-52.

Fowkes, F. M. (1972). Donor-acceptor İnteractions at İnterfaces. *The Journal of Adhesion*, *4*(2), 155-159.

Fowkes, F. M. (1968). Calculation of Work of Adhesion by Pair Potential Summation. *Journal of Colloid and İnterface Science*, *28*(3-4), 493-505.

Getaneh, S. A., Temam, A. G., Nwanya, A. C., Ejikeme, P. M., Ezema, F. I. (2023). Advances in Bioinspired Superhydrophobic Surface Materials: A Review on Preparation, Characterization and Applications. *Hybrid Advances*, 100077.

Guo, Z., Zhou, F., Hao, J., & Liu, W. (2006). Effects of System Parameters on making Aluminum Alloy Lotus. *Journal of Colloid and İnterface Science*, *303*(1), 298-305.

Hansen, F. K. (2004). The measurement of surface energy of polymers by means of contact angles of liquids on solid surfaces. *A short overview of frequently used methods*. *University of Oslo, Oslo*.

He, Y., Jiang, C., Cao, X., Chen, J., Tian, W., Yuan, W. (2014). Reducing İce Adhesion by Hierarchical Micro-nano-pillars. *Applied Surface Science*, *305*, 589-595.

Holden, G. (2000). *Thermoplastic Elastomers and Their Applications* (5rd ed.). Elsevier: Amsterdam.

Hoşgör, E. (2013). Kloroform/metanol Azeotropik Karışımı için Basınç Değiştirmeli ve Ekstraktif Distilasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 335589.

Hou, W., & Wang, Q. (2007). Wetting behavior of a SiO_2–polystyrene Nanocomposite Surface. *Journal of Colloid and İnterface Science*, *316*(1), 206-209.

Howarter, J. A., & Youngblood, J. P. (2008). Self-Cleaning and Next Generation Anti-Fog Surfaces and Coatings. *Macromolecular Rapid Communications*, *29*(6), 455-466.

Hsiang, H. I., Liang, M. T., Huang, H. C., & Yen, F. S. (2007). Preparation of Superhydrophobic Boehmite and Anatase Nanocomposite Coating Films. *Materials Research Bulletin*, *42*(3), 420-427.

Hsieh, C. T., Wu, F. L., & Chen, W. Y. (2009). Super Water and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. *Surface and Coatings Technology*, *203*(22), 3377-3384.

Hsieh, T. H., Kinloch, A. J., Taylor, A. C., Sprenger, S. (2011). The Effect of Silica Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Toughness of a Thermosetting Epoxy Polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, *119*(4), 2135-2142.

Hsieh, C. T., Chen, J. M., Kuo, R. R., Lin, T. S., Wu, C. F. (2005). Influence of Surface Roughness on Water and Oil-repellent Surfaces Coated with Nanoparticles. *Applied Surface Science*, *240*(1-4), 318-326.

Karakaya N., Farklı Dolgu Maddelerinin Termoplastik Elastomer Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.

Karadurmuş, M. (2017). Epoksi Reçine ile Hazırlanan Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 462872.

Kartal, F., E. (2009), Nanokompozit Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 233754.

Kibar, A. (2016). Süperhidrofobik ve Hidrofobik Yüzeyler Üzerinde Sıvı Damlası Gaz Kabarcığı ve Sıvı Jeti Dinamiğinin İncelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *22*(7), 613-619.

Kurbanova, A., Myrzakhmetova, N., Akimbayeva, N., Kishibayev, K., Nurbekova, M., Kanagat, Tursynova, A., Zhunussova, T., Seralin, A., Kudaibergenova, R., Toktarbay, Z., Toktarbaiuly, O. (2022). Superhydrophobic SiO_2/trimethylchlorosilane Coating for Self-cleaning Application of Construction Materials. *Coatings*, *12*(10), 1422.

Kutlu, T. (2012). Polimerik Membranlar Kullanılarak Bazı Metallerin Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Tekniği ile Ayrılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 316581.

Latthe, S. S., Sutar, S. S., Kodag, V. S., Bhosale, A. K., Kumar, A. M., Sadasivuni, K. K., Xing, R., Liu, S. (2019). Self–cleaning Superhydrophobic Coatings: Potential İndustrial Applications. *Progress in Organic Coatings*, *128*, 52-58.

Liu, H., Zhai, J., & Jiang, L. (2006). Wetting and Anti-wetting on Aligned Carbon Nanotube Films. *Soft Matter*, *2*(10), 811-821.

Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., Fujishima, A. (2000). Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-cleaning Properties. *Langmuir*, *16*(17), 7044-7047.

Mahadik, S. A., Kavale, M. S., Mukherjee, S. K., & Rao, A. V. (2010). Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol–gel method. *Applied Surface Science*, *257*(2), 333-339.

Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., & Panayiotou, C. (2008). Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. *Langmuir*, *24*(19), 11225-11232.

Moazzam, P., Razmjou, A., Golabi, M., Shokri, D., & Landarani-Isfahani, A. (2016). Investigating the BSA protein adsorption and bacterial adhesion of Al-alloy surfaces after creating a hierarchical (micro/nano) superhydrophobic structure. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *104*(9), 2220-2233.

Naskar, K., & Babu, R. R. (2015). Thermoplastic elastomers (TPEs) and thermoplastic vulcanizates (TPVs). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds*, 2517-2522.

Neinhuis C, Barthlott W. (1997). Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*, *79*(6), 667-677.

Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M., Ueda, Y. (1999). The Lowest Surface Free Energy Based on− CF3 Alignment. *Langmuir*, *15*(13), 4321-4323.

Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *13*(8), 1741-1747.

Rieke, P. C. (1997). Application of Van Oss-Chaudhury-Good Theory of Wettability to İnterpretation of İnterfacial Free Energies of Heterogeneous Nucleation. *Journal of Crystal Growth*, *182*(3-4), 472-484.

Roach, P., Shirtcliffe, N. J., & Newton, M. I. (2008). Progess in Superhydrophobic Surface Development. *Soft matter*, *4*(2), 224-240.

Selvakumar, N., Barshilia, H. C., & Rajam, K. S. (2010). Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models. *Journal of Applied Physics*, *108*(1).

Sevinç, H. (2007), Farklı dolgu maddelerinin termoplastik elastomer malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 743607.

Sharifi, N., Pugh, M., Moreau, C., & Dolatabadi, A. (2016). Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO_2 coatings by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, *289*, 29-36.

Shang, H. M., Wang, Y., Limmer, S. J., Chou, T. P., Takahashi, K., Cao, G. Z. (2005). Optically Transparent Superhydrophobic Silica-based Films. *Thin Solid Films*, *472*(1-2), 37-43.

Shaw, D. J. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (3rd ed.). England: Oxford.

Sheng, X., & Zhang, J. (2009). Superhydrophobic Behaviors of Polymeric Surfaces with Aligned Nanofibers. *Langmuir*, *25*(12), 6916-6922.

Shen, J. T., Top, M., Pei, Y. T., & De Hosson, J. T. M. (2015). Wear and Friction Performance of PTFE Filled Epoxy Composites with a High Concentration of SiO_2 Particles. *Wear*, *322*, 171-180.

Shin, S., Seo, J., Han, H., Kang, S., Kim, H., Lee, T. (2016). Bio-inspired Extreme Wetting Surfaces for Biomedical Applications. *Materials*, *9*(2), 116.

Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S., Newton, M. I. (2010). An introduction to superhydrophobicity. *Advances in colloid and interface science*, *161*(1-2), 124-138.

Upadhaya, D., Purkayastha, D. D. (2020). Robust Superhydrophobicity of ZnO Thin Films for Self-cleaning Applications. *Materials Today: Proceedings*, *46*, 6339-6343.

Van Oss, C. J., Good, R. J., Chaudhury, M. K. (1986). The Role of van der Waals Forces and Hydrogen Bonds in "Hydrophobic İnteractions" between Biopolymers and Low Energy Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *111*(2), 378-390.

Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar İnteractions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*, *88*(6), 927-941.

Wang, C. F., Wang, Y. T., Tung, P. H., Kuo, S. W., Lin, C. H., Sheen, Y. C., & Chang, F. C. (2006). Stable Superhydrophobic Polybenzoxazine Surfaces over a Wide pH Range. *Langmuir*, *22*(20), 8289-8292.

Wang, C., Guo, J., Yu, H., Lei, H., Wang, Z., Zhao, M., Li, J., Li, X. (2021). Preparation and Self-cleaning Property of a Superhydrophobic Coating Based on Micro–nano İntegrated TiO_2 Microspheres. *Ceramics International*, *47*(22), 32456-32459.

Wang, B., Liu, H., Chen, C., Zhang, H., Du, C., Zhou, L. (2020). Facile Preparation of TPE/SiO_2 Flexible Superhydrophobic Composite Film with Acid Corrosion Resistance and Stretchable Recyclability. *Materials Today Communications*, *25*, 101318.

Wagterveld, R. M., Berendsen, C. W., Bouaidat, S., Jonsmann, J. (2006). Ultralow Hysteresis Superhydrophobic Surfaces by Excimer Laser Modification of SU-8. *Langmuir*, *22*(26), 10904-10908.

Wu, J., Mate, C. M. (1998). Contact Angle Measurements of Lubricated Silicon Wafers and Hydrogenated Carbon Overcoats. *Langmuir*, *14*(17), 4929-4934.

Yamanaka, M., Sada, K., Miyata, M., Hanabusa, K., Nakano, K. (2006). Construction of Superhydrophobic Surfaces by Fibrous aggregation of Perfluoroalkyl Chain-containing Organogelators. *Chemical communications*, (*21*), 2248-2250.

Young, T. (1832). An essay on the cohesion of fluids. In *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1rd ed.). London: The Royal Society.

Zhang, H., Lu, X., Xin, Z., Zhang, W., Zhou, C. (2018). Preparation of Superhydrophobic Polybenzoxazine/SiO_2 Films with Self-cleaning and İce Delay Properties. *Progress in Organic Coatings*, *123*, 254-260.

Zheng, L., Luo, S. (2023). Fabrication of a Durable Superhydrophobic Surface with Corrosion Resistance on Copper. *International Journal of Electrochemical Science*, *18*(4), 100093.

Zisman, W.A. (1964). *Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution in Contact Angle: Wettability and Adhesion* (3rd ed.). Washington DC: American Chemical Society.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Zeyrek, B., Doğancı, E., (2022). Termoplastik Kopoliester Silisyum Dioksit Katkılı Süperhidrofobik Termoplastik Kopoliester Elastomer Yüzey Eldesi ve Karakterizasyonu. *34.Ulusal Kimya Kongresi*, Yalova Üniversitesi, Yalova, 1-6 Eylül 2022, ISBN: 978-605-69702-9-0.

Zeyrek, B., Doğancı, E., Doğancı, M. D., (2024). Obtaining Thermoplastic Copolyester Elastomer (TPE) Surfaces And Examining Their Free Surface Energies. *7. Uluslararası Haliç Multidisipliner Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, İstanbul, 23-25 Ocak 2024, ISBN: 978-625-367-639-1.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Hatay'da tamamladı. 2014 yılında girdiği Kocaeli Üniversite Kimya Bölümü'nden 2017 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2021 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Şu an Kayalar Kimya şirketinde Kalite Kontrol Uzmanı olarak çalışmaktadır.