



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI
TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**SU ALTI SÜPEROLEOFOBİK PAA/TEOS ORMOSİL YÜZEY
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elçin EROĞLU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI
TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**SU ALTI SÜPEROLEOFOBİK PAA/TEOS ORMOSİL YÜZEY SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elçin EROĞLU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

Bu çalışma, Ç.O.M.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi kurumu
tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2021-3754

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Elçin EROĞLU tarafından Doç. Dr. Uğur CENGİZ yönetiminde hazırlanan ve **16/01/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Su Altı Süperoleofobik PAA/TEOS Ormosil Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

(Danışman)

Doç. Dr. Hasan ARSLANOĞLU

Doç. Dr. Hikmet OKKAY

.....

.....

.....

Tez No : 10525375

Tez Savunma Tarihi : 16/01/2023

Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

16/01/2023

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Yönergesi'ne uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Elçin EROĞLU

16/01/2023

TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini her daim benimle paylaşan değerli danışman hocam Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e, deneysel çalıőmalarım ve tez çalıőmam boyunca yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Semanur BELEN'e, desteklerini ve sevgilerini her zaman hissettiğim, annem Gülsen EROğLU, kız kardeőim Elvin EROğLU'na ve teyzem Nilgün ALGIN'a sonsuz minnet ve teőekkürlerimi sunarım.

Babam Merhum Ali Ekber EROğLU'nun anısına özlem ve sevgiyle.

Elçin EROğLU
Çanakkale, Ocak 2023

ÖZET

SU ALTI SÜPEROLEOFOBİK PAA/TEOS ORMOSİL YÜZEY SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elçin EROĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

16/01/2023, 76

Petrol kontaminasyonu ve safsızlıkların doğaya zarar vermesi sebebiyle yağ-su ayrımı yapılabilen yüzeylerin varlığına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasında, düşük maliyetli tek basamakta ve tek reaktör içerisinde sol-jel yöntemi ile mekanik olarak kararlı hava ortamında süperhidrofilik ve su altında süperoleofobik ışık geçiren ince film yüzeyleri üretilmiştir. Poli Akrilikasit / Tetra etil orto silikat (PAA/TEOS) hibrit ince filmler, organik monomer ile alkoksisilan arasında eş zamanlı polimerizasyonu ile üretilmiştir. Bu eş zamanlı polimerizasyon hem organik monomer olan akrilik asidin kendi içerisinde radikalik polimerizasyonunu ve aynı zamanda alkoksisilan ile kondenzasyon polimerizasyonunu içermektedir. Tek adım tek reaktör reaksiyonu sonucu PAA-TEOS Organik İnorganik sol-gel ürünü (Ormosil) cam lameller üzerine, döndürerek kaplama metodu ile oda sıcaklığında 3000 rpm döndürme hızında kaplanmıştır. Çalışma AA/TEOS mol oranlarını değiştirilerek optimize edilmiştir. Üretilen PAA-TEOS Ormosil ince filmlerin yüzey karakterizasyonu hava ortamında su temas açısı, su altı hegzadekan temas açısı ve ışık geçirgenlik ölçümleri ile yapılmıştır. Yüzey morfolojisi SEM ile karakterize edilmiş, ortalama pürüzlülük değerleri (RMS) AFM ile ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda hava ortamında su temas açısı değeri 8° ve su altında hegzadekan ve diklorometan sıvıları ile temas açısı değerleri sırasıyla 170° ve 156° olarak bulunmuştur. Sonuç olarak hava ortamında superhidrofilik ve su altında süperoleofobik ışık geçiren ve mekanik olarak dayanımı olan PAA-TEOS Ormosil kaplamaları üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Su altı süperoleofobik, Akrilik asit, TEOS, Sol-gel.

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF UNDERWATER SUPEROLEOPHOBIC PAA/TEOS ORMOSİL SURFACE

Elçin EROĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Energy Resources and Management Master's Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Uğur CENGİZ

16/01/2023, 76

The existence of surfaces where oil-water separation can be made is needed because of oil contamination and impurities damage to nature. In this thesis, superhydrophilic and underwater superoleophobic light-transmitting thin film surfaces were produced in a mechanically stable air environment by the sol-gel method in a low-cost single step and in a single reactor. Poly Acrylic acid / Tetra ethyl ortho silicate (PAA/TEOS) hybrid thin films were produced by simultaneous polymerization between organic monomer and alkoxy silane. This simultaneous polymerization includes the radical polymerization of the organic monomer acrylic acid and the condensation polymerization with an alkoxy silane. As a result of a one-step, single-reactor reaction, PAA-TEOS Organic Inorganic sol-gel product (Ormosil) was coated on glass coverslips by spin coating method at room temperature at 3000 rpm rotation speed. The run was optimized by changing the AA/TEOS molar ratios. The surface characterization of the produced PAA-TEOS Ormosil thin films was made by the water contact angle, underwater hexadecane contact angle, and light transmittance measurements in air. Surface morphology was characterized by SEM, and mean roughness values (RMS) were measured by AFM. As a result of the measurements, the water contact angle value in the air was found to be 8° , and the contact angle values with hexadecane and dichloromethane liquids under water were found to be 170° and 156° , respectively. As a result, PAA-TEOS Ormosil coatings, superhydrophilic in air and superoleophobic underwater, transmit light and are mechanically resistant.

Keywords: Underwater superoleophobic, Acrylic acid, TEOS, Sol-gel

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JURİ ONAYA SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
BAŞLIK.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Yüzey Gerilimi/Arayüzey Gerilimi/Serbest Yüzey Enerjisi	3
1.2. Hidrofobik ve Hidrofilik Etkileşimler	6
1.3. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler	8
1.4. Yapay Süperhidrofobik/Süperhidrofilik Yüzey Kavramları.....	14
1.5. Süper Olefobik Yüzeyler	15
1.6. Temas Açısı	17
1.6.1 İdeal Yüzeylerde Temas Açısı	18
1.6.2 Gerçek (Pürüzlü) Yüzeylerde Temas Açısı.....	19
1.6.3 Wenzel Teorisi	19
1.6.4 Cassie-Baxter teorisi	20
1.6.5. Temas Açısı Ölçüm Metodları	21
1.7. Temas Açısı Karmaşası	23
1.7.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi.....	25
1.7.2. Kimyasal Heterojenliğin Etkisi	26
1.8. Kayma açısı ve Kayma davranışı.....	26
1.9. Sol-Jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması	26
1.10. Sol-jel Film Oluşturmak İçin Kullanılan Kaplama Türleri.....	27
1.10.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin-Coating)	27

1.10.2. Dip Daldırma Yöntemi (Dip-Coating)	29
1.10.3. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray-Coating)	30

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar.....	32
-----------------------------	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL METOT

3.1. Materyal	42
3.1.1. DeneYlerde Kullanılan Malzemeler	42
3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar	43
3.1.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Su Sirkülatörü.....	43
3.1.2.2. Etüv.....	44
3.1.2.3. Döndürerek Kaplama Cihazı	45
3.1.2.4. Temas Açısı Ölçme Cihazı	45
3.1.2.5. Hassas Analitik Terazı.....	46
3.2. Yöntem.....	47
3.2.1. Akrilik Asit Polimerizasyon Çözeltisinin Hazırlanması	47
3.2.2. TEOS Çözeltisinin Hazırlanması	50
3.2.3. Polimerizasyon Çözeltilerin Cam YüzeYlere Kaplanması.....	50
3.2.4. Karakterizasyonlar	50
3.2.4.1. YüzeY Temas Açısı Karakterizasyonları.....	50
3.2.4.2. Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM)	50
3.2.4.3. Atomik Güç Mikroskopu (AFM)	51
3.2.4.4. Optik Karakterizasyon UV-Visible Ölçümü	51

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Optimizasyonlar.....	52
---------------------------	----

4.1.1. Reaksiyon Süresinin Ayarlanması	53
4.1.2. Akrilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	52
4.1.3. TEOS Mol Oranlarının Ayarlanması	56
4.1.4. Yüzey Karakterizasyonu	57
4.2. Su altı Hekzadekan Yapışma Testi	60
4.3. Döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin optik özellikleri.....	61
4.3.1. PAA-TEOS Varlığında Döndürerek Kaplanan Filmlerin Optik Özellikleri Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
4.4. Bulguların Tartışılması	62

BEŞİNCİ BÖLÜM SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ.....	I

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No **Tablo Adı**

Sayfa No

Tablo 1 Deneyleerde kullanılan kimyasalların tanımı, kimyasal içeriği ve yapısal formülü, a-b-c-d-e-f) Created in BioRender 42

Tablo 2 2 M AA polimerizasyon çözeltilisinin reaksiyon süresi ile hava temas açısı değeri53

Tablo 3 AA değişimine bağlı olarak PAA-TEOS yüzeylerin temas açısı değişimleri

Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

Tablo 4 TEOS değişimine bağlı olarak PAA-TEOS yüzeylerin temas açısı değişimleri

Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1 a)	Sıvı moleküllerinin iç kısımlarda ve sıvı yüzeyinde birbirleriyle olan etkileşimleri.	
a)	Resim Pond Skater (Gerris Lacustris) balmumuyla kaplanmış bacakları yüzey geriliminden ayarlanarak su yüzeyi üzerinde rahatlıkla yürüyebilen bir böcek türü	5
Şekil 2	İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve sıvı damlası üzerine etki eden kuvvetler	6
Şekil 3	Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı	7
Şekil 4 (a)	Mikro ve Nano hiyerarşik yapıların ıslatma yüzeyi kontrol yöntemlerine ait şematik gösterim örneği (b) Doğal bir nilüfer tohum kabuğunun ve yüzeydeki su damlacıklarının fotoğrafları. (c) Su temas açısı değişimi $153,9^\circ \pm 2,7^\circ$ 'den 0° olmasıyla birlikte ıslanmada tersinmez değişiklikler (d ve e) Hiyerarşik olarak düzenlenmiş mikro/nano yapılara sahip nilüfer tohumu yüzeyinin SEM görüntüleri	10
Şekil 5 (a ve b)	her papilla tepesinde periyodik bir mikropapilla dizisini ve nano kıvrımları gösteren kırmızı bir gül yaprağı yüzeyinin sem görüntüleri c) su damlasının petal yüzeydeki denge temas açısı $152,4^\circ$ süperhidrofobikliğini gösterir d) damla petal yüzeyde ters çevrildiği zaman asılı kalma durumu	11
Şekil 6.	Kırmızı bir gülün yaprağı ile temas eden bir damla suyun yüzeyde empenye ıslatma durumu ve <i>Lotus</i> Yapracağı (Cassie) şematik çizimleri	13
Şekil 7 (Gekko)	türü kertenkele parmaklarının görüntüsü	13
Şekil 8	Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 fazın gösterimi	18
Şekil 9	Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası	19
Şekil 10	Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı kompozit ara yüzeyi (B)	Hata!
	Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 11	Su damlalarının eğimlendirilmiş farklı yüzeylerdeki davranışları	24
Şekil 12	Spin Kaplama Yönteminde Film Kalınlığı İle Dönme Hızı ve Dönme Süresinin İlişkisi	27
Şekil 13	Deneysel çalışma düzeneği (Sol gel prosedürü ve spin kaplama)	28
Şekil 14	Sol gel prosedürü ile spin kaplama	29
Şekil 15	Daldırmalı kaplamaya sistematik olarak bakış	30

Şekil 16 Püskürtmeli kaplama aşamalarına genel bir bakış	31
Şekil 17 (a) $M = 0$ ve (b) $M = 1.1$ 'de hazırlanan silika filmlerin optik geçirgenliği	40
Şekil 18 Deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü	44
Şekil 19 Deneylerde kullanılan etüv	44
Şekil 20 Deney çalışmalarında kullanılan döndürerek kaplama cihazı	45
Şekil 21 Deney çalışmalarında kullanılan temas açısı ölçüm düzeneği	46
Şekil 22 Deneylerde kullanılan hassas analitik terazi	46
Şekil 23 Akrilik asit ve Tetra etil orto silikat şematik gösterimi	48
Şekil 24 Polimerizasyon çözeltisinin hazırlanması ve döndürerek kaplama iş akışı şeması	48
Şekil 25 Polimerizasyon çözeltisinin sentezinin şematik gösterimi	50
Şekil 26 Artan reaksiyon süresine bağlı su temas açısı değişimi	Hata!
Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 27 TEOS varlığında ve TEOS olmadığında artan AA miktarına bağlı hava ortamında su temas açısı değişimi	Hata!
Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 28 Sabit TEOS oranıyla ve TEOS olmadığında artan AA miktarına bağlı su altında hegzadekan temas açısı değişimi	59
Şekil 29 TEOS (Ağırlıkça %) değişimine bağlı olarak Hegzadekan sıvısı ve diklormetan sıvıları için su altı temas açısı değerleri	57
Şekil 30 TEOS mol oranı artışına karşılık AFM görüntüleri	57
Şekil 31 Artan TEOS miktarına bağlı olarak yüzey morfolojisi değişimi	58
Şekil 32 TEOS değişimine bağlı olarak hava ortamı su temas açısı ve su altı Hegzadekan sıvısı temas açıları değerleri	59
Şekil 33 AA değişimine bağlı olarak hava ortamı su temas açısı ve su altı Hegzadekan sıvısı temas açıları değerleri	59
Şekil 34 Su içerisinde hegzadekan damlası yapışma testi a) PAA-TEOS yüzeyi, b) TEOS yüzeyi	61
Şekil 35 PAA-TEOS ince filmlerinin dalga boyu-geçirgenlik grafiği	61

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Yüzeylerin biyolojik veya organik kirliliklere karşı kendini temizleme özelliği, yine yüzeylerin su itici ve su çekici özellikte olmaları bazı parametrelere bağlıdır. Süperoleofobik (süper yağ itici) yüzeyler, düşük yüzey enerjili organik çözücülerin (hekzadekan, dekan) temas açısı değeri 150° 'den büyük olan ve düşük temas açısı karmaşası veren yüzeyler olarak ifade edilirler (Tuteja vd., 2007; Guo vd., 2011). Bir yüzeydeki su damlasının davranışını etkileyen en önemli parametreler; serbest yüzey enerjisi (SFE), yüzeyin kimyasal heterojenliği ve yüzey pürüzlülüğüdür. SFE değeri yüzeydeki atomların davranışları ile alakalıdır. Örneğin yüzeyde Flor atomları olan bulunan polimerler su ve yağ itici özelliktedir (Cengiz ve Cansoy, 2016). Diğer yandan yüzeyde -OH grupları bulunan yüzeyler ise hidrofiliktir (Kaya ve Cengiz, 2019). Pürüzlülük ise bir yüzeydeki sıvı damlasının davranışını etkileyen diğer önemli parametredir (Erbil, H. 2012). Pürüzlü yüzeylerde iki model geçerlidir (Erbil, H. 2012). Birincisi Wenzel modelidir. Bu modele göre, sıvı pürüzlülükler içerisine yayılır (Wenzel, R.N. 1936). Diğer model ise Cassie-Baxter modelidir. Bu modelde ise pürüzlülükler arasına hava paketçiklerinin sıkışması ve dolayısıyla sıvı ile yüzey arasındaki etkileşim alanının azalması söz konusudur (Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944). Pürüzlülük üzerinde sıvının hangi modele göre hareket edeceği ise yüzeyin serbest yüzey enerjisi değerine bağlıdır. Süperoleofobik yüzeylerin sentezinde pratik olarak mikro-nano yapıları hiyerarşik yüzeylerin sentezi önemli rol oynar (Zhang vd., 2013; Manna vd., 2015; Zheng vd., 2015; Wang vd., 2022) Mikro ve nano hiyerarşik yüzeyler ilk kez doğada *Lotus* yaprağından esinlenerek oluşturulmuştur (Huebsch vd., 2009; Koch vd., 2009). *Lotus* yaprağı süperhirofobik yüzey olarak tanımlanan ilk doğal yüzeydir (Shirtcliffe vd., 2009; Marmur vd., 2004). *Lotus* yaprağının alt yüzeyinin havada nanoyapılarla kaplı süperhidrofilik mikro papillalardan oluşması (Wang vd., 2014; Chen vd., 2010) su altında ise süper yağ itici özelliğe ve ultra düşük yağ yapışmasına yol açmaktadır. Ayrıca yağ itici bir tabaka oluşturmak için hiyerarşik mikro/nano yapı içinde bulunması bilim insanlarını önemli ölçüde etkilemiştir. (Liu vd., 2009; Yong vd., 2015). Bu durumdan esinlenen bilim insanları, sulu ortamlardaki yapay süperoleofobik yüzeyler ve hiyerarşik bir mikro/nanoyapıyla birlikte yüksek yüzey enerji bileşene sahip su altı süperoleofobik yüzey sentezlemeyi başarmışlardır. (Liu vd., 2009; Ma vd., 2014).

Genel olarak bu malzemelerin yüzey sentezi iki temel faktörden oluşmaktadır. Mikro/nano ölçekli topografik özellikler sunan pürüzlü yüzey olması ve yağlı sıvılarla teması en aza indirmek için yüzeylerinin yakınında su tutma veya barındırma yeteneğine sahip olmasıdır (Liu vd., 2009; Lin vd., 2010). Böyle bir yüzey suya batırıldığı zaman superhidrofilik karakteri suyu çekip pürüzlülükler içerisine su dolmasını sağlayacak ve yağ damlası yüzey ile arasına su girdiği için yüzeye yapışmayacaktır. Bu model ise su altı Cassie-Baxter modeli olarak tanımlanabilir (Yong, J vd., 2018). Böylece substrat suya batırıldığında aşırı yağ itici davranışını korumaya devam etmektedir (Tian vd., 2014; Liu vd., 2009; Yu vd., 2018).

Bu tez projesinde hegzadekan ve dikolormetan gibi farklı yüzey gerilimlerine sahip yağ damlarına karşı su altında süperoleofobik ve su damlası ile hava ortamında süperhidrofilik davranış sergileyen PAA-TEOS Ormosil yüzeyinin sentezlenmesi üzerine kurgulanmıştır. Ormosil yüzeyler tek adımda tek reaktör içerisinde eş zamanlı radikalik ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile üretilmiştir. Bu tez çalışması, eş zamanlı PAA-TEOS Ormosil yüzeylerin üretilmesi ve yüzey karakterizasyonu yapılması açısından özgündür.

1.1. Yüzey Gerilimi/Arayüzey Gerilimi/Serbest Yüzey Enerjisi

Tek bir sıvı molekülüne sıvı yüzeyinde ve sıvının orta kısmında bulunduğu konum dolayısıyla etkiyen kuvvetler farklılık göstermektedir. Sıvı içerisinde (orta kısmında) molekülün etrafı diğer sıvı molekülleri ile simetrik çevrili ve eşit miktarda kuvvetle çekilmektedir. Böylece, moleküle etkiyen net bileşke kuvveti sıfır olmaktadır (Şekil 1a). Sıvı yüzeyindeki durumda ise; yüzeydeki su molekülünün üzerinden sıvı molekülü olmadığından dolayı ve havadaki su buharının sıvı molekülünü çekim kuvveti ihmal düzeyde olduğu için yüzeydeki molekül aşağı doğru çekilmektedir (Şekil 1a). Çekilen sıvı molekülü üzerinde etkili olan çeken kuvvetlerin az miktarda olsa mesafesinin açıldığı ve sıvı içerisindeki moleküller arasındaki ortalama mesafeden daha fazla olduğu gözlenir. Bahsi geçen mesafe artışı sıvı yüzeyinde oluşturduğu gerilime “sıvının yüzey gerilimi” denir (Erbil ve Uçar, 2010). Bu oluşuma ek olarak başka bir tanımlama yapacak olursak; yüzeyin iç kısımdaki moleküllerin meydana getirdiği kuvveti dengeleyebilecek karşı kuvvet bulunmadığı için yüzeyde bulunan sıvı molekülleri iç kısımda bulunan sıvı moleküllerden daha hızlı ve sürekli bir şekilde iç kısma doğru yönelimi olur. Böylece yüzeydeki sıvı moleküllerin sayısı azalır ve sıvının yüzey alanı daralır. Bu durum iç kısımdaki sıvı yüzeyine yerleşecek olan olası maksimum molekül sayısı elde edilene kadar devam eder ve sıvının yüzeyinde “yüzey gerilimi” oluşturur (Cengiz, 2012).

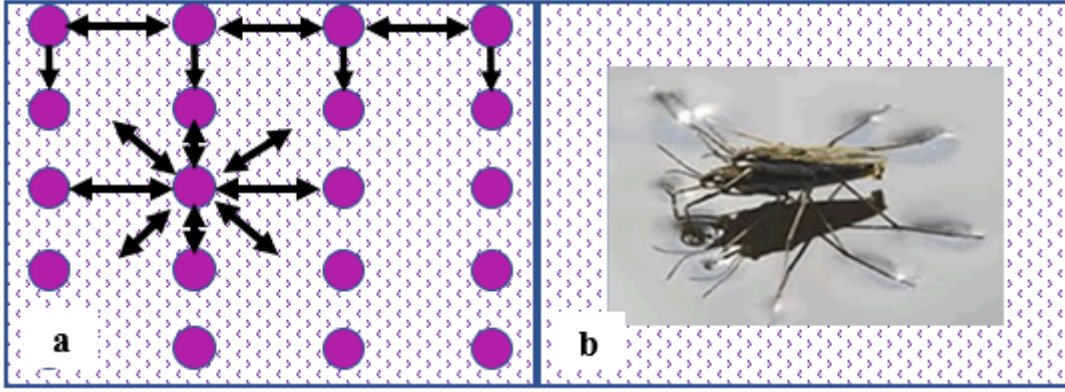
Katı ve sıvı yüzeylerde yüzey gerilimlerin ölçümünde farklılıklar bulunmaktadır. Sıvıların yüzey gerilimi doğrudan ölçülebilmekte ve ölçüm yöntemleri olarak dinamik ve statik olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Dengeye gelmemiş genişlemekte ve daralmakta olan yüzeylerin gerilimi ölçümünde dinamik yöntemler kullanılmaktadır. Statik yöntemler ise belli bir süre içerisinde stabilitesini koruyan yüzeylerin yüzey gerilimini ölçmede kullanılmaktadır. Bu yöntemlere örnek verecek olursak; Kapiler boruda sıvı yükselmesi, damla ağırlığı ve maksimum baloncuk basıncı yöntemleridir.

Sıvı moleküllerinde dengelenmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest bir enerji oluşur aynı durum katı yüzeyler içinde geçerlidir, sıvılarda katı yüzeylerdeki gibi serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir bunun nedeni sıvı moleküllerinin sıvı yüzeyinde sürekli hareket halinde olmasına karşılık katı yüzeylerde böyle bir durum söz konusu değildir. Katılar koparıma ile deformasyona uğrayacağından, katıların yüzey gerilimi

sıvılarda olduğu gibi doğrudan kopma direnci testleriyle ölçülebilme durumu bulunmamaktadır (Erbil ve Uçar, 2010). Bu sebeple farklı ölçüm yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

Sabit bir sıcaklıkta, bir sıvı molekülün yüzey alanını bir metre kare genişletmek için tüketmesi gereken enerjiye “serbest yüzey enerjisi” denilmektedir. Sıvılarda yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi saf sıvıların buharda dengede oldukları durumda aralarında sayısal bir fark bulunmamasına rağmen birimleri farklıdır. SI birim sisteminde yüzey gerilimi “N/m”dir. Serbest yüzey enerjisi (γ) ise, SI birim sisteminde “ J/m^2 ” dir. Önceleri kullanılan “ erg/cm^2 ” birimi ile denk gelecek nitelikteki serbest yüzey enerji birimi olarak “ mJ/m^2 ” kullanılmaktadır. Yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ile boyutsal olarak aynı niteliktedir ($N/m = J/m^2 = kg/s^2$) (Cengiz, 2012). Serbest Yüzey Enerjisi katı yüzeylerde sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden kaynaklı açığa çıkmaktadır. Katıların yüzeyindeki serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değil, katı yüzey moleküllerinin hareketleri sıvı yüzeylere göre çok daha küçüktür. Katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini minimize edebilecek özellikleri gösteremezler (Özbay, 2010). Yüzey enerjisi katıların yüzeyinde sıvıların yüzeyindeki gibi bir hareketlilik bulunmaması nedeniyle yüzey enerjisi doğrudan yöntemlerle tespit edilememektedir. Bu yüzden temas açısı ölçümleri kullanılmaktadır (Cansoy, 2011).

Yüzey gerilimini, sıvı yüzeyinde oluşan ve gözle görülemeyen ince bir zar tabakası olarak tanımlayabiliriz, bahsi geçen esnek zar tabakası, bazı böcek türlerinin su üzerinde yürümesini sağlamaktadır (Şekil 1) (Cengiz, 2012).



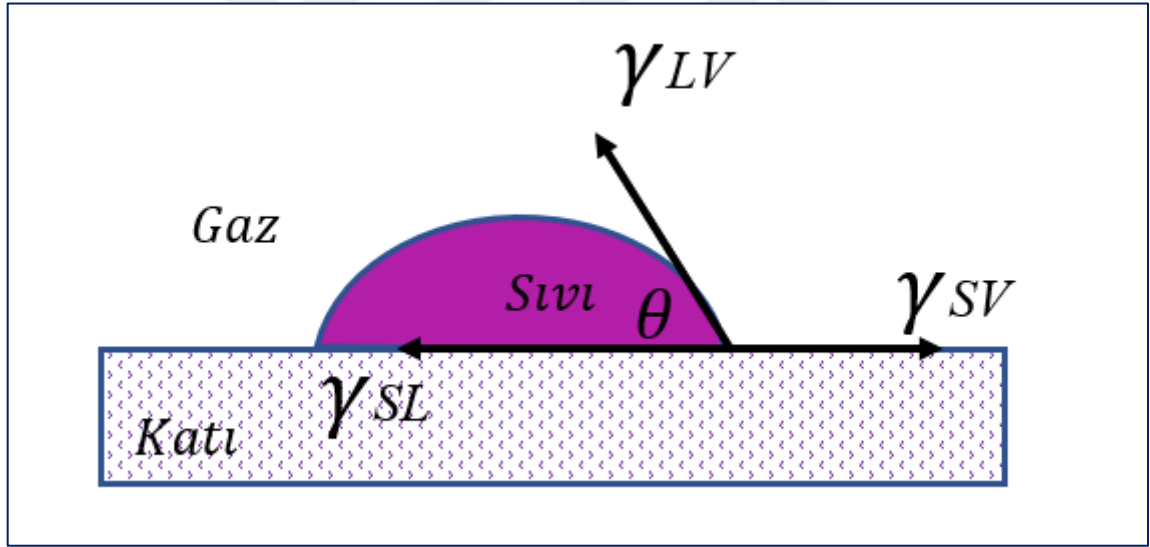
Şekil 1. a) Sıvı moleküllerinin iç kısımlarda ve sıvı yüzeyinde birbirleriyle olan etkileşimleri. b) Resim Pond Skater (*Gerris Lacustris*) balmumuyla kaplanmış bacakları yüzey geriliminden yararlanarak su yüzeyi üzerinde rahatlıkla yürüeyebilen bir böcek türü (<http://en.wikipedia.org/wiki/Gerridae>).

Ara yüzey gerilimi (yüzeyler arası gerilim), birbirine karışmayan iki sıvı arasındaki fiziksel hat olarak tanımlanabilir. Sıvılar arasındaki ara yüzey serbest enerjisi hem boyutsal ve hem de sayısal olarak ara yüzey gerilimine eşittir. Sıvıların yüzey ve ara yüzey gerilimlerinin tespit edilmesinde kullanılacak birçok metot vardır. Ölçüm yapılacak olan sıvının doğasına göre metot belirlenmektedir. Örnek olarak saf bir sıvı yüzeyi bir saniyeden kısa bir sürede, kararlı bir sıvı olacak şekilde dengeye gelmektedir. Fakat yüzey aktif madde barındıran saf çözelti veya saf nitelikteki ikili çözeltilerin dengeye gelmesini beklemek yersiz çünkü bu sıvıların dengeye gelmesinin dakikalarca sürebileceğini söyleyebiliriz (Cengiz, 2012).

Yüzey gerilimine güzel bir örnek verecek olursak; bir yağmur damlasının gökyüzünden düştüğü sırada yüzey alanını minimize etmek için kendini en düşük yüzey alanına sahip geometrik şekil olan küresel formu tercih eder. Termodinamik açıdan yüzey gerilimini değerlendirecek olursak; sıvı yüzeyinde bulunan serbest enerjinin en düşük değere indirilmesidir. Sıvı molekülleri toplam yüzey alanını azaltmaya çalışmaktadır (Cengiz, 2012).

1.2. Hidrofobik ve Hidrofilik Etkileşimler

Kelime anlamı, yunancada “hydro” ‘su’, “phobos” ‘korku’, “philia” ise ‘arkadaşlık’ anlamına gelir. Kelimelerin anlamlarını yan yana getirdiğimizde hidrofobik sudan korkan, yani suyu sevmeyen; hidrofilik ise suyla arkadaş yani suyu seven anlamına gelmektedir. Süperhidrofobik sudan nefret eden, süperhidrofilik ise suyu çok seven anlamlarına gelmektedir. Bahsi geçen isimlendirmeler su ile yaptıkları temas açısına göre adlandırılmaktadır (Bıçak, 2015). Bir katının sıvı tarafından ıslanma miktarının sayısal ölçümü temas açısını vermektedir (Cengiz, 2012). Katı bir yüzeye saf bir sıvı damlası temas ettirildiğinde, sıvının yüzey gerilimine ve katının serbest yüzey enerjisine bağlı olarak sıvı damlası yüzey üzerinde katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) ara yüzey gerilimleri olarak tanımlanan üçlü kuvvet dengesi oluşturur. (Şekil 2). Denge temas açısı, θ , sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında oluşturulan açıdır.



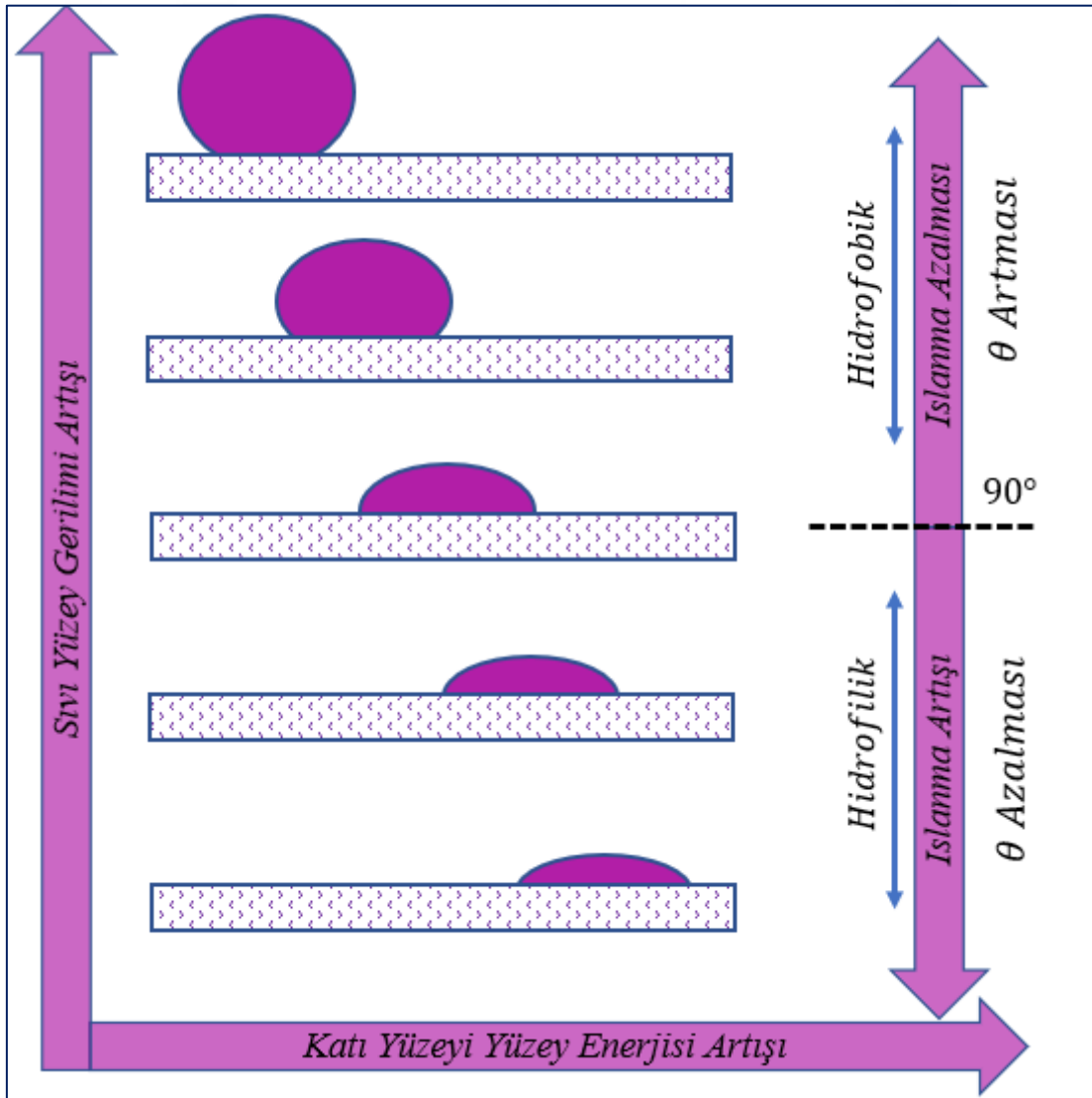
Şekil 2. İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve sıvı damlası üzerine etki eden kuvvetler (Cengiz, 2012)

Denge temas açısı ilk defa Thomas Young tarafından 1805 yılında gündeme gelmiştir. Katı yüzeyi pürüzsüz ve kimyasal açıdan homojen ise Young’a göre; denge temas açısı; katı, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üç fazın yüzeyler arası gerilim kuvvet dengesini oluşturmaktadır (Cengiz, 2012).

Kuvvet dengesi 1.1’de gösterilen Young eşitliği olarak bilinen eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.1)$$

İdeal yüzeylerde, Şekil 3’de görüldüğü gibi sıvının katı bir yüzey ile arasında oluşan temas açısı, sıvının yüzey gerilimine ve katının yüzey enerjisi ile ilişkilidir. Sıvının yüzey geriliminin artması ve katının yüzey enerjisinin azalması ile denge temas açısı değeri artmaktadır (Cengiz, 2012).



Şekil 3. Bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerindeki davranışı (Cengiz, 2012)

Temas açısı değeri, θ arttıkça, sıvının yüzey gerilimi artar (sıvı damlası ile katı yüzeyin temas alanı azalır), katı yüzey sıvı tarafından daha az ıslanır. Temas açı ölçüsü katının bir sıvı tarafından ıslanabilme yeteneği hakkında bilgi verebilmektedir. Islanabilirlik; adhezyon, kohezyon kuvvetleriyle bağlantılıdır. Islanabilirlik arttıkça sıvı katı yüzeye daha fazla yayılır ve adhezyon kuvvetinin değeri kohezyon kuvvetinden daha büyük olur (Cengiz, 2012).

Temas açısı 90 dereceden küçükse ise sıvı yüzeyi ıslatmaktadır, 90 dereceden büyükse sıvı yüzeyi ıslatmamaktadır. Eğer bir su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa (su temas açısının 0° ile 90° arasında olduğu durumlarda) hidrofilik yüzey, damla küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa (su temas açısının 90° ile 150° arasında olduğu durumlarda) hidrofobik yüzeydir. Süperhidrofilik yüzey, sıvının yüzeye tamamen yayıldığı ve sıvının katı yüzeye 10° 'den düşük açı yapan yüzeylerdir. Sıvı damlası küresel bir şekilde yüzeyde duruyor ve sıvı damlasının yüzeye yaptığı açı 150° 'den büyükse süperhidrofobik yüzey denilmektedir (Erbil ve Uçar, 2010). Temas açısı 170° 'den büyük olduğu yüzeyler ise ultrahidrofobik yüzeylerdir (Cengiz, 2012).

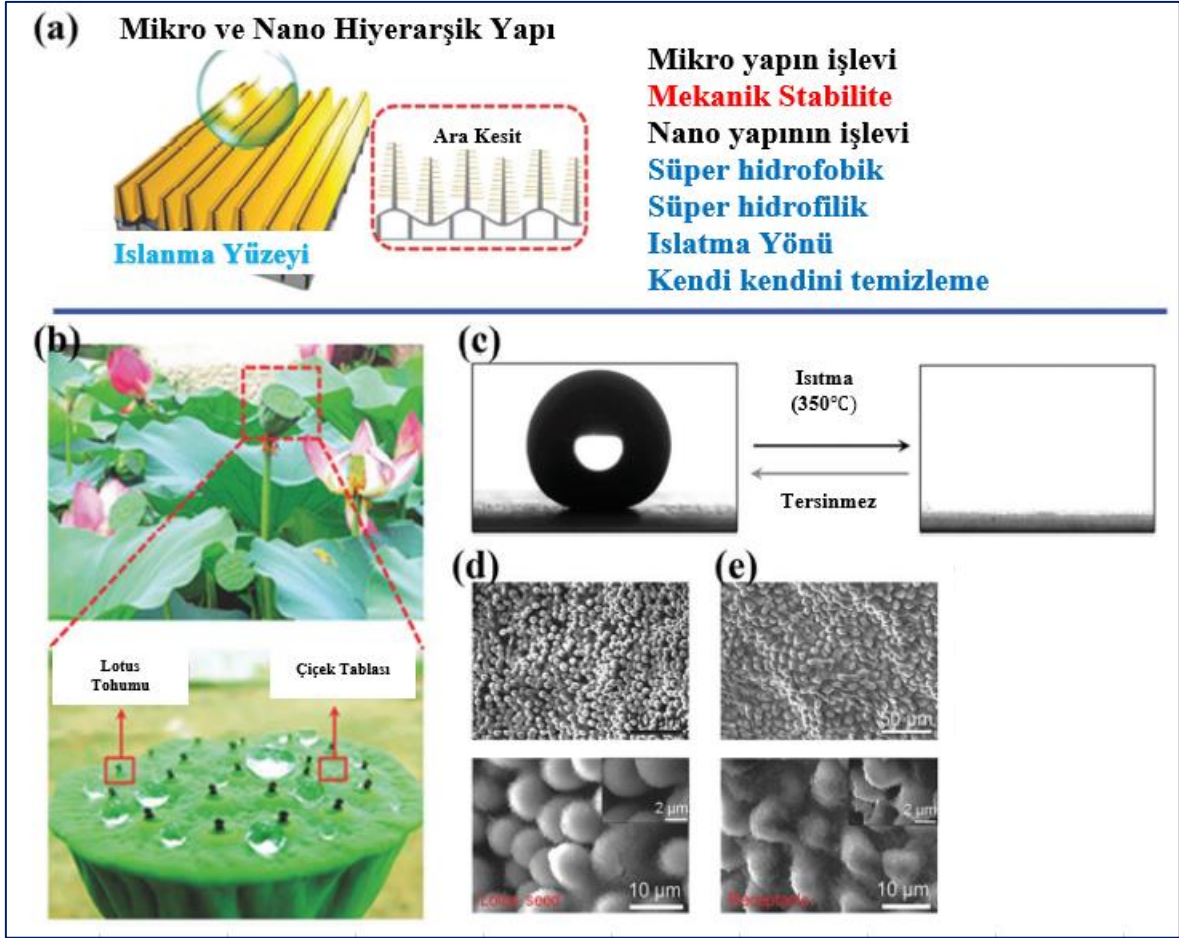
1.3. Doğadaki Süperhidrofobik Yüzeyler

Nilüfer (*Lotus*) çiçeği süperhidrofob yüzeylerin sentezinde bilim dünyasına ışık tutan doğal süperhidrofob yüzey sembolüdür (Cengiz, 2012). Doğada süperhidrofobik yüzeyler *Lotus* çiçeği yüzeyi ile fark edilmiştir. Bu çiçeğin bilinen ve örnek olarak gösterilen en önemli özelliği kendi kendini temizleyen bir yüzeye sahip olmasıdır (Wu vd., 2011). Yapraklarının kendini temizleme özelliği Asya Kültüründe doğallığın ve saflığın sembolü kabul edilmektedir (Erbil ve Uçar, 2010). Araştırmacılar bu bitkinin yaprakları üzerine gelen toz taneciklerinin belli bir yöne doğru aktığı ve yağmur damlalarının da nilüfer çiçeği yaprakları üzerinden toz taneciklerini de toparlayarak akması ile kendi kendini temizleyen yüzeylerin doğal öncüsü olmuştur (Cengiz, 2012; Erbil ve Uçar, 2010)

Nilüfer yaprağının yüzeyi mikron boyutta çıkıntılar oluşturan “papillose epidermal” hücreler nedeniyle pürüzlüdür. Mikron boyuttaki pürüzlülüğe ek olarak nilüfer çiçeği yaprağının yüzeyi de hidrofobik (Erbil ve Uçar, 2010), mikro yapıli epidermal hücreler nano büyüklükteki balmumu kristalleri ile örtülmüştür (Cengiz, 2012). Mikro ve nano

pürüzlülüğün bir arada bulunduğu ve mikro pürüzlülük üzeri nano pürüzlülük özelliği gösteren bu yapıya hiyerarşik pürüzlülük denilmektedir (Cengiz, 2012; Gou ve Sun, 2019) (Şekil 4.a). Balmumu kristallerinin zor ıslanabilir olması ve çok sayıdaki hava paketçığı varlığı sebebiyle yüzeyindeki su damlası yuvalanarak ilerler ve yaprak üzerindeki tüm kirlilikleri (kendi kendini temizleme özelliği ile) uzaklaştırmaktadır. Nilüfer çiçeği ve diğer hiyerarşik pürüzlü yüzey özelliği gösteren bitkiler su damlasının en az temas ettiği yüzeylerdir. Küresel formdaki su damlası en küçük yüzey alanına sahip geometrik cisimdir. Bu hiyerarşik yapı (pürüzlülük) bitki yüzeyi üzerinde hava paketçikleri oluşturarak yüzeyle minimum temas oluşumunu sağlamaktadır. Temas alanının minimum oluşu, yüzey temas alanı, ara yüzey etkileşimi ve adhezyon kuvvetini azaltmaktadır (Cengiz, 2012; Erbil ve Uçar, 2010).

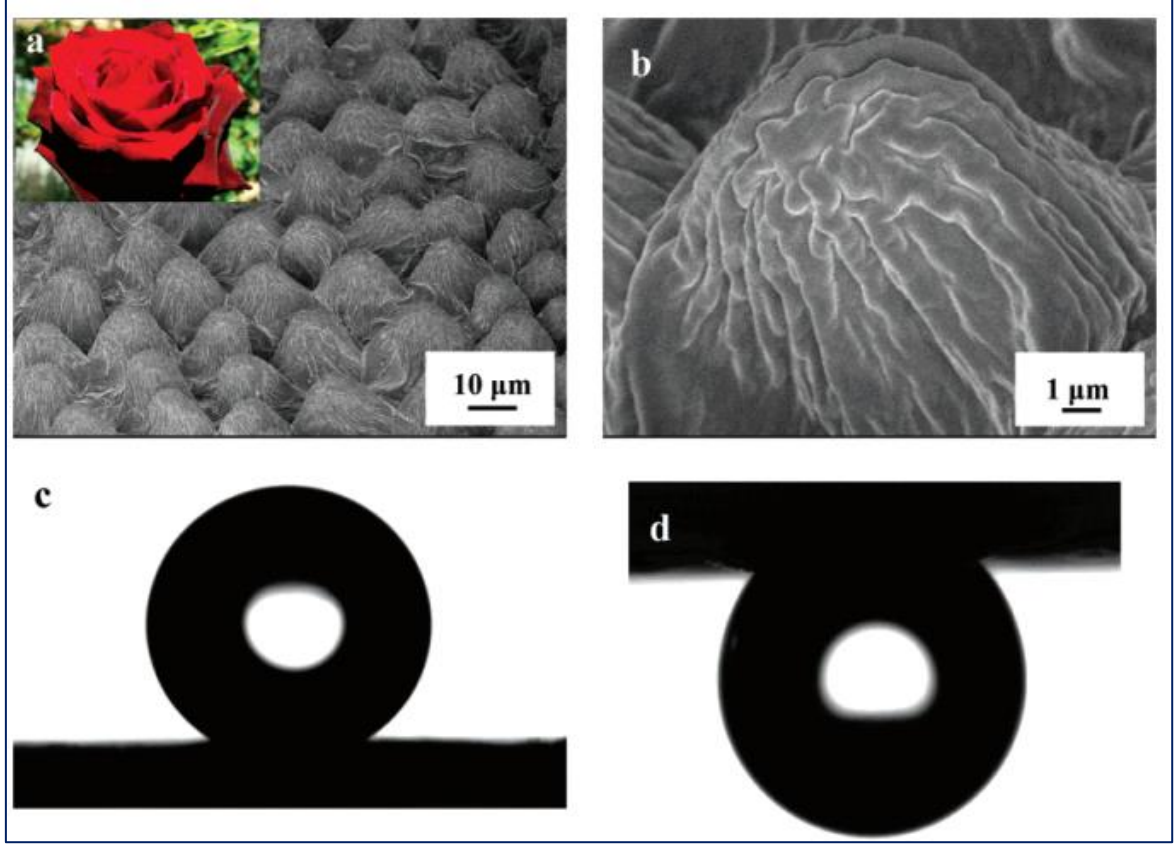
Islanabilirlik kriterlerinde mikro ve nanoyapılar yani hiyerarşik yapı, süper ıslatma/ıslatmama kriterleri için belirleyici olduğunu söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra ıslatma alanı yanı sıvı damlası ile katı yüzeyin temas halinde olduğu yüzeydeki hiyerarşik yapı ile sıvı damlasının uyumu da önemlidir (Gou ve Sun, 2019).



Şekil 4. (a) Mikro ve Nano hiyerarşik yapıların ıslatma yüzeyi kontrol yöntemlerine ait şematik gösterim örneği Copyright@2014 John Wiley ve Sons (Won-Gyu vd., 2014). (b) Doğal bir nilüfer tohum kabuğunun ve yüzeydeki su damlacıklarının fotoğrafları. (c) Su temas açısı değişimi $153,9^\circ \pm 2,7^\circ$ 'den 0° olmasıyla birlikte ıslanmada tersinmez değişiklikler (d ve e) Hiyerarşik olarak düzenlenmiş mikro/nano yapılara sahip Nilüfer tohumu yüzeyinin SEM görüntüleri Copyright@2017 John Wiley ve Sons (Zang vd., 2017).

Süperhidrofobik yüzeyler tanımlanırken denge temas açısı değeri 150° ve üzeri yüzeyler olduğunu belirtmemiz eksik bir tanımlama olacaktır. Tanıma ek olarak bu tür yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliğinin olacağını düşünmemiz de yanlış olur. Bu tip yüzeylerde temas açısı değeri 150° ve üzerinde iken gerileyen temas açısı değerinin düşük olması sebebiyle, sıvının yüzeye ilk damladığı anda yüksek temas açısı değeri okunurken, damlanın yüzeyden yuvarlanmadığı görülür (Cengiz, 2012). Nilüfer çiçeği yaprağında su damlasının akıp gitmesinin aksine bu yapıda yüzey ters düz edilmesine rağmen damlanın

yüzeze yapıştığı ve yüzeyde kaldığı görülmüştür. Bu tarz yüzeylere petal yüzey denilmektedir. (Şekil 5) (Feng vd., 2008).

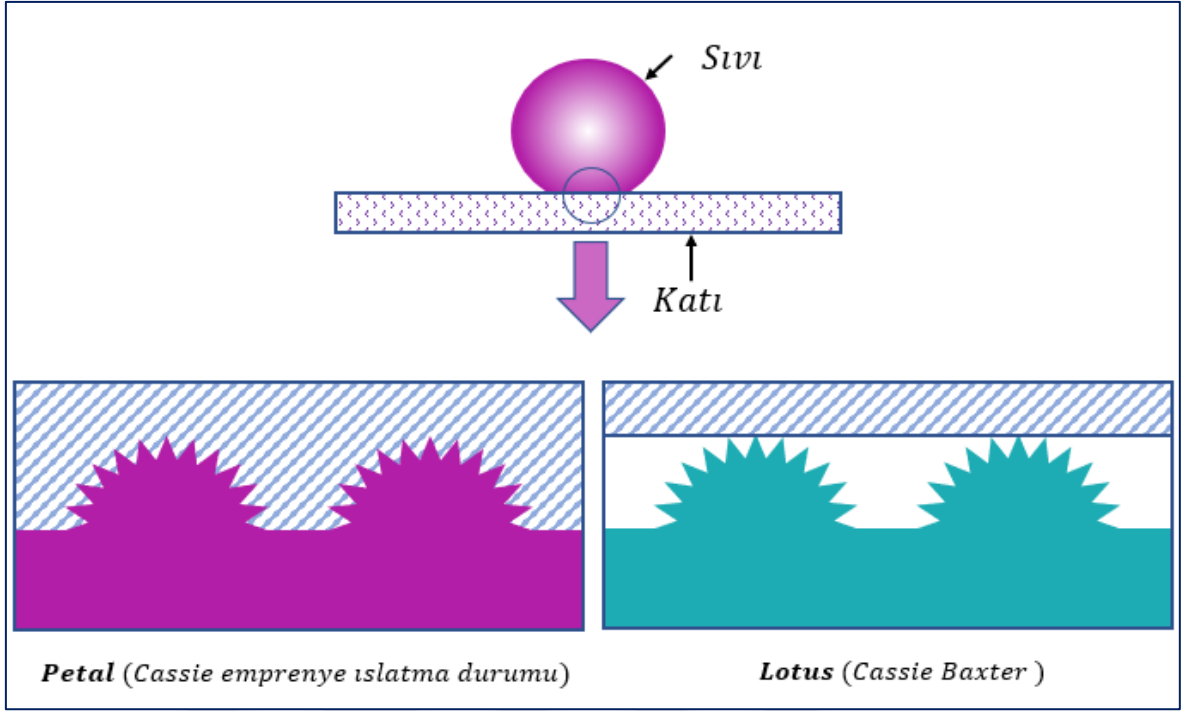


Şekil 5. (a ve b) Her papilla tepesinde periyodik bir mikropapilla dizisini ve nano kıvrımları gösteren kırmızı bir gül yaprağı yüzeyinin SEM görüntüleri c) Su damlasının petal yüzeydeki denge temas açısı $152,4^\circ$ süperhidrofobikliğini gösterir d) Damla petal yüzeyde ters çevrildiği zaman asılı kalma durumu Copyright@2008 Langmuir (Feng vd., 2008)

Şekil 6’da görüldüğü gibi Kırmızı Gül yaprağı ve Nilüfer çiçeği yaprağı arasındaki bu yüzey farklılığı yüzeyin mikroyapısı ve kimyasal bileşim farkına bağlanabilir. Hidrofobik maddelerle kaplı Nilüfer çiçeği yaprağında olduğu gibi düşük temas alanı yapısı için, rastgele pürüzlü bir yüzey üzerindeki üçlü temas fazlarının kıvrımlı ve son derece dengesiz olması beklenir, bu da suyun mikroyapı boşluklarına girmesini önler. Böylece, damlacık sürekli olarak farklı temas hattı noktalarında ilerleyip, gerileyerek yüzey üzerinde çok daha kolay hareket etmektedir. Kırmızı Gül yaprağına gelince, hiyerarşik mikro ve nanoyapıların boyutları, nilüfer yaprağının boyutlarından daha büyüktür. Su damlacıklarının Kırmızı Gül yaprağının daha büyük ölçekli yivlerine girmesi daha küçük olanlara girmemesi beklenir,

böylece Cassie emprenye ıslatma rejimini oluşturur. Mikropapilla içinde mühürlenmiş suyun Kırmızı Gül yaprağının yüzeyine yapışacağı kolayca anlaşılabilir. Yüzey herhangi bir açıda eğildiğinde veya hatta ters çevrildiğinde, hacim aralığında yüksek bir temas açısı yapısı gösterir.

Nilüfer çiçeği (*Lotus*) yaprakları en çok bilinen ve en çok referans verilen doğal süperhidrofobik yüzey örneğidir. Benzer bitki örneklerinden bahsedecek olursak; drosera, ökalıptus, öforbia ve ginkgo biloba örnek verebiliriz. Süperhidrofobik yüzeylere hayvanlarda (böcekler, kuşlar) da rastlamaktayız. Mesela, su böcekleri (water strider) ıslanmayan bacaklar sayesinde su yüzeyinde yürüyebilmektedir. Böceğin bacaklarında oluşmuş olan mikro-nano ölçekteki ve yüzeydeki hidrofobik balmumu yapı ile süperhidrofobik özellik göstermektedir. Kelebeklerin kanatlarındaki süperhidrofobik yüzey özelliği ise, kanatların birbirine yapışmasını önlemek için suyu kanatlardan uzak tutmasıdır. Nambibia böcekleri ise süperhidrofobik özelliklerini ağız yolunda bulunan süperhidrofobik kısımlar sayesinde, yaprak üzerinde bulunan su damlacıklarını hedef alarak ağızlarına alabilmektedirler. Bu şekilde su tedariki sağlayarak çölde hayatta kalmayı başarmışlardır (Nerat, 2018).



Şekil 6. Kırmızı bir gülün yaprağı ile temas eden bir damla suyun yüzeyde emprenye ıslatma durumu ve *Lotus* yaprağı (Cassie) şematik çizimleri. (Feng, et al, 2008)



Şekil 7. (Gekco) türü kertenkele parmaklarının görüntüsü (Geko kertenkelesi (Hemidactylus), 2022)

1.4. Yapay Süperhidrofobik/Süperhidrofilik Yüzey Kavramları

Doğadaki süperhidrofobik yüzey örneği olan canlı organizmalardan örnek alınarak yapay süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzeyler sentezlenmiştir. Birçok sektörde kullanım sahası bulunan süperhidrofobik yüzeylerle ilgili çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir. Kendini temizleme özelliğine sahip Nilüfer çiçeği yapraklarından örnek alınarak, sıvılar ile 150° ve üzeri temas açısı veren süperhidrofobik yüzeylerin eldesi için düşük serbest yüzey enerjili malzemeler kullanılarak ve katı yüzey pürüzlülüğü artırılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmaların büyük çoğunluğu başlangıçta yüzey pürüzlülüğünü arttırmak adına idi. Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için, mekanik ve kimyasal aşındırma gibi uğraştırıcı ve yüksek bütçeli yöntemler kullanılmaktaydı (Erbil ve Uçar, 2010). Gelişen teknoloji ile birlikte azalan maliyetler bu yüzeylerin elde edilmesi ve birçok sektörde kullanım alanlarının oluşturulması sağlanmıştır.

Türkiye’de ilk defa basit bir polimerden katı yüzeyin pürüzlendirilmesiyle süperhidrofobik yüzey sentezi Erbil vd., tarafından 2003 yılında Polipropilen polimerinin ksilen çözeltisinde çözünerek elde edilen veriler “Science” Dergisinde yayınlanmasıyla başlamıştır. Polimerin temas açısı (104°)’den ksilende çözünmesiyle (149°)’ye çıkarılmıştır. Metil etil keton (MEK) kullanıldığında ise en yüksek temas açısı (160°) elde edilmiştir. Temas açısındaki bu artışın sebebi sıvının altında kalan gözenekler içindeki hava paketçik oranının artmış olmasıdır (Erbil ve Uçar, 2010).

Yüzeylerin kendi kendini temizlemesi için iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Birincisi hidrofobiklik yani suyu iten, diğeri hidrofiliklik suyu seven yapıdır. Hidrofilik yaklaşım ile geliştirilen kaplama malzemelerinde dolgu malzemesi olarak kullanılan titanyum dioksit kullanılmaktadır. Titanyum dioksit, kararlı bir malzeme yapısına sahiptir. Titanyum dioksitin en önemli özelliği ve bu tarz kaplamalarda işe yaramasının sebeplerinden biri UV radyasyonu altında hava ve yüzeyde organik kirleri parçalayabilme özelliğidir ki yüzeylerin kendi kendini temizlemesi mantığı de bu sayede gerçekleştirilmiştir. Titanyum dioksitin doğada üç çeşit farklı kristal formu bulunur. Bu kristal formlardan en yüksek fotokatalitik performansına sahip olanı anatastır. Anatas kristal yapısındaki hidroksil radikalleri ve süperoksit iyonları UV ışığı altında katı yüzey üzerindeki organik kirleri yüksek oksitleme ve indirgeme gücü ile su ve karbondioksit ayırıştırılmaktadır. Burada UV

ışınları varlığında titanyum dioksitin yüzey yapısı değişerek –OH grupları oluşur ve kaplama yüzeyi süperhidrofilik yapı özelliği gösterir (Buğulanan ve buğulanmayan yüzey görüntüsü/süperhidrofiliklik).

Kendi kendini temizleyen yüzeylerin eldesinde hidrofobik yüzey olarak örnek alınan kaynak doğadır. Canlı ve cansız sistemde pek çok bitki ve hayvan sahip olduğu özellikler (hidrofobik, hidrofilik...) sayesinde kendilerini temizleme özelliği göstererek sürekli bir şekilde kendilerini temiz tutmaktadırlar. Bu tür yüzeylere örnek verilecek olursa; kelebeklerin kanatları, gecko kertenkelesi gibi bazı böcekler çeşitleri ve bitki yaprakları olarak örnekleyebiliriz. *Lotus* çiçeği yaprakları hidrofobik özelliği ile en çok tanınan bitki çeşididir, elektron mikroskobu ile yaprak yüzeyi incelendiğinde 20 µm aralıklarla çıkıntı yumrularının varlığı ve bu yumruların her birinin nano boyutta bal mumu kristaloidlerinden daha küçük boyuttaki pürüzlü yüzey ile kaplı oldukları görülmüştür. Süperhidrofobiklik özellik veren bu mikro ve nano yapılar sayesinde yüzeylerinin su ile olan temas açısı 150°'den büyük ve su damlacıkları yüzeyden kürecik şeklinde yuvarlanarak akmaktadır. Bulunduğu alanda toz ve kirleri beraberinde götüren bu yüzeylere (self-cleaning) yüzey denilmektedir (Arıca, 2011).

1.5. Süper Oleofobik Yüzeyler

Süper oleofobik yüzeyler, süper hidrofilik yüzeylere göre daha çok arzu edilmektedir. Nedeni sadece suya değil hem suya hem de yağa karşı itici yüzey oluşturmaktadır. Kirlilik önleyici/yüzeylerin kendi kendini temizleme, leke yapmayan yüzey, antibakteriyel yüzey, korozyon önleme ve sıvı ayırma gibi yüzey özelliklerine sahip formları bulunmaktadır. Süper oleofobik yüzeyler, yeterli pürüzlülüğe ve çok düşük yüzey enerjisine sahiptir (genellikle florlu bileşiklerden oluşurlar). Süper oleofobik yüzeyler basit geometrili tek katmanlı olacak şekilde denenmiş fakat dayanıklı olmadığı için karmaşık katmanlı alt tabakalar üzerinde düşük yüzey serbest enerjisi ile birleştirilmiş hiyerarşik mikro/nano yapıları yüzeylerin püskürtme yoluyla eldesi üzerine çalışılmış ve başarılı olunmuştur. Wu vd., çalışmalarında süper oleofobik bir TiO_2/SiO_2 kompoziti geliştirmişlerdir. Bu yüzey elde edilmesinde püskürtme yönteminden yararlanılmıştır. TiO_2 püskürtülerek üretilen hiyerarşik yapılar SiO_2 karışımı, yüzey geometrinin elde edilmesinde kritik rol oynamaktadır. Oleofobik yüzey için TiO_2 partikülleri ve nano ölçekli SiO_2

partikülleri, kaplama için yeterli bir çift ölçekli pürüzlü yüzey yapısı sağlar. Çok sayıda mikron ölçekli ve nano ölçekli hava cepleri, diken benzeri bir yapı gösteren TiO₂ partikülleri ve gözenekli SiO₂ partikülleri emilmesini önleyen yukarı doğru yönlendirilmiş bir net kuvvet üretir. TiO₂ ön arıtması ve önceden florlu kimyasal grup içeren SiO₂ partikülleri, kompozit kaplamalar, süper oleofobik özelliklerini korumaktadır (Wu vd., 2021).

Tuteja vd. çalışmalarında yağ damlası ile 150° ve üzeri temas açısı değerine ve 5°-8° ve altı kayma açısı ve temas açısı karmaşası (CAH) değerine sahip yüzeyler süperoleofobik (süper yağ itici) yüzeyleri tanımlamıştır (Tuteja vd., 2007).

Seçici süper ıslanabilirliğe sahip malzemelerin petrol sızıntılarının ve modern sanayi tesislerinden yağlı kanalizasyon deşarjının kontrolü ve iyileştirilmesindeki mükemmel performansları nedeniyle popüler bir malzeme türü olmuştur. Bilim adamları yüzey kalitesini daha da iyileştirilmesi adına bu alanda çalışmalar yapmıştır. Bunlar arasında süper hidrofobik/süper oleofilik mükemmel su itici özelliği ve yağ alıcı özelliği olan malzemeler yağlı sulu ortamdan verimli bir şekilde çıkarmaktadır. Bununla birlikte, petrol kontaminasyonları ve safsızlıklar kaçınılmaz kirlilik faktörü olması sebebiyle önem arz etmektedir. Yağ su ayrımı sırasında yüzeyleri bloke ederek hızlı bir şekilde geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Bu sorunla ilgili olarak, ilk olarak Jiang vd., balık pullarından ilham alan süper hidrofilik/su altı süper oleofobik bir yüzeyden bahsetti. Çalışmalarında yüzeylerin bu tür süper ıslanabilirlik, süper amfifilik yüzeyler olduğunu belirtmiştir. Kir, yağ ve organizmalar tarafından kolaylıkla kirlenebildiği, depolama, taşıma ve işletme süreci efektif olmayacağı için istenen sonuç alınamamıştır. Yukarıdaki sorunları çözmek amacıyla, havada süper hidrofilik ıslanabilirliğe sahip su altında ise süper oleofobik özellik gösteren malzemelerin daha üstün olduğu kabul edilmiş ve bunun üzerine çalışmalar yapılmıştır. Liu vd., yaptığı çalışmada süper hidrofilik/süper oleofobik manyetik süngerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri magnet yüzeyi süper hidrofilik ve süper oleofobik bir yüzeydir (Liu vd., 2020). Hammaddelerin yüksek fiyatları, pahalı reaksiyon cihazları veya ekipmanları, hantal hazırlama süreci vb. gibi bazı eksiklikler, hidrofobik/oleofobik malzemelerin üretimde ve yaşamda büyük ölçekli pratik uygulamasını sınırlamaktadır. Tu vd., yaptığı çalışmada yoğunlaşma gazı rezervuarları kullanılarak ve ucuz, ısı direnci, yalıtım ve kimyasal istikrarlı bir malzeme olan nano silika kullanarak hidrofobik ve oleofobik ham madde elde etmiştir. İyi bir hidrofilik ve oleofobik özelliğe sahip yoğunlaşma gazı rezervuarının ıslanabilirliğini

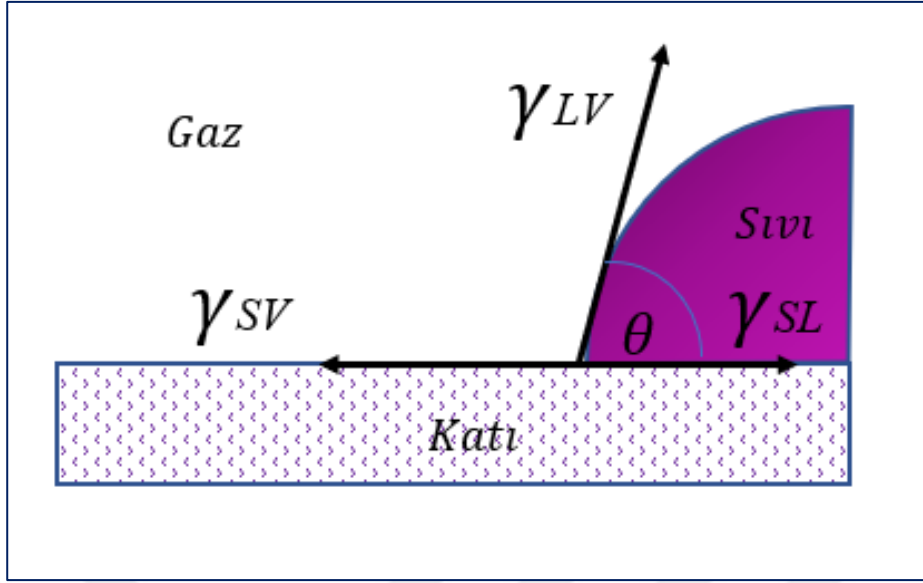
etkili bir şekilde iyileştiren ve petrol ve gaz saha alanlarında kullanılabilen bir malzeme elde etmişlerdir (Tu vd., 2022).

1.6. Temas Açısı

Bir madde yüzeyinin ıslanabilirliğinin tespit edilmesinde kullanılan en iyi yöntem temas açısı ölçümüdür. Temas açısı, maddenin üç halinin (katı, sıvı ve gaz) bulunduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun yatay ile açısıdır (Direk Taşbaş, 2014). Katı yüzey üzerindeki sıvı damlası (Şekil 8)'de gösterildiği gibi 3 faz kuvvetin etkisi altındadır. Bu kuvvetler sırasıyla katı-sıvı ara yüzey gerilimi, $SL \gamma$ katı-buhar ara yüzey gerilimi, $SV \gamma$ ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimidir, $LV \gamma$ (Dandan Doğanç, 2014).

Temas açısının küçük olması, ıslanabilirliğin iyi olduğu hidrofilik bir yapı, büyük olması ise yüzey üzerinde kayıp giden bir yüzey olduğunu ifade etmektedir. Temas açısı değeri 0° ise sıvı katı yüzeye tamamen yayılmakta ve hidrofilik bir yüzey oluşturmakta, temas açısı değeri 180° olduğunda ise yayılım olmamaktadır. Temas açısı 90° nin üzerinde, katı yüzey hidrofobik, açısı 90° nin altında ise katı yüzey hidrofilik özellik göstermektedir.

Temas açısını etkileyen faktörlere örnek verecek olursak; yüzey gerilimi, sıvıların viskozitesi, sıvı damlanın katı yüzeyi ıslatma hızı ve katı yüzeye damlatılan sıvı sıcaklığını söyleyebiliriz (Direk Taşbaş, 2014).



Şekil 8. Temas açısının ölçümünde etkili olan 3 fazın gösterimi (Direk Taşbaş, 2014)

1.6.1 İdeal Yüzeylerde Temas Açısı

İdeal bir yüzeyde denge temas açısı Young açısına eşittir (Eşitlik 1.2)

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.2)$$

Young denklemi; katı, sıvı ve buhar üçlü faz temas çizgisindeki ara yüzey gerilimleri arasındaki kuvvet dengesi tarafından belirlenmektedir. Katı bir yüzey üzerine bir sıvı damlatıldığında statik temas açısı (θ_0) altında katı-hava, sıvı-hava ve katı-sıvı ara yüzeyleri meydana gelmektedir (Whyman vd., 2008).

Şekil 8'de görüldüğü gibi katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı ara yüzey geriliminden büyük olduğu için $\cos \theta$ açısı pozitif değerdedir. Temas açı değeri $0-90^\circ$ aralığında, yüzeyin ıslanabilir nitelikte olduğu anlaşılmaktadır. Eğer katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava ara yüzey geriliminden büyük olursa yani $\cos \theta$ açısının negatif olduğunu düşünürsek; temas açısı $90^\circ-180^\circ$ arasında yüzeyi ıslatmayan bir yapıdadır. İdeal bir yüzeyde tek bir temas açısı ölçülmektedir fakat pürüzlü yüzeylerde sıvı damlaya temas eden alanlar boyunca değişken temas açı değerleri ölçüleceği için tam anlamıyla Young değerinde olduğu değer değil o değere yakın bir değer aralığında değişim gösterecektir (Direk Taşbaş, 2014).

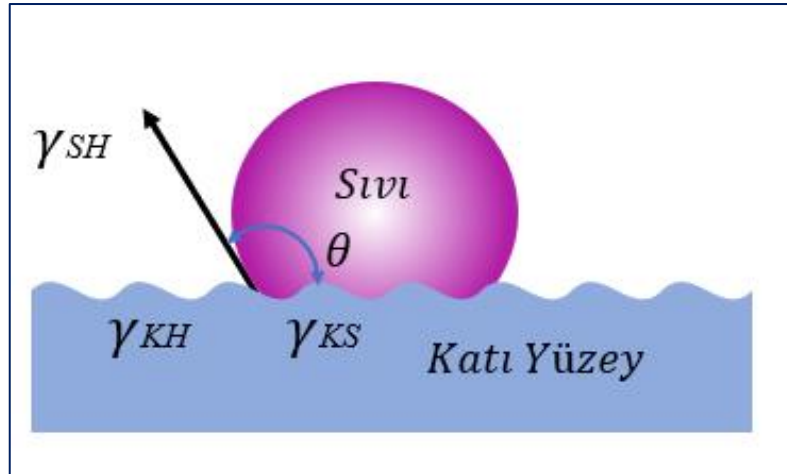
1.6.2 Gerçek (Pürüzlü) Yüzeylerde Temas Açısı

Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından yüzey pürüzlülüğü üzerine ilk çalışmalar yapılmıştır (Wenzel, R.N. 1936; Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944). Wenzel pürüzlü yüzeylerdeki temas açısının düzgün, homojen yüzeylere göre farklı değerlerde olduğunu yaptığı çalışmalarda göstermiştir. Cassie-Baxter ise homojen katı-sıvı ara yüzeyinden farklı olarak pürüzlü yüzeydeki çukurların içine hapsedilmiş hava (veya gaz, buhar) ceplerinin kompozit katı-sıvı-hava ara yüzeyi oluşturmuştur (Whyman vd., 2008).

1.6.3 Wenzel Teorisi

Wenzel, pürüzlü yüzeyler için Young eşitliğinden kaynaklanan hata payını düzeltecek nitelikte temas açısını ifade edebilen bir model geliştirmiştir. Katı yüzeyinde sıvı pürüzlü yüzeydeki boşlukları doldurduğu varsayılmaktadır (Şekil 9).

Pürüzlük faktörünü tanımlayacak olursak; katı-sıvı alanı (gerçek alan) düz bir düzlem üzerindeki yaklaşık geometrik alanına oranıdır. Eşitlik; pürüzlülüğün temas açısıyla ilişkili olduğu göstermektedir (Wenzel, R.N. 1936) (Eşitlik 1.3).



Şekil 9. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (Wenzel, R.N. 1936)

$$\cos\theta' = r \cos\theta \quad (1.3)$$

Burada θ' ; pürüzlü yüzeydeki temas açısı,

θ ; düzgün yüzeydeki temas açısı (Young temas açısı),

r; pürüzlülük faktörüdür.

1.6.4 Cassie-Baxter teorisi

Cassie-Baxter Teorisi ise Wenzel teorisinin biraz daha geliştirilmiş halidir. Cassie-Baxter Teorisine göre sıvı pürüzlü yüzeyin boşluklarını doldurmaz. Katı yüzey üzerindeki çukurların tamamen hava ile dolu olduğunu hava paketçiklerinin sıvıyı yukarı doğru itmesiyle ve şekilde gösterildiği gibi kompozit katı-hava-sıvı ara yüzeyi oluşturduğunu belirtmiştir (Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944). Cassie-Baxter eşitliği *Lotus* çiçeği gibi pürüzlü yüzeylerin üzerindeki görünür temas açısını açıklamakta kullanılır. Hava paketçikleri yüzeydeki pürüzlülük arasına sıkışır ve su damlasını yüzeyden ittirir. Bununla birlikte serbest yüzey enerjisinin (Serbest Yüzey Enerjisi, mJ/m^2) değeri de yüzeyin süper hidrofobluk değeri için önemli parametredir (Cengiz ve Cansoy, 2015).

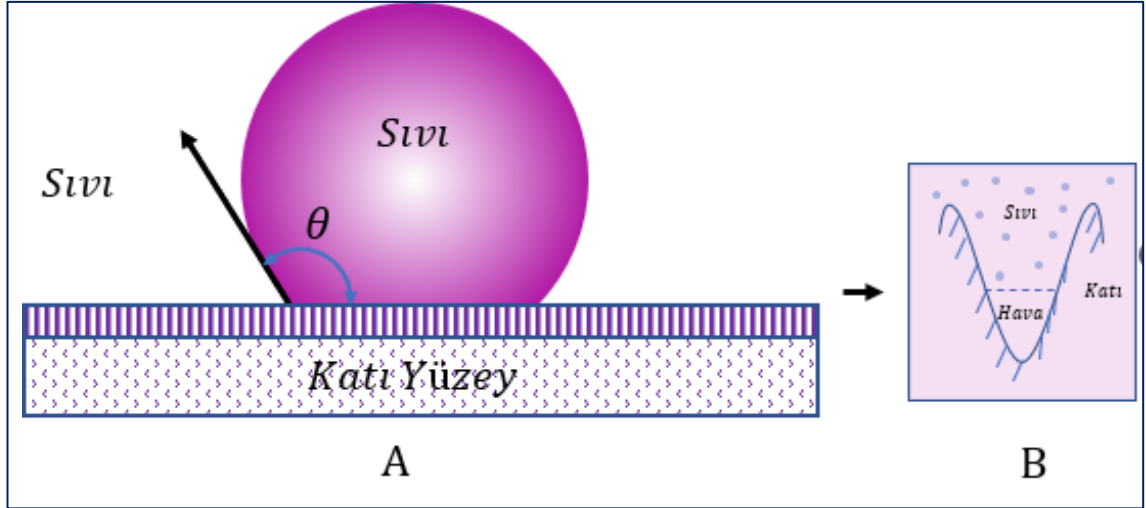
Yüzey, temas açısı Cassie-Baxter eşitliği ile ifade edilmektedir (Eşitlik 1.4)

$$\cos\theta^* = \phi_1 \cdot \cos\theta - \phi_2 \quad (1.4)$$

θ^* ; pürüzlü yüzeyde gözlenen temas açısı,

θ ; pürüzsüz yüzeyde gözlemlenen temas açısını belirtmektedir.

Şekil 10'de görüldüğü gibi Cassie-Baxter eşitliğinde katı-sıvı ara yüzey geometrik alanın kesrini ϕ_1 , sıvı-hava ara yüzey alanın kesrini ise $\phi_2 = (1-\phi_1)$ olarak ifade edilmektedir.



Şekil 10. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (A), katı-hava-sıvı kompozit ara yüzeyi (B) (Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944)

Cassie-Baxter eşitliğini çok katmanlı yüzeyler için yazacak olursak; (Eşitlik 1.5)

$$\cos\theta^* = \phi_1 \cos\theta - \phi_2 - \phi_3 \quad (1.5)$$

Mikro ve nano ölçekli pürüzlükte sıvı-hava ara yüzey alanı ise $\phi_3 = (1 - \phi_1 - \phi_2)$ ile ifade edilir (Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944).

1.6.5. Temas Açısı Ölçüm Metodları

Temas açı ölçümünde birçok farklı metodlar var olmasına karşılık iki metod diğerlerine göre daha fazla kullanılmaktadır. Bu ölçüm metodlarından ilki; video kamera ya da ganyometre (optik teleskop) kullanarak bir katı yüzey üzerinde duran sıvı damlasının statik temas açısının ölçülmesidir. İkinci ölçüm metodu ise, hareketli katı yüzeyi bir test sıvısına daldırılmak suretiyle etkileşim kuvvetlerini tensiyometre kullanılarak ölçülmesidir (Cengiz, 2012).

Statik Temas Açısı Ölçme

Statik Temas açı ölçümünde, ganyometre veya video kamera kullanılmaktadır. Bu yöntemler kullanışlı ve basittir. Çalışmada video kamera yardımı ile az miktarda sıvı kullanılarak durgun damla yöntemi ile temas açı ölçümü yapılmıştır. Damla profilinin

belirlenmesi ile uygulanabilecek bir yöntemdir. Katı yüzey üzerinde dengede bulunan bir sıvı damlasının istenen büyütme oranının yapılabildiği ve görüntüyü analiz edebilen bir video kamera kullanılarak ölçülmektedir. Bu yöntemin dezavantajı ölçümlerde tanjant çizgisinin belirlenmesinde araştırmasının tecrübe ve el becerisi tutarlılığına bağlı olması sebebiyle hatalı ölçüm alınması durumu söz konusudur (Cengiz, 2012).

Dinamik Temas Açı Ölçme

Katı-sıvı etkileşimlerinin incelenmesinde statik temas açı ölçümü yeterli değildir. Katı yüzeyde ilerleyen/gerileyen sıvı temas açı değerleri de ölçülmektedir. Bu temas açı ölçüm metodunda tensiyometrik yöntem kullanılacak olursa katı yüzeyin homojen kaplanmadığı ve test sıvısının yetersiz olması nedeniyle yöntem kaynaklı doğru sonuçlara ulaşamayabiliriz. Tensiyometrik yöntem dışında iğne-şırınga yöntemi kullanılarak da dinamik temas açısı ölçümü yapılmaktadır (Erdoğan, 2018).

İlerleyen/Gerileyen Temas Açısı Ölçümü

Bu yöntemde ölçüm yapılacak katı yüzey üzerine belirli bir miktarda, 5 μ L, sıvı damlası şırınga ile bırakılır. İğne, kullanılacak olan sıvı damlacığının tam ortasında olmalıdır çünkü iğnenin katı yüzeye olan yüksekliği bu ölçümde önemlidir. İğnenin paslanmaz çelik olması da kullanılan temas açı ölçüm yönteminde önem arz etmektedir. Metod uygulanırken damla hacmi belli bir miktar daha artırılır, damla hacmi arttırılırken kamera tarafından belli aralıklar ile görüntü alınır ve bu görüntüler analiz edilerek her damla hacmine karşılık cihaz ile temas açı ölçümleri belirlenir. Damla hacmine karşı temas açı grafiğinde, damla hacmi artışına bağlı olarak temas açı değerinin arttığı belli bir zaman sonra ise sabit kaldığı bu değere ilerleyen temas açı denilmektedir.

Gerileyen temas açısı ölçümünde katı yüzeyde üzerindeki damladan iğne yardımıyla sıvı geri çekilerek yapılmaktadır. İğnenin damlanın içinde ve aşağıda konumlandırılmış olmasına dikkat edilmelidir. Küçük temas açıları daha sağlıklı ölçülebilmesi için iğne aşağıda olmalı, bu durum sıvının düşük hızda geri çekilmesi hatalarını önlemektedir. Gerileyen temas açının tam ve doğru ölçümünün bu yöntemle zor olması sebebiyle damla buharlaşması tekniği kullanılmaktadır (Erdoğan, 2018).

Damla Buharlaşması Yöntemi ile Gerileyen Temas Açı Ölçme

İğne-şırınga yöntemi ile gerileyen temas açısı ölçümünde yöntemin doğası kaynaklı ölçüm hataları ile karşılaşmaktadır. Bunlardan en önemlisi, damla hacmi azalmasına karşılık metal iğnenin damla içerisinde sıvı-metal arasında bulunan adhezyon kuvvetleri sebebiyle damla yüzeyinin bozulmasıdır. Metal iğne damla içerisinde yüzeye yakın bir şekilde tutulursa damla profilinin bozulmasına, iğnenin damla yüzeyine uzak bir noktada tutulması ise sıvının kapiler yükselmesine ve damla yüzeyinin bozulması gibi durumlar olabilir (Cengiz, 2012; Erdoğan, 2018).

Yöntem için bahsedilebilecek diğeri bir sorun ise, yüzeyde oluşturulmuş damladan sıvı çekme hızının sabit olmamasıdır. Bu sorunu, katı bir yüzey üzerine belli hacimde sıvı damlatılarak sıvının buharlaşma hızı baz alınarak belirli zaman aralıklarında hacim azalmasının görüntüleri alınarak takip edilmesi ve gerileyen temas açısı değerinin ölçülmesiyle çözüme ulaştırılabilir (Cengiz, 2012).

Damla buharlaşma yöntemi kullanılarak gerileyen temas açısı ölçümü yüzeyde bulunan sıvının buharlaşma hızına göre belirli zaman aralıklarında yüzey üzerindeki sıvı damlanın görüntüleri alınarak gerileyen temas açısının ölçülmesidir. Sıvı damlasının temas açısı değeri 90° 'den az ise yüzeyde buharlaşma ile birlikte denge temas açısı azalırken, temas açısı yarıçapı sabit kalmaktadır. Buharlaşma devam ettikçe temas açısı düşecek ve beraberinde damla yarıçapı da düşmeye başlayacaktır. Damla yarıçapının düşmeye başladığı bu açığa gerileyen temas açısı denir. Damla buharlaşma yöntemi ile gerileyen temas açısı ölçümü iğne şırınga yöntemine göre daha güvenilirdir (Cengiz, 2012; Erdoğan, 2018).

1.7. Temas Açısı Karmaşası

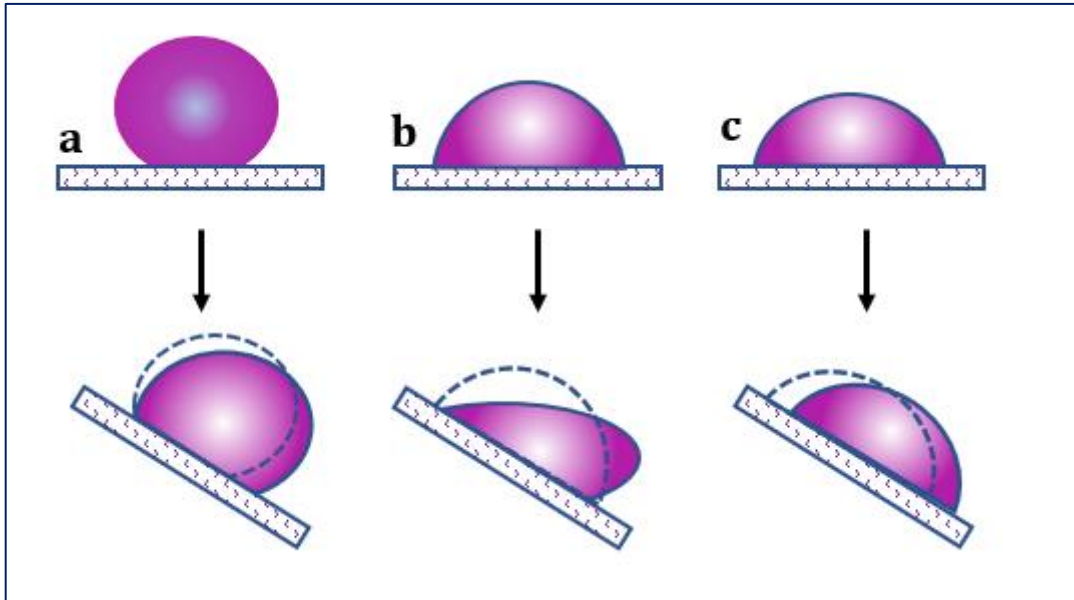
Temas açısı kavramını açıklamalarında ideal yüzey ve gerçek yüzeyden bahsetmiştik. Katı-sıvı arasındaki etkileşimleri değerlendirilmesinde statik temas açısı yöntemlerinin yeterli olmadığı çünkü ideal bir yüzeyin varlığının mümkün olmayacağı bilinmektedir. Gerçek yüzeyler fiziksel ve kimyasal etkileşimlere girmiş, bir derece heterojenlik ve yüzey kusurları içerirler. İdeal yüzeylerde ilerleyen ve gerileyen açılar birbirine eşittir. Fakat gerçek

yüzeylerdeki kusurlar nedeniyle ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasında bir fark oluşur. Bu farka temas açısı karmaşası denilmektedir (Cengiz, 2012).

Farklı yüzeylerde farklı denge temas açısı değerleri görülen yüzeyler Şekil 11’de görülmektedir. Yüzeylerin eğimlendirilmeden önce soldan sağa doğru hidrofobitesinin azaldığı gözlenmiştir.

Temas açısı histerezisinin hidrofobik yapı oluşumunda önemli rol oynadığı daha önceleri ele alınmış ve 1.6’daki eşitlik elde edilmiştir. Denklemde, bir sıvı damlacığının (γ_{LV} sıvı-buhar yüzey gerilimi ile) kendiliğinden hareket edebileceği minimum eğim açısını (R) olarak almış, denklemdeki (θ_A) ve (θ_R) ilerleyen ve gerileyen temas açılarıdır, (g) yerçekiminden kaynaklanan kuvvettir ve (w) damlacığın genişliğidir. Bu denklemde, temas açılarının mutlak değerlerinin değil, ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farkın hidrofobiklik için önemli olduğu açıktır.

$$mg (\sin \theta) / w = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (1.6)$$



Şekil 11. Su damlacıklarının eğimlendirilmiş farklı yüzeylerdeki davranışları (Öner ve McCarthy, 2000)

Şekil 11’de üç yüzey üzerinde üç su damlası bulunmaktadır. a ve b yüzeyleri (θ_A/θ_R) $120^\circ/80^\circ$ su temas açısı ve c durumundaki yüzey (θ_A/θ_R) $70^\circ/70^\circ$ gösterir. a yüzeyinde, 5 uL’lik bir damlacığın hacmi 10 uL’ye çıkarıldığı, b yüzeyinde, 15 uL’lik bir damlacığın hacmi 10 uL’ye düşürülmüş, c yüzeyinde ise, 10 μ L damlacık (θ_A/θ_R) $70^\circ/70^\circ$ ile dengededir. Yüzeyler eğildiğinde, her damlacıkta farklı olaylar gerçekleşmiştir. Yüzeyler eğimlendirildiğinde hidrofobluğu yüksek olan a yüzeyindeki damlanın kayacağı düşünürüz ancak katı yüzey eğimlendirildiğinde sıvı damlanın alt kısmı ileriye hareket ederken üst kısmının, gerileyen temas açısı değerine gelinceye kadar yüzeyden akıp gitmediği görülmüştür. b yüzeyindeki damlada ise a damlasının aksine üst kısım aşağıya doğru hareket ederken alt kısım ilerleyen temas açısı değerine gelinceye kadar akıp gitmemektedir. c damlasında ise a ve b su damlalarındaki durum söz konusu değildir. C su damlası yüzeyde ilerleyebilmektedir. Denge temas açısı ölçümleri hesaplanırken ilerleyen ve gerileyen temas açıları hesaplanmalı, sadece denge temas açısı ile gerçek temas açısı değerine ulaşamadığımızı görmekteyiz. Yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik temas açısı karmaşasına neden olan durumların başında gelmektedir. Temas açısı karmaşası sebep olan diğer durumlar ise, moleküler oryantasyon, katı yüzey deformasyonu, damla boyutu ve sıvı adsorpsiyonu gibi etkenlerdir (Öner ve McCarthy, 2000).

1.7.1. Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi

Pürüzlü yüzeylerde gerçek yüzey alanı üst kısımdan bakıldığında görünen yüzey alanından daha fazladır. Bu sebeple katı yüzeye damlatılan toplam sıvı hacmi düz yüzeye göre daha fazla olacaktır. Pürüzlü bir yüzeyde sıvı damlasının yüzey üzerindeki boşlukları dolduracağını ileri süre Wenzel, temas açısı ve pürüzlülük arasında bir bağlantı oluşturmuştur. Yüzeyde bulunan bir damla için üç farklı arayüzey mevcuttur. Bunlar; katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-havadır. Katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-hava yüzey enerjisine göre düşük olduğunda sıvı katı yüzeyine yayılarak ıslatır. Yüzey pürüzlü ise damlanın ıslatacağı gerçek alan daha fazladır. Suyu seven bir yüzeylerde damlanın yayılabilmesi yani sıvının daha hızlı ıslanabilmesi için sıvı yüzey geriliminin azalması gereklidir. Suyu sevmeyen yüzeylerde katı-sıvı arayüzey enerjisi daha yüksek olacağı için sıvı yüzey gerilimi artacak ve yüzeyi ıslatmamaya eğilim gösterecektir. Yüzey pürüzlü olduğunda ise daha güçlü bir su itici özellik görülecektir. Pürüzlülük; ıslatma derecesine etki etmesi, ilerleyen ve gerileyen

temas açıları arasında farka neden olması sebebiyle temas açısı karmaşasına etki etmektedir (Wenzel, R.N. 1936).

1.7.2. Kimyasal Heterojenliğin Etkisi

Düz bir yüzey üzerinde temas açısı karmaşası söz konusu ise o yüzeyin kimyasal olarak heterojen olmasını bekleriz. Heterojen yüzey farklı kimyasal gruplar barındırması sebebiyle temas açısı karmaşasına neden olmaktadır. Cassie-Baxter teorisinde; pürüzlü yüzeyde sıvı damlası pürüzlülükle oluşan oluklara gömülmediğini, oluklar ile sıvı arasında hava paketçikleri olduğundan belirtmiştir (Cassie A.B.D. ve Baxter S., 1944). Cassie-Baxter teorisinde, temas açısı hesaplamalarına pürüzlülüğü dahil etmeden, katı fraksiyonunun temas açısını etkilediğini söylemesine karşılık, Wenzel teorisinde ise, pürüzlülüğün temas açısı karmaşasına neden olduğu ve hidrofobik özelliği arttırdığını belirtmiştir (Erdoğan, 2018).

1.8. Kayma açısı ve Kayma davranışı

Yüzeylerin hidrofobik ve/veya hidrofilikliğinin değerlendirilmesinde temas açısının tek başına yeterli bir kriter olmadığını bilmekteyiz. Temas açısına etki eden kriterlerden biri de kayma açısıdır. Kayma açısı yüzey üzerindeki suyun belli bir derece eğim ile kaymaya başladığı açıdır. Beitollahpoor ve ark. (2022), optik tabanlı su kayma açılarının ölçümlerinin hızlı ve kolay olduğunu genelde yüzeylerin ıslatma özelliklerini karakterize etmek için uygun olduğunu fakat standart ölçümlerdeki sapmalara işaret ederek yüzeyin daha geniş bir alanını araştırarak kayma açılarının daha az sapmalarla tahmin edilebilir olacağını belirtmiş ve yüzey kusurlarının etkisini en aza indirmiş (Beitollahpoor vd., 2022).

1.9. Sol-Jel Prosesiyle Cam Yüzeylerin Kaplanması

Cam yüzeyde sol-jel prosesiyle hazırlanan kaplama, camın yüzeyinde bulunan silanol (Si-OH) grupları ile kondenzasyon tepkimesine girer. Kondenzasyon tepkimesi sonucunda cam ile kaplama arasında güçlü siloksan (Si-O-Si) bağları oluşmaktadır (Eşitlik 1.7). Cam ile kaplama arasındaki bağların aralarında oluşturduğu bağlanma gücü kapasitesi önemlidir çünkü kaplamanın mukavemetini etkilemektedir (Arıca, 2011).

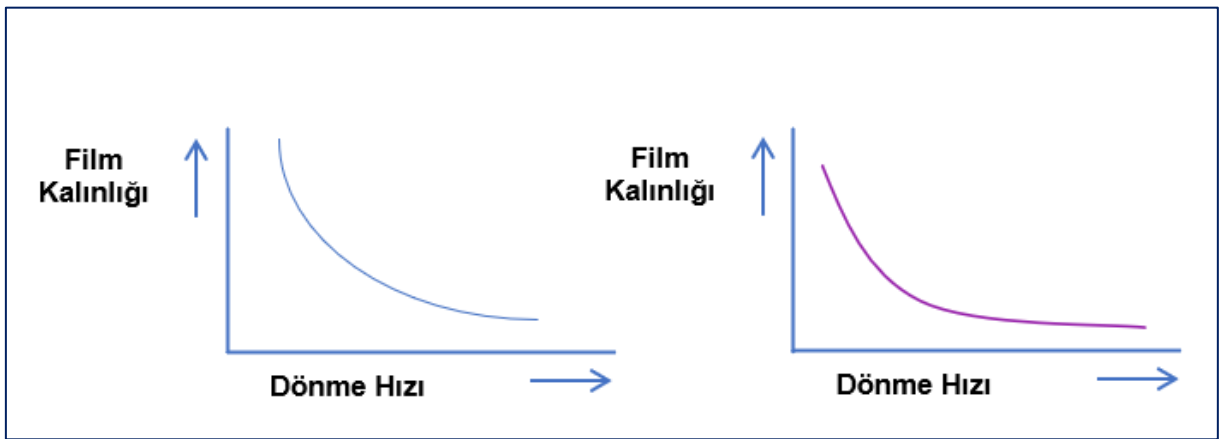


1.10. Sol-jel Film Oluşturmak İçin Kullanılan Kaplama Türleri

1.10.1. Döndürerek Kaplama Yöntemi (Spin-Coating)

Spin-coating yöntemi ince filmlerin düz bir tabaka yüzey üzerinde elde edilmesidir. Spin-coating prosedürü dört adımda gerçekleşmektedir. Biriktirme, Dönme ivmesi, Dönme konsantrasyonu ve Buharlaşmadır (Samal ve Kosjakova, 2022) (Şekil 13).

Döndürmeye başlanmadan önce kaplanacak olan taban tabla üzerine yerleştirilir. Kaplanacak yüzey üzerinde merkeze yakın kaplama malzemesi homojen bir şekilde yayılana kadar bir pipet yardımıyla yüzeye dağıtılır. Daha sonra kaplama malzemesini merkezkaç kuvveti ile yayabilmek için 3000 rpm hızla 120 sn döndürülür. Merkezkaç kuvveti sıvıyı dışa doğru iter ve bir yandan da kaplanacak malzemenin yüzeye yayılmasını sağlar (Şekil 14). Yüzey gerilimi ve yapışma kuvveti ile sıvının ince bir film şeklinde düz yüzey üzerinde tutunmasını sağlamaktadır. Uygulamada kullanılan çözücüler buharlaştırılmaktadır. Spin kaplamalarda genelde film kalınlığını homojen olarak gözlemleriz. Döndürme açısal hız artışıyla kaplama yüzeyi üzerindeki film inceliği azalmaktadır (Şekil 12). Filmin kalınlığı ve yüzeyde ilerleme yarıçapını; döndürme açısal hızı haricinde çözelti konsantrasyonuna, sıvı hacmi, sıvının vizkositesi, döndürme süresi gibi durumlarla değişkenlik göstermektedir. Bu yöntem ucuz, basit ve elverişli bir yöntem olması sebebiyle tercih edilmektedir.

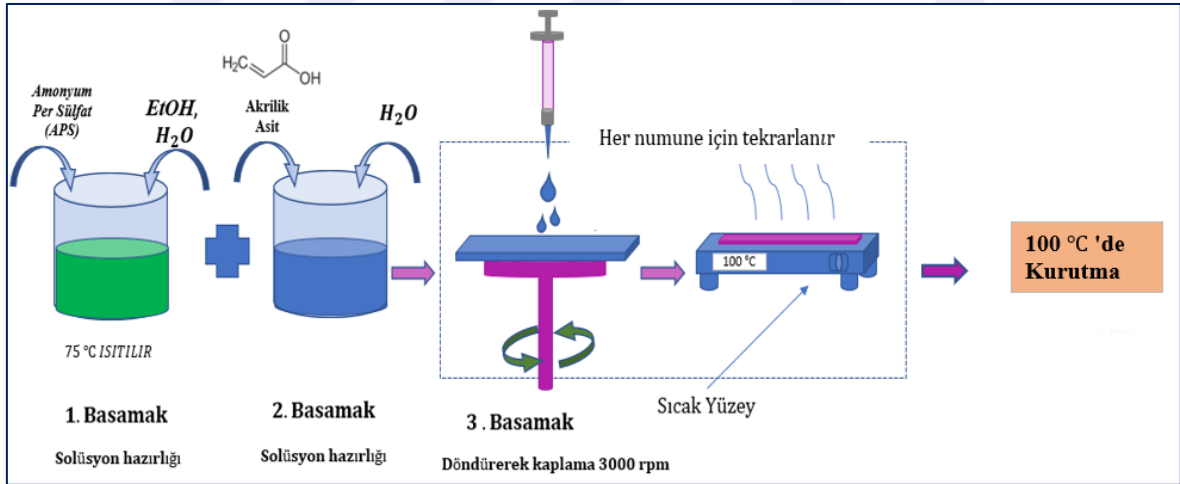


Şekil 12. Spin kaplama yönteminde film kalınlığı ile dönme hızı ve dönme süresinin ilişkisi (Tajima vd., 2022)

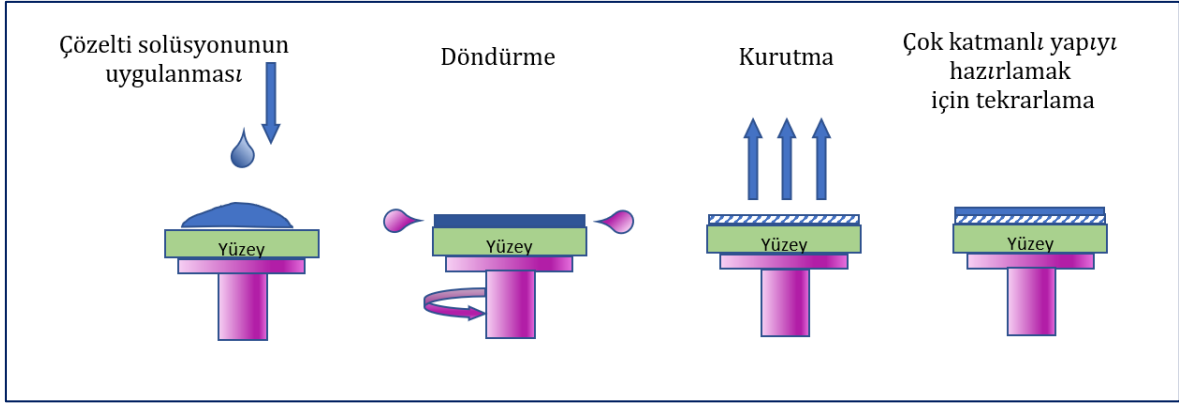
Spin-coating avantajlarından bahsedecek olursak;

- 1) Geniş aralıklı kalınlıklar onlarca mikrona kadar nano ölçekli ince filmler oluşturulabilir.
- 2) Kuru kaplama teknolojisi ile karşılaştırıldığında, spin-coating kaplamanın maliyeti daha düşüktür ve biriktirme hızı daha yüksektir çünkü vakum gerekli değildir.
- 3) Spin-coating düşük miktarda kaplama sıvısı gereklidir. Bununla birlikte, bu kaplamanın en büyük sınırlaması, verimsiz malzeme kullanımındır. Tipik bir spin kaplama işleminde, alt tabakaya uygulanan malzemenin yalnızca % 2-5'i kullanılır ve kalan % 95-98'i buharlaşmakta ve merkezkaç kuvveti ile atılmaktadır.

Ayrıca spin kaplamada laboratuvar ortamının temiz olmaması, sıcaklık ve nemdeki değişiklikler, özellikle mevsim ve hava durumu, yüzey üzerinde biriktirme koşullarını etkileyebilir. Literatüre göre laboratuvar ortamının tanımı/koşulları (oda sıcaklığı, atmosferik basınç vb. etkenlerdir) genellikle sağlanmaktadır. Fakat nem koşulları nadiren dikkate alınmaktadır. Spin kaplama yönteminde kaplama sıvısının kurutulmasında çevre koşullarından etkilendiği hususu göz önünde bulundurulmalıdır (Tajima vd., 2022).



Şekil 13. Deneysel çalışma düzeni (Sol gel prosedürü ve spin kaplama) (Garmim vd. 2022)



Şekil 14. Sol gel prosedürü ile spin kaplama (Samal ve Kosjakova, 2022).

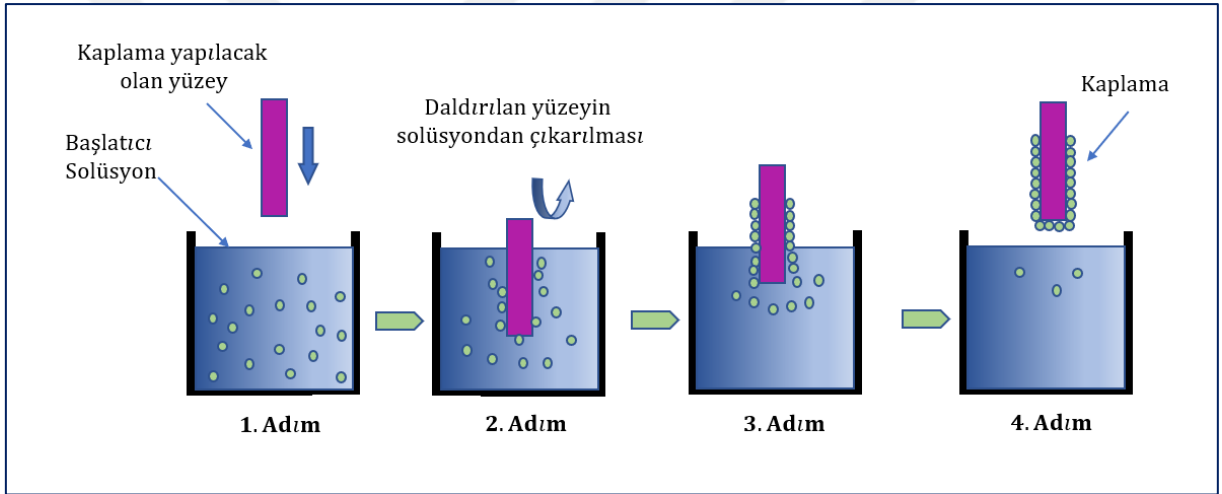
1.10.2. Dip Daldırma Yöntemi (Dip-Coating)

Spin kaplama yöntemine alternatif olan daldırılmalı kaplama yönteminde kaplamaları düz veya silindirik alt tabakalar üzerine ince film üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Laboratuvar uygulamaları ve endüstriyel uygulamalarda basit, düşük maliyetli ve iyi bir kaplama kalitesinin oluşu sebebiyle tercih edilen ve sıklıkla kullanılan bir sol gel prosedürüdür.

Daldırma yöntemiyle kaplamada, substrat çözeltiliye daldırılır, kaplama çözeltisi ortamından bir substratın çekilmesiyle sıvı film oluşumunu gözlenir (Sahoo vd., 2018). Substratın çözeltiliden uzaklaştırılmasından sonra, substratın yüzeyinde homojen bir sıvı film oluşur. Bu sıvı film kurutularak yüzey üzerinde sağlamlaştırılması sağlanır (Şekil 15). Daldırma kaplama işlemi için kullanılan ana kuvvetler atalet kuvveti, viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti ve yüzey gerilimidir. Daldırma kaplamanın avantajları, düşük maliyetli olması ve katman kalınlığının kolaylıkla ayarlanabilmesidir. Daldırma kaplamanın dezavantajları, işlemin yavaş olmasıdır (Neacşu vd., 2016; Sahoo vd., 2018).

Sol-jel yöntemi ile daldırma prosedürü; akıtma, kurutma ve hidroliz işlemlerinden oluşur. Kaplanan film yüzeyi üzerinde, buharlaşma ve soğuma ile buhar akışı, kuruma meydana gelir. Kaplamanın her adımında atmosferik değişimler film yüzeyinin homojenliğini etkilemektedir (Direk Taşbaş, 2014).

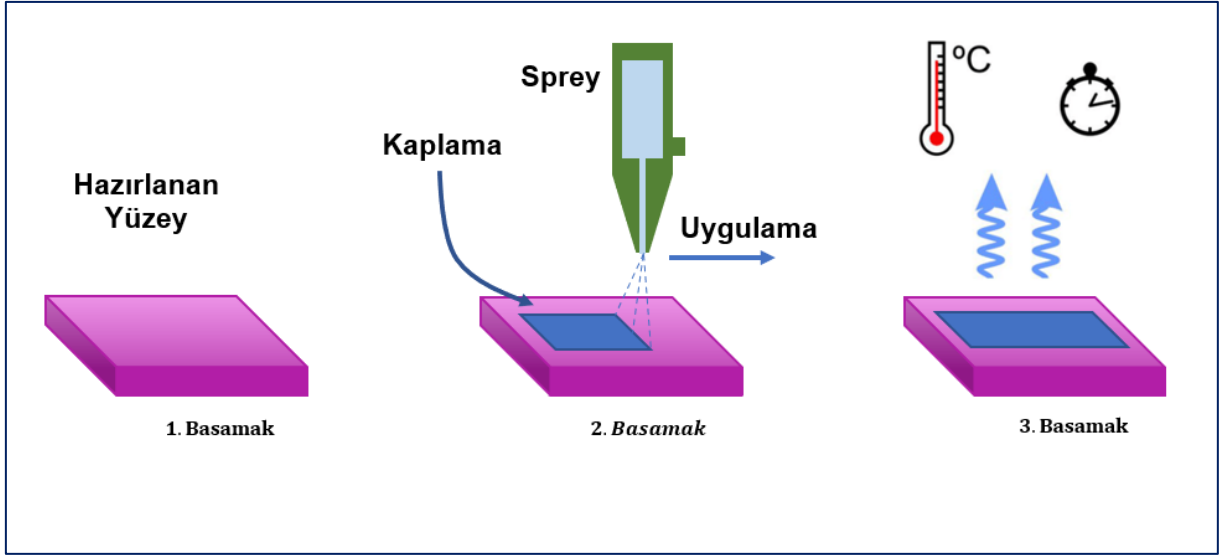
Daldırma kaplama aynı zamanda bulamaç veya vakum bulamaç daldırma kaplama olarak da bilinir. Daldırma yöntemi genellikle işlevsel katmanları üretmek için tercih edilmektedir. Serigrafi yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de bulamaç kullanılır. Bulamaç, seramik tozu, solvent, bağlayıcı ve dağıtıcının bir birleşimidir. Daldırma kaplama yönteminde, destek tabakası bulamaca batırılır. Sonrasında bulamaç kabı inerken (veya kaplama yapılan yüzey yukarı çıkarılır) ve bulamaç film kaplama yapılan yüzeye yapışır. Bulamaç ile kaplanmış yüzey ortam sıcaklığında veya etüvde kurutulur. Katmanın düzgünlüğü ve kalınlığı, bulamaçtaki katı yükler ve kaplama yüzeyinin bulamaç kabından çekilme hızı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu yöntem ile birkaç mikrondan yüzlerce mikron kalınlıktaki tabakaların üretimi sağlanmaktadır (Mohammadzadeh vd., 2020)



Şekil 15. Daldırma kaplamaya sistematik olarak bakış (Benrezqaa vd., 2022)

1.10.3. Püskürterek Kaplama Yöntemi (Spray-Coating)

Püskürterek kaplama yönteminde çözelti basınçlandırılarak püskürtülmesiyle elde edilen ince damlacıklardır. Üretilen damlacıklar kaplanacak yüzeye püskürtülmesiyle substrat yüzeyi kaplanır. Kaplanacak yüzeyin sıcaklığı önemli değildir. Burada önemli olan püskürtülen sıvı damlacıkların kaplanacak olan yüzeye ulaşım sürekli film oluşumunu sağlamalarıdır. Yüzey üzerinde oluşan film tabakası buharlaşma ile kurumaya başlar sonrasında ısı işlemi ile kaplama yüzeye tutunmuş olur. Püskürterek kaplama işleminde substrat yüzeyine kaplama materyali sıvı damlacıklar yerine nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler olarak kaplanır (Arıca, 2011) (Şekil 16).



Şekil 16. Püskürtmeli kaplama aşamalarına genel bir bakış (Frederich vd., 2021)

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar

Litertürde, su ile yapılan ölçümlerde yüzey gerilimi (ST, mN/m) değeri 72,8 mN/m olan su sıvısı kullanılırken, yağ ile yapılan denemelerde ST değeri 22 ile 50 mN/m arası değişen farklı sıvılar kullanılmaktadır. Sıvının ST değerinin değişmesi ıslanabilirliğine direk etki eden bir parametre olduğu için bu bir anlam karmaşasına neden olmaktadır. Bu karmaşayı 2009 yılında Darmanin ve arkadaşları yaptıkları kabul ile bir sınır çizmişlerdir. Bu kabule göre bir yüzey hegzedekan sıvısı ile denge temas açısı değeri 140° ve üzeri olursa bu yüzeyin süperoleofobik olarak kabul edileceğidir. Süperoleofob yüzey sentezi stratejisi, süperhidrofob yüzey sentezi stratejisi ile aynıdır. Her iki yüzey sentezinde de yüzeyin düşük serbest yüzey enerjisi değerine sahip bir polimerle kaplı olması ve yüzeyin belli bir pürüzlülüğe sahip olması gerekmektedir. Bu stratejide düşük serbest yüzey enerjisi değerleri yüzey sıvıyı yüzeyden iterken, pürüzlülükler arasına sıkışmış hava partikülleri de sıvı ile yüzey arasındaki etkileşimi minimize ederek sıvının yüzeye yapışmasını engellemektedir. Yüzeyin sıvı itici veya sıvı çekici olması yüzeyin serbest yüzey enerjisi değeri ile ilgilidir. Eğer aynı pürüzlülüğe sahip bir yüzey flor grupları olan düşük serbest yüzey enerjisi değerleri bir polimerle modifiye edilirse sıvı damlası yüzeyden itilecek ve yüzey sıvı itici olacaktır. Burada flor grupları sıvıyı iterek hava paketçiklerinin pürüzlülük arasına sıkışmasına ve sıvı-katı adezyonun düşmesine neden olur. Diğer yandan hidroksi grupları içeren yüksek serbest yüzey enerjisi değerine sahip bir yüzeyde ise yüzey sıvıyı itemeyecek ve dolayısıyla sıvı pürüzlülükler arasındaki hava paketçiklerini iterek daha çok yayılacaktır bu durumda yüzey sıvıyı çekecek özellikte olacaktır (Cengiz, 2012).

Yüzey kimyasının yüzey ıslanabilirliği üzerine etkisini gösteren su altı süperoleofobik çalışmalar literatürde son zamanlarda oldukça sık yapılmaya başlanmıştır (Sun vd., 2019; Zheng vd., 2015; Yuan vd., 2015; Zhao vd., 2019; Yan vd., 2019; Liu vd., 2019; Dong vd., 2019; Deng vd., 2019; You vd., 2018).

Yapılan çalışmaların tümünde hava ortamında süperhidrofilik pürüzlü bir yüzey üretilmiş ve bu yüzeyin su altındaki oleofobisitesi incelenmiştir. Çünkü, hidrofilik bir

kaplama su altında su moleküllerini kendine doğru çekecek ve dolayısıyla pürüzlülükler arasına su moleküllerinin sıkışmasına neden olacaktır. Bu durumda yağ damlası pürüzlülükler arasına sıkışmış su damlaları tarafından yüzeyden itilecek ve yüzey su altında süperoleofobik olacaktır (Pan vd., 2018; Chen vd., 2015; Liu vd., 2019; Deng vd., 2019).

Deng vd., süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik yüksek verimli yağ/su emülsiyon ayırılma çalışmasında son zamanlarda kullanılan membranlardan hidrofilik modifikasyonu için yerinde karıştırma stratejisi kullanmışlardır. Basit bir yöntemdir. Endüstriyel uygulama alanı bulunmaktadır. Yerinde karıştırma pratikte kolaylıkla gerçekleştirilmesine ve süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik performansa sahip membran sağlamasına rağmen, yöntemle ilgili iki problemin olduğunu tespit edilmiştir. İlk sorun, çapraz bağlı serbest radikal polimerizasyon kullanıldığında monomer dönüşümünün %100'e ulaşamamasıdır. Reaksiyona girmeyen monomer, membran ve süzütünün ikincil kirlenmeye sebep olmasıdır. Diğer bir sorun ise, nanoparçacıklar ve küçük molekül çapraz bağlayıcılar, tüm hidrofilik katkı maddelerini çapraz bağlamak için yeterli değildir. Çalışmanın mekanizmasından bahsedecek olursak; Monomerler, metil metakrilat (MMA) ve glisidil metakrilat (GMA), kullanımdan önce indirgenmiş basınç altında damıtılmıştır. 3-(Trimetilsilil) propargil-2-bromoizobütirat (TMSPBrIB), daha önce reçeteli bir prosedüre göre sentezlenmiş ve yapısının saflığı H NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Saflaştırılmış monomerler ve başlatıcı kullanımdan önce 4 °C'de bekletilmiştir. Bakır(I) bromür (CuBr), asetik asitte 80 °C'de gece boyunca karıştırılarak saflaştırılıp, etanol ile vakum altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. PVDF polimeri, PEI (Polietilenimin) ve metil metakrilat (MMA) ve glisidil metakrilat (GMA) üçü bir gece 65 °C'de karıştırma prosedürü uygulanmıştır. Bu işlemde beklenen çapraz bağların oluşumu gözlenmiştir. Cam yüzey üzerine membran karışımı alınıp, faz ayrımı yöntemi uygulanmıştır. PVDF (hidrofobik yapı) membranları içerisinde çapraz bağlar oluşturan P(MMA-co-GMA) ve PEI (hidrofilik yapı) oluşumu gözlenmiştir. Deng vd., yaptıkları çalışmada büyük miktarlardaki P(MMA-co-GMA) ve PEI eklendikçe gözenekli yapının arttığını gözlemlemişlerdir (Deng vd., 2019).

Dong vd., çalışmalarında büyük miktarlarda yüksek kaliteli 2D nano malzemeler üretmek ve bunların ıslatma özelliklerini incelemek için MoS₂ hazırlamıştır. Bu yapının hazırlanmasında ara yüz malzemeleri kullanılmıştır. MoS₂ (hem su hem de yağ ile kolayca ıslanabilmesi sebebiyle) kaplı doku su altında süperoleofobik ve yağ altında süper hidrofobik

özellikler gösteren yapı ile iki şekilde de sıvı sevmeyen bir doku elde etmişler (Dong vd., 2019).

Liu vd., çalışmalarında PVDF/Al₂O₃ hibrit membran yüzeyinde "iğne şeklinde" PAM oluşturarak süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik PVDF/Al₂O₃/PAM membranlarını başarıyla üretmişlerdir. Kimyasal yapı ve pürüzlü yapı, PVDF membranın yüzey ıslanabilirliğini artıran iki önemli faktördür. TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ gibi mineralleri PVDF hibrit membran üretiminde karışım çözeltisine eklenerek zarın ıslanabilirliği arttırılmaktadır. Hibrit membran, hem PVDF hem de hidrofilik kompozitin mükemmel özelliklerine sahip olması sebebiyle önemlidir. PVDF zarının yüzeyindeki hidrojel kaplama, modifiye edilmiş PVDF zarlarında zarın hidrofilikliğini ve pürüzlülüğünü arttırmak için zar yüzeyinde güçlü polar hidrofilik fonksiyonel grupların arttırılmasıyla elde etmişlerdir (Lui vd., 2019).

Yan ve arkadaşları gözenekli CNT (karbon nanotüpleri) katalitik nanopartiküller ile yüklenen çok işlevli hibrit ayırma zarının üretilmesi için basit ve sağlam bir strateji önermişlerdir. Hidrofilik poliakrilik asit fırçaları ile kovalent olarak işlevselleştirilmiş CNT'ler, kalınlığa bağlı gözeneklilik sergileyen bir süperhidrofilik/su altı süperoleofobik ağ yapısında toplanmaktadır. Bu, CNT zarının katalitik nanoparçacıkları basit filtreleme işlemiyle yakalamasına ve esnek bir şekilde istenen ayırma zarını oluşturulmasını sağlamaktadır. Hazırlanan CNT hibrit membranları, su içinde yağ emülsiyonunu etkili bir şekilde ayırmakla kalmaz, aynı zamanda membrandaki katalitik nanopartikülleri uygun şekilde değiştirerek sudaki farklı organik kirleticileri de katalitik olarak ayrıştırabilme özelliği bulunmaktadır. Hazırlanan dayanıklı yapı, çok işlevli CNT ayırma membranı elde etmek için hem bir araç hem de karmaşık yağlı atık suyun arıtılmasında süper ıslanabilir CNT membranın pratik uygulamasına destek sağlamaktadır. Vakum süzme yoluyla bir süperhidrofilik/su altı süperoleofobik ağ zarına birleştirilen hidrofilik poliakrilik asit (PAA) kaplı CNT hibriti oluşturulur. CNT zarının yakalama işlevi sayesinde, Pd, Pt ve Au nanoparçacıkları gibi model nanoparçacıklar, CNT zarına kararlı bir şekilde yüklenerek bir katalitik zar tabakası elde edilir. Yüzey kirlenmesini ve akış etkisini önlemek için PAA ile modifiye edilmiş CNT membranları ile kaplandıktan sonra, sandviçlenmiş çok katmanlı bir kompozit membran inşa edilir. Bu kompozit membran su altı süperoleofobik yüzeye ve katalitik ara katmana sahiptir. Ortaya çıkan kompozit membran, yağ/su emülsiyonu ayrımı

sırasında katalitik olarak organik kirleticileri aynı anda ayrıştırabilir. Yüksek çalışabilirliğe sahip bu sağlam yapı, su arıtmada aşırı ıslanabilir CNT'lerin pratik kullanımını teşvik ettiği düşünülen, durdurma etkilerine dayalı olarak CNT'lerin ayırma zarının katalitik fonksiyon modülasyonunu desteklemektedir. Çalışmada elde edilen yapının ayırma verimliliği % 99'dur. Ayrıca, kompozit membran olağanüstü dayanıklılık ve katalitik geri dönüştürülebilir özellikte olduğunu göstermektedir (Yan vd., 2019).

Yuan vd., ise bir hidrojin membran yüzeyine kaplanmasıyla süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik, yağ/su emülsiyonu ayırımı için üstün performans gösteren bir PVDF membran (PVDFAH) hazırlamışlardır. Kaplanmış hidrojel, pentaerythritol tetrakis (3 merkaptopropionat) (PETMP) dietilen glikol diglisidil eter (PEGDGE) ile tiyol-epoksi reaksiyonuna dayanan ve aynı anda tiyo-en reaksiyonu yoluyla alkalikle işlenmiş bir ticari PVDF membran yüzeyine bağlanan bir arayüzey polimerizasyonu oluşturmuşlardır. PVDFAH membranları, basit koşullar altında birkaç dakika içinde üretilebilir ve bir dizi organik çözücü için süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik özellikler gösterebilecek özelliktedir. Membran, ham petrolden hazırlananlar da dahil olmak üzere bir dizi yağ/su emülsiyonunda yüksek su geçirgenliği, kantitatif yağ iticiliği ve zehirli boya performansı dahil olmak üzere üstün yağ/su emülsiyonu ayırma performansı göstermektedir. Ayrıca; 24 saatlik bir Soxhlet ekstraksiyonu deneyi bağlı hidrojel stabilitesini test etmek için etanol/su solüsyonuyla membranın su temas açısını 5°nin altında tutulduğu görülmüştür, bu durum yapının kovalent bağlama stabilitesini göstermektedir. Çalışılan bu teknik pratik yağ emülsiyonu saflaştırmasının gerçekleştirilmesi için zar malzemelerinin ölçeklenebilir üretimine olanak sağlamaktadır. Ticari membran üretiminde yüzey kaplamanın başarılı bir şekilde uygulanması hala sınırlıdır ve birçok zorluk barındırmaktadır. Bu zorlukların başında, malzemelerin yüksek maliyeti, yavaş reaksiyon süreci ve uzun süreli kullanımda kaplama tabakasının bozulmasıdır. Yağ/su ayırımı için süper ıslatma membranlarının ölçeklenebilir imalatına yönelik bu zorlukların üstesinden gelmek için, ticari reaktiflerle hızlı ve basit bir reaksiyon kullanarak membran yüzeyi üzerinde kalıcı ve bağlı bir hidrofilik tabaka oluşumunu öngörmüşlerdir (Yuan vd., 2015).

You vd., Zn/ZnO kristalinin bakır ağ üzerinde elektrodepozisyona dayalı olarak, kolay tek adımlı bir yöntemle yüksek verimli bir yağ-su ayırma zarı imal etmişlerdir. Elektrodepozisyon işlemi, uygulanan voltaj ve süre değiştirilerek optimize edilmiştir. Yeni

tamamen inorganik zar, havada süper hidrofilik ve su altında düşük yapışkanlı süper oleofobik özellikte bir zardır. Test edilen tüm yağ/su karışımlarının ayırma verimleri % 99'dan fazladır ve ağır destekleyebileceği test edilen tüm yağlar için giriş basınçları 1,5 kPa'nın üzerindedir. Kararlılık ve korozyon direnci testlerinin sonuçları, elektro kaplamalı bakır ağır asidik, alkali ve yüksek tuzlu sistemler dahil olmak üzere aşındırıcı koşullar altında uygulanabilir olduğunu görmüşlerdir. Ağır ayırma performansları, morfolojide belirgin bir değişiklik ve ayırma verimliliğinde azalma olmadan 50 kez tekrar kullanıldıktan sonra bariz bir değişiklik göstermediğini tespit etmişlerdir ve bu durum, membran ağır tekrar kullanılabilirliğini ve kararlılığını göstermektedir. İyi derece dayanıklılık ve korozyon önleyici özelliği ile karmaşık endüstriyel yağlı atık suyun temizlenmesinde ve petrol sızıntılarının arıtılmasında kullanılabilir bir yüzey elde etmişlerdir (You vd., 2018).

Yağlı atık su biyolojik ve insan güvenliği için tehdit oluşturmaktadır ve yağlı atık su bertarafı ise çözümü zor bir sorundur. Ara yüzey biliminin gelişimi ile birlikte bu ciddi sorunu çözmek adına doğal kumaşların suyu tutma kapasitesinden ilham alınarak, süperhidrofilikliğe ve su altında süperoleofobikliğe sahip mikro/nano ölçekli hiyerarşik yapıya sahip kumaş membranlar tasarlanması ve üretilmesi için bir strateji önerilmiştir. Zheng vd., kumaş membran üzerini titanyum oksit ile kaplayarak yağ/su karışımını verimli bir şekilde ayırabilen yapı elde etmişlerdir. Titanyum oksit nano yapıları, kumaş membranların suyu hızlı bir şekilde emmesini, sağlamaktadır. Kumaşların mikro yapılarının kendine özgü yüksek su tutma kapasitesi ile titanyum oksit kaplı kumaşlar tamamen su ile doyurulmuştur. Aşırı ıslatma ve su altında oleofobik kendi kendini temizleme özelliğine sahip bu membranlar, farklı yağ/su karışımlarının ayrılmasında da kullanılabilir. Böylece doğal, ucuz, çevre dostu malzemeler ile benzer sonuç elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Zheng vd., 2015).

Zhao vd., yaptıkları çalışmada yüzey değiştirici olarak tiyolatlı hiper dallanmış çift kutuplu poli(sülfobetain metakrilat) (HPS) kullanılarak su altı süperoleofobikliğine sahip bir tür hidrofilik poli(viniliden florür) (PVDF) mikrofiltrasyon membranı hazırlamışlardır. HPS sentezlenerek ilk olarak tersinir ekleme parçalanma zincir transferi (RAFT) kopolimerizasyonu yoluyla sentezlenip polidopamin (PD) yapışkan PVDF membranları üzerine kaplanmıştır. HPS'nin membran yüzeyi üzerine başarılı ve homojen kaplaması amaçlanmıştır. M-PD/HPS zarı tamamen su ile ıslanabilir ve su altı yağ temas açmaları

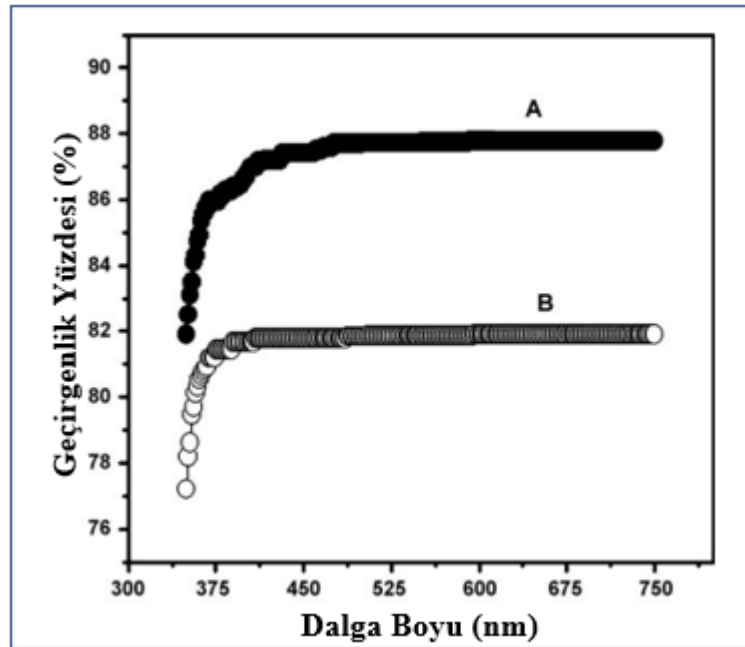
yaklaşık 160° olduğu belirlenmiş ve böylece elde edilen M-PD/HPS zarının mükemmel hidrofilikliğe ve su altı süper oleofobikliğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen bu yapıyı saf zarla karşılaştırıldığında, HPS ile modifiye edilmiş zarın, su içinde yağ emülsiyonlarını yüksek ayırma verimliliği bulunduğu gözlenmiştir. Bu arada, HPS ile modifiye edilmiş membranların çürüme önleyici özelliği ve geri dönüşüm açısından daha uzun vadeli olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde edilen kaplama stratejisi, çok işlevli membranların üretilmesinde de büyük bir umut vaat etmiştir (Zhao vd., 2019)

Pan vd., poli(etil metakrilat)/SiO₂ koloidal küreleri sentezlemişlerdir. SiO₂ nanoparçacıkları üzerine bir hidrofilik iki bloklü kopolimer aşılansmış, elde edilen kopolimer aşılı hibrit küre bazlı kaplamalar hem sağlam yapılı hem de mükemmel su altı süperoleofobik ve anti-biyokirlenme performanslarının yanı sıra kendi kendini tamir etme kabiliyetine sahip kaplamalar elde etmişlerdir (Pan vd., 2018).

Chen vd., su altı süperoleofobik kendi kendini onarabilen kaplamalar üzerine çalışma yapmıştır. Hidrofilik polimerik zincir (özel üç boyutlu sıralı yapı) değiştirilmiş hiyerarşik mikrojel kürelerin kendini onaran bir su altı süperoleofobik ve antibiyokirlenme önleyici kaplama elde etmişlerdir. Elde edilen yüzey malzemesi mükemmel su altı süper yağ geçirmezliğe sahip olmanın yanı sıra, aynı zamanda çok iyi su altı antibiyokirlenme özelliklerini de barındırmaktadır. Bu yüzey malzemesi, yüzeyi mekanik olarak hasar gördüğünde, kendi kendini onarma özelliklerine sahip ilk su altı süperoleofobik ve antibiyokirlenme önleyici kaplamadır. Asidik, alkali ve tuzlu ortamlarda oldukça kararlıdır. Böyle bir yapı malzemesi elde edilerek, geliştirilmesinde öncü olarak biyolojik kirlenmenin engellenmesi için zemin oluşturulmuştur (Chen vd., 2015).

Sanjay vd., yaptığı çalışmada cam yüzey üzerine oda sıcaklığında süperhidrofobik silan filmi başarıyla elde edilmiştir. Film sentezinde yardımcı başlangıç maddesi (co-precursor) olarak trimetiletoksisilan (TMES) kullanılmıştır. TMES; metanol ile seyreltilmiş TEOS'un hidroliz ve polikondenzasyonudur. Katalizör olarak amonyum hidroksit (NH₄OH) ve yardımcı başlangıç maddesi olarak trimetiletoksisilan (TMES) varlığında oda sıcaklığı 27°C'de hazırlanmıştır. Tetraetoksisilan (TEOS) başlangıç maddesi (precursor), metanol ve su belirli mol oranlarında karıştırılmıştır. TMES ve silan alkol karışımı 20 dk boyunca

kariştirilmiştir. Daldırma yöntemi kullanılarak cam kaplama yüzeyleri kaplama çözeltisi içerisine dik bir şekilde daldırılmış ve jelleşme sebebiyle 3 mm/s hız ile geri çekilmiştir. Kaplama çözeltisi ile kaplanan numuneler en az 1 saat oda sıcaklığında tutulmuş ve 150°C’de 1°C/dk artış hızı ile 2 saat kurutularak yapı içerisinde kalan artık çözücü uzaklaştırılmıştır. Kuruyan örnekler ortam sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra etüvden alınmıştır Çalışmada, TMES/TMOS molar oranı 0-1,1 arasında değişim ve bu değişimin hidrofobikliğe etkisi gözlenmiştir. Mol değeri arttıkça hidrofobikliğin ve jelleşme süresinin arttığı fakat optik geçirgenliğin % 88’den % 82’ye azaldığı gözlenmiştir. Sanjay vd., yaptığı çalışmada mol değerinin bir fonksiyonu olarak hidrofobik silis filmlerin optik geçirgenlik yüzdesi Şekil 17’de gösterilmiştir. Mol değerinin 0’dan 1.1’e artmasıyla, optik geçirgenlik yüzdesi % 88’den % 82’ye düştüğünü Şekil 18’de gözlemlemekteyiz. Bunun nedeni, TMES içeriği arttıkça, daha fazla Si-(CH₃)₃ grubunun bağlanması ve aralarındaki çapraz bağlanmada bir azalmaya yol açmasıdır. Homojen olmayan boyutlardaki yerleşimler mol oranıyla orantılı olarak modifiye silika filmlerin arasında geçirgenlik, kaplama kalınlığı farklılıkları bulunmaktadır. (M=0) 573 nm ve (M=1,1) 689 nm kalınlık değerleri göstermektedir (Sanjay vd., 2009).



Şekil 17. (a) M = 0 ve (b) M = 1.1’de hazırlanan silika filmlerin optik geçirgenliği
Copyright@2009, Science Direct (Sanjay vd., 2009)

Literatürde su altı süperoleofobik yüzeylerin üretilmesinde iletken polimerler (Halldorsson vd., 2009) hidrojjeller (Liu vd., 2009), koloidal kristaller (Huang vd., 2011), metal oksitler (Tian vd., 2012; Liu vd., 2012; Dong vd., 2014) polielektrolit/kil hibritleri (Xu vd., 2013), organik ve inorganik malzemeler (Xue vd., 2011; Wen vd., 2013; Dong vd., 2014; Im vd., 2010; Zhang vd., 2018; Ma vd., 2018) kullanılmıştır. Bu yaklaşımlar, su altı süperoleofobikliğin altında yatan temel ilkelerin anlaşılmasına olanak sağlarken, sulu ortamlarda yüzey ıslanabilirliği çalışmaları için de yeni bir araştırma konusu haline gelmiştir (Lin vd., 2010; Chen vd., 2010; Huang vd., 2011; Liu vd., 2010). Sulu bir ortamda malzeme yüzeyindeki yağın ıslanabilirlik seviyesi, mikroakışkanlarda damlacık hareketi (Ionov vd., 2006; Schneider vd., 2010) gibi birçok pratik uygulamada kritik bir role sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca kontrollü yağ ıslanabilirliğine sahip bir yüzeyin veya sulu ortamlardaki dış uyaranlara yanıt olarak yağ ıslanabilirliğini değiştiren akıllı bir yüzey sentez tasarımının, büyük umut vaat ettiği düşünülmektedir (Zhang vd., 2012).

Öte yandan yaygın olarak su altı süperoleofobik yüzeylerin üretiminde, nilüfer yaprağı ile benzer hiyerarşik özelliğe sahip Alüminyum yüzeyler üzerinde öğütme ve asit ile dağlama yapılarak ıslanabilirlik üzerine etkisini incelemişlerdir (Ji vd., 2013), litografi tekniği ile hazırlanan kaplamaların şeffaf, esnek ve süperhidrofobik bir yüzey oluşu sebebiyle kendi kendini temizleyen yüzeyler için yeni bir yaklaşım örneğidir (Im vd., 2010) ve grafen yüklü TiO₂ filmleri iletken, şeffaf ve fotokatalitik özellikte kaplamalar elde etmişlerdir. Özellikle iç mekan uygulamalarında kullanım potansiyeli bulunmaktadır (Anandan vd., 2013), fabrikasyon yöntemlerine sahip (Jiang vd., 2015; Ji vd., 2013; Im vd., 2010; Anandan vd., 2013), basit ve ucuz olması dolayısıyla tercih edildiği bilinmektedir. Bu yüzey sentezinin diğer uygulama alanları yağ/su ayrımı (Xue vd., 2011; Zhang F. vd., 2013; Zhang L.B. vd., 2013; Tuteja vd., 2007) kirlilik önleyici, (Cheng vd., 2013), ham petrol boru hatları (Wang vd., 2013) ve kendi kendini temizleyen denizcilik ekipmanları bulunmaktadır (Nishimoto vd., 2013; Wu vd., 2011) Su altı süperoleofobiklik uygulamalarında su altı kendi kendini temizleme özelliği ve uzun vadeli stabiliteyi gösteren, kolay yüzey modifikasyonu sayesinde iyi ayırma verimliliği göz önünde bulundurularak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. (Chen vd., 2019).

Yapılan çalışmalarda örneklendiği gibi yüzeylerin sentezlenmesindeki özellikler dikkate alınarak hidrofilik bileşim ve üç boyutlu ağ yapısı (yüzey mikro/nano-hiyerarşik)

nedeniyle yağ itici malzeme sentezlemek için uygun olan hidrojel yapısı (akrilamid-co-akrilik asit)/ kitosan/metakrilyoksi propil trimetoksil silan modifiye edilerek nanokompozit hidrojel üretilmiştir (Su vd., 2019). Başka bir çalışma da, Akrilik asit kopolimeri (P(-co-AA) ve kitosan (CS) hidrojel ağı, sırasıyla amino işlevselleştirilmiş silika (APTES-SiO) ile çapraz bağlanarak nanopartikül ede edildikten sonra, APTES-SiO₂/P (-co-AA)/CS kompozit hidrojel sentezlenmiştir (Liu vd., 2018). Membran üretimine örnek olarak da tuz kaynaklı faz inversiyonu ile yeni bir süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik poli(akrilik asit)-modifikasyonu ile PVDF (PAA-g-PVDF) elde edilmiştir. Arayüzdeki bu tuz kaynaklı misel tertibatı, membrana membran yüzeyinde mikro/nano ölçekli hiyerarşik bir yapıya yol açarak süperhidrofilik ve su altı süperoleofobik bir özelliği kazandırmıştır (Zhang vd., 2014). Çalışmalarda ortak kullanılan kopolimer akrilik asit hidrojel ve membran uygulamalarında fayda sağladığı görülmektedir. Literatürde bulunan diğer akrilik asit çalışmaları AA-TEOS sentezleri olup genellikle süperhidrofobik yüzeyler üretmek için kullanılmıştır.

Tez çalışmamıza ışık tutacak çalışmalardan ilki Tetraetoksisilanın (TEOS) hidroliz reaksiyonuna poli(akrilik asit) (PAA)-işlevselleştirilmiş polistiren (PS) ile reaksiyonu sonucu silika partiküller elde edilmiştir. Dodesiltriklorosilane ile yüzey modifikasyonundan sonra, süperhidrofobik yüzey elde edildiği görülmektedir (Qian vd., 2009). Başka bir çalışmada monomeri olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), hibritleştirici olarak izobütiltrietoksisilan (IBTS) ve katalizör olarak akrilik asit, fosforik asit ve hidroklorik asit kullanılarak üç modifiye tetraetil ortosilikat yüzey işleme ajanı hazırlanmıştır. Akrilik asitin modifikasyonu ile süperhidrofobik 144,6° yüzey itici özellik gösterdiği bulunmuştur (Li ve Wu, 2022). Diğer çalışmada ise, Naylon kumaş, hidrofobikliğini arttırmak için ardışık olarak poli (akrilik asit) (PAA), tetraetilortosilikat (TEOS) ve oktadecylamine (OA) ile muamele edilerek. Hidroliz ve yoğunlaşma yoluyla naylon kumaşın yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için TEOS, uzun alkil zincirleri ile naylon kumaşın yüzey enerjisini azaltmak için OA kullanılarak, naylon kumaşın hidrofobikliğinin iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. PAA / TEOS / OA sahip naylon kumaş, hava temas açısı 125° sahip süperhidrofobik bir yüzey elde edilmiştir (Du vd., 2015). Farklı bir çalışmada, heksametoksi metil melamin (HMMM) ve daha sonra florolu içeren akrilik polimerin, Tetraetoksisilan (TEOS) ve Akrilik asit (AA) tarafından sentezlenen organik-inorganik hibrit hidrofilik polimere yavaşça eklenmesiyle hazırlanmıştır. Kaplama yüzeyi boyunca hidrofilik grupları kademeli olarak azaltmak için organik-inorganik hibrit hidrofilik polimere HMMM eklenerek ve daha sonra temas açısı

aralığını daha da genişletmek için hidrofilik polimere, düşük yüzey enerjisine sahip florolu içeren akrilik polimer eklenerek hazırlanmıştır. Elde edilen yüzeyin en yüksek hava temas açısı 85,3 olarak bulunmuştur (Zhou vd., 2012).

Yapılan son çalışmalardan biri de, Akrilik reçinenin ana zinciri 3-(trimetoksilyl)propil-2-metil-2-metakrilat (MPS) ile modifiye edildi. Monomerler radikal polimerizasyon yoluyla sentezlendi, daha sonra yeni bir çapraz bağlayıcı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) kullanıldı. Hidrofilik monomer 2-akrilamid -2-metilpropan sülfonik asit (AMPS), filmin hidrofilikliğini arttırmak için kullanıldı. UV ışık altında modifiye edilmiş kaplamanın AMPS miktarı % 2'den % 10'a yükseltildiğinde, kaplamanın hidrofilikliğı artarak 17,5° 'a ulaştığı görülmektedir (Yau vd., 2017).

Çalışmamızda PAA-TEOS polimerizasyon çözeltileri oluşturularak katı yüzey üzerinde oluşturulan kaplamaların temas açıları AFM ve SEM analiz ölçümleri incelenerek yüzeyler detaylı değerlendirilmiştir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL METOT

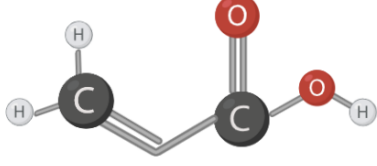
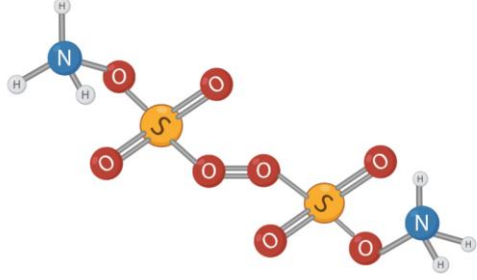
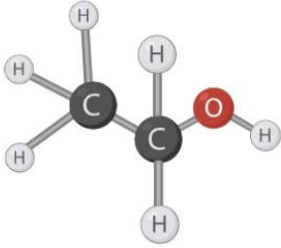
3.1. Materyal

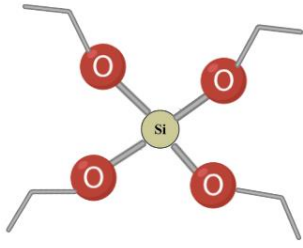
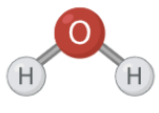

3.1.1. DeneYlerde Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların isimleri, yapısal formülleri ve içerikleri Tablo 1' de toplanmıştır.

Tablo 1

DeneYlerde kullanılan kimyasalların tanımı, kimyasal içeriği ve yapısal formülü, a-b-c-d-e-f) Created in BioRender

Malzeme Adı	Malzeme İçeriği	Yapısal Formülü
a) Akrilik Asit (AA) sıvı	$C_3H_4O_2$ MA: 72,06 g/mol $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$	
b) Amonyum Per Sülfat (APS) katı	$(NH_4)_2S_2O_8$ MA: 228,18 g/mol $d = 1,98 \text{ g/cm}^3$	
c) Etil Alkol (EtOH) (sıvı)	C_2H_5OH MA: 46,07 g/mol $d = 0,78945 \text{ g/cm}^3$	

d) Tetraetil ortosilikat (TEOS) (sıvı)	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ MA: 208,33 g/mol $d = 0,94 \text{ g/cm}^3$	
e) Su (sıvı)	H_2O MA: 18, 01 g/mol $d = 0,997 \text{ g/cm}^3$	
f) Sodyum Hidroksit NaOH (katı)	NaOH MA: 39.99 g/mol $d = 2,13 \text{ g/cm}^3$	

Deneysel çalışmalarda Akrilik Asit, TEOS, APS, Etil Alkol ve su kimyasalları sol-jel yöntemiyle kopolimerleştirilmiştir, elde edilen solüsyon döndürerek kaplama yöntemiyle cam yüzey üzerine kaplandıktan sonra denge temas açıları ölçümlerine bakılarak kaplama hakkında yorum yapılmıştır. Çalışmada, çözücü olarak etil alkol, katalizör olarak sodyum hidroksit kullanılmıştır (Tablo 1)

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı ve Su Sirkülatörü

Deneysel çalışmada elde edilen solüsyon "TOPS HSD 180" ve "İKAC-MAG HS7" ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada devir hızı 800 devir/dakika olarak sabitlenmiştir. Sıcaklık kontrolü için manyetik karıştırıcıya dijital termocouple "İKA ETS-D5" entegre edilerek kontrolü sağlanmış ve "JSR -JSWB-22" su sirkülatörü geri soğutucuya bağlanmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. Deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı ve su sirkülatörü

Etüv

Deneyisel çalışmada elde edilen solüsyonları kaplama yaptığımız cam lameller, kaplama sonrasında kurutulması için "JSR JSOF-150" markalı etüv kullanılmıştır (Şekil 19).



Şekil 19. Deneylerde kullanılan etüv

Döndürerek Kaplama Cihazı

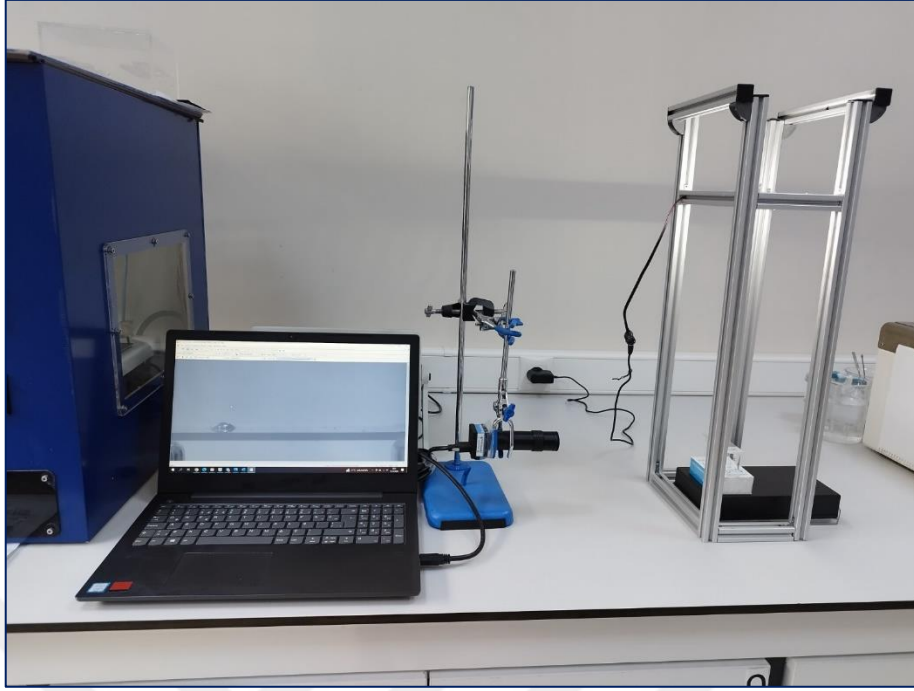
Deneysel çalışmada elde edilen solüsyonu cam lamellere kaplayabilmek için döndürerek kaplama “Laurell’s WS-400 BZ-6NPP/LITE” marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 20).



Şekil 20. Deneysel çalışmada kullanılan döndürerek kaplama cihazı

Temas Açısı Ölçme Cihazı

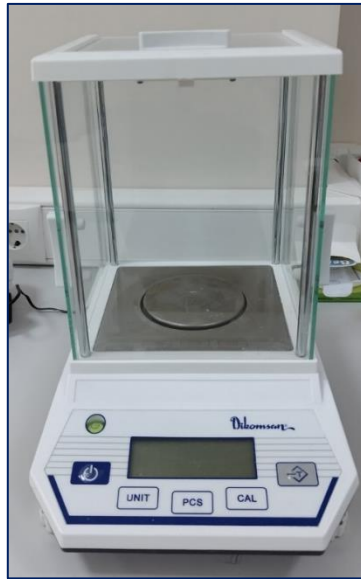
Deneysel çalışmada elde edilen yüzeylerin temas açısı “ImagingSource DFK 27AUP006” video kamera kullanarak havada düz bir katı üzerine yerleştirilen damlanın ve su altında düz bir katı yüzeye damlatılan yağ damlacığının statik temas açısının ölçümü şeklindedir. Temas açısı ölçümü yapılacak olan sıvı 5 µl hacminde kaplama çözeltisi ile kaplanmış cam lamel üzerine şırınga vasıtasıyla damlatılır ve damlatma sonrası şırınga ile sıvı damlası birbirinden ayrılır. İşlem sonunda oluşturulan sıvı damlanın görüntüsü video kamera tarafından alınarak İmage J programıyla temas açısı ortalaması hesaplanır (Şekil 21).



Şekil 21. Deney çalışmalarında kullanılan temas açısı ölçüm düzeneği

Hassas Analitik Teraziler

Deneyel çalışmada kimyasal malzemelerin ağırlık ölçümleri için “Dikomsan EHB” model hassas analitik terazi kullanılmıştır (Şekil 22)



Şekil 22. Deneylerde kullanılan hassas analitik terazi

3.2. Yöntem

Deneysel çalışmada sol-jel tekniği ile polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen solüsyon döndürerek kaplama yöntemi ile önceden temizlenmiş olan cam lamellerin üzerinde ince bir kaplama yüzeyi oluşturulmuştur. Elde edilen numuneler etüvde kurutulması sonrası yüzey karakterizasyonları incelenmiştir.

3.2.1. Akrilik Asit Polimerizasyon Çözeltisinin Hazırlanması

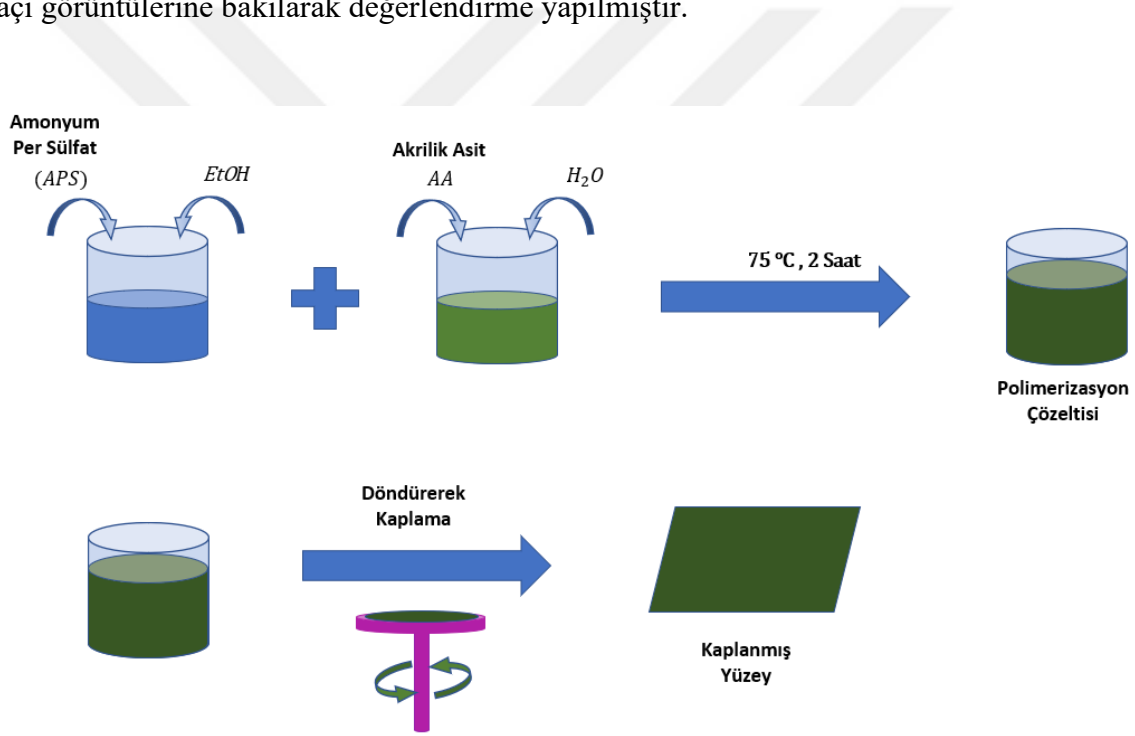
Polimerizasyon çözeltileri sol-jel tekniği ile hazırlanmıştır. İlk olarak reaksiyon sıcaklığı 75 °C olan su banyosu sıcaklığı ayarlandı. Ardından 2 boyunlu balon içerisine 15 ml su ve 15 ml etanol içerisine başlatıcı olan APS (Amonyum persülfat) ilavesi yapıldı. Geri soğutuculu deney düzeneğinde 15 dk bekletilerek çözelti termal dengeye getirildi. Sonra (20 ml su +20 ml etanol) içerisine 0,5 M AA (akrilik asit) (Şekil 23) monomeri reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. 4 saat sonunda çözeltilerden 7,5 ml alınarak döndürme yöntemiyle 6 adet 25x35 camlara ve 1 adet SEM numunesine kaplama yapıldı. 1 saat, 60 °C etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. İmage j yöntemiyle hava temas açığı ve su altı temas açığı görüntülerine bakıldı. Geriye kalan çözelti içerisine 0,015 mol TEOS (Tetraetilortosilan) (Şekil 23) ve 1 M NaOH (Sodyum Hidroksit) damla damla ilave edilerek reaksiyon 2 saat devam etti. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti döndürme yöntemiyle 6 adet 25x35 camlara ve 1 adet SEM numunesine kaplandı. Sonra 1 saat, 60 °C etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. İmage j yöntemiyle hava temas açığı ve su altı temas açığı görüntülerine bakıldı.



Şekil 23. Akrilik asit ve Tetra etil orto silikat şematik gösterimi

Yapılan bu deneylerde akrilik asit optimizasyonu sağlamak için, farklı konsantrasyonlarda (1M-1,5M, 2M) deneylere devam edildi. Geriye kalan AA (1M-1,5M,

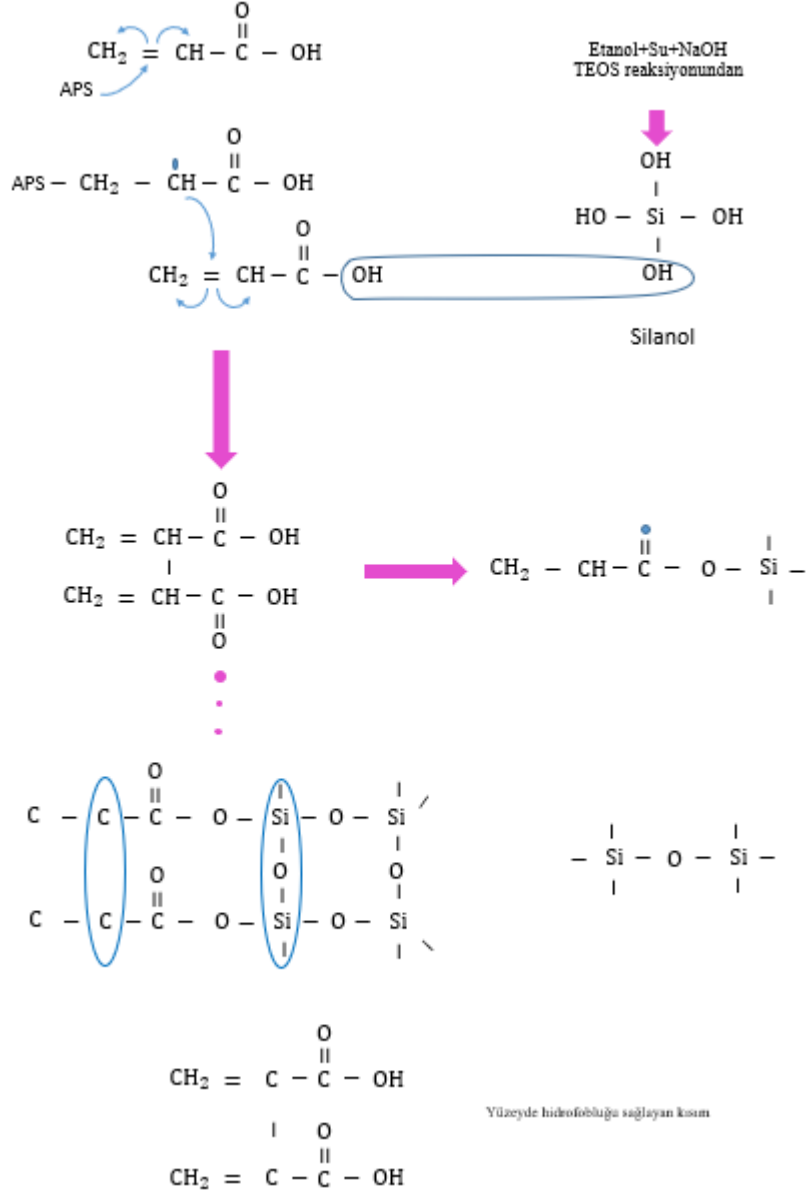
2M) çözeltilerin içerisinde de sabit 0,015 mol TEOS ilave edilerek 2 saat daha deneye devam edildi. Sonrasında en iyi kaplama ve temas açısı sonuçlarına göre akrilik asit konsantrasyonuna karar verildi (Şekil 24). Süre optimizasyonu için farklı zaman aralıkları (2saat-4saat-6saat-8saat) denendi. Elde edilen çözeltilerden döndürerek kaplama yöntemiyle filmler elde edildi. 1 saat, 60 °C etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. İmage j yöntemiyle hava temas açısı ve su altı temas açısı görüntülerine bakıldı. Sonuçlar doğrultusunda en iyi konsantrasyona sahip 2M akrilik asit çözeltileri tekrar hazırlanarak farklı oranlarda (0,02 mol, 0,04 mol, 0,06 mol, 0,08 mol) TEOS ilavesi yapıldı (Şekil 25). Reaksiyon sonunda döndürme yöntemiyle 6 adet 25x35 camlara ve 1 adet SEM numunesi kaplandı. 1 saat, 60 °C etüvde kurutma işlemi gerçekleştirildi. İmage j yöntemiyle hava temas açısı ve su altı temas açısı görüntülerine bakılarak değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 24. Polimerizasyon çözeltisinin hazırlanması ve döndürerek kaplama iş akışı şeması

Tez çalışmasında AA en iyi kaplama konsantrasyonu elde edilene kadar TEOS değeri sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar 100 ml hacmindeki 2 boyunlu balonda geri soğutucu kullanılarak hazırlanmıştır. 75 °C'deki reaksiyonun sıcaklığını balonun yerleştirildiği su haznesinin içerisindeki su sıcaklığını kontrol etmek amacıyla manyetik karıştırıcıya bağlı termocouple kullanılmıştır. Daha sonra en iyi AA molar oranı tespit edilerek deneysel çalışmanın süre optimizasyonu belirlemek amacıyla farklı zaman aralıkları ile

polimerizasyon çözeltileri hazırlanmıştır. En son da TEOS mol oranı değişimine bağlı olarak çözeltiler hazırlanarak kaplama yapılmıştır.



Şekil 25. Polimerizasyon çözeltisinin sentezinin şematik gösterimi

Sol-jel yönteminde katalizör olarak asit veya baz kullanılmaktadır. Bizim çalışmamızda seçtiğimiz katalizör bazik karakterli Sodyum Hidroksit (NaOH) 0,0001 M kullanılmıştır. Tez çalışmasının genel reçetesi ise; 75 °C’de termal dengeye gelinceye kadar Su: EtOH: APS: NaOH = 1,943: 0,6: 0,0025: 0,0001 toplam mol oranında; AA: TEOS =

0,02/0,04/0,06/0,08: 0,015 mol oranlarında ayarlanmıştır. Hazırlanan polimerizasyon çözeltileri ile AA-TEOS reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. TEOS Çözeltisinin Hazırlanması

AA-TEOS çözelti kaplamalarının yanı sıra TEOS'un etanol, su ve NaOH ile reaksiyonundan oluşan kaplamaların yüzey etkisini incelemek amacıyla oluşturulmuştur. Sol-jel yönteminde katalizör olarak bazik karakterli Sodyum Hidroksit (NaOH) 0,0001 M kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin reçetesi ise TEOS: EtOH: Su: NaOH = 1: 0,685: 0,278: 0,0001 toplam mol oranındadır. Sol jel reaksiyonu tamamlandıktan sonra kaplama yapılmıştır (Şekil 27).

3.2.3. Polimerizasyon Çözeltilerin Cam Yüzeyle Kaplanması

AA-TEOS polimerizasyon çözeltileri cam lamel yüzeyine döndürerek kaplama tekniği kullanarak kaplama yapılmıştır. Kaplama işlemi 3000 rpm ayarlanmış spin cihazının üzerindeki vakum alanına cam lamel sabitlenir. Cam lamelin üzeri boşluk kalmayacak şekilde homojen sıvı ile kaplanır. 120 saniye sürecek şekilde laboratuvar sıcaklık şartları altında kaplama gerçekleştirilir. 60 °C sıcaklıktaki etüvde kaplama çözeltisi ile kaplanan filmler 1 saat bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.4. Karakterizasyonlar

Yüzey Temas Açısı Karakterizasyonları

Hazırlanan cam lamellerin yüzeylerinin ImagingSource DFK 27AUP006 video kamera kullanarak İmage J programı ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ölçümleri gerçekleştirmek için farklı sıvılar kullanılmıştır. Bu sıvılar; ultra saf su, hekzadekan ve diklorometandır.

Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması sistemiyle çalışmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu,

katı yüzeyler (çelik, polimerik, kompozit) vb. yapıların morfolojisi ve yüzeyleri hakkında bilgi sağlamaktadır. SEM cihazında görüntü eldesi yüksek voltaj ile hızlandırılmış olan elektronların kaplama yapılmış olan substrat yüzeyi üzerine odaklandırılıp, bu elektron demetinin substrat yüzeyini taratması sırasında elektron ve substrat yüzeyinde mevcut atomlar arasında oluşan etkileşimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıdır. Algılayıcılardan gelen sinyaller günümüzde gelişmiş sistemler sayesinde dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır. (Direk Taşbaş, 2014). Kaplamaların yüzeylerin topografyası için “JEOL JSM-7100F” marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ($\times 500 \times 5000 - \times 10000 - \times 20000 \times 50000$) büyültme oranlarında görüntülenmiştir.

Atomik Güç Mikroskobu (AFM)

Hazırlanan polimerizasyon çözeltisi kaplama yüzeyinin şekil bilgisini incelemek ve pürüzlülük değerlerini sağlamak için Atomik güç mikroskobu ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

Optik Karakterizasyon UV-Visible Ölçümü

Çözelti ile kaplanan yüzeylerin geçirgenliğini karşılaştırmak amacıyla farklı yüzdelerde hazırlanan ve farklı kimyasal çözeltiler uygulanarak hazırlanan filmlerin UV-Visible spektrumunu ölçmektedir. UV-visible spektrumlarından kaplama yapılan tabaka tarafından absorplanan en yüksek absorpsiyon bölgesindeki dalga belirlenir ve bu dalga boyundaki absorplama değeri ölçülmektedir. Ölçümü alınan geçirgenlik değerlerine karşılık gelen dalga boyunda karşılaştırma yapmak üzere kaydedilmektedir (Aknar, 2013)

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada etanol, su ve APS (Amonyum persülfat) denge reaksiyonuna AA (akrilik asit) eklenerek hava temas açısı ve su altı temas açısı görüntüleri incelenmiştir. AA polimerizasyonu oluşurken açığa çıkan –OH grupları kaplanan alanın hidrofilikliğini arttırmaktadır. Geriye kalan çözeltiye TEOS (Tetra etil orto silan) ve NaOH (Sodyum Hidroksit) katalizörlüğünde TEOS yapısındaki (–OSi–R)’in AA yapısındaki (–OH) grubu ile bağlanarak kaplama yüzeyi üzerindeki serbest (–OH) grubu miktarını düşürmesi beklenmektedir. Bu fark temas açısı ölçümleri ile gözlenmektedir.

4.1. Optimizasyonlar

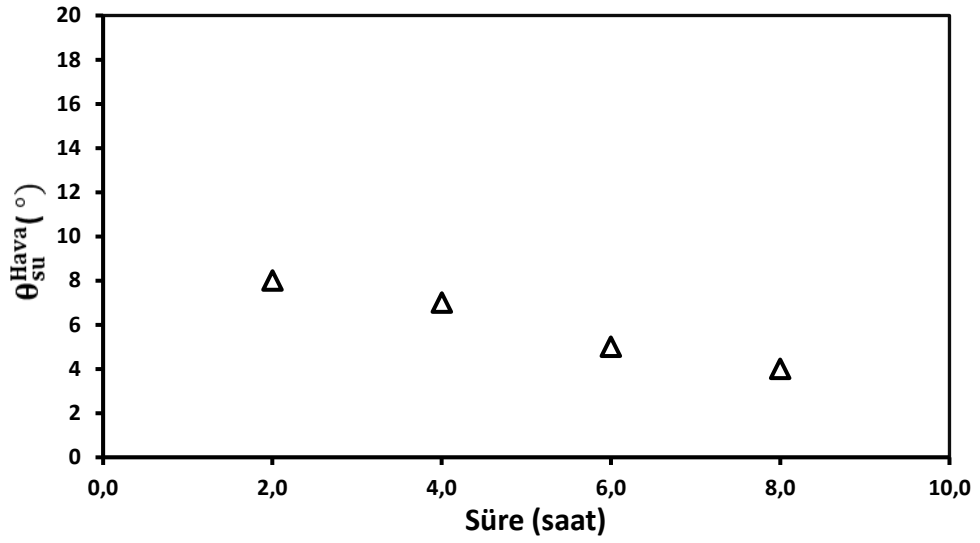
4.1.1. Reaksiyon Süresinin Ayarlanması

DeneySEL gözlemlere devam edilerek en iyi kaplama ve temas açısı sonucuna ulaştığımız akrilik asit konsantrasyonuna süre optimizasyonu için farklı zaman aralıklarında (2, 4, 6 ve 8 saat) reaksiyonlar kurulmuştur (Tablo 2). Şekil 26’da görüldüğü gibi AA konsantrasyonu 2M olarak sabit tutulan çalışmada, reaksiyon süresi arttıkça üretilen ince filmlerin su temas açısı değerleri kısmen azaldığı görülmüştür.

Tablo 2

2 M AA polimerizasyon çözeltisinin reaksiyon süresi ile hava temas açısı değerleri

Kod	Reaksiyon süresi (saat)	θ_{su}^{Hava} (°)
E-16	2	8
E-17	4	7
E-18	6	5
E-19	8	4



Şekil 26. Artan reaksiyon süresine bağlı su temas açısı değişimi

Reaksiyon süresinin üretilen ince film temas açılarında çok ciddi bir değişiklik oluşturmamasından dolayı reaksiyonların 2 saat olarak sabit tutulmasına süre optimizasyonu sonrası karar verilmiştir.

4.1.2. Akrilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

AA derişiminin yüzey temas özelliklerine etkinin incelenmesi ve optimum AA miktarına karar vermek için artan AA miktarı ile PAA ve PAA-TEOS yüzeylerinin temas açısı değişimi incelenmiştir (Tablo 3). Bu tabloda sabit TEOS miktarında artan AA değişimi ve ortamda TEOS yokken artan AA değişimine bağlı olarak üretilen PAA-TEOS ve PAA yüzeylerin hava ortamında su temas açısı (θ_{su}^H) ve su ortamında hegzadekan temas açısı (θ_{Hek}^{Su}) değişimi Tablo 3' de verilmektedir.

Tablo 3

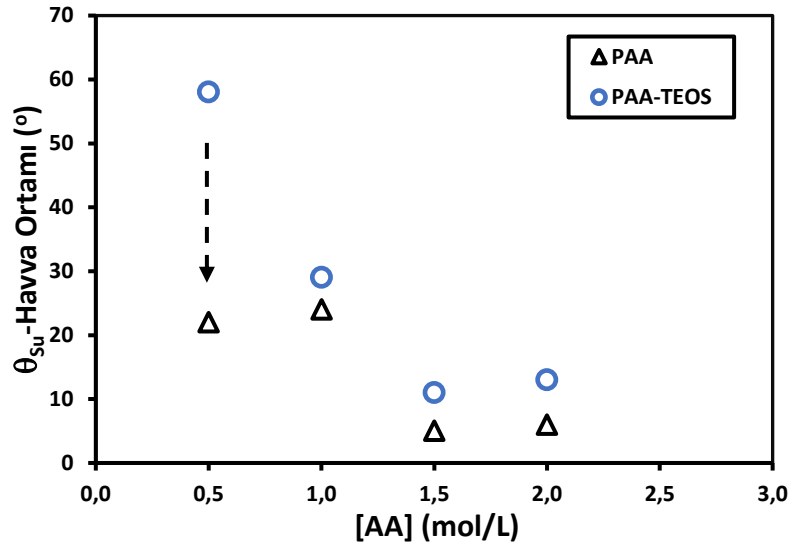
AA değişimine bağlı olarak PAA-TEOS yüzeylerin temas açısı değişimleri

Kod	AA (mol)	TEOS (mol)	$\theta_{su}^{Hava} (^{\circ})$	$\theta_{Hek}^{Su} (^{\circ})$
E-12	0,02	-	22	104
E-8	0,02	0,015	58	145
E-13	0,04	-	24	152

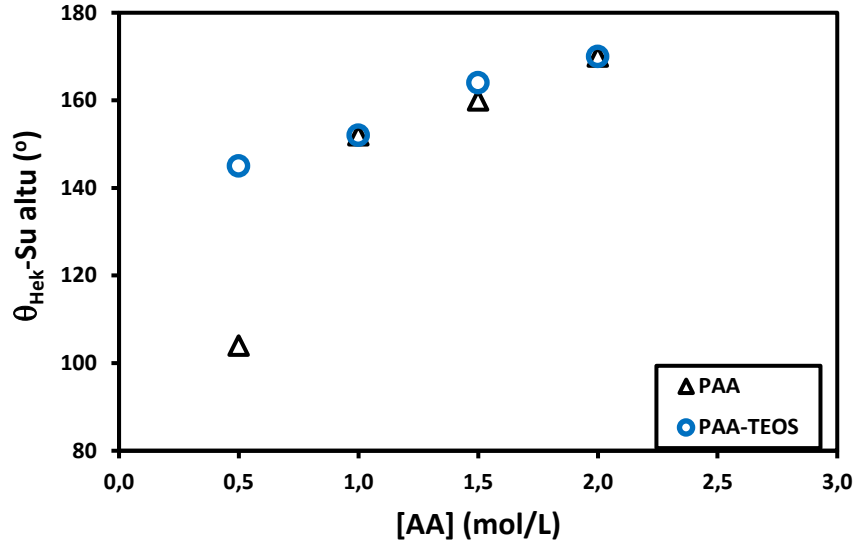
E-9	0,04	0,015	29	152
E-14	0,06	-	5	160
E-10	0,06	0,015	11	164
E-15	0,08	-	6	170
E-11	0,08	0,015	13	170

TEOS: Su: EtOH mol oranı= 1:97:30

Ortamda TEOS yokken üretilen PAA ile sabit TEOS mol miktarında (0,015 mol) üretilen PAA-TEOS Ormosil yüzeylerin başlangıç AA konsantrasyonuna bağlı hava ortamında su temas açısı değişimi Şekil 27’ de ve su altı hegzadekan temas açısı değişimi Şekil 28’ de görülmektedir.



Şekil 27. TEOS varlığında ve TEOS olmadığında artan AA miktarına bağlı hava ortamında su temas açısı değişimi



Şekil 28. TEOS varlığında ve TEOS olmadığında artan AA miktarına bağlı su altında hegzadekan temas açısı değişimi

Şekil 27'deki grafiğe baktığımızda artan AA konsantrasyonuna bağlı olarak hem PAA hem de PAA-TEOS ince filmlerinin hava ortamında su temas açısı değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bu azalışın sebebi yüzeydeki $-OH$ grupları miktarının artan AA ile artmasına bağlıdır. Ortamda sabit TEOS varken üretilen PAA-TEOS yüzeylerinin su temas açısı değerlerinde de PAA ile paralel azalma vardır. Ancak 0,5M AA konsantrasyonunda PAA-TEOS yüzeyi su temas açısı değeri 58° dir ve PAA' ya göre 36° daha fazladır. PAA' ya PAA-TEOS yüzeyindeki bu artışın sebebi, AA yapısındaki $-OH$ grupları ile TEOS yapısındaki etoksi grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ve yüzeydeki $-OH$ grupları miktarının azalmasıdır. Artan AA ile TEOS ile olan reaksiyon sonrası ortamda yeteri kadar serbest $-OH$ grubu kaldığı için yüzey hidrofiliği artmıştır. Şekil 28' de su altı hegzadekan temas açısı değerlerinin artan AA konsantrasyonuna bağlı olarak PAA ve PAA-TEOS yüzeylerindeki değişimi görülmektedir. Sabit 0,5 M AA miktarında TEOS olmadığında su altı temas açısının 170° olduğu, TEOS varlığında ise 145° 'lere kadar düştüğü görülmektedir. Aradaki bu temas açısı farkı, hava ortamındaki su temas açısı değeri ile aynı şekilde, $-OH$ grupları sayısını yüzeydeki azalması ile açıklanır. Farklı molar oranlardaki AA ile reaksiyona giren sabit TEOS miktarına karşılık su altı temas açılarının arttığı görülmektedir.

Yapılan hava ortamı su temas açısı ve su altı yağ temas açısı değerlerine göre AA mol miktarının 0,08 mol olmasına karar verilmiştir.

4.1.3. TEOS Konsantrasyonunun Etkisi

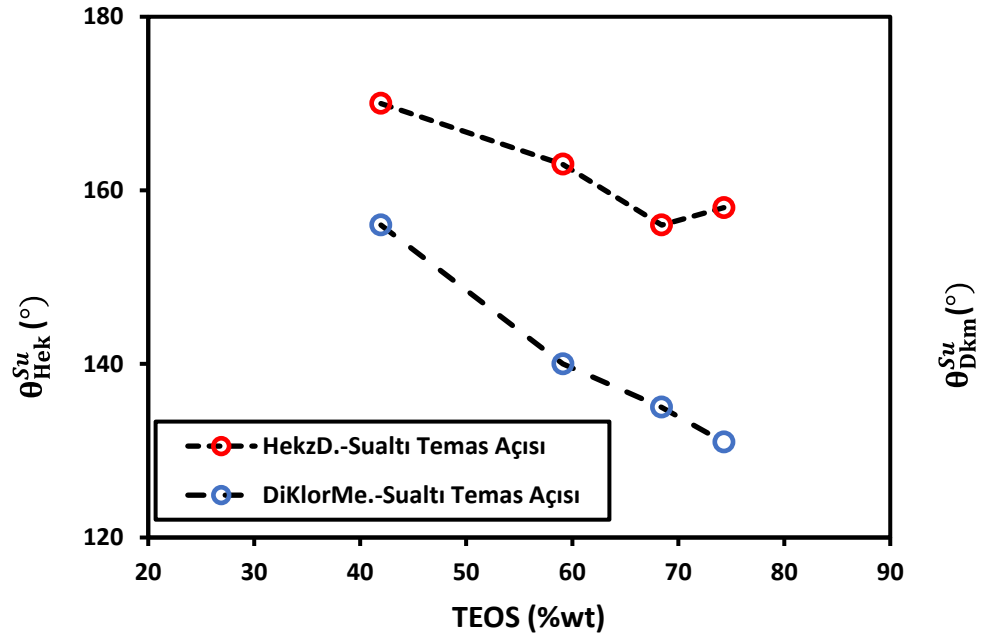
TEOS konsantrasyonu PAA-TEOS filmleri üzerine etkisinin incelenmesi için sabit 0,08 mol AA varlığında farklı mol oranlarında TEOS ilavesi yapılarak ince filmler üretilmiştir. Artan TEOS değişimine bağlı olarak üretilen ince filmlerin su altındaki yağ temas açısı değerleri Tablo 4' de verilmektedir.

Tablo 4

TEOS değişimine bağlı olarak PAA-TEOS yüzeylerin temas açısı değişimleri

Kod	AA (mol)	TEOS (mol)	θ_{dkm}^{Su} (°)	θ_{Hek}^{Su} (°)
E-20	0,08	0,02 mol	156	170
E-21	0,08	0,04 mol	140	163
E-22	0,08	0,06 mol	135	156
E-23	0,08	0,08 mol	131	158

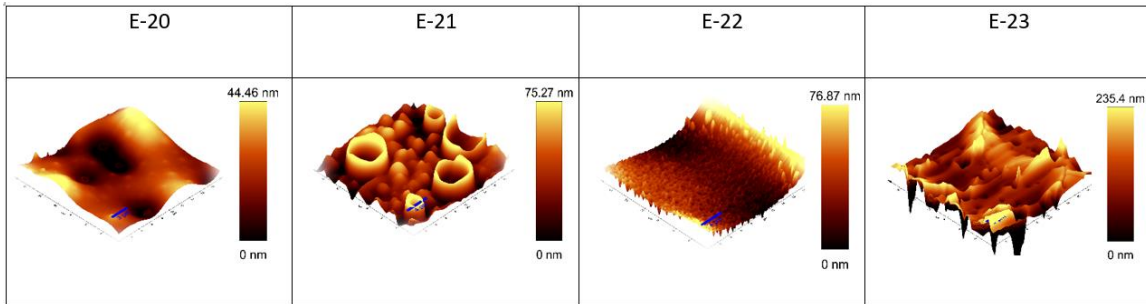
Tablo 4' de de görüldüğü gibi artan TEOS miktarına bağlı olarak su altı hegzadekan ve diklorometan sıvıları temas açısı değerleri düşmektedir. Şekil 29' da artan TEOS miktarına bağlı olarak su altı yağ temas açıları değişimi görülmektedir. Hegzadekan sıvısının su altı temas açısı değeri diklorometan sıvısına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi diklorometan sıvısının yüzey geriliminin hegzadekan göre daha düşük olmasından kaynaklıdır.



Şekil 29. TEOS (ağırlıkça %) değişimine bağlı olarak Hegzadekan sıvısı ve diklormetan sıvıları için su altı temas açısı değerleri

4.1.4. Yüzey Karakterizasyonu

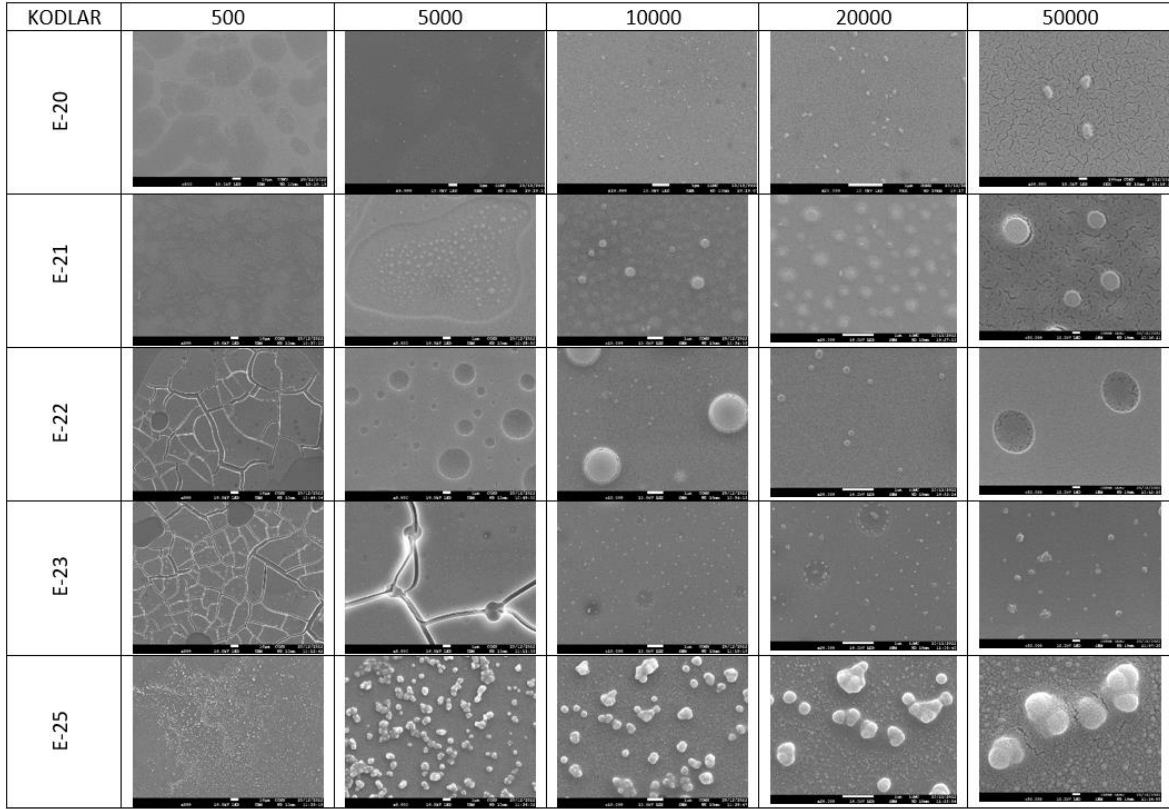
Şekil 30’de artan TEOS miktarına bağlı olarak üretilen PAA-TEOS yüzeylerin AFM görüntüleri görülmektedir. RMS sonuçlarına göre, TEOS mol oranı artışına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü artmıştır.



Şekil 30. TEOS mol oranı artışına karşılık AFM görüntüleri

Yüzey pürüzlülüğü artışına sebep olan TEOS ‘un –SiOR yapısının hızlı kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan morfolojidir. TEOS oranı arttıkça kondenzasyon

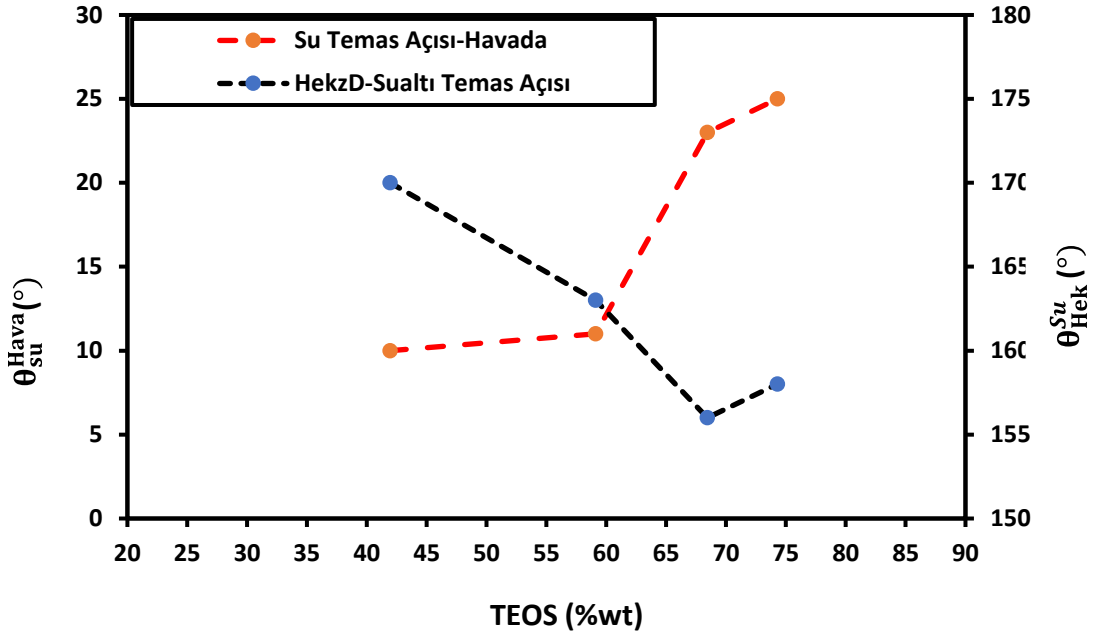
hızı artmakta ve Si-O-Si köprüleri farklı bir pürüzlülük oluşmasıdır. Şekil 31’de artan TEOS miktarına bağlı olarak üretilen PAA-TEOS yüzeylerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM yüzey görüntüleri görülmektedir.



Şekil 31. Artan TEOS miktarına bağlı olarak yüzey morfolojisi değişimi

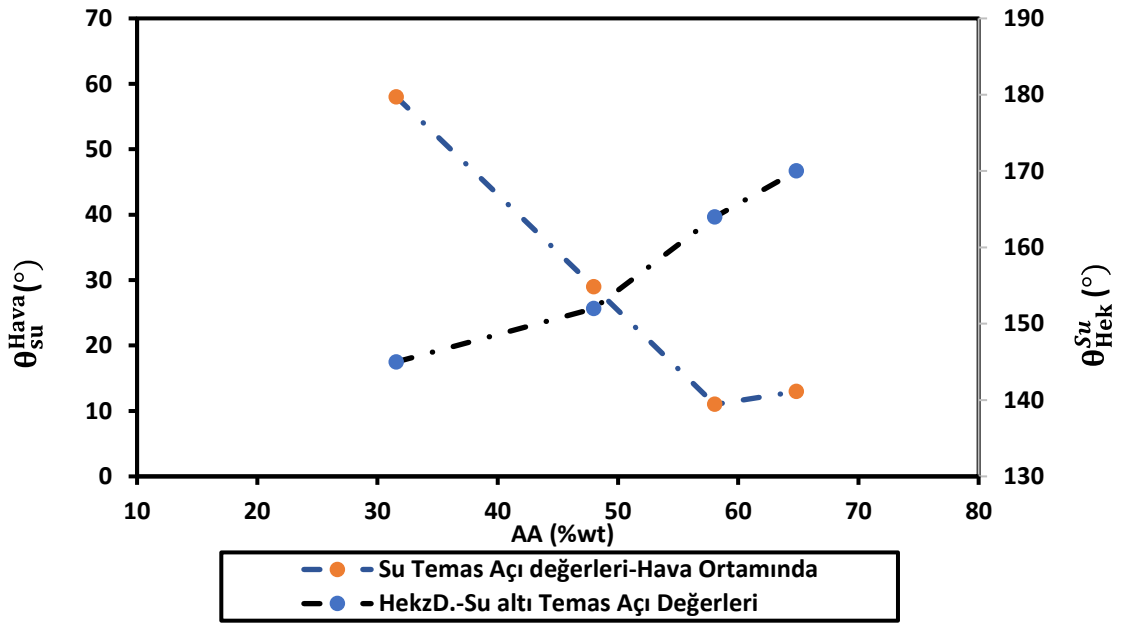
SEM görüntüleri incelendiği zaman artan TEOS miktarına bağlı olarak yüzeyde küresel morfolojinin oluştuğu görülmektedir. Bu TEOS’ un küresel morfolojisinden kaynaklıdır. Ayrıca yüzeyde TEOS miktarına bağlı olarak kırılmalarda görülmektedir. Bu inorganik TEOS yapısının sertliğinden kaynaklıdır. SEM görüntüleri artan TEOS katkısının yüzeydeki etkisini açıkça göstermektedir.

TEOS ve AA miktarlarına bağlı olarak üretilen filmlerin hava ortamı su temas açısı ve su altı yağ temas açısı değişimleri sırayla Şekil 32 ve Şekil 33’ te görülmektedir. Kaplama reçetesinde, TEOS oranı artmasıyla yapıdaki –OH grupları sayısı azalacaktır. Bu azalma sebebi –OH grupları ile etoksi grupları arasındaki sol-gel reaksiyonu sonucudur. Yüzeyde –OH grupları sayısı azalması ile yapı su iticiliğe doğru kayar. Su altında ise yağ iticiliğinde düşme gözlenir (Şekil 32).



Şekil 32. TEOS değişimine bağlı olarak hava ortamı su temas açısı ve su altı Hekzadekan sıvısı temas açıları değerleri

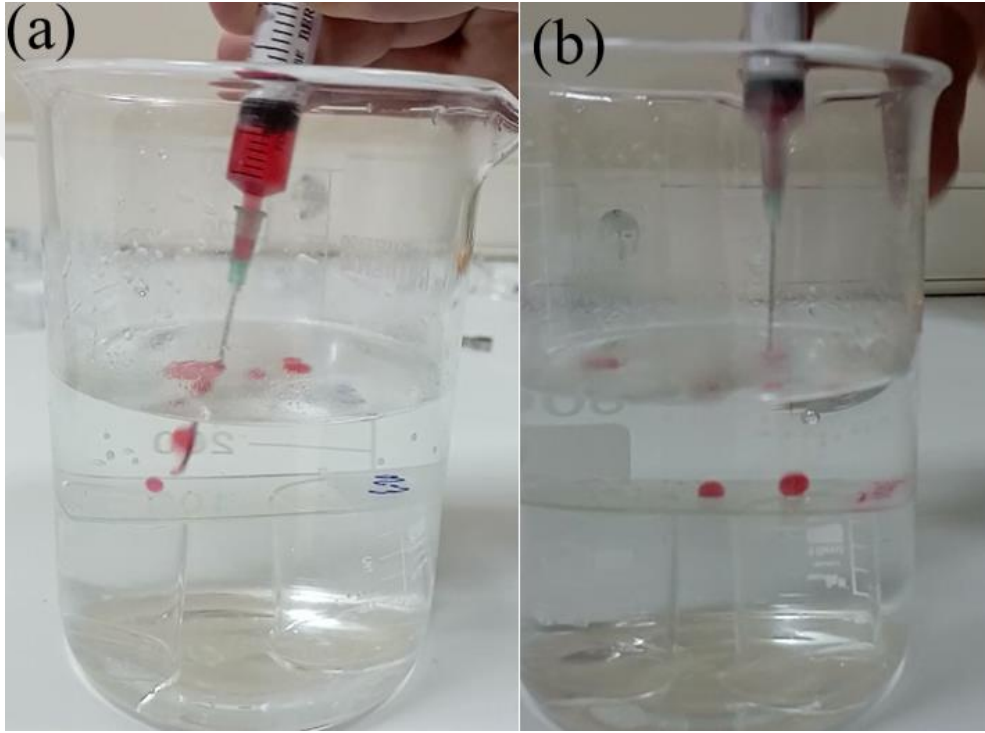
AA mol oranı artışı incelendiği zaman, TEOS oranı artışının tam tersi bir durum söz konusudur. AA artışı ile yüzeydeki serbest OH sayısı artacağı için yüzeyin hidrofiliği artar. Su altında ise yapı süperoleofobik özellik gösterir (Şekil 33).



Şekil 33. AA değişimine bağlı olarak hava ortamı su temas açısı ve su altı Hekzadekan sıvısı temas açıları değerleri

4.2. Su altı Hekzadekan Yapışma Testi

Şekil 34' de 0,08 mol AA ve 0,02 mol TEOS dan oluşan PAA-TEOS yüzeyi ile homojen TEOS yüzeyinin su altındaki yağ püskürtme denemesi görülmektedir. Denemede bir şırınga içerisinde “oil red” ile kırmızıya boyanmış hekzadekan sıvısı yerleştirilir. Su dolu bir beher içerisinde PAA-TEOS ve TEOS yüzeyleri yerleştirilir. Şırıngaya kuvvet uygulanıp hekzadekan sıvısının yüzeye çarpması sağlanır. Denemenin fotoğrafı Şekil 34' de görülmektedir.



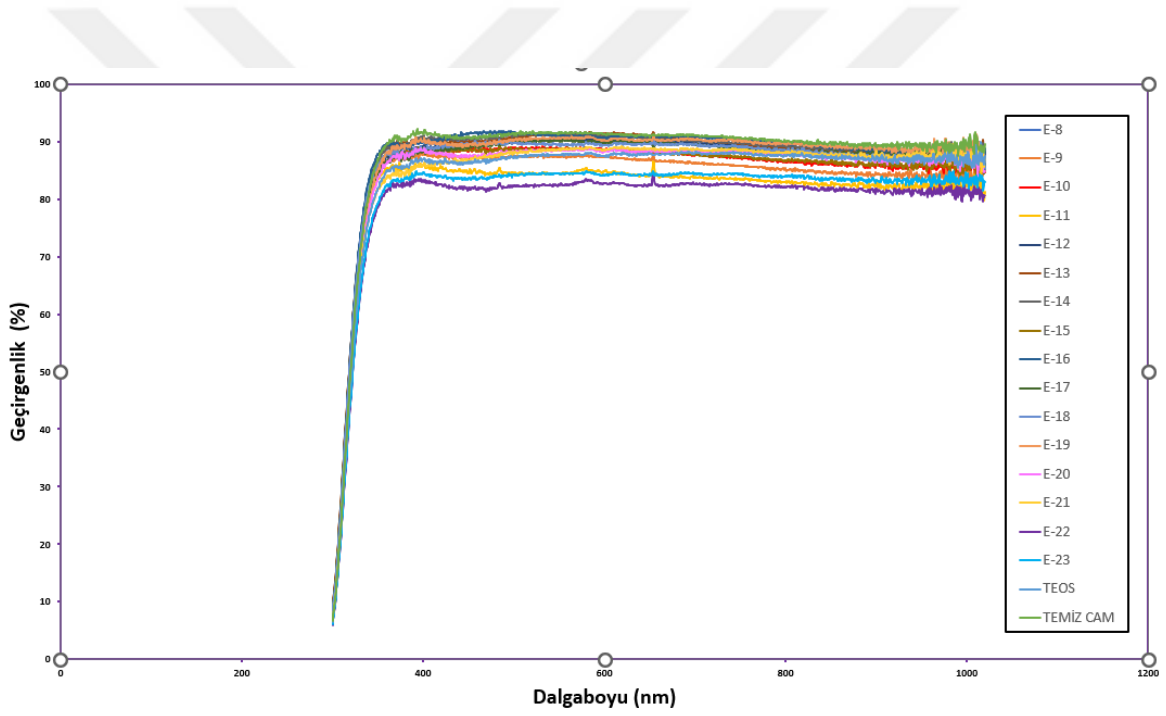
Şekil 34. Su içerisinde hekzadekan damlası yapışma testi a) PAA-TEOS yüzeyi, b) TEOS yüzeyi

Şırıngadan püskürtülen hekzadekan damlaları su içerisindeki cam yüzeye çarparlar. Su hekzadekandan daha yoğun olduğu için hekzadekanın normal olarak su yüzeyinde birikme isteği vardır. PAA-TEOS yüzeyine gönderilen damlaları yüzey itmektir ve dolayısıyla hekzadekan damlası su yüzeyinde birikmektedir (Şekil 34 a). Ancak TEOS yüzeyinde durum farklıdır. TEOS yüzeyi hekzadekan damlasını çekmekte ve damla yüzeyde kalmaktadır (Şekil 34 b). Damlanın yüzeyde suyun kaldırma kuvvetine karşı koyup kalması TEOS yüzeyinin adezyonunun kuvvetinin göstergesidir. Sonuç olarak PAA-TEOS yüzeyi

su altında yağ damlasını iterken, TEOS yüzeyi çekmektedir. Buna göre PAA-TEOS yüzeyi için su altı yağlara karşı kendi kendini temizleme özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

4.3. Döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin optik özellikleri

Şekil 35’ de PAA-TEOS ince filmleri ışık geçirgenlik test sonuçları görülmektedir. PAA-TEOS farklı mol oranlarında üretilen ince filmlerinin ışık geçirgenliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Ancak artan TEOS etkisiyle filmlerin ışık geçirgenliğinde düşme görülmektedir. Bunun sebebi artan TEOS ile birlikte yüzeyde TEOS partiküllerin artması ve birikmesi sebebiyle ışık geçirgenlik düşmektedir.



Şekil 35. PAA-TEOS ince filmlerinin dalga boyu-geçirgenlik grafiği

4.4. Bulguların Tartışılması

Bu tez çalışmasında hava ortamında superhidrofilik ve su altından superoleofobik PAA-TEOS Ormosil yapıları sol-gel reaksiyonu ile başarı ile üretilmiştir. Yapıya TEOS eklenmesinin sebebi yüzey mukavemeti arttırmak ve saha sert bir kaplama yapmaktır. İnorganik kısımlar yüzey sertliğini artırır. PAA ise yapısında bulundurduğu -OH grupları nedeniyle yüzey hidrofilliğini sağlamak içindir. Yapılan optimizasyonlar ile hem superhidrofil bir yüzey hem de mekanik olarak dayanımı yüksek bir yüzey üretmek amaçlanmıştır. Optimizasyonlara süre denemesi ile başlanmıştır. Sabit AA konsantrasyonunda artan süre ile oluşturulan ince filmlerin hava ortamında su temas açısı değişimleri Şekil 26 da görülmektedir. 2 ile 8 saat arasında yapılan denemelerde su temas açılarında ciddi bir değişim görülmemiştir. Bu sebeple, reaksiyon süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon süresine karar verildikten sonra ortama eklenecek AA miktarının optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için sabit TEOS mol miktarında (0,015 mol) ve ortamda TEOS yokken AA miktarını 0,02 mol ile 0,08 mol arasında değiştirerek sol-gel reaksiyonları kuruldu (Tablo 3). Yapılan denemeler sonucunda ortamda TEOS olmadığı durumda üretilen PAA homopolimerinin artan AA miktarı ile hava ortamında su temas açısının düştüğü (Şekil 27) ve su altında hegzadekan temas açısı değerinin arttığı (Şekil 28) bulunmuştur. Diğer yandan paralel bir şekilde ortamda sabit TEOS miktarı varken üretilen PAA-TEOS Ormosil yüzeyleri de PAA ile benzer ilişki göstermiştir. Ancak 0,5 M AA varlığında PAA ile PAA-TEOS arasında hava ortamında su temas açılarında (Şekil 27) ve su altında yağ temas açısı değerlerinde (Şekil 28) farklılıklar vardır. Bunun sebebi TEOS yapısındaki etoksi grupları ile AA yapısındaki hidroksi grupları arasında gerçekleşen sol-gel reaksiyonu ile ortamdaki hidroksi grupları sayısının azalması ve dolayısıyla hava ortamında su temas açısı değerlerinde artma ve su altı yağ temas açısı değerlerinde düşme görülür. Sabit AA miktarına karşı TEOS miktarı değişimi incelenmesi diğer bir optimizasyondur. Sabit 0,08 mol AA varlığında artan TEOS miktarı ile su altı hegzadekan ve diklorometan temas açısı değişimleri Şekil 29 da görülmektedir. Buna göre artan TEOS ile su altı yağ temas açıları düşmüştür. Bunun sebebi de artan etoksi gruplarının ortamda serbest hidroksi gruplarının sayısını azaltıp yüzey hidrofilikliğini azaltmasından kaynaklıdır. Yapılan optimizasyonlar sonucunda PAA-TEOS ormosil yüzeyleri için 0,08 mol AA ve 0,02 mol TEOS varlığında 2 saat süren reaksiyonun uygun olduğu bulunmuştur. Bu yüze süperhidrofil olup aynı zaman da su altında süperoleofobik karakter gösterir. Artan TEOS miktarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü

AFM ile incelenmiştir (Şekil 30). RMS sonuçlarına göre artan TEOS ile yüzey pürüzlülüğü 44 nm den 235 nm' ye kadar artmıştır. Yüzey morfolojisi değişimi SEM ile incelendiği zaman (Şekil 31), artan TEOS miktarı ile yüzeylerde nano partikül miktarının arttığı ve filmlerde çatlakların oluştuğu görülmektedir. Bu normaldir, artan TEOS ile sertleşen yüzeyde kırılma başlar. Buda film morfolojisine yansımaktadır. Diğer yandan TEOS' un orijinal morfolojisi küreseldir, SEM görüntülerindeki artan TEOS ile küresel yapılar silika nano partikül oluşumuna işaretler. Yapılan yüzey karakterizasyonları sonucu 44 nm RMS değerine sahip ve yüzey morfolojisi olarak yüzeyde herhangi bir kırılma görülmeyen su altında hegzadekan ile 170° temas açısı veren E20 yüzeyinin bu tez çalışmasının amacına uygun yüzey olduğuna karar verilmiştir. Su altında hegzadekan damlası püskürtme denemelerinde bu yüzden E20 kullanılmıştır. Karşılaştırma olarak da TEOS homo yüzeyi oluşturulmuştur. Şekil 34' de su altında PAA-TEOS ile TEOS yüzeyinin hegzadekan damlası püskürtülmesi denemesi görülmektedir. Buna göre PAA-TEOS yüzeyi hegzadekan sıvısını iterken, TEOS çekmektedir. Buda PAA-TEOS yüzeyinin su altında kirleticilere karşı kirlenmeyen yüzey performansı gösterdiğini kanıtlar. Son olarak üretilen filmlerin ışık geçirgenlik testlerinde tüm yüzeylerin UV ışık altında görünür bölgede ışığı geçirdiği bulunmuştur (Şekil 35)

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sonuç olarak ışık geçiren, su altında yağlara karşı kendi kendini temizleme özelliği gösteren ve hava ortamında süperhidrofilik özellikte PAA-TEOS Ormosil çözeltileri tek adım tek reaktör içerisinde eş zamanlı olarak radikalik ve kondenzasyon polimerizasyonları ile üretilmiştir. Ormosil çözeltiler döndürerek kaplama metodu ile cam yüzeylere kaplanmış ve ince filmleri üretilmiştir. Üretilen tüm filmlerin ışık geçirmesi düşük yüzey pürüzlülüklerinden (RMS en fazla 250 nm) kaynaklıdır. Reaksiyonun tek adım tek reaktör içerisinde eş zamanlı radikalik ve basamaklı şeklinde yürütmesi hem zaman açısından avantajlı hem de daha ekonomiktir. Bu tez çalışmasından yaptığımız literatür araştırmasına göre ilk defa eş zamanlı polimerizasyon ile su altı yağ itici yüzey geliştirilmesi açısından özgündür. Su altı yağ itme özelliği sayesinde bu kaplama formülasyonu deniz, göl veya baraj gibi durağan su birikintilerinde meydana gelen biyokirliliğe karşı etkili bir çözüm olabilir. Çünkü bu kirlilikleri oluşturan canlılar ilk önce yüzeye yağ/protein saldırısı ile tutunmaktadır. Üretilen yüzeylerin bunlara karşı su altında itici olması bu kirlilikler ile tutunma öncesi mücadele ile çevreci bir yaklaşım sağlayacaktır. Çünkü günümüzde bu kirliliklerle mücadelede zehirli boyalar kullanılmakta ve buna rağmen yüzeyler özellikle gemi yüzeyleri belli sürelerde organik çözücüler ile tersanelerde temizlenmektedir. Tüm bunlar çevre kirliliği yanında ekonomik olarak ciddi külfet ve iş gücü azalmasına nedene olmaktadır. Tez çalışmasından üretilen PAA-TEOS yüzeylerinin bundan sonraki çalışmalarda mekanik dayanımı artırılarak endüstriyel kullanımı yapılabilir.

KAYNAKÇA

- Aknar, S. (2013), Transparan Süperhidrofilik Yüzeylerin Sentezi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arıca, B. (2011), Hidrofobik/Oleofobik Esaslı Fonksiyonel Yüzey Kaplama Materyallerinin Hazırlanması ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Anandan, S. Rao, T.N. Sathish, M. Rangappa, M. Honma, I. Miyauchi M. (2013), “Superhydrophilic Graphene-Loaded TiO₂ Thin Film for Self-Cleaning Applications”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(1), 207-212.
- Bıçak, B. (2015), Fonksiyonel Yüzey Kaplama Materyallerinin Hazırlanması ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Beitollahpoor, M. Farzam, M. and Pesika, N. S. (2022), “Determination of the Sliding Angle of Water Drops on Surfaces from Friction Force Measurements” *Langmuir*, 38, 2132–2136.
- Benrezguaa, E. Deghfel, B. Zoukel, A. Basirund, W.J. Amari, R. Boukhari, A. Yaakobf, M.K. Kheawhomh, S. Mohamadi, A.A. (2022), “Synthesis and properties of copper doped zinc oxide thin films by sol-gel, spin coating and dipping: A characterization review”, *Journal of Molecular Structure*, 1267 (2022), 133639.
- Cheng, Z.J. Lai, H. Du, Y. Fu, K. Hou, R. Zhang, H. Sun, K. (2013), “Underwater Superoleophilic to Superoleophobic Wetting Control on the Nanostructured Copper Substrates”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(21), 11363-11370.
- Cengiz, U. (2012). Süperkritik Karbondioksit Ortamında Sentezlenen Floroakrilat Kopolimerden Süper-Hidrofobik, Süper-Oleofobik Yüzey ve Sıvı Bilya Eldesi ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit.
- Cansoy, C. E. (2011). Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit.

- Cassie, A. B. D. Baxter, S. (1944), “Wettability of Porous Surfaces”, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546– 551, <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
- Cengiz, U. Cansoy, C. E. (2015). “Applicability of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic fluoropolymer–silica composite films”, *Applied Surface Science*, 335 (2015), 99-106, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.033>.
- Chen, K. Zhou, S. and Wu, L. (2015), “Self-Healing Underwater Superoleophobic and Antibiofouling Coatings Based on the Assembly of Hierarchical Microgel Spheres”, *ACS Nano*, 10, 1386–1394.
- Chen, L. Liu, M. Lin, L. Zhang, T. Ma, J. Song, Y. Jiang Y. (2010), “Thermal-responsive hydrogel surface: tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface”. *Soft Matter*, 6(12), 2708-2712.
- Chen, X.L. Zhai, Y. Han, X. Liu, H. Hu, Y. (2019), “Surface chemistry-dominated underwater superoleophobic mesh with mussel-inspired zwitterionic coatings for oil/water separation and self-cleaning” *Applied Surface Science*, 483(2019), 399-408.
- Created in BioRender, (2022, 18 Aralık), Erişim Adresi: <https://app.biorender.com/illustrations/639f270e4a86e1810024a408>.
- Direk Taşbaş, S. (2014). Polyester Dokumanın Çok Katmanlı Nanokompozit Süperhidrofobik Yüzey ile Kaplanması ve Islanmazlık Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dandan Doğanç, M. (2014). “Damla Buharlaştırması ile Yüzeye Kontrollü Nano ve Mikro Malzeme Kaplama ve Uygulamaları”, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit.
- Deng, Y. Zhang, G. Bai, R. Shen, S. Zhou, X. Wyman, I. (2019), “Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/ water emulsion separation”, *Journal of Membrane Science*, 569 (2019), 60-70, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.069>.
- Dong, Y. Huang C. Yang, X. Y. (2019), “Underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic surface made by liquid-exfoliated MoS₂ for on-demand oil-water

- separation”, *Chemical Engineering Journal*, 361(2019), 322-328, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.019>
- Dong, Y. Li, J. Shi, L. Wang, X. Guo, Z. Liu, W. (2014), “Underwater superoleophobic graphene oxide coated meshes for the separation of oil and water”, *Chemical Communications*, 50(42), 5586-5589.
- Du, J.M. Luo, X. Fu, Z. Xu, C. Ren, X. Gao, W. Li, Y. (2015), “Improving the hydrophobicity of nylon fabric by consecutive treatment with poly(acrylic acid), tetraethylorthosilicate, and octadecylamine”, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(42456), 1-7.
- Erbil, H. Y. ve Uçar, İ. O. (2010). “Kir Tutmayan Yüzeyler”. *Bilim ve Teknik Dergisi*. 43 (507), 50-57.
- Erbil, H. Y. (2012), “Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(2012), 67-86.
- Erdoğan, E. (2018). Dinamik Olarak Yağ İtici Seramik Yüzeylerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Feng, L. Zhang, Y. Xi, J. Zhu, Y. Wang, N. Xia, F. Jiang, L. (2008), “Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force”. *Langmuir*, 24, 4114–4119.
- Frederich, D. Scaliante, M.H.N.O. Bergamasco, R. (2021), “Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants a short review”, *Environmental Science and Pollution Research Springer*, (2021) 28, 23610–23633
- Geko kertenkelesi (Hemidactylus), (2022, 22 Kasım). Erişim adresi: <https://ungo.com.tr/2020/09/geko-kertenkelesi-hemidactylus/>
- Guo, Z.G., W.M. Liu, and B.L. (2011), Su, “Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 353(2), 335-355.
- Garmim, T. Benaissa, N. Louardi, C. Soussi, L. Mghaiouini, R. Ziti, A. El Jouad, Z. Louardi, A. El Bachiri, A. Hartiti, B. Monkade, M. (2022), “Synthesis and Optimization of SnS Absorber Layer By Spin-Coating Process and Taguchi Approach”, *Materials Chemistry and Physic*, 292 (2022), 126774

- Halldorsson, J.A. Little, S.J. Diamond, D. Spinks, G. Wallace, G. (2009), “Controlled Transport of Droplets Using Conducting Polymers”, *Langmuir*, 25(18), 11137-11141.
- Huang, Y. Liu, M. Wang, J. Zhou, J. Wang, L. Song, Y. Jiang, Y. (2011), “Controllable Underwater Oil-Adhesion-Interface Films Assembled from Nonspherical Particles”, *Advanced Functional Materials*, 21(23), 4436-4441.
- Huebsch, N. and Mooney, D.J. (2009), “Inspiration and application in the evolution of biomaterials”, *Nature*, 462(7272), 426-432.
- Im, M. Im, H. Lee, J.H. Yoon, J.B. Choi, Y.K. (2010), “A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate”, *Soft Matter*, 6(7), 1401-1404.
- Ionov, L. Houbenov, Sidorenko, A. Stamm, M. Minko, S. (2006), “Smart microfluidic channels”, *Advanced Functional Materials*, 16(9), 1153-1160.
- Ji, S. Ramadhianti, P.A. Nguyen, T.B. Kim, W. Lim, H. (2013), “Simple fabrication approach for superhydrophobic and superoleophobic Al surface”, *Microelectronic Engineering*, 111, 404-408.
- Koch, K., B. Bhushan, and W. Barthlott, (2009), “Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics”, *Progress in Materials Science*, 54(2), 137-178.
- Kaya, A.S. ve Cengiz U. (2019), “Fabrication and application of superhydrophilic antifog surface by sol-gel method”, *Progress in Organic Coatings*, 126(2019), 75-82.
- Li, T.L. and Wu, Y.G. (2022) “Effect of Modified Tetraethyl Orthosilicate Surface Treatment Agents on the Permeability of Airport Pavement Concrete”, *Coatings*, 12(1027), 1-18.
- Lin, L. Liu, M. Chen, L. Chen P. Ma, J. Han, D. Jiang L. (2010), “Bio-Inspired Hierarchical Macromolecule-Nanoclay Hydrogels for Robust Underwater Superoleophobicity”, *Advanced Materials*, 22(43), 4826-+.
- Liu, L. Pan, X. Jiang, K. Zhao X. (2020), “On-demand oil/water separation enabled by magnetic super-oleophobic/ super-hydrophilic surfaces with solvent-responsive wettability transition”, *Applied Surface Science*, 533 (2020), 147092,

- Liu, M.J. Wang, S. Wei, Z. Song, Z. Jiang, L. (2009), "Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface", *Advanced Materials*, 21(6), 665-669.
- Liu, M.J. Nie, F.Q. Wei, Z. Song, Y. Jiang, L. (2010), "In Situ Electrochemical Switching of Wetting State of Oil Droplet on Conducting Polymer Films", *Langmuir*, 26(6), 3993-3997.
- Liu, X.L. Zhou, J. Xue, J. Gao, J. Meng, J. Wang, S. Jiang, J. (2012), "Clam's Shell Inspired High-Energy Inorganic Coatings with Underwater Low Adhesive Superoleophobicity", *Advanced Materials*, 24(25), 3401-3405.
- Liu, Y. Su, M. Fu, Y. Zhao, P. Xia, P. Zhang, P. He, B. He, P. (2018), "Corrosive environments tolerant, ductile and self-healing hydrogel for highly efficient oil/water separation", *Chemical Engineering Journal*, 354(2018), 1185-1196.
- Lui, S. Zhou, Z. Zhou, S. Cui, J. Wang, Q. Zhang, Y. Lang, J. Yan, Y. (2019), "Fabrication of acrylamide decorated superhydrophilic and underwater superoleophobic poly(vinylidene fluoride) membranes for oil/water emulsion separation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95(2019), 300-307, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.015>
- Ma, Q. Li, G. Liu, X. Wang, Z. Song, Z. Wang, H. (2018), "Zeolitic imidazolate framework-8 film coated stainless steel meshes for highly efficient oil/water separation", *Chemical Communications*, 54(44), 5530-5533.
- Ma, W. Xu, H. and Takahara, A. (2014), "Substrate-Independent Underwater Superoleophobic Surfaces Inspired by Fish-Skin and Mussel-Adhesives", *Advanced Materials Interfaces*, 1(3), 5.
- Manna, U. and D.M. Lynn, (2015), "Synthetic Surfaces with Robust and Tunable Underwater Superoleophobicity", *Advanced Functional Materials*, 25(11), 1672-1681.
- Marmur, A., 2004, "The *lotus* effect: Superhydrophobicity and metastability", *Langmuir*, 20(9), 3517-3519.

- Mohammadzadeh, A. Zadeh, S.K.N. Saidi, M.H. Sharifzadeh, M. (2020), “Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells”, *Academic Press*, 3, 85-130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815253-9.00003-3>
- Neaçu I.A. Nicoară, A.I. Vasile, O.R. Vasile, B.Ş. (2016), “Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering” *William Andrew Applied Science Publishers*, 4, 271-295. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2>.
- Nerat, A. (2018). Preparation and Characterization of Superhydrophobic Polymer Composite Films, Master’s Thesis, Gebze Technical University, Department of Materials Science And Engineering, İzmit.
- Nishimoto, S. and Bhushan, B. (2013), “Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity”, *Rsc Advances*, 3(3), 671-690.
- Özbay, S. (2010). Perfloro Akrlat, Metil Metakrlat ve Butil Akrlatın Çözelti İçinde Katılma Polimerizasyonu, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit.
- Öner, D. McCarthy, T.J., (2000), “Ultrahydrophobic Surfaces Effects of Topography Length Scales on Wettability”, *Langmuir*, 16(20), 7777-7782, <https://doi.org/10.1021/la000598o>
- Pan, S. Chen, M. Wu, L. (2018), “Synthesis of raspberry-like polymer/SiO₂ hybrid colloidal spheres grafted by block-copolymer poly(MPC-b-MPS) for underwater superoleophobic anti-biofouling coatings”, *Journal of Colloid and Interface Science*, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.054>
- Qian, Z. Zhang, Z. Song, L. Liu, H. (2009), “A novel approach to raspberry-like particles for superhydrophobic materials”, *Journal of Materials Chemistry*, 19(9), 1297-1304.
- Sahoo, S.K. Manoharan, B. Sivakumar, N. (2018), “Perovskite Photovoltaics”, *Academic Press*, 1, 1-24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0>.
- Sanjay, S.L. Imai, H. Ganesan, V. Rao, A.V. (2009), “Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method”, *Applied Surface Science*, 256 (2009), 217-222.
- Schneider, M.H. Willaime, H. Tran, Y. Rezgui, F. Tabeling, P. (2010), “Wettability Patterning by UV-Initiated Graft Polymerization of Poly(acrylic acid) in Closed

- Microfluidic Systems of Complex Geometry”, *Analytical Chemistry*, 82(21), 8848-8855.
- Samal, S. Kosjakova, O. (2022), “Surface feature of PMMA films on NiTi alloy substrate by the spincoating method”, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.152>.
- Shirtcliffe, N.J., McHale G., and Newton M.I., (2009), “Learning from Superhydrophobic Plants: The Use of Hydrophilic Areas on Superhydrophobic Surfaces for Droplet Control” *Langmuir*, 25(24), 14121-14128.
- Su, M.J., Liu, Y. Li, S. Fang, Z. He, B. Zhang Y, Li, Y. He, P. (2019), “A rubber-like, underwater superoleophobic hydrogel for efficient oil/water separation”, *Chemical Engineering Journal*, 361(2019), 364-372.
- Sun, Y. and Guo, Z. (2019), “Recent advances of bioinspired functional materials with specific wettability: from nature and beyond nature”. *Nanoscale Horiz.*, 4, 52-76, Review Article. <https://doi.org/10.1039/C8NH00223A>
- Tajima, K. Takashi K. Jeong, C. Y. (2022), “Preparation of electrochromic thin films by humidity-controlled spin coating”, *Thin Solid Films*, 758 (2022) 139412.
- Tian, D.L. Zhang, X. Tian, Y. Wu, Y. Wang, X. Zhai, J. Jiang, (2012), “Photo-induced water-oil separation based on switchable superhydrophobicity-superhydrophilicity and underwater superoleophobicity of the aligned ZnO nanorod array-coated mesh films”, *Journal of Materials Chemistry*, 22(37), 19652-19657.
- Tian, Y. Su, B. and Jiang, L. (2014), “Interfacial Material System Exhibiting Superwettability”, *Advanced Materials*, 26(40), 6872-6897.
- Tu, H. Zhou, M. Gu, Y. Guo, X. (2022), “Preparation and characterization of super hydrophobic/oleophobic material and its application in releasing liquid locking in tight condensate gas reservoirs”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212 (2022), 110281.
- Tuteja, A. Choi, W. Ma, M. Mabry, J.M. Mazzella, S.A. Rutledge, G.C. McKinley, G.H. Cohen, R.E. (2007), “Designing superoleophobic surfaces”, *Science*, 318(5856), 1618-1622.

- Wang, Z.W. Zhu, L. Li, W. Liu H. (2013), “Bioinspired in Situ Growth of Conversion Films with Underwater Superoleophobicity and Excellent Self-Cleaning Performance” *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(21), 10904-10911.
- Wang, H. and Guo Z.G., 2014, “Design of underwater superoleophobic TiO₂ coatings with additional photo-induced self-cleaning properties by one-step route bio-inspired from fish scales”, *Applied Physics Letters*, 104(183703), 1-5.
- Wang, M. Long, J. Liu, Y. Wang, N. Li, H. Yang, H. Ruan, S. (2022), “A Superhydrophilic Silicon Surface Enhanced by Multiscale Hierarchical Structures Fabricated by Laser Direct Writing”, *Langmuir*, 38(36), 11015-11021.
- Wen, Q. Di, J. Jiang, L. Yu, J. Xu, R. (2013), “Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation”, *Chemical Science*, 4(2), 591-595.
- Wenzel, R. N., (1936), “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water”, *Ind. Eng. Chem.* 28, 988– 994, <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Whyman, G. Bormashenko, E. Stein, T., (2008), “The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon”, *Chemical Physics Letters*, 450(2008), 355-359, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.11.033>
- Won-Gyu, B. Nam, K.H. Doogon, K. Suk-Hee, P. Eui J. H. and Kahp-Yang, S. (2014). “25th Anniversary Article: Scalable Multiscale Patterned Structures Inspired by Nature: the Role of Hierarchy”. *Adv. Mater.*, 26, 675–700. <https://doi.org/10.1002/adma.201303412>
- Wu, J. Xia, J. Lei, W. Wang, B. (2011), “A one-step method to fabricate *Lotus* leaves-like ZnO film”, *Materials Letters*, 65(2011), 477–479.
- Wu, D. Wu, S. Chen, Q.D. Zhao, S. Zhang, H. Jiao, J. Piersol, J.A. Wang, J.N. Sun, H.B. Jiang H. (2011), “Facile creation of hierarchical PDMS microstructures with extreme underwater superoleophobicity for anti-oil application in microfluidic channels”, *Lab on a Chip*, 11(22), 3873-3879.

- Wu, Y. Yan, K. Xu, G. Yang, C. Wang, D. (2021), “Facile preparation of super-oleophobic TiO₂/SiO₂ composite coatings by spraying method”, *Progress in Organic Coatings*, 159 (2021), 106411, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106411>
- Xu, L.P. Peng, J. Liu, Y. Wen, Y. Zhang, X. Jiang, L. Wang, S. (2013), “Nacre-Inspired Design of Mechanical Stable Coating with Underwater Superoleophobicity”, *Acs Nano*, 7(6), 5077-5083.
- Xue, Z. X. Wang, S. Lin, L. Chen, L. Liu, M. Feng, L. Jiang, L. (2011), “A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-Coated Mesh for Oil/Water Separation”, *Advanced Materials*, 23(37), 4270-4273.
- Yan, L. Zhang, G. Zhang, L. Zhang, W. Gu, J. Huang, Y. Zhang, J. Chen, T. (2019), “Robust construction of underwater superoleophobic CNTs/nanoparticles multifunctional hybrid membranes via interception effect for oily wastewater purification”, *Journal of Membrane Science*, 569 (2019), 32-40,
- Yao, B. L. Zhao, H. Wang, L. Liu, Y. Zheng, C. Li, H. Sun, C. (2017), “Synthesis of acrylate-based UV/thermal dual-cure coatings for antifogging”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(1), 149-158.
- Yong, J. L. Chen, F. Yang, Q. Du, G. Shan, G. Bian, H. Farooq, U. Hou, X. (2015), “Bioinspired transparent underwater superoleophobic and anti-oil surfaces”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9379-9384.
- Yong, J. L. Chen, F. Yang, Q. Jiang, Z. Hou, X. (2018), “A Review of Femtosecond-Laser-Induced Underwater Superoleophobic Surfaces”, *Adv. Mater. Interfaces* 2018, 5, 1701370
- You, Q. Ran, G. Wang, C. Zhao, Y. Song, Q. (2018), “A novel superhydrophilic–underwater superoleophobic Zn-ZnO electrodeposited copper mesh for efficient oil/water separation”, *Separation and Purification Technology*, 193 (2018), 21-28, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.055>
- Yu, H.D. Lian, Z. Xu, J. Wan, Y. Wang, Z. Li, Y. Yu, Z. Weng, Z. (2018), “Mechanically durable underwater superoleophobic surfaces based on hydrophilic bulk metals for oil/water separation”, *Applied Surface Science*, 437(2018), 400-409.

- Yuan, T. Meng, J. Hao, J. Wang, Z. And Zhang, Y. (2015), “A Scalable Method toward Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic PVDF Membranes for Effective Oil/Water Emulsion Separation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 14896–14904.
- Zang, D. Zhu, R. Zhang, W. Yu, X. Lin, L. Guo, X. Liu M. and Jiang, L. (2017), *Adv. Funct. Mater.*, 27, 1605446.
- Zhang, S.Y., Lu, F. Tao, L. Liu, N. Gao, C. Feng, L. Wei, Y. (2013), “Bio-Inspired Anti-Oil-Fouling Chitosan-Coated Mesh for Oil/Water Separation Suitable for Broad pH Range and Hyper-Saline Environments”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(22), 11971-11976
- Zhang, W.B. Zhu, Y. Liu, X. Wang, D. Li, J. Jiang, L. Jin, J. (2014), “Salt-Induced Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic PAA-g-PVDF Membranes for Effective Separation of Oil-in-Water Emulsions”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 53(3), 856-860.
- Zhang, L.B., Z.H. Zhang, and P. Wang, (2012), “Smart surfaces with switchable superoleophilicity and superoleophobicity in aqueous media: toward controllable oil/water separation” *Npg Asia Materials*, 4, 8.
- Zhang, F. Zhang, W.B. Shi, Z. Wang, D. Jin, J. Jiang, L. (2013), “Nanowire-Haired Inorganic Membranes with Superhydrophilicity and Underwater Ultralow Adhesive Superoleophobicity for High-Efficiency Oil/Water Separation” *Advanced Materials*, 25(30), 4192-4198.
- Zhang, L.B. Zhong, B. Cha B. Wang, P. (2013), “A self-cleaning underwater superoleophobic mesh for oil-water separation”, *Scientific Reports*, 3(2326), 1-5.
- Zhang, X.J. Zhao, Y. Mu, S. Jiang, C. Song, M. Fang, Q. Xue, M. Qiu, S. Chen, B. (2018), “UiO-66-Coated Mesh Membrane with Underwater Superoleophobicity for High-Efficiency Oil-Water Separation”, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(20), 17301-17308.
- Zhao, J. Li, D. Han, H. Lin, J. Yang, J. Wang, Q. Feng, X. Yang, N. Zhao, Y. And Chen, L. (2019), “Hyperbranched Zwitterionic Polymer-Functionalized Underwater Superoleophobic Microfiltration Membranes for Oil-in-Water Emulsion Separation”, *Langmuir*, 35, 2630–2638.

Zheng, X. Guo, Z. Tian, D. Zhang, X. Li, W. and Jiang, L. (2015), “Underwater Self-Cleaning Scaly Fabric Membrane for Oily Water Separation”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 4336-4343.

Zhou, L. Huang, Z. Tao, Y. Cheng, J. (2012), “Preparation of a Gradient Wettability Surface Based on Organic-Inorganic Hybrid Coating”, *Advancing Technology for Humanity, 2012 International Workshop on Metamaterials (Meta)*.

