

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TERMODİNAMİK ALT ANA BİLİM DALI

SU TUTMAZ İŞLEVİLİ SERAMİK SİR TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN CAN CANAGİR

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TERMODİNAMİK ALT ANA BİLİM DALI



SU TUTMAZ İŞLEVİLİ SERAMİK SIR TASARIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORHAN CAN CANAGİR

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Orhan Can CANAGİR tarafından hazırlanan “Su Tutmaz İşlevli Seramik Sır Tasarımı” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Mehmet ORHAN

Üye

Doç. Dr. M. Fevzi KÖSEOĞLU

Üye

Doç. Dr. İbrahim ATMACA



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/07/2019 tarih ve 28/11/2022 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından 2018FEBE021 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ORHAN CAN CANAGİR

ÖZET

SU TUTMAZ İŞLEVLİ SERAMİK SIR TASARIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORHAN CAN CANAGİR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TERMODİNAMİK BİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. MEHMET ORHAN)

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

Bu çalışmada Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) malzemesinin seramik ve mermer yüzeylere kaplanarak, yüzey temas açılarındaki değişimler gözlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak PVDF-HFP malzemesi, aseton (C_3H_6O) ile belirli oranlarda karıştırılarak solüsyon haline getirilmiş, belirli sıcaklık ve sürelerde ısıtılarak yüzey temas açıları belirlenmiştir. Aynı zamanda seramik yüzeylerin mekanik dayanıklılığını artırmak için kullanılan sır tozuna eklenen PVDF-HFP ve C_3H_6O , süspansiyon halinde yüzeye kaplanarak ısıtılarak yüzey temas açıları deneysel olarak hesaplanmıştır. Kaplama uygulanan deney numunelerinde temas açısı $104,88^\circ$ mertebelerinde gözlemlenerek, seramik yüzeylerin temizliğinde kullanılan kimyasal maddelerin kullanımında azalma hedeflenmiştir.

Sonuç olarak deneysel yöntemlerle kütlece yüzde bileşimlerin temas açısında etkisi incelenmiş ve en verimli sonuç $104,88^\circ$ ile yüzeye direkt PVDF-HFP uygulaması metodunda gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Temas Açısı, Hidrofobik Etkileşimler, Yüzey Kaplaması, PVDF-HFP, Yüzey Gerilimi

ABSTRACT

CERAMIC GLAZE DESIGN WITH WATER-REPELLENT FUNCTION

MSC THESIS

ORHAN CAN CANAGİR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

MECHANICAL ENGINEERING

THERMODYNAMIC

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. MEHMET ORHAN)

DENİZLİ, JUNE 2019

In this study, Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) material was coated on ceramic and marble surfaces and changes in surface contact angles were observed. As the starting material, PVDF-HFP material was mixed with acetone (C_3H_6O) in certain proportions and then subjected to heat treatment at certain temperatures and times to determine surface contact angles. At the same time, PVDF-HFP and C_3H_6O added to the glaze powder used to increase the mechanical strength of the ceramic surfaces were coated on the surface in suspension and heat treated and contact angles were calculated experimentally. The contact angle of the test specimens was observed at 104.88° and the reduction of the usage of chemical materials used in cleaning ceramic surfaces was aimed.

As a result, the effect of percentages on the contact angle was investigated by experimental methods and the most efficient result was observed with direct application of PVDF-HFP to the surface with $104,88^\circ$.

KEYWORDS: Contact Angle, Hydrophobic Interaction, Surface Coating, PVDF-HFP, Surface Tension

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROFOBİK VE HİDROFİLİK ETKİLEŞİMLER	3
2.1 Hidrofobik Etki.....	3
2.2 Hidrofobik Etkileşimler	5
2.3 Hidrofilik Etkileşimler	5
3. KATI YÜZEYLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ	7
3.1 Katı Yüzeyin Özellikleri	7
3.2 Yüzey Gerilimi, Serbest Yüzey Enerjisi ve Katıların Yüzey Gerilimi.....	9
3.2.1 Yüzey gerilimi ve katı yüzeylerin serbest enerjisi ile ilişkisi	9
3.2.2 Katıların serbest yüzey enerjisinin deneysel tayini	12
4. KATILARDA SIVI DAMLALARIN TEMAS AÇISI	14
4.1 Temas Açısının Tanımlanması ve Endüstride Kullanımı	14
4.1.1 Temas açısı teorisi	14
4.1.2 Temas açısının endüstriyel uygulamalarda kullanılması.....	17
5. TEMAS AÇISI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ	19
5.1 Statik Temas Açısının Ölçülmesi	19
5.1.1 Video kamera veya gonyometre kullanılarak statik temas açısının doğrudan ölçülmesi.....	19
5.1.2 Kabarcık yöntemi	24
5.1.3 Eğimli plaka yöntemiyle kayar damla temas açısı ölçümü	24
5.1.4 Damla boyutu yöntemi	25
5.1.5 Teorik temel	27
6. MATERYAL VE METOD	30
6.1 Seramik Yüzey İçin Deney Hazırlık Süreci	30
6.2 Seramik Yüzeye Kaplamanın Uygulanması	30
6.3 Mermer Yüzey İçin Deney Hazırlık Süreci	37
6.4 Mermer Yüzeye Kaplamanın Uygulanması.....	38
6.5 Seramik Yüzeye Sır ve PVDF-HFP Karışımının Uygulanması.....	41
6.5.1 Yüzeye daha ince sır+PVDF-HFP karışımının uygulanması	43
7. BULGULAR.....	45
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
9. KAYNAKLAR	51
10. EKLER	56
EK A : 12 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçümü	56
EK A.1 : 12 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı	57
EK B : 7 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçümü	57
EK B.1 : 7 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı	60

EK C : SP-03 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Değişimi...	60
EK C.1 : SP-03 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Ölçüm Değeri.	64
EK D : SPT-02 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Değerleri.	64
EK D.1 : SPT-02 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Değeri.....	67
EK E : S-03 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçüm Verileri	68
EK E.1 : S-03 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Değeri.....	71
11. ÖZGEÇMİŞ.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Sıvı bir molekülün sıvı ve yüzeyde şematik gösterimi	10
Şekil 3.2 : Yüzeydeki iki sıvı molekül arasındaki yüzey geriliminin şematik gösterimi.....	11
Şekil 4.1 : Katı yüzey üzerindeki bir su damlasının, katı-sıvı-gaz fazlarının etkisi altındaki denge koşulunun şematik gösterimi.....	15
Şekil 5.1 : Attension Tetha statik temas açısı ölçüm cihazı	20
Şekil 5.2 : Kayan damladan temas açısının belirlenmesi	24
Şekil 5.3 : Damla boyutu yöntemiyle temas açısının belirlenmesi	26
Şekil 5.4 : Bir su damlasının hava ortamında farklı ıslatma koşulları	28
Şekil 6.1 : Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem sonrası kaplamanın fiziksel değişimi.....	32
Şekil 6.2 : PVDF ve PVDF-HFP SEM görüntüleri: a) PVDF kütlece %25 ve b) PVDF-HFP kütlece %20.....	34
Şekil 6.3 : PVDF-HFP'nin sıcaklık altında kütle kayıp eğrisi.....	37
Şekil 6.4 : Oluşması muhtemel su buharının uzaklaştırılması işlemi	39
Şekil 6.5 : Aseton ve PVDF-HFP karışımına sır tozu eklenmesi	39
Şekil 6.6 : Mermerlerin ısıtma işlem sonrası görüntüleri: a) Isıtma işlem sonrası yüzey, b) Isıtma işlem sonrası mermer ile standart mermer arasındaki fark.....	40
Şekil 6.7 : Mermer yüzeylerde sıcaklığın kütle üzerindeki etkisi	41
Şekil 6.8 : Sır ve PVDF-HFP solüsyonunun ısıtma işlem sonrası görünümü	42
Şekil 6.9 : Kütlece %PVDF-HFP oranı artırılmış yüzey kaplamaları	43
Şekil 6.10: Yüzey kaplamalarının kalınlığı azaltılarak ısıtma işlem uygulanması	44
Şekil 7.1 : 5 Farklı numuneye ait zamana bağlı temas açısı ölçüm değerleri a) 12 numaralı numune. b) 7 numaralı numune, c) SP-03 numaralı numune, d) SPT-02 numaralı numune, e) S-03 numaralı numune	48

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6.1 : Seramik yüzeylere uygulanan Aseton:PVDF-HFP solüsyonunun ısıtılma işlem sıcaklıkları ve süreleri.....	32
Tablo 6.2 : Uygulamalar arası kütle değişimi.....	34
Tablo 6.3 : Fibrillerin sıcaklık altında kristalizasyon yüzdeleri ve entalpi değerleri	35
Tablo 6.4 : Deney sıcaklıkları ve kristalizasyon yüzdeleri.....	37
Tablo 6.5 : Parlak sır tozu kütlece % bileşimi.....	38
Tablo 6.6 : Seramik sır, PVDF-HFP ve Aseton kütlece % bileşimi.....	38
Tablo 6.7 : Mermer yüzey için ısıtılma işlemin kütle üzerindeki etkisi.....	40
Tablo 6.8 : Seramik yüzeye sır tozu ve PVDF-HFP karışımının uygulanması ve deneysel veriler.....	42
Tablo 6.9 : Seramik yüzeye sır ve PVDF-HFP karışımında kütle oranlarının değiştirilerek yeniden uygulanması.....	42
Tablo 6.10: Birim alana uygulanan kaplama miktarının düşürülmesi ile yapılan deneme.....	43

SEMBOL LİSTESİ

ΔG_{tr}	:	Yüzey Serbest Enerji Değişimi
ΔH_{tr}	:	Entalpi Değişimi
ΔS_{tr}	:	Entropi Değişimi
ΔA	:	Damla Salınımı ile Denge Hali Arasında Kapladığı Alan
PVDF-HFP	:	Poli(vinil florit-ko-hekzafloropropen)
CCO	:	Karboksilat
N	:	Azot Atomu
O	:	Oksijen Atomu
SO₃	:	Sülfonat
NH(CH₃)	:	Amin
SH	:	Merkaptan
CONH₂	:	Amid
NaCl	:	Sodyum Klorür
C₃H₆O	:	Aseton
AKM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
TTM	:	Tarama Tünelleme Mikroskobu
ADBA	:	Aksimetrik Damla Boyut Analizi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
ψ	:	Yüzey Gerilimi
Φ_t	:	Hareketli Levha Eğim Açısı
r_b	:	Damla Yarıçapı
θ	:	Temas Açısı
θ^*	:	Pürüzlü Yüzey Temas Açısı
θ_a	:	Damlanın Yüzeye Temas Ettiği Andaki Açısı
θ_r	:	Damlanın Yüzey Teması Sonrası Geri Çekilme Açısı
θ_e	:	Temas ile Çekilme Açısı Arasında Kalan Açısı
H	:	Temas Açısı Histerizisi
$\gamma_{katı}$	:	Sıvı Damlasının Katı Yüzeyde Oluşturduğu Gerilme
$\gamma_{sıvı}$	:	Sıvı Damlasının Kendi İçinde Oluşturduğu Gerilme
γ_{gaz}	:	Sıvı Damlasının Buharlaşması ile Oluşan Gerilme
$\gamma_{katı-sıvı}$	:	Damla ile Katı Yüzey Arasındaki Bileşke Kuvvet
$\gamma_{katı-gaz}$	:	Buhar ile Katı Yüzeyin Oluşturduğu Bileşke Kuvvet
$\gamma_{sıvı-gaz}$	:	Damla Buharı ile Damla Arasında Oluşan Bileşke Kuvvet
μm	:	Mikrometre
s	:	Saniye
V	:	Hacim
h	:	Damla Yüksekliği
R	:	Damla Çapı

ÖNSÖZ

Çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Mehmet ORHAN' a teşekkürlerimi borç bilirim.

Aynı zamanda deneysel süreçte gerekli bilgi ve materyal teminini üstlenip, modern bilimin gelişimine verdiği önemle ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan Sirmersan Mermer A.Ş. Tasarım Merkezi Müdürü Dr. Yiğitcan SİRKECİ' ye, uygulamalarımın bir kısmını tamamladığım Uşak Seramik Sanayi A.Ş. Araştırma ve Geliştirme Merkezi' ne teşekkür ederim.

Beni bugünlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamını bilecek şekilde getiren ve en önemlisi sorgulama yeteneğimin gelişmesini sağlayan, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Orhan Can CANAGİR

1. GİRİŞ

Günlük hayatta kullandığımız ve gıdayla teması olan ürünlerin temiz olması sağlığımız açısından önemlidir. Bu ürünlerin fiziksel ve kimyasal deformasyonlara karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla çeşitli kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bilinen eski yöntemler kalaylama, vernikle kaplama, boyama ile kaplama olmakla beraber; dekoratif amaçlı iç ve dış mekânlarda kullanılan seramik, mermer, granit gibi doğal taş ve türevi olan ürünler için polimer tabanlı camsı yüzey koruyucu kaplamalar yapılmaktadır. Kaplama yöntemlerinin gelişmesi ve dayanıklılığının artırılmasının ardından bu yüzeylerin temizlenebilirliği bir diğer fenomen halini almıştır.

Temizlik ürünleri kimyasal tabanlıdır ve bu ürünlerin insanla/gıdayla teması ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Son zamanlarda özellikle hastane ortamının temizlenmesi ve dezenfeksiyonu, patojenlerin yayılmasını önlemek amacıyla daha fazla dikkate değer bulunmuştur. Sağlık sektöründe yüzey temizliğinin önemi git gide artmaktadır [1]. Bu konuyla ilgili olarak Dünya Sağlık Örgütü temizlik ve dezenfeksiyonun antimikrobiyal direnci azaltmak için çok önemli olduğunu onaylayan bir Küresel Eylem Planı geliştirdi [2]. Aynı zamanda temizlik ve dezenfeksiyonun, sağlık sektöründe salgın hastalıkların kontrolünde ve önlenmesinde kilit bileşen olduğunu göstermektedir [3]. Hastane ortamının temizlenmesi ve dezenfeksiyonu için yeni, ileri teknolojiler kullanıma sunulmuştur [4-6]. Temizlik ürünlerinin sıkça kullanıldığı bir diğer alan da evlerimizdir. Özellikle banyo, tuvalet ve mutfaklarda kullanılan temizlik ürünleri her ne kadar ev tipi olsa da ağartıcı, amonyak, kuaterner amonyum bileşikleri ve spreylerin kullanımı solunum sistemine ciddi zararlar vermektedir [10-12]. Ev temizliği için ağartıcı kullananlarda, alerjik olmayan astım riski artmaktadır [7]. Özellikle evlerde kullanılan endüstriyel bazlı kimyasal temizleyicilerin daha sık astım ve olumsuz solunum semptomları oluşturdukları rapor edilmiştir [8,9]. Çamaşır suyu, 200 yıldan uzun süredir kullanılan bir sodyum hipoklorit çözeltisidir. Başlangıçta çamaşırları ağartmak için kullanıldı, sonra dezenfektan özelliklere sahip olduğu bulundu [13]. Çamaşır suyu diğer temizlik ürünleri ile karıştırıldığında düşük seviyede klor türevi tahriş edici maddelerin açığa çıkmasına sebep olur. Klorin ve kloramin gazlarının uzun süre solunmasında ve cilt ile temasında ciddi olumsuz sonuçlar açığa çıkar [14,15].

Yüzey temizliği ile ilgili bu kimyasal ürünlerin kullanımını en aza indirmek; yüzeydeki kir birikimini en aza indirmekle mümkündür. Mutfak, banyo ve tuvalet yüzeyleri başta olmak üzere birçok alanda, seramik ve mermer kullanılmaktadır. Bu doğal taşların korunabilmesi için mermerlerde epoksi tabanlı kaplamalar, seramiklerde ise sırt malzemesi kullanılmaktadır. Bu kaplamaların sıvı ile teması; katı-sıvı-gaz arasında oluşan “Temas Açısı” ile orantılıdır.

Temel olarak kaplamalar 2 ana gruba ayrılmaktadır:

- Hidrofobik
- Hidrofilik

Hidrofobik kaplamalı olan yüzeyler, yüzeye gelen su damlasını iterek su damlasının küre formuna yaklaşmasına neden olurken, hidrofilik kaplamalar suyun yüzey üzerine tutunmasını ve yayılmasını sağlamaktadır. Bu tip kaplamalar özellikle nem alma proseslerinde kullanılan ısı değiştiricilerin kanatları üzerine kaplanmaktadır. Isı değiştirici kanatlarının üzeri bu şekilde kaplanarak, eşanjör üzerinde su kalmasından dolayı, kireçlenme, korozyon, toz ve diğer maddelerin eşanjör üzerine yapışıp kalması engellenmiş olacaktır. Böylelikle eşanjör uzun bir süre kullanılmış olacaktır. Hidrofilik yüzeyler ise kaplama ve boyama yapılması durumunda, yüzey üzerine yayılarak daha kaliteli kaplama ve boya yapılabilir. Bu kaplamalar ile birlikte farklı kullanım alanlarında farklı ihtiyaçlara cevap verebilmektedir.

Bir yüzeyin su ile yaptığı temas açısı;

- 0-90 derece arasında hidrofilik,
- 90-180 derece arasında hidrofobiktir.

Söz konusu kaplamaların özelliklerini tespit etmek amacıyla en sık kullanılan yöntem, yüzeylerin farklı sıvılar ile (su dahil) yaptıkları temas açılarını ölçme yöntemidir. Bu yöntem yardımı ile yüzeylerin ne tip kaplamaya ve karaktere sahip olduğu tespit edilebilirken, aynı zamanda yüzey kaplama kalitesi de değerlendirilebilmektedir [17].

2. HİDROFOBİK VE HİDROFİLİK ETKİLEŞİMLER

Hidrokarbonlar, sıvı ve katı yağlar, inert atomlar, florokarbonlar ve H-bağları oluşturmayan ve su ile etkileşime girmeyi sevmeyen bazı polimerler, *hidrofobik* moleküller olarak adlandırılır. Hidrofobik kelimesi su itici anlamına gelmektedir. Daha genel anlamda çözünen madde ile çözücüsü arasında itici özellik olması durumudur. Benzer şekilde çözücüsü ile çözüneni bağ kuvvetleri açısından birbirini çekiyorsa, bu çözünmeye hidrofilik denir. Hidrofilik moleküller genellikle polardır ve yüksek H-bağlanma kapasitesine sahiptir. Hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler yüzey kimyası, kolloid kimyası ve biyokimya için çok önemlidir. Biyolojik hücre zarlarının, proteinlerin ve biyolojik olarak çok önemli olan moleküllerin üç boyutlu görüntülerini elde etmede kullanılmaktadır [18].

2.1 Hidrofobik Etki

Su molekülleri, polar olmayan hidrofobik bir molekülle temas ettiğinde bu iki molekül arasında H-bağ temassızlığı yaşanır. Bu durum termodinamiksel açıdan elverişsizdir. Eğer hidrofobik molekül, su molekülünden daha küçükse; su molekülündeki serbest hidrojen bağları su molekülünün çevresinde toplanmayı tercih ederler. Daha sonra su molekülleri hidrofobik molekül etrafında, klatrat olarak bilinen kararsız yapıda kafesler oluşturur. Kafes yapısındaki H-bağları bir bütün su damlasındaki iç çekim kuvvetleri kadar güçlü olmasa da, hidrofobik yüzeyle temas ettiğinde, bu bağlar aracılığıyla su molekülleri yüzeyde birbirlerine tutunurlar. Hidrojen bağlanma etkileşimlerinden bildiğimiz kadarıyla, bir bütün su damlasında, her su molekülü, komşuları ile molekül başına 3 ila 4 hidrojen bağı kurarlar. Termodinamik olarak bir molekül bağ oluşturduğunda statik hale getirilirse, entropisini yok etmek zorundadır fakat dinamik etkide moleküller arası hareket fazla olduğundan entropi var olacaktır. Dinamik haldeki su molekülleri, hareket devam ettikçe kendi etrafında ve komşu molekülleri etrafında dönerek, sürekli bir bağ koparma ve bağ oluşturma karakteri içindedir. Bu nedenle de serbest enerji düzeyleri oldukça yüksektir. Bununla birlikte küçük bir hidrofobik molekülün etrafında kafes yapısı oluşturulduğunda, su molekülleri dört koordinasyonda serbest H-bağına sahip

olurlar. Bu sebeple statik su molekülleri dinamik molekül etkileşimlerine göre daha düzenli ve düşük entropi düzeyli bir yapı oluştururlar [18].

Su – hidrofobik molekül etkileşimi; entalpiden ziyade entropi kavramıyla açıklanabilir ve büyük ölçüde sıcaklık değişiminden etkilenir. Su molekülünün hidrofobik molekül etrafında sıralanmasından kaynaklanan itici entropi su moleküllerinin bir araya gelmesini sağlar. Böylece mevcut su moleküllerinin hidrofobik moleküllerle temas yüzey alanı azaltılmış olur. Termodinamik açıdan, hidrofobik bir bileşiğin saf suya aktardığı serbest enerji, ΔG_{tr} , oluşan entalpi, ΔH_{tr} , ve entropi, ΔS_{tr} , terimleri ile gösterilir. Oda sıcaklığında hidrofobik bir yüzeyden suya transfer edilen entalpi değeri ihmal edilebilir. Çünkü suyun yüzeye yaptığı etki ile yüzeyin suya yaptığı etki hemen hemen aynıdır. Ancak entropi terimi negatiftir çünkü su, hidrofobik molekül etrafında sıralı kafes yapısı oluşturmaya eğilimlidir ve bu durum toplam entropinin azalmasına neden olur, ΔS_{tr} . Serbest enerji denkleminde göre ($\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T \Delta S_{tr}$) oda koşulları göz önüne alındığında $\Delta H_{tr} \approx 0$ ve $\Delta S_{tr} < 0$ olduğundan, serbest enerji $\Delta G_{tr} > 0$ olmaktadır. Bunun anlamı şudur: Bir hidrofobik molekülün su fazına aktarılmasından yana olmadığı ve bu nedenle ayrı bir fazda toplanmayı tercih ettiği görülmektedir. Bu nedenle hidrofobik bileşikler suda çok az çözünürlerdir. Pratikte, suyla temas halinde olan hidrofobik moleküller, su yerine birbirleriyle etkileşime geçmeyi tercih ederler ve toplam yüzey alanlarını en aza indirmeye ve suyla karışmayan bir faz oluşturmaya çalışırlar. Örneğin, suya bir miktar hidrokarbon damlatıldığında, hidrokarbon damlacıkları daha büyük bir yapı oluşturmak için bir araya gelmektedir. Aynı durum yağ damlacıklarının su ile etkileşimlerinde de geçerlidir. Suyun hidrofobik molekülleri bir araya getirme yeteneği biyokimyada sıkça kullanılır [18].

Yüksek sıcaklıklarda ($\sim 110^\circ\text{C}$), termal hareketlerin katkısı sebebiyle, klatrat kafesleri kırılır ve entropi katkısı sıfıra yaklaşır. Böylece sıcaklık arttığında, hidrofobik grupların etrafındaki su molekülleri etkisiz hale gelerek, hidrofobik grupların birbirini daha fazla çekmesini sağlar. Yüksek sıcaklığın etkisiyle transfer edilen entalpi pozitif döner (ve ΔG_{tr} , serbest enerji denkleminde de görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla negatif değer alabilir).

Özetle, entropi ve entalpinin değişken sıcaklık koşullarındaki etkileri, serbest enerji enerjisiyi değiştirdiğinden; hidrofobik etkinin optimum seviyeye çıktığı bir

sıcaklık değeri vardır. Bu optimum sıcaklığın üstünde ve altındaki derecelerde hidrofobite azalmaktadır [18].

2.2 Hidrofobik Etkileşimler

Hidrofobik etkileşim, su içindeki hidrofobik yüzey veya moleküller arasındaki güçlü çekim etkisi olarak tanımlanır. Bu çekim etkisi, hidrofobik materyalin serbest alanda moleküler çekim ile bütünlüğünü sağlamasından daha kuvvetli bir etki yapar. Bu durum, su içinde hidrofobik materyaldeki van der Waals bağlarının azalması durumuyla çelişmektedir [18].

Su içerisine hidrofobik materyal enjekte edildiğinde, su molekülleri arasındaki serbest hidrojen bağları, hidrofobik moleküllerle etkileşime girmektense kendi içlerinde birbirlerine tutunurlar. Bu durum hidrofobik materyalin sıkışmasına ve yüzey alanının azalmasına sebep olur. İki hidrofobik molekül bir arada bulunduğu anda ise bağlanma enerjisini suya aktarır ve böylece sistemin toplam serbest enerjisi azalır. Havadaki hidrokarbonlar veya florokarbonlar arasındaki çekim; (çoğunlukla van der Waals) bu molekülleri suya yerleştirdiğimizde çok fazla artar. Örneğin serbest uzayda temas eden iki metan molekülü için, etkileşim çifti potansiyel enerjisi -2.5×10^{-21} J'dir, oysa su içinde etkileşim çift potansiyeli -14×10^{-21} J mertebesine yükselmektedir [18].

Özetle hidrofobik moleküllerin bağlama enerjilerinin artırılmasında, su molekülündeki serbest H-bağlarının etkisi büyüktür.

2.3 Hidrofilik Etkileşimler

Bir molekülün bir hidrofilik molekülü ya da bir hidrofilik grubu genellikle polardır ve H-bağı yapabilir. Bu da su içinde diğer hidrofobik çözücü maddelere kıyasla daha kolay çözülmesini sağlar. Çözülme, su ile karıştırılma veya su ile ıslatılma eğilimi gösterir. Su içerisinde iki çözünen molekül suda birbirlerini ittiğinde hidrofilik etkileşim olarak adlandırılır. Ancak hidrofilik etki olarak bilinen bir olgu yoktur [18].

Güçlü hidratlanmış iyonlar ve moleküller içeren elektronegatif atomlar (N ve O gibi) hidrofiliktir. Bu gruplar H ile güçlü bağ kurarlar. Bununla birlikte, bazı iddiaların aksine, bir polar grup mutlaka hidrofilik yapıda olmak durumunda değildir. En önemli hidrofilik moleküller; glikoller, alkoller, gliserol, glukoz ve diğer şekerler, üre, polietilen oksit ve metakrilik asit içeren polimerlerdir. En önemli hidrofilik gruplar karboksilat ($-\text{COO}$), sülfonat ($-\text{SO}_3$), sülfat ($-\text{SO}_4$) vb olarak sıralanabilir. Hidrofilik gruplar, birbirleriyle değil su ile etkileşimde olmayı tercih ederler. Moleküller içeren hidrofilik grup genellikle havada bulunan ve su buharından veya diğer gazlardan su emmesi bakımından *hidrosgobiktir*. Hidrofilik polar gruplardan bazıları ise, uzun zincir yapısı oluşturduğunda hidrofobik özellik gösterir. Bu polar gruplardan bazıları; amin [$-\text{NH}(\text{CH}_3)$], eter ($-\text{OCH}_3$), amid ($-\text{CONH}_2$), alkol ($-\text{OH}$), merkaptan ($-\text{SH}$),’dir. Molekül zincirinin hidrofobik kısmı hidrofilik etkileşimleri önler. Bu şekilde hidrofilik ve hidrofobik grupları içeren moleküller ise *amfifilik* olarak adlandırılır. Hidrofilik kısım su ile etkileşime girerken hidrofobik kısım kendi içinde kararlı yapısını korur. Bu sebeple bu yapılar su içerisinde küresel misel yapısı oluştururlar [18].

3. KATI YÜZEYLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

3.1 Katı Yüzeyin Özellikleri

Katı molekülleri pratikte birbirlerine neredeyse boşluksuz olarak bağlanmışlardır. Bu durum moleküllerin hareketlerini kısıtlar niteliktedir ve sıvı moleküllerinin davranışlarının tersine başka bir konuma taşınmazlar. Bireysel atom ve moleküller, sadece bulundukları konumda titreşebilirler. Sonuç olarak, katı yüzeyler; yüzey alanlarını en aza indirmek için sıvı karakteri gibi bir dengeli içyapı ve gerilim oluşturamazlar. Bununla birlikte prensipte tüm katılarda yüzey gerilimi vardır ve katı atomları aynı sıvılarda olduğu gibi bir iç çekim oluştururlar. Yüzey gerilimi sebebiyle katılardaki fiziksel şekil değişikliği, sıvılarda olduğu gibi gözle görülebilir bir değişikliğe sebep olmaz. Bu diferansiyel mertebedeki yüzey gerilimini ölçmek zor ve belirsiz bir işlemdir. Bu sebeple katı yüzey gerilimini ölçmek için dolaylı metotlar (damla temas açısı vb.) kullanılmaktadır.

Katı maddeler dış ortam sıcaklığında bir dış kuvvet ile deforme olduklarında, genellikle elastik şekil değişikliğine maruz kalır ve sıcaklık etkisi geçtiğinde madde eski formuna geri döner. Sıcaklık etkisi ile birlikte bir test numunesi eğer dış kuvvetler ile çekme testine tabi tutulursa malzeme önce akma dayanımına kadar rijitliğini korur, ardından akma sınırında elastik şekil değişikliği gerçekleşir. Çentik etkisi artmaya başlar ve malzeme kopma dayanım sınırında kalıcı deformasyona uğrar. Akma dayanımı ile kopma sınırı arasında malzeme molekülleri viskoz özellik göstererek plastik deformasyona sebebiyet verirler. Sıcaklığın malzeme üzerindeki etkisini azaltabilmek için sinterleme metodu kullanılır. Bu metot ile dış kuvvetlere karşı malzemenin dayanımı artırılmış olur.

Günlük hayatta kullanılan tüm katı yüzeyler, yüzey kaplama metotlarıyla (kalaylama, boyama, sinterleme, epoksi ile kaplama, sır ile kaplama vb.) koruma altına alınması gerekmektedir. Katı materyal doğadan çıkarıldığı gibi kullanıldığı takdirde, yüzey üzerinde hızlı şekilde deformasyon oluşur. Genellikle çoğu doğal yüzey, değişken ölçekte amorf yapıya, çok azı da kristal yapıya sahiptir. Bazı katı maddeler,

ortamda bulunan gazların etkisiyle yüzey deformasyonuna uğrarlar. Örneğin, alüminyum gibi metaller ortam koşullarında, yüzeylerinde oksit tabakası oluştururlar. Oksijen, kovalent bağ kuvvetleri sebebiyle metal yüzeyin en üst katmanında bulunan atomlarla birleşir. Bu durum zamanla yüzeyde bir oksit film tabakasının oluşmasına sebep olur ve yüzey deformasyonu yüzeyden derinlere indikçe artar. Yüzey deformasyonunun çok hızlı gerçekleştiği alüminyum yüzeylerde, işte bu sebeple lehim, kaynak, kaplama gibi işlemlerin yapılması çok zordur. Öte yandan adsorbe edilen tekli gaz katmanları genellikle en yüksek yüzey enerjili katıların yüzeyinde bulunur. Havanın kendisi çoğu katı maddeyi adsorbe eder; kum da dahil olmak üzere çoğu tozun çökme özelliklerini değiştirir. Hava, toprağın üzerinde adsorbe olduğu zaman toprağın ıslanması zorlaşır. Bu durum yaz yağmurlarında toprağın suyu ememesinin ve su baskınlarının oluşmasının başlıca sebebidir. Bu gerçeklerin fark edilmesiyle birlikte kristal yapılar üzerine birçok deneysel çalışma yapılmış ve akademik anlamda bu konuya derinleşilmiştir [19].

Tanım olarak, ideal bir katı yüzeyin atomik olarak düz ve kimyasal olarak homojen olduğu varsayılmaktadır. Bununla birlikte, böyle ideal bir katı yüzey yoktur. Bütün gerçek katı yüzeyler, mevcut düzensizlikleri düzeltmek için parlatma yapılmadığı sürece, genellikle 0 Kelvin'in üzerindeki sıcaklıklarda son derece düzensizdir. Sıcaklık artışı ile kusurların sayısı artar. Katı yüzeyler, farklı uzunluk ölçekleri üzerinde bir yüzey pürüzlülüğüne sahiptir ve aynı zamanda, yüzeyde farklı kimyasal grupların, katışıklıkların veya kristallerin varlığından dolayı, bir dereceye kadar kimyasal olarak heterojendir. Yüzey pürüzlülüğü, gerçek yüzey alanının görünen yüzey alanına oranı olarak tanımlanır ve tüm pratik yüzeyler için 1'den büyüktür. Son zamanlarda, atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ve tarama tünelleme mikroskobu (TTM) gibi tarama sondası mikroskopi teknikleri ile yüzey atomlarının görüntülenmesi mümkün hale gelmiştir. Atomik düzeyde, katı yüzeylerin, düz bölgeler ile kusurlar, basamaklar, kıvrımlar ve nokta kusurları karışımından oluştuğu bulunmuştur. Böylece, her bir yüzey alanı kendi lokal yüzey pürüzlülüğüne sahiptir [19].

Bu bireysel yüzey alanlarının her birinin etrafındaki atomların lokal dağılımı farklı olduğundan, bunların elektronik özellikleri, fiziksel tepkisi ve yüzey kimyası da farklıdır ve bu aynı özelliklere sahip katı bir yüzey üzerinde iki bitişik atomun

incelenmesiyle genelleştirilemez. Daha büyük ölçekte, katı yüzeyler de çok karmaşıktır. Çok sayıda küçük çatlaklar ve sıklıkla küçük kristaller ile tüm olası yönlerde parçalanmış bölümlere sahiptirler. Bir katı tamamen kristalleşmiş ve sadece tek bir kristalden oluşsa bile, o zaman üzerinde çok farklı yüzeyler olabilir; yüzler, kenarlar ve köşeler bir standarda göre değil tamamen gelişigüzel olarak yüzeyde var olacaktır [19].

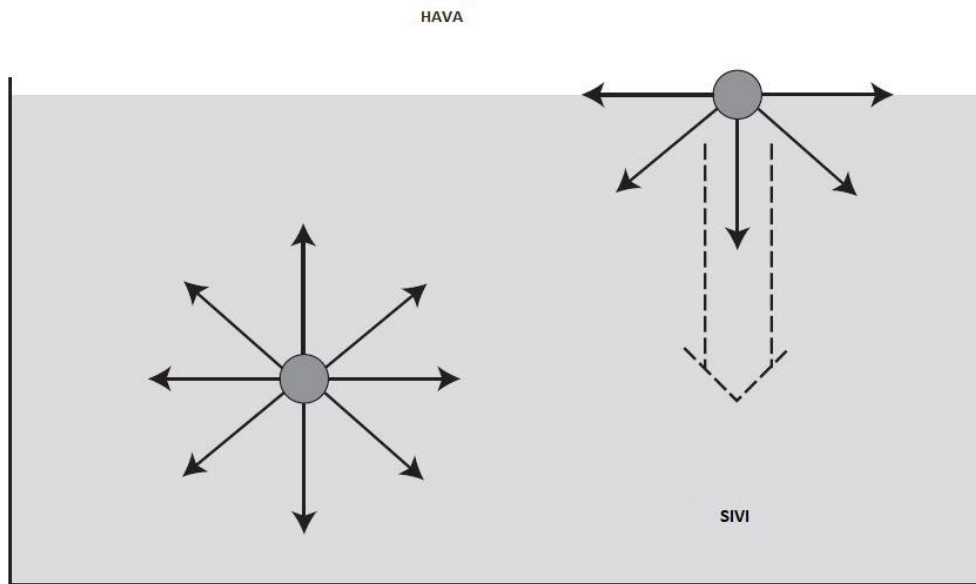
Sonuç olarak bir katı maddenin üst yüzey tabakasının kimyasal yapısı, yüzey özelliklerini belirler. Bu üst tabakalar aynı kimyasal gruplardan oluşuyorsa yüzey, kimyasal olarak homojendir. Eğer farklı kimyasal gruplardan oluşuyorsa kimyasal olarak heterojen olarak adlandırılır. Bir yüzey tabakasında iki veya daha kimyasal olarak farklı madde bulunması yüzeyin çeşitliliğini ve davranışını etkiler. Bir yüzeyin kimyasal heterojenliği; adhezyon, adsorpsiyon, ıslanabilirlik, biyo-uyumluluk, basılabilirlik ve yağlama davranışlarını temelden etkileyen ve endüstride sıkça kullanılan önemli bir özelliktir. Bir yüzeyin geliştirilmesinde, malzemenin hangi fonksiyonu yerine getireceği doğru bir şekilde belirlenmeli ve ardından bu fonksiyona uygun yüzey tasarımı yapılmalıdır.

3.2 Yüzey Gerilimi, Serbest Yüzey Enerjisi ve Katıların Yüzey Gerilimi

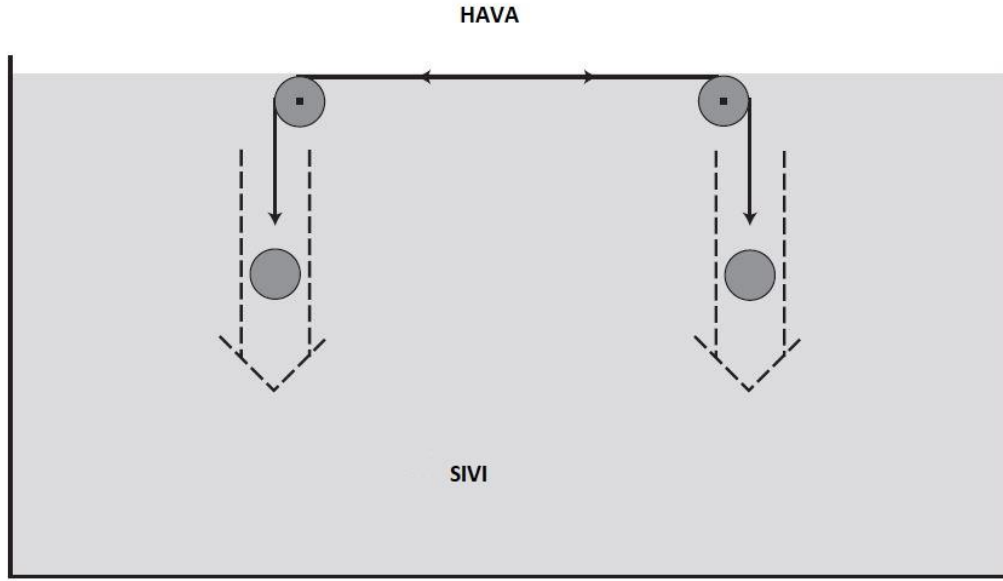
3.2.1 Yüzey gerilimi ve katı yüzeylerin serbest enerjisi ile ilişkisi

Katı yüzey molekülleri genellikle sabit olduğundan, katı molekülleri yüzey alanını en aza indirmek için kendiliğinden hareket edemezler. Bu durum sıvı atomların karakterinden oldukça farklıdır. Sıvılarda, kohezyon kuvvetleri molekülleri, moleküllerin yer değiştirme ve kendi etrafında dönme hareket serbestliğini sağlayacak şekilde birbirine bağlar. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi sıvı molekülü, kontrol hacmi içerisindeki diğer moleküller tarafından çevrelenir ve her yöne doğru çekilir. Bunun sonucunda molekül üzerindeki bileşik kuvvet sıfır olur. Ancak sıvı molekülleri üzerindeki kohezyon kuvvetleri, kontrol hacmi çekirdeğinden dışa doğru ilerledikçe azalır. Kontrol hacminin en dışındaki sıvı molekülleri de çekirdeğe ulaşmak için kohezyon kuvvetlerinden etkilenir ve bu

durumda dış moleküller üzerinde yüzeye dik iç çekim ile sonuçlanır. Yüzey moleküllerinin sayısı azaldıkça yüzey alanı da azalmaya başlar. Yüzeyde olan bu gerilmeler, çekirdeğe yerleşebilecek azami molekül sayısı tamamlanana kadar devam eder. Yüzeye dik iç çekim kuvvetleri, Şekil 3.2’de şematik olarak gösterildiği gibi bir yanal gerilim oluşturur. Bu şekilde, yüzey moleküllerinin basit kasnak düzeneğine benzer şekilde davrandığını varsayarsak; dik kuvvetler sebebiyle iki sıvı molekülü arasında yanal çekim kuvveti oluşur. Sıvı yüzeyi için yüzey gerilimi; yüzeye paralel olarak etki eden birbirine zıt kohezyon kuvvetleri ile tanımlanabilir. Bu çekim yüzeyinde “sıvı zar tabakası” oluşturur [20].



Şekil 3.1 : Sıvı bir molekülün sıvı ve yüzeyde şematik gösterimi.



Şekil 3.2 : Yüzeydeki iki sıvı molekül arasındaki yüzey geriliminin şematik gösterimi

Normal şartlarda yüzeye damlatılan su, yüzey gerilmeleri sebebiyle mümkün olan en küçük yüzey alanına ulaşmak için küre formunu alır. Bununla birlikte, yerçekimi, manyetik, elektriksel veya başka dış kuvvetler mevcutsa, uygulanan kuvvetin boyutuna ve düşüş mesafesine göre şekil bozulmaları oluşabilir (Örneğin, yerçekimi büyük damlaları düzleştirebilir.) [20].

Yüzey gerilimi katı yüzeylerde minimum seviyededir ve sıcaklık bu gerilimin bir fonksiyonudur. Katı, form aldıktan sonra moleküller yerlerini korurlar ve sadece titreşirler. Gibbs denkleminin katı yüzeyler için uygulanması oldukça karışık ve belirsiz sonuçlar vermektedir. Bu sebeple katı yüzeyin serbest yüzey enerjisini ölçmek için yardımcı bir sıvı materyal kullanılması daha etkilidir. Sonuç olarak katı materyalin yüzeyinde *dengede olmayan* bir düzlem oluşur. Atomların denge pozisyonlarına gelmesi çok uzun bir süre (hatta sonsuz süre) alabilir [19]. Bu durum, moleküllerinin hareket kabiliyetinin kolay olmasından ötürü hemen hemen dengede olan bir sıvı yüzeyinden oldukça farklıdır. Bununla birlikte, katıların serbest yüzey enerjisinin tanımı sıvılarla aynıdır: “Katı bir yüzeyin birim alanını oluşturmak için harcanan iş.” Tanımdan anlaşılacağı üzere şu önemli farkı vurgulamakta fayda vardır. Katılar için yüzey gerilimi, yüzey serbest enerjisine eşit değildir. Ek olarak, bir sıvının yüzey alanı arttıkça, Gibbs denklemine göre yüzey moleküllerinin (veya atomlarının) sayısı, doğru

orantılı olarak artar. Oysa plastik deformasyona uğrayan bir katının yüzey alanı artsa da yüzey moleküllerinin artışı neredeyse sıfırdır. Plastik deformasyon neticesinde bağ kuvvetlerindeki zayıflama, komşu atomlar arasındaki mesafeyi artırır. Yüzey atomlarının sayısı ise stabil kalır. Bu noktada, yeni bir yüzey gerilimi, γ , başlangıç denge pozisyonunda katı moleküllerini bir arada tutmak için uygulanan birim uzunluk başına dış kuvvetler olarak tanımlanır. (Katı yüzeyler için molekül başına iki yönde meydana gelen iki boyutlu düzlemdeki gerilmeye eşdeğerdir.)

3.2.2 Katıların serbest yüzey enerjisinin deneysel tayini

Yüzey atomlarının ve moleküllerinin hareketsizliğinden kaynaklanan, ideallikten sapmalar ve yüzey kusurlarının varlığı katıların serbest yüzey enerjisini tanımlamada birçok teorik zorluk vardır. Kayıp bir atom ya da molekül gibi dislokasyonlar veya katı yüzey üzerindeki fazladan atomlar ya da moleküllerin varlığı, radyüslerin ve pahların varlığı, vida boşlukları, bu tür kusurların birkaç örneğidir. Dolayısıyla katı malzemenin ilk üretim zamanıyla yüzey serbest enerjisi orantılıdır. Öte yandan, birçok endüstriyel uygulamada, statik / dinamik dayanımlarını tayin edebilmek için katıların ortalama yüzey geriliminin önceden bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu ortalama yüzey gerilimini bulabilmek için deneysel yöntemlere başvurulur:

1. Kristal yapıları organik materyaller ve çoğu polimer (düşük enerjili katı maddeler) için yüzey gerilimi yüzeye damlatılan saf suyun temas açısı ölçümüyle bulunur.
2. Katı eritilebiliyorsa, yüzey gerilimi farklı sıcaklıklarda materyal sıvı iken ölçülür ve elde edilen deneysel veriler uygun yarı deneysel denklemler kullanılarak oda sıcaklığına göre hesaplanır. Katı maddenin yüzey entalpisi, eriyik sıcaklık değerinden %10 – 20 mertebelerinde daha büyük çıkacağı göz önüne alınmalıdır.
3. Katı materyal düzgün bir forma sahipse dislokasyonlar göz ardı edilerek birim alanına dış kuvvet uygulanarak kopma dayanımına bakılabilir. Ancak sonuçlar, katıların çok küçük bir kısmı için güvenilirdir. Bunun nedeni ise çentik etkisinin varlığıdır. Kopma deneyi sırasında mekanik deformasyon, kopma

enerjisinin büyük bir kısmını absorbe eder. Sünek malzemeler için güvenilir değildir. Gevrek malzemelerde uygulanması daha etkili sonuçlar verir. Ayrıca yüzeyler, test sırasında enerjinin belirlenemediği bir alan olan “kopmadan sonra yeniden dengelenme” sürecinde kayıp enerji açığa çıkarırlar. Örnek olarak bir mika kristali kopma deneyine eğer atmosfer şartlarında tabi tutulursa 375 mJ m^{-2} , vakum şartlarında tabi tutulursa 4500 mJ m^{-2} ‘lik bir yüzey gerilimi verir. Bu da ölçüm sırasında su buharı ve diğer yağlı materyallerin adsorbsiyonunun etkisini gösterir.

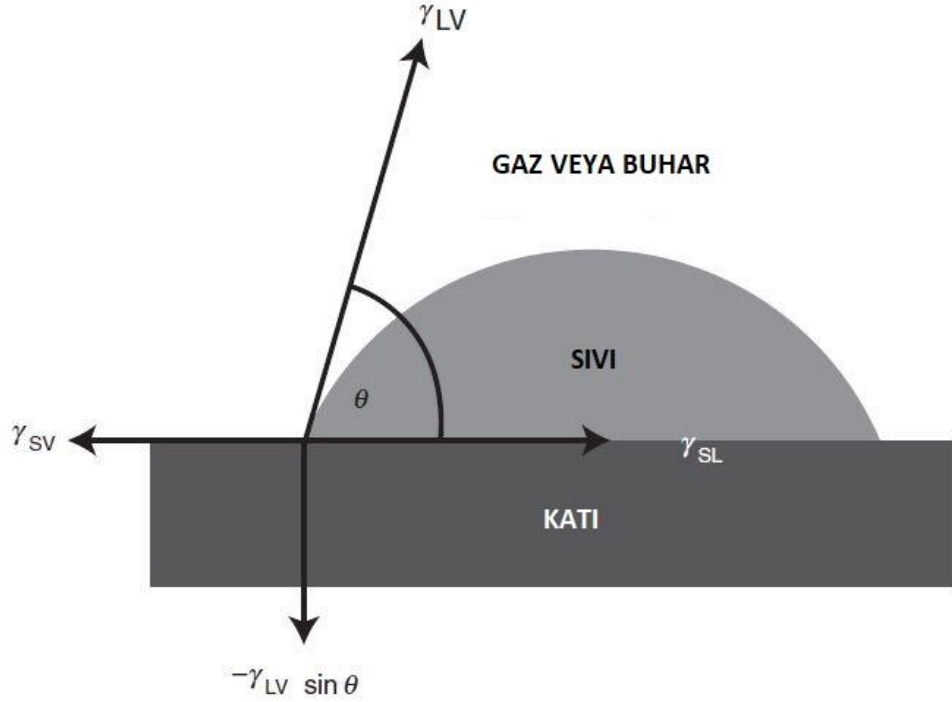
4. Toz katılar, katı ara yüzü tahrip eden solvent moleküllerinin çözünme etkisinden dolayı sıvı içerisine daldırıldığında ısı üretir. Bu ekzotermik ısı, tam olarak malzemenin molü başına sadece birkaç Joule’ dür. Bu ısı çıkışı gelişmiş kalorimetreler kullanılarak ölçülebilir.
5. Ters Gaz Kromatografisi yöntemi ile sabit fazda, toz haldeki katı ile, termodinamiksel, fiziksel ve kimyasal yapısı iyi bilinen bir gazın veya organik buharın etkileşimi ölçülür. Yüzeydeki farkı hesaplamak için, katı toz üzerindeki gazın adsorbsiyon sonuçları kullanılır. ($\gamma_{\text{katı}} - \gamma_{\text{katı-gaz}}$)
6. Küçük bir kristal yapıya bası kuvveti uygulanarak, kafes yapısındaki boşlukların değişimi X-Ray veya LEED metotları kullanılarak ölçülebilir. Daha sonra kafes yapısını oluşturan sabit değer ile bası etkisi altındaki değer kıyaslanarak yüzey gerilimindeki artış değeri hesaplanabilir. Yalnız bu metot; katı malzemenin içyapısından ziyade yüzeyinde etkili sonuçlar verir.

4. KATILARDA SIVI DAMLALARIN TEMAS AÇISI

4.1 Temas Açısının Tanımlanması ve Endüstride Kullanımı

4.1.1 Temas açısı teorisi

Katıların yüzey gerilimi, özellikle düşük serbest yüzey enerjisine sahip olan polimerler, hacimsel ve viskoz sınırlamalar nedeniyle doğrudan değil dolaylı yollarla ölçülürler. 3. Bölüm’ de anlatıldığı gibi, yüzey moleküllerinin bir katı madde içindeki hareketliliği, herhangi bir sıvı ile kıyaslandığında aşırı derecede düşüktür ve katı yüzey makroskobik ölçekte serbest yüzey enerjisini gösterecek kararlı yapıya geçemez. Katılarda yüzeylerdeki çıkıntılar, çatlakların, boşlukların varlığından dolayı sıvılardaki gibi kapilarite katılarda geçerli değildir. Katı yüzey geriliminin ölçülmesindeki en genel yöntem, katı yüzeye bırakılan su damlasının temas açısının ölçülmesidir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi su damlası 3 kuvvetin etkisi altında denge halindedir. Bu kuvvetler; katı ile sıvı arasında SL , katı ile gaz arasında SV , sıvı ile gaz arasında LV olarak tanımlanır. Denge koşulunda bu 3 kuvvet neticesinde yüzey ile vektörel kuvvet arasındaki açının adı *temas açısı* olup θ sembolü ile gösterilir.



Şekil 4.1 : Katı yüzey üzerindeki bir su damlasının, katı – sıvı – gaz fazlarının etkisi altındaki denge koşulunun şematik gösterimi

Temas açısı bir katının, bir sıvı tarafından ıslanabilirliğinin nicel ölçütüdür. Çok uçucu olmadıkça, düşük viskoziteye sahip herhangi bir sıvı (civa dahil) temas açısı ölçümünde kullanılabilir. Düşük temas açısı değerleri katı-sıvı arasındaki bağın kuvvetli olduğunun göstergesidir ve damla, yüzey üzerinde dağılma eğilimi gösterir. Bu duruma yüksek ıslatabilirlik denebilir. Yüksek temas açısı değeri ise zayıf katı-sıvı etkileşimi ve düşük ıslatabilirliğin göstergesidir. Eğer;

- $\theta < 90^\circ$ ise yüksek ıslatabilirlik,
- $\theta > 90^\circ$ ise düşük ıslatabilirlik
- $\theta = 0^\circ$ tam ıslatabilirlik
- $\theta = 180^\circ$ ıslatamamazlık

şeklinde bir tanımlama yapmak doğru olacaktır. Biraz daha detaylı inceleyecek olursak, mikroskobik ölçekte; eğer katı düşük enerjili bir yüzeye sahipse, sıvı moleküllerinin birbirini çekmesinden daha az bir kuvvetle sıvının moleküllerini çeker. Düşük yüzey enerjili katı, sıvı moleküllerinin kararlı yapıya geçme eğilimine sebep

olan serbest yüzey enerjisini yenemediğinden; sıvı ile katı yüzey arasındaki θ açısı 90° den büyük olur. Sıvı geometrik şekil olarak küresel forma yaklaşır.

T. Young 1805 yılında “temas açısı dengesi” ni tanımlayan ilk kişidir. Üç fazlı kesişim noktasında kuvvetlerin vektörel toplanması (4.1) denkleminde verilmiştir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4.1)$$

Burada γ yüzey gerilimi (veya yüzey serbest enerjisi) terimidir. Eğer, $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ ise yüksek yüzey enerjili bir katının varlığını gösterir, ($\cos \theta = 1$) ve bu durumda ($\theta = 0$) olur. Bu, sıvının katı yüzey üzerinde tam yayılmasını gösterir. Diğer taraftan bu dengeyi daha net analiz edebilmek için ($\gamma_{LV} \sin \theta$) kuvveti bulunmalıdır. Bu kuvvet, katı maddenin yüzeyindeki gerilme alanına karşılık gelen bir ($-\gamma_{LV} \sin \theta$) kuvvetiyle dengelenir.

Young denklemini termodinamiksel açıdan incelersek, sıvı damlasının yüzeye temas etmesi ile iç gerilmeler ile denge konumuna gelmesi arasındaki kapladığı yüzey alan farkı ΔA olmak üzere, yüzey serbest enerjisindeki değişim;

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (4.2)$$

Denge durumunda ara yüzey alanı sınırdan sıfıra indiğinde,

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (4.3)$$

$(\Delta G/\Delta A)$ ifadesi ikinci mertebeden bir diferansiyel denklem gibi davranır ve $\Delta A \rightarrow 0$ limiti alınarak (4.2) no’lu denklem tekrar düzenlenirse,

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = [(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta)] = 0 \quad (4.4)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = 0 \quad (4.5)$$

Görüldüğü gibi Denklem (4.5), Denklem (4.1) tarafından ifade edildiği gibi Young denklemi ile aynıdır.

4.1.2 Temas açısının endüstriyel uygulamalarda kullanılması

Temas açısının ölçülmesi, katı-sıvı arasındaki etkileşimin ve karışmaz sıvılar arasındaki etkileşimin daha iyi anlaşılması açısından çok önemlidir. Farklı katı yüzeylerin sıvılarla olan etkileşiminden doğan temas açılarının ölçümü ile ilgili geniş bir literatür, uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu katı-sıvı arasındaki etkileşim, kimyasal ve fiziksel süreçleri anlamada önemli bir rol üstlenmektedir. Farklı kompozit yapıların (cam-metal, deri-kumaş, ahşap-kağıt vb.) yapıştırılması, yapıştırıcı sıvının yüzeylere tutunabilmesiyle doğrudan ilişkilidir. Bu tutunabilirlik (hidrofil yapı) iki farklı kompozitin etkili şekilde yapıştırılabilmesi için, temas açısı ölçümleri ile doğrudan ilişkilidir. Boya ve kaplama endüstrisinde de θ 'nın belirlenmesi gerekmektedir. Kaplama veya boyanın, malzemeyi uzun yıllar dış etmenlere karşı koruyabilmesi için yüzeye sıkı sıkıya tutunabilmesi şarttır. Aynı zamanda daha hafif kompozit materyallerin (kağıt, metal, ahşap, plastik vb.) birbirleriyle çalışabilmeleri için yapıştırıcı kimyasal maddelerin bağlayıcı olarak kullanılması ve uzun yıllar dayanması gerekmektedir. Temas açısı ölçümüyle ara yüzdeki etkileşim gücü belirlenmektedir. Kaplama formülasyonunun etkinliği (örneğin bir araba gövde kaplaması) vernik yüzeyin hidrofobik yapıda olmasıyla paraleldir. Yeni, çevre dostu su bazlı kaplamaların ve mürekkeplerin ortaya çıkması, mürekkep performansını geliştirmek için kağıt endüstrisinde mürekkep emiciliğini artıracak yenilikçi araştırmaların başlamasına sebep oldu. Mürekkeplerin polimerik gıda ambalaj film ürünlerine yapışması direk olarak yüzey kimyası ile ilintilidir. Ambalaj boyar maddelerinin uzun yıllar solmadan ve silinmeden kalabilmesi, yüzey temas açısı ölçümleri ile mümkündür. Örnek olarak, bir ofset baskı işleminde yer alan tüm malzemelerin, optimum baskı kalitesine ulaşmak için belirli bir yüzey serbest enerjisine sahip olması gerekir. Bu nedenle baskı işleminde birçok adımda temas açısı ölçümleri gereklidir. Diğer taraftan, güçlendirici elyaf ve polimerik (reçine) matris sistemlerinden oluşan kompozit malzemeler, geleneksel metallerin ve diğer ağır ve zayıf malzemelerin yerini almıştır. Bu yenilikçi materyaller havacılık, otomotiv, spor endüstrisi başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, halı liflerinden cerrahi önlüklere kadar geniş bir yelpazede yüzey koruma sağlamak için kaplama işlemi yapılmakta; bu kaplamalar ile anti-statik veya leke önleyici yüzeyler elde

edilmektedir. Liflerin veya kumaşların hidrofil/hidrofob yapısı temas açısı ölçümleriyle kontrol edilmektedir.

Tıbbi, farmasötik ve kozmetik endüstrileri, araştırma ve kalite kontrol laboratuvarlarında temas açısı ölçümlerini kullanır. Biyouyumluluk, tıp ve dişçilik endüstrilerinde önemli bir konudur. Tek kullanımlık kontakt lensler, kateterler, diş protezleri ve vücut implantları oluşturmak için yüzeyi modifiye edilmiş biyomateriyaller kullanılmaktadır. Buradaki en önemli husus biyolojik olarak uyumlu olmaları, yani insan vücudu tarafından reddedilmemelidirler. Diş cerrahisinde, doğal diş ve implant arasında iyi bir yapışma gereklidir. Anlaşılacağı üzere, tüm ıslanabilirlik ve biyouyumluluk çalışmalarında temas açısı ölçümleri gereklidir. Kontakt lensler için temizleme çözeltisi formülasyonunun etkinliği, lensin ve çözeltinin yüzey serbest enerjisinin optimize edilmesiyle geliştirilebilir. Öte yandan, özel yüzey işlemlerinin uygulanması, büyük ölçüde farmasötik bir tozun dağılımını ve çözünme davranışını etkileyebilir. Oral olarak alınan farmasötik bir toz, tablet veya kapsülün veya transdermal olarak uygulanan kontrollü salım ilaç ürününün çözünme davranışı, temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümleri yardımıyla geliştirilebilir. Kozmetik endüstrisinde, temas açısının ölçülmesiyle şampuan, temizlik solüsyonları, güneş kremi, vücut kremleri ve losyonların etkinliği incelenebilmektedir. Emiciliği arttırmak veya ıslaklığa karşı koruma sağlamak için temas açısı ölçümleri ile bebek bezi gibi süper hijyenik ürünler geliştirilmiştir. Pestisit veya gübre formülasyonlarının yüzey gerilimi, toprağa yayılmalarını doğrudan etkiler. Benzer şekilde, petrolle kirlenmiş deniz veya toprak, yüzey aktif madde çözeltileri kullanılarak parçalanabilir ve temizleme işlemi, petrolle yüzey aktif madde arasındaki temas açısı ölçümleri vasıtasıyla geliştirilir. Son zamanlarda, elektronik endüstrisinde yarı iletken yüzeylerin temizliği için temas açısı yöntemi kullanılmaktadır. Yeni geliştirilen nanoteknoloji alanı için temas açısı büyük bir potansiyele sahiptir.

5. TEMAS AÇISI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

5.1 Statik Temas Açısının Ölçülmesi

Temas açısı ölçümü ilk etapta çok basit gibi görünebilir. Ancak termodinamiksel açıdan doğru ölçümün yapılabilmesi için uygun ortam koşullarının yaratılması şarttır. Materyal teste tabi tutulmadan önce kondisyonlanmalıdır. Substrat uygun şekilde hazırlanmazsa, damla oluştururken çok saf sıvılar kullanılmazsa ve damla buharlaşması göz ardı edilirse yanlış temas açısı sonuçları elde edilebilir.

Açı ölçümü için birçok farklı yöntem geliştirilmesine rağmen popüler kullanıma sahip iki yöntem vardır. Bunlar; bir video kamera veya gonyometre kullanılarak gözenekli olmayan bir düzgün katı üzerine damlatılan sıvının statik temas açısının ölçülmesi ve hareketli bir yüzeyin test sıvısına daldırılıp çekildiğinde etkileşim kuvvetlerini gösteren tansiyometre kullanılarak temas açısının ölçülmesidir.

5.1.1 Video kamera veya gonyometre kullanılarak statik temas açısının doğrudan ölçülmesi

En yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Şekil 5.1’de görseli bulunan test cihazında damla, 5 $\mu\text{m}/\text{devir}$ ilerleme ile hareket eden bir şırınga vasıtasıyla test numunesinin üzerine damlatılır. Damla olarak genelde saf su kullanılır. Damla, yakınlaştırma yeteneği güçlü optik lensle donatılmış bir kamera aracılığıyla bilgisayar ortamında görüntülenir. Bir bilgisayar yazılımı ile tamlar temas açısının tanjant değeri hesaplanır. Çok hassas ölçüm yapabilme yeteneğine sahip olan bu test cihazı, tanjant açı değerini 5 ms zaman aralıklarında 10 s boyunca ölçerek ortalama değeri bulur.



Şekil 5.1 : Attension Theta statik temas açısı ölçüm cihazı

Bu yöntemin uygulanabilmesi için öncelikle uygun atmosferik koşulların laboratuvar ortamında sağlanması gerekmektedir. Aynı zamanda görüntü işleme için damla üzerine soğuk ışık kaynağının uygun açıyla gelmesi gerekmektedir. Testi yapan laborantın yetkinliğine ve tecrübesine bağlı bir işlem olup damla miktarının doğru ayarlanamaması, statik θ temas açısının yanlış ölçülmesine sebep olabilir.

Katı ile sıvı etkileşimini anlamlandırabilmek için tek seferlik statik temas açısı ölçümü yeterli değildir. Çünkü pratikte katı yüzey, her ne kadar yüzey pürüzlülüğü minimize edilse bile, boşluklu yapıya sahiptir. Bu durum yüzeyin heterojen davranış göstermesi ile sonuçlanır. Bu sebeple katı test numunesi üzerinde birden fazla bölgede tekrarlı statik θ temas açısı ölçümleri yapıp ardından ortalama değer belirlenmelidir. Aynı zamanda damlanın numune üzerine düşme mesafesi, düşme süresi ve damla miktarı da tekrarlı ölçümde dikkatle ayarlanmalıdır. Deneysel olarak sadece iki tip temas açısı ölçüm tekniği standartlaştırılmıştır.

1. Bir şırınga vasıtasıyla katı test numunesinin üzerine, sıvı enjekte edilir. Damla test numunesinin üzerine bırakılmadan önce iğnenin ucunda oluşturulur. Bir buton vasıtasıyla damla yüzeye bırakılır. Damla ilk olarak katı yüzeye temas ettiğinde oluşan açı θ_a (advancing contact angle), ile temsil edilir. Bu θ_a , Young denkleminde gösterilen ve Şekil 4.1’de vektörel gösterimi bulunan üç fazlı hattın kırılmasından önceki en yüksek değerdir. (Paslanmaz çelik iğne ucunun θ_a ölçümü sırasında oluşturulan damlanın tam olarak ortasında olmasına dikkat

edilmelidir. Su damlası ile paslanmaz çelik iğne cidarı arasındaki kohezyon kuvvetini engelleyebilmek ve tutuculuğunu azaltabilmek için iğne cidarı parafin ile kaplanmalıdır. Alternatif olarak su ile az etkileşime giren teflon veya polipropilen gibi materyallerden üretilmiş iğneler kullanılabilir.)

2. Geri çekilme temas açısının (θ_r) ölçümü. Bu ölçümü yapabilmek oldukça zordur. Damlanın buharlaşma etkisine maruz kalması ölçümü zorlaştırmaktadır.

Ortalama temas açıları ise; geri çekilme açılarının minimum (θ_r) değer alması ile ilerleyen temas açılarının maksimum (θ_a) değer alması arasında olmak durumundadır ($\theta_a > \theta_r$). Hem θ_a hem de θ_r , yüzey pürüzlülüğüne ve yüzeydeki kimyasal bileşime bağlı olarak farklı değerler alır. θ_a nın $\pm 2^\circ$ doğrulukla belirlenebilmesi mümkündür. Ancak pratikte hatadan sapma miktarı $\pm 5^\circ$ i bulabilmektedir. Bu hata payının sebebi ise damla, iğnenin ucundan düştüğü anda iç türbülansa maruz kalmasıdır ve sıvı profilin yönü tüm koordinasyonlara göre hızla değişmektedir. Bu sebeple üçlü faz denge noktası θ_a nın en yüksek değeri aldığı noktada sapmalara sebebiyet verir. θ_a ile θ_r arasındaki fark, konvansiyonel ölçümlerde oldukça büyük olabilen temas açısı histerizisini, H , verir. ($H \equiv \theta_a - \theta_r$) Bu histeri ortalama olarak 20° ila 50° arasında oluşmaktadır. Temas açısı histerizisi ideal olmayan koşullar altındaki deney numunelerinin tamamında görülür. Young'ın denge denkleminde ideal olarak kabul edilen katı; kimyasal olarak homojen yüzeye sahip, sert, atomik ölçekte düz ve test sıvısıyla kimyasal reaksiyona girmeyen (sıvı ve buhar adsorbsiyonu oluşturmeyen) bir katı olarak tarif edilebilir. Böyle ideal bir katı mevcut olsa bu katı üzerindeki temas açısı, yüzeyin hangi lokasyonunda olursa olsun aynı değerde çıkacaktır. Genel olarak temas açısı histerizisinin beş nedeni vardır;

- Katı yüzeyin yüzey pürüzlülüğü
- Yüzeyin mikroskobik kimyasal heterojenitesi
- Test sıvısının damla boyutu
- Damla düşüşü sırasındaki türbülans
- Sıvı moleküllerinin atomik boyutu

Günümüz araştırmalarında temas açısı histerizisini minimuma indirebilmek için yüzey heterojenitesi ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili çalışmalar artmıştır.

Statik θ_r ve θ_a ile ilgili deneysel ölçüm için uygulanan teknikler arasında farklılıklar vardır. Tarihsel olarak incelediğimizde 1950’lerde Zisman ve arkadaşları, yüzeye damlacığı aktarabilmek için platin bir telin ucunu kullandılar [21]. Telden damlatılan damlacıkların oluşturduğu θ temas açılarını bir gonyometre vasıtasıyla ölçtüler. Burada sınır değeri ise θ_a olarak belirlediler. Geri çekilme açısı θ_r nin ölçümü içinse, ince bir kılcal boru kullanılarak yüzeyden damlanın vakum ile kaldırılmasını sağladılar. Bu kaldırış işlemini adım adım uygulayarak her adımda ölçüm aldılar. 1960’larda Fowkes, Good ve arkadaşları 4 mm’lik damla çapına kadar, ince bir paslanmaz çelik iğneye sahip olan mikrometre şırıngası ile ölçümler aldılar. Bu paslanmaz çelik iğnenin iç çapı ise 1 mm’dir. Temelde mantık aynıdır. Damla çapı 4 mm olana dek yüzey üzerine damlatılır. Ardından damla titreşimi sönümlendiğinde θ_a açısı ölçülür. Ardından işlem tersine çalıştırılarak bu damla, iğne aracılığıyla vakumlanarak θ_r açısı ölçülür. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; geri çekilme açısı θ_r ‘nin, damla vakumlaması esnasında değişkenlik göstermesidir. Bu konuyla ilgili Neumann ve meslektaşları, düz yüzeyli bir deney numunesi üzerine 1 mm lik iğneni geçebileceği bir delik açtılar. Ardından numunenin altından iğneyi hizaladılar. İğneyi motorize bir şırıngaya entegre ettiler. Bu sayede yüzeyde oluşturulan damla, düşme salınımı olmaksızın yüzeyde oluşturuldu. Sonuç olarak θ_r ve θ_a değerleri kesin olarak ölçülebildi. Ölçüm yapılırken dijital ortamda geliştirilen ADBA sayesinde, ideal ile gerçek değerler arasındaki sapma tespit edilebildi. Bu yöntemde fiziksel olarak gözlenen eğim profili ile Laplace eğrisi arasındaki hatayı tespit eden bir sonuç fonksiyonu geliştirildi. Ardından deney süreci, değişkenleri sabit tutarak tekrarlandı ve hata payı minimize edildi [21].

Ampirik çalışmalarla elde edilen sonuçlarla Young – Laplace denkleminde yerçekimi düzeltme katsayısının eklenmesi, katı yüzeylerde oluşan büyük damlalar için daha fazla anlam ifade etmektedir. Bir damlanın büyüklüğünü ve bu büyüklüğün ne anlam ifade ettiğini anlayabilmek için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Kılcal sabitin karekökü ile temas yarıçapı karşılaştırılır. Eğer damla yarıçapı kılcal sabitin karekökünden 10 kata kadar daha fazla küçükse, o zaman yerçekimi etkisi ihmal edilebilir. Uçucu sıvılarla yapılan temas açısı ölçümlerinde ise, sıvının denge buhar

basıncının kurulmasına izin vererek, damla buharlaşmasını önlemek için kapalı bir hacimde ölçümler yapılmalıdır. Bununla birlikte eğer yüksek kaynama noktasına sahip sıvılar (su, gliserol, heksadekan vb.) test edilecekte bu tarz kapalı hacimlere gerek yoktur. Çünkü lokal buharlaşma seviyeleri ihmal edilebilecek mertebededir. Bazı araştırmacılar θ_a ve θ_r değerlerini ölçmek yerine damla damlatıldıktan sonra belirli bir süre sonunda dengeye gelen sıvının temas açısı θ_e değerini ölçmektedirler. θ_e değeri, θ_a ve θ_r açı değerlerinin arasındadır. Ancak genellikle θ_a ya daha yakındır. Bu açı (θ_e), yüzey üzerinde oluşturulan ilk teması temsil etmediğinden, gerçek bir θ_a ve θ_r değerinden daha düşük bir bilimsel geçerlilik ölçüsüne sahiptir. Bazı araştırmacılar θ_e yi, θ_a ve θ_r nin ortalama değeri olarak kullanırlar ki bu yaklaşım termodinamik olarak yanlıştır [21].

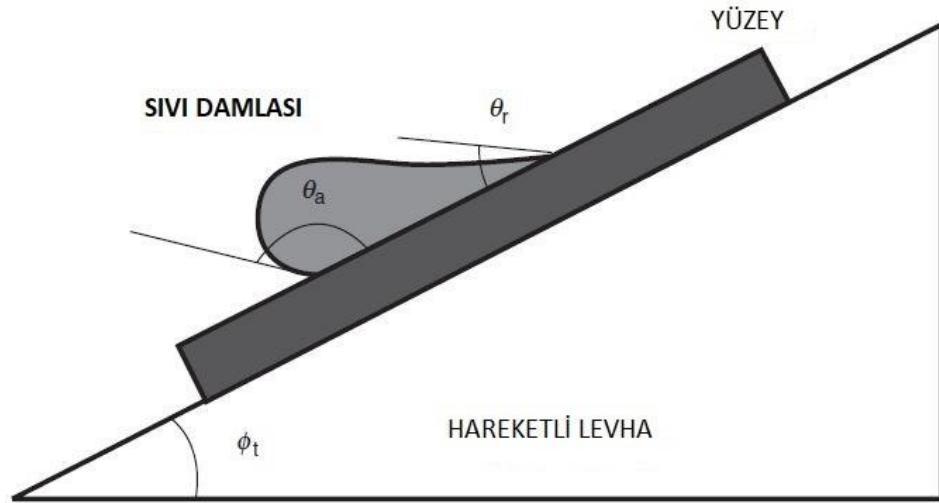
Statik temas açısı ölçümünün birçok avantajı vardır. Nispeten düz bir kısma sahip olduğu ve cihaza bağlanabilecek ölçülerde olan, hemen hemen tüm katılar için kullanılabilir. Test çok küçük miktarlarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Polimer eriyikleri gibi yüksek sıcaklıktaki sıvıları test etmek de kolaydır. Bununla birlikte, yönteme yönelik birkaç sınırlama vardır. İlk olarak, geleneksel gonyometri, damla temasının gerçekleştiği teğet hattında, temas açısı ölçümünün operatörün inisiyatifine kalmıştır. Bu sübjektif olgu, hataya sebep olabilir. Bu sebeple damla temas açısı ölçümü yapılırken birden çok operatörün aynı yüzey-sıvı üzerinde çalışması daha tutarlı sonuçların elde edilebilmesi için önemlidir. Bu problem, damlacık şekli ve temas açısının bilgisayar analiziyle kontrol edilmesiyle azaltılabilir. İkinci problem ise θ_a nın belirlenmesi sırasında sıvı damlasının iğneye yerleştirilmesinin değişkenlik oranı ile θ_r nin belirlenmesi sırasında sıvının geri çekilmesinin değişkenlik oranıdır. Uygun oran ise, motor tahrikli bir şırınga kullanılarak 0.01 – 0.10 mm/dak doğrusal ilerleme şeklinde itilir veya çekilir. Ayrıca, damlanın itilmesi veya çekilmesinden sonra temas açısının ölçülmesinden önce, sabit süreyi belirlemek gerekir. Çünkü damla üzerinde yapılan uygulama sonrasında damla salınım yapmaktadır. Bu salınımın sönümlenebilmesi için ortalama 1 ila 10 sn. arasında beklemek gerekmektedir. Üçüncü problem ise iğnenin neden olduğu damla yüzeyindeki bozulmadır. İğne ile katı test numune arasındaki mesafe eğer damlanın serbest düşmesine müsaade edecek şekilde değilse, damla yüzeye temas ettiğinde kılcallık etkisinden dolayı damlanın bir miktarı hala iğnenin ucuna yapışık olarak kalmaktadır.

Bu durum ise ölçümü histeriye sokmakta ve deneyin tekrarlanmasını gerektirmektedir [21].

5.1.2 Kabarcık yöntemi

Bu yöntemde damla paslanmaz çelik iğnenin ucunda hazırlandıktan sonra bir mikrometre şıngısıyla damla içerisine hava basılır. Bu kabarcık katı yüzeyin üzerine damlatılarak test yapılmış olur. İçerisindeki havanın çıkmasıyla oluşan yayılma açısı θ_a , ilk damlatılma anındaki çekilme açısı θ_r olarak ölçülmektedir. Burada dikkat çeken önemli ve ilginç nokta; θ_e ortalama temas açısının θ_a dan ziyade θ_r ye daha yakın olmasıdır.

5.1.3 Eğimli plaka yöntemiyle kayar damla temas açısı ölçümü



Şekil 5.2 : Kayan damladan temas açısının belirlenmesi

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi bir ucu sabit tutulup diğer uçtan motorlu kaldırak ile damlanın hareket etme noktasına kadar tabla xy ekseninde yer değiştirir. Katı yüzey düzlemi kritik bir eğime ulaştığında, serbest halde yüzeye tutunmuş damla kaymaya başlar. Düşüşte sabit tutulan tablaya yaklaşan damla temas açısı θ_a ,hareket ettirilip

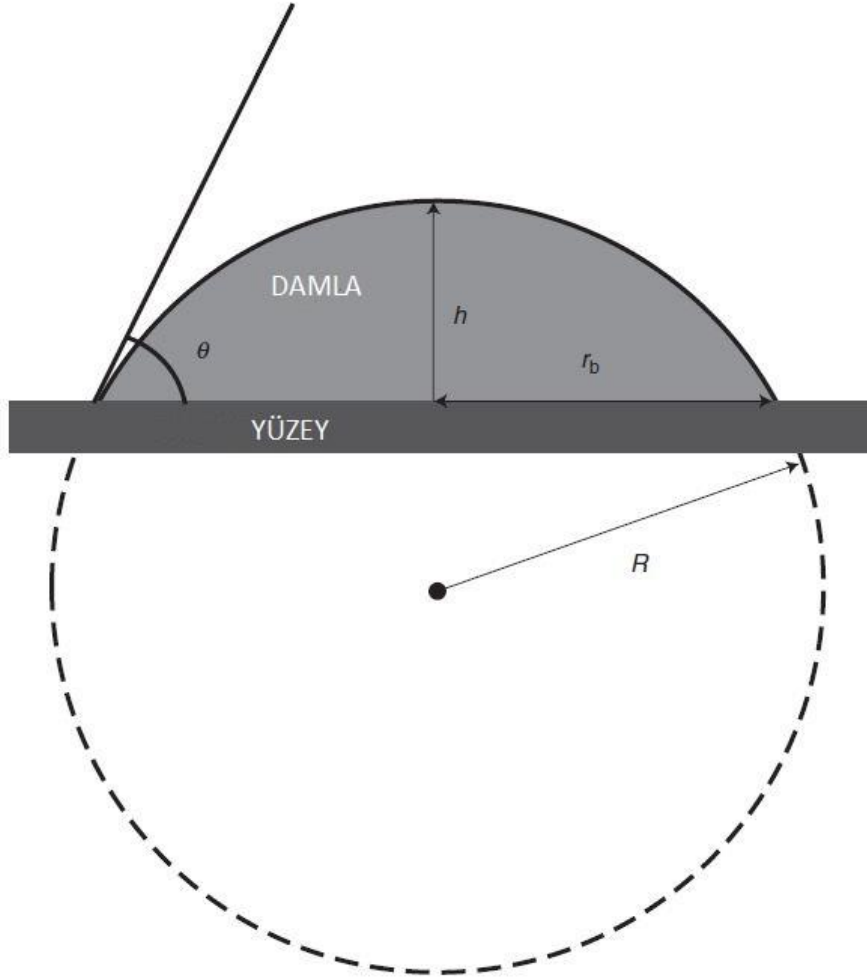
yukarı kaldırılan katı yüzey düzlemine tutunan damla temas açısı ise θ_r değerini verir. Açılar damlanın düşmesinden hemen önce, kaymanın son sınırında ölçülmelidir. Eğim açısı Φ_t termodinamik sonuçları elde etmek için kullanılabilir. Ancak bu yöntem çok güvenilir değildir. Çünkü kayma durumunda net ve keskin bir düşme görüntüsünü yakalamak oldukça zordur. Aynı zamanda sıvı damla ile tutuculuğu yüksek katı yüzey numunesi arasında güçlü bir sabitleme davranışı sergilenir. Kayma sınırı $\Phi_t = 90^\circ$ olan sıvı katı temas çekimleri mevcuttur. Ek olarak, araştırmacılar bu yöntemin kullanılmasını tavsiye etmemektedir. Bunun sebebi damla büyüklüğü ile θ_a ve θ_r değerleri ciddi şekilde değişiklik göstermektedir.

5.1.4 Damla boyutu yöntemi

Temas açısı durağan haldeki damla boyutlarının ölçülmesiyle dolaylı olarak hesaplanabilir. Bu hesaplamayı yapabilmek için damla yeterince küçük olmalı ve damla yüzeyi küresel kabul edilmelidir. Damla kubbe yüksekliği $h = R(1-\cos\theta)$, Şekil 5.3’de gösterildiği gibidir. R ise damlanın daireye tamamlanmış halinin yarıçapını temsil eder. Sıvı damlasının temas yarıçapı $r_b = R\sin\theta$ olarak ifade edilebilir. O halde;

$$\frac{h}{r_b} = \frac{1-\cos\theta}{\sin\theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (5.6)$$

Eğer h ve r_b değerleri ölçülebiliyorsa, Denklem 5.6 ile θ açısı hesaplanabilir. Damla boyutu büyüdükçe Denklem 5.6’nın kullanılması doğru sonuçların alınması için isabetli olmaz. Daha doğru sonuçların alınabilmesi için yerçekimi düzenleme sabitinin denkleme eklenmesi gerekmektedir. Diğer taraftan damla hacmi eğer belirlenebiliyorsa, temas açısı kolaylıkla ölçülebilir. V biliniyorsa, temas yarıçapı r_b ile birlikte, θ açısı üç boyutlu küresel trigonometriden elde edilen boyutsuz orandan hesaplanabilmektedir.



Şekil 5.3 : Damla boyutu yöntemiyle temas açısının belirlenmesi

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3\sin^3(\theta)}{\pi[2-3\cos(\theta)+\cos^3(\theta)]} \quad (5.7)$$

Alternatif olarak hem r_b hem de h ölçülebiliyorsa Denklem 5.8'i de kullanabiliriz.

$$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1+\cos \theta)}{\pi(2+\cos \theta)} \quad (5.8)$$

Denklem 5.6 ve 5.8 damla profilinin tam bir daire kesiti olarak kabul etmiş ve bu şekilde oluşturulmuştur. Fakat gerçekte katı yüzey üzerindeki mikro ölçekli pürüzlü yapı sebebiyle tam bir daire kesiti değildir ve gerçek temas açısından bir miktar sapmayı göze almak gerekir. Damla boyut yönteminin ana hata sebebi budur.

5.1.5 Teorik temel

Küçük bir sıvı damlacık, katı bir yüzeye yerleştirildiğinde, bir fenomen meydana gelmektedir. Damlacık öncelikle yüzey tabakasına temas eder ve üç fazlı temas hattı oluşturur. Daha sonra damla bu hat üzerinde ilerler ve nihayet belirli bir yarıçapa ulaştığında durur. Bu damlacık yaklaşık olarak küresel bir kesit görünümü alır. 1805 yılında, İngiliz fizikçi Thomas Young, Şekil 5.4-a [23]' da gösterildiği gibi; ideal bir düz yüzeye yerleştirilen damlacık üzerinde oluşan kuvvetleri ilk kez açıkladı. Sıvı damlacıkların temas açısının (θ) şu üç unsura bağımlı olduğunu ortaya koydu. Bunlar, katı ve buhar için (γ_{sv}), katı ve sıvı için (γ_{sl}), sıvı ve gaz için (γ_{lv})' dir. Bu üçü arasındaki ara yüzey enerjisi/gerilimi, Denklem 5.9 halini alır.

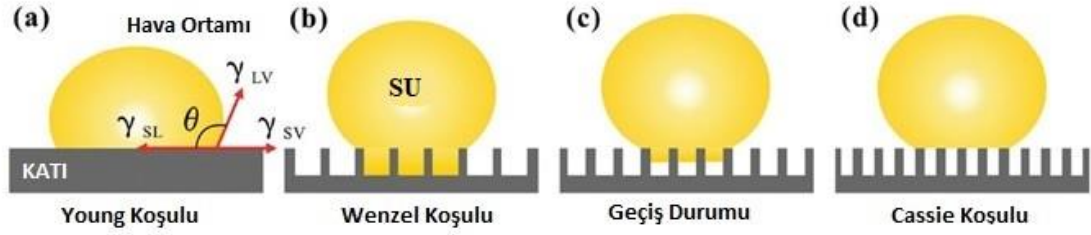
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (5.9)$$

Denklem 5.9 ideal bir pürüzsüz yüzey için uygundur. 1936'nın başlarında, Wenzel pürüzlülüğün malzeme yüzeyinin ıslanabilirliği üzerine etkisini fark etti [24]. Yüzey geriliminin tanımına göre, pürüzlü yüzey alanının alt yüzey alanından daha büyük olduğuna dikkat çekti. Pürüzlü yüzeyde θ^* temas açısını tanımlamak için yeni bir model öne sürdü (Şekil 5.4-b).

$$\cos \theta^* = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos \theta \quad (5.10)$$

r 'nin gerçek pürüzlü yüzey alanının alt yüzey alanına oranı olan pürüzlülük faktörü olduğu yerde θ düz bir numune üzerindeki sıvı damlasının içsel temas açısıdır. Bu durumda, sıvı yüzeyi ıslatır ve pürüzlü yüzeydeki tüm boşlukları tamamen doldurur. Bu durumda pürüzlülük faktörü r daima 1'den büyük olacaktır. Higrofilik (Higro – Yunanca'da sıvı anlamına gelmektedir.) malzemeler için $r > 1$ olsa dahi θ , 90° den küçük olduğundan θ^* azalacaktır. Tam tersine higrofobik malzemeler için $r > 1$ olsa dahi, θ , 90° den büyük olduğundan θ^* artacaktır. Bu nedenle yüzey pürüzlülüğü higrofil malzemelerin daha higrofil hale gelmesine, higrofob malzemelerin de daha higrofob hale gelmesine sebep olur. Diğer bir

ifadeyle kaba mikro yapılar, katı yüzeyler üzerinde ıslanabilirliğin yükselmesi anlamına gelmektedir.



Şekil 5.4 : Bir su damlasının hava ortamında farklı ıslatma koşulları

Yüzey gözenekli olduğunda ve boşlukların sıvı tarafından ıslatılması, boşluklar arasına hava doldurulduğu için çok zor olduğunda, bir ara yüzün ıslanabilirliği Wenzel durumundan çok farklıdır. 1944 yılında Cassie ve Baxter, heterojen bir yüzey üzerindeki küçük sıvı damlacığının görünen temas açısı (θ^*)'nı tanımlamak için gelişmiş bir model önermişlerdir [22] (Şekil 5.4-d). Örneğin bir yüzey farklı malzemelerin parçasından oluşuyorsa, böyle bir kompozit yüzey üzerindeki θ^* aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5.11)$$

Burada f_1 ve f_2 sırasıyla bu iki parçanın alan fraksiyonudur. θ_1 ve θ_2 ise bu iki malzemeye karşılık gelen içsel temas açılarıdır. Genel olarak kaba mikro yapı ile sıvı damlacık arasındaki boşluklara dolmuş olan hava, nihayetinde bir sıvı iticidir. Bu nedenle hava ile damla arasındaki temas açısı 180° kabul edilebilir. Bu durumda θ^* katı – hava heterojen bir yüzey için şu şekilde ifade edilebilir;

$$\cos \theta^* = f \cos \theta + (1 - f) \cos 180 = f \cos \theta + f - 1 \quad (5.12)$$

Burada ise θ katı malzemenin içsel temas açısıdır ve f , sıvıyla temas eden yüzeyin fraksiyonudur. Her ne kadar hem Wenzel hem de Cassie denklemleri başlangıçta yarı deneysel formüllerle ortaya konulsa da, bunların daha ayrıntılı çıkarımları daha sonra termodinamiksel anlamda açıklanmıştır [25,26].

Yukarıda bahsedilen ıslatma durumları, süper hidrofobiklik için geniş çapta araştırılmış ve doğrulanmıştır. Wenzel modellenmiş yüzeyler için sıvı genellikle yüksek yapışma eğilimi gösterirken, Cassie modellenmiş yüzeylerde sıvı düşük yapışma eğilimi göstermektedir [27,28,29,30,31]. Bununla birlikte Wenzel ile Cassie koşulu arasında

bir geçiş durumu (şekil 5.4-c) vardır [27,28,32,33,34]. Sıvı damlacığı, pürüzlü yüzey mikro yapılarının aralarında bulunan boşluklara kısmen girebilir. Bu durumdaki yüzeyler genellikle Wenzel ile Cassie durumu arasında bir karakterizasyon gösterirler. Bu yapışma durumu genellikle kaba mikro yapılara nüfus eden damlacıkların boyutuna bağlı olarak, düşükten yükseğe doğru değişebilir.

6. MATERYAL VE METOD

Su tutmaz kaplama oluşturabilmek amacıyla 2 farklı yüzey çalışması yapılmıştır. Bu yüzeyler mermer ve seramiktir. Seramik malzemenin yüksek sıcaklık dayanımı, çeki-bası gerilmelerine karşı gösterdiği direnç; birçok sektörde efektif olarak kullanılmasıyla sonuçlanmaktadır. Aynı zaman metamorfik doğal taş sınıfına giren mermer de, estetik görünümü ve termal gerilmelere karşı gösterdiği direnç sayesinde i ve dış mekn tasarımlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu deneysel çalışmada yüzey olarak mermer ve seramik kullanılmış olup; yüzey kaplaması olarak iki ana yol denenmiştir. Bunlar;

- YüzeYE direkt olarak PVDF-HFP solüsyonunun uygulanması
- YüzeYE sı + PVDF-HFP süspansiyonunun uygulanması

6.1 Seramik Yüzey İçin Deney Hazırlık Süreci

Sigma Aldrich'ten 100 gram PVDF-HFP ($M_w = 400,00$) malzemesi alınmıştır. 1 lt C_3H_6O (aseton) temin edilmiştir. Ktlece bileşimi 25:1, 25:3, 25:5 (C_3H_6O : PVDF-HFP) olacak şekilde 3 farklı solüsyon hazırlanmıştır. Hazırlama süreci hassas terazide ktlece oranları belirtilen şekilde cam behere konulmuştur. Ardından 400 rpm' de 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Asetonun buharlaşmasını elimine edebilmek için beherin atmosfere açık kısmı parafin bant ile kapatılmıştır.

6.2 Seramik YüzeYE Kaplamanın Uygulanması

Yüzey kaplamasının yapılabilmesi için parlak sı tabakası uygulanmış 50x50x10 mm ebatlarında 12 adet seramik numune temin edilmiştir. Ardından numuneler 120°C' lik etüvde 24 saat boyunca pişirilerek içerisinde birikmesi muhtemel su ve diğer uçucular buharlaştırıldı. Isıl işlemin ardından numunelerin ktleleri hassas terazide llerek kayıt altına alınmıştır. (Tablo 6.1)

Hazırlanan 3 farklı ktlece bileşim oranına sahip solüsyonların, uygulanan numune numaraları aşağıda belirtilmiştir.

1, 2, 3 ve 4. Numuneler : 25:1 (C₃H₆O:PVDF-HFP,%kütle:%kütle)

5, 6, 7 ve 8. Numuneler : 25:3 (C₃H₆O:PVDF-HFP,%kütle:%kütle)

9, 10, 11 ve 12. Numuneler : 25:5 (C₃H₆O:PVDF-HFP,%kütle:%kütle)

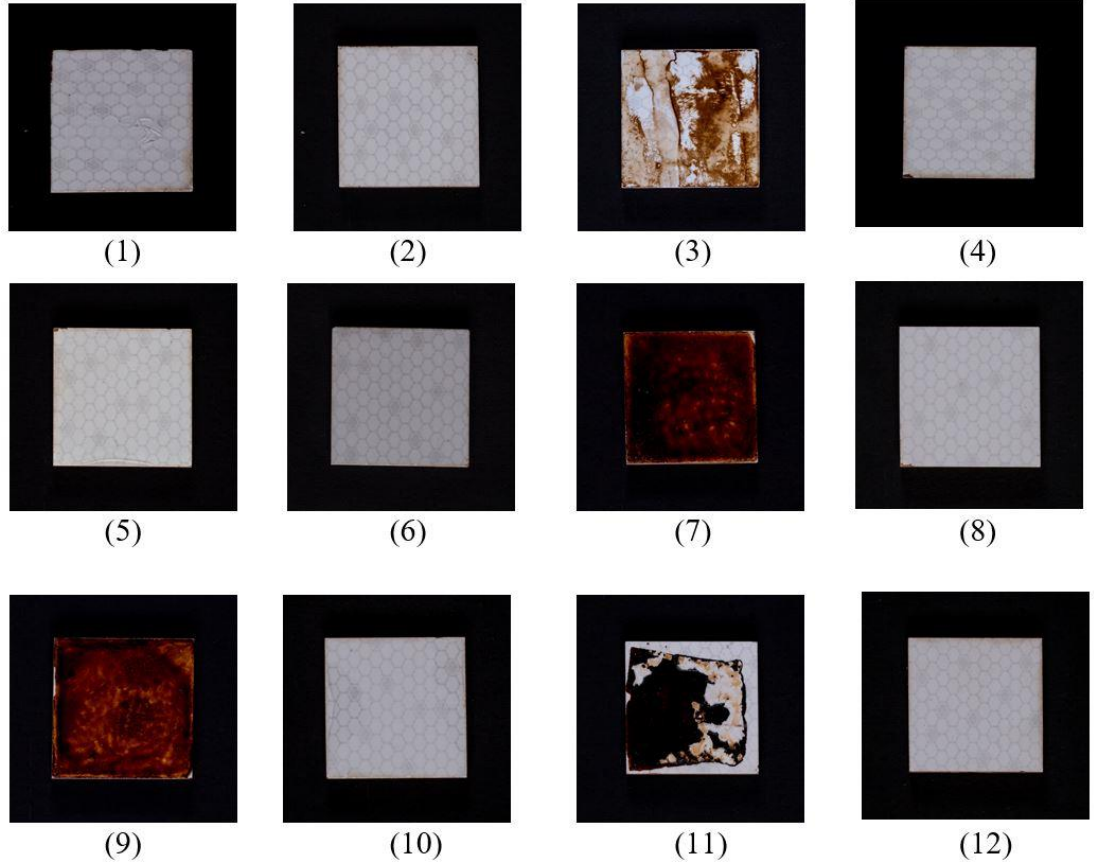
Yüzeylere solüsyonun serilmesi işlemi “doktor blade” metodu kullanılarak yapılmıştır. Solüsyonun serilmesi işleminin ardından yüzeyler 48 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakmış ardından uygulama ve kuruma sonrası kütle değişiminin gözlemlenmesi ve birim cm² ye düşen kaplama miktarının belirlenebilmesi için tekrar kütle ölçümü yapılmıştır. (Tablo 6.2)

Yüzey kaplama işleminin ardından, malzemenin yüzeye olan tutuculuğunun artırılması amacıyla Tablo 6.1’de belirtilen süre ve sıcaklıkta ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur (Şekil 6.1).

Tablo 6.1 : Seramik yüzeylere uygulanan Aseton:PVDF-HFP solüsyonunun ısıt işlemlerinin sıcaklıkları ve süreleri

Numuneler	Isıl işlem Sıcaklığı (°C)	Isıl işlem Süresi (saat)
4, 8, 12	180	24
3, 7, 9, 11	300	48
2, 6	138	48

Isıl işlem işleminin ardından tekrar kütle ölçümü yapılarak buharlaşma miktarı tespit edildi. (Tablo 6.2)



Şekil 6.1 : Farklı sıcaklıklarda ısıt işlemlerinin ardından kaplamanın fiziksel değişimi

W.S. Rasband'ın yaptığı çalışmada lifli malzemelerin morfolojisi, elektron mikroskobu (SEM) ile taranarak değerlendirilmiştir. Numuneler 1 cm² altın ile kaplanmış Jeol JSM-5510 (Jeol Ltd., Japonya) cihazı ile gözlemlenmiş ve ortalama fiber çapı ImageJ yazılımı ile hesaplanmıştır (Şekil 6.2) [35].

Tablo 6.2'de hassas terazi ölçümlerinde, sabit hatalar, rastgele hatalar ve imalat hataları nedeniyle ortaya çıkan hatalar dikkate alınarak toplam hata hesabı yapılmalıdır. Holman tarafından geliştirilen 6.13 denklemi kullanılarak hata payı hesaplanabilir.

$$W_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.13)$$

Hassas teraziden kaynaklanan hata : $\pm 0,01$ gram

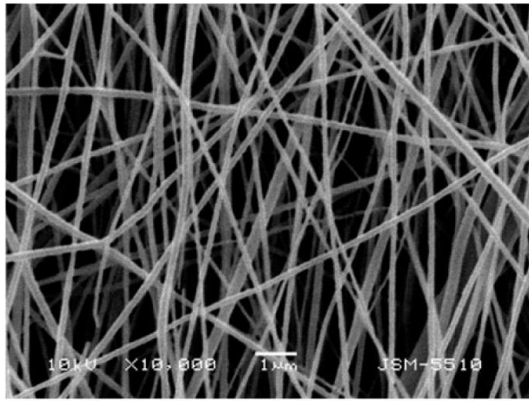
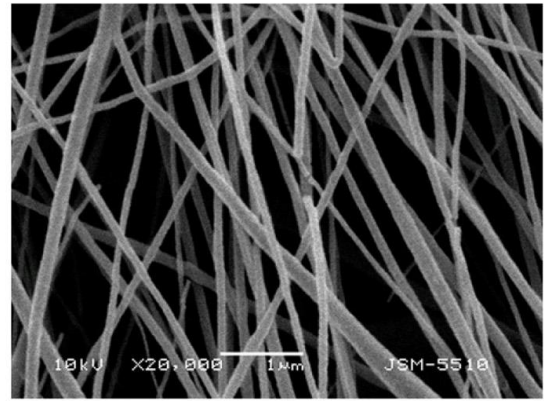
Okumadan kaynaklanan hata : $\pm 0,01$ gram

$W_R = [(0,01)^2 + (0,01)^2]^{1/2} = 0,014$ gram bulunur.

Bu durumda ölçümlerin yapılmasında $\pm 0,014$ gramlık bir sapma olması göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 6.2 : Uygulamalar arası kütle değişimi

No.	Kurutma Sonrası İlk Ölçüm (gr)	Kaplama Sonrası Ölçüm (gr)	Kaplamamanın Fırınlanması Sonrası Ölçüm (gr)	Kütlece Bileşim (C ₃ H ₆ O:PVDF-HFP)	Ortalama Kütle Değişimi (gr)	Kütle Değişimi % Belirsizlik Payı	Birim Alana Uygulanan Kaplama (gr/cm ²)
1	32,1311	32,1862	-	25:1	0,0540	25,9	0,0021
2	29,0170	29,0624	29,0470				
3	32,8169	32,8643	32,8392				
4	29,4939	29,5623	29,5367				
5	30,5711	30,7550	-	25:3	0,2047	6,8	0,0081
6	31,2962	31,4620	31,4444				
7	29,0830	29,3458	29,2875				
8	31,6304	31,8367	31,8079				
9	30,8171	31,0663	31,0195	25:5	0,2573	5,4	0,0102
10	30,7218	30,9872	-				
11	30,6335	30,9603	-				
12	29,2795	29,4673	29,4421				

**A.****B.****Şekil 6.2 : PVDF ve PVDF-HFP SEM görüntüleri: a) PVDF-HFP kütlece %25 ve b) PVDF-HFP kütlece %20 [35]**

Elyafli malzemelerin ısı davranışları, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile değerlendirilmiş ve numuneler azot altında 0°C den 800°C ye 10°C/dak süresinde ısı işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından lifli malzemelerdeki polimerlerin kristallik derecesi (x_c) 6.14 denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [35].

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times \%100 \quad (6.14)$$

ΔH lif bileşiminin (J/gram) cinsinden erime entalpisidir. ΔH_m ise %100 kristal haldeki PVDF in entalpisi olup değeri 104,7 J/gram' dır [37].

Tablo 6.3 : Fibrillerin sıcaklık altında kristalizasyon yüzdeleri ve entalpi değerleri [35]

Fibril Yapı	Ortalama Sıcaklık (°C)	ΔH , J/gram	x_c , %
PVDF	168,9	54,7	54,8
PVDF/ZnO	168,9	40,8	38,9
PVDF/5Cl8HQ	166,7	56,3	53,7
PVDF-HFP	142,7	30,2	28,8
PVDF-HFP/ZnO	142,1	22,8	21,7
PVDF-HFP/5Cl8HQ	140,5	30,3	28,9

Denklem 6.15' den, Tablo 6.2'den ve Tablo 6.3'deki PVDF-HFP verilerinden yararlanarak PVDF-HFP malzemenin ısı sığası ($C_{PVDF-HFP}$) hesaplanabilir.

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times \%100 \quad (6.14)$$

$$x_c \text{ PVDF-HFP} = 28,8$$

$$\Delta H_m = 104,7 \text{ J/gram}$$

$$28,8 = \frac{\Delta H}{104,7} \times 100$$

$$\Delta H = 30,15 \text{ J/gram bulunur.}$$

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T \quad (6.15)$$

$$30,15 = C_{PVDF-HFP} \times (142,7 - 20)$$

$$C_{PVDF-HFP} = 0,245 \frac{kJ}{kg.K} \text{ bulunur.}$$

Ampirik ifade üzerinden bulunan ısı sığası kullanılarak 138 °C, 180 °C ve 300 °C sıcaklığında kristalizasyon yüzdesi bulunabilir.

138°C sıcaklığı için x_c kristalizasyon yüzdesi;

$$\Delta H_{@138^\circ\text{C}} = 0,245 \times (138 - 20)$$

$$\Delta H_{@138^\circ\text{C}} = 28,91 \text{ J/gram bulunur.}$$

O halde,

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times \%100 \Rightarrow x_c = \frac{28,91}{104,70} \times \%100$$

$$x_c = 27,61 \text{ bulunur.}$$

180°C sıcaklığı için x_c kristalizasyon yüzdesi;

$$\Delta H_{@180^\circ\text{C}} = 0,245 \times (180 - 20)$$

$$\Delta H_{@180^\circ\text{C}} = 39,20 \text{ J/gram bulunur.}$$

O halde,

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times \%100 \Rightarrow x_c = \frac{39,2}{104,70} \times \%100$$

$$x_c = 37,44 \text{ bulunur.}$$

300°C sıcaklığı için x_c kristalizasyon yüzdesi;

$$\Delta H_{@300^\circ\text{C}} = 0,245 \times (300 - 20)$$

$$\Delta H_{@300^\circ\text{C}} = 68,60 \text{ J/gram bulunur.}$$

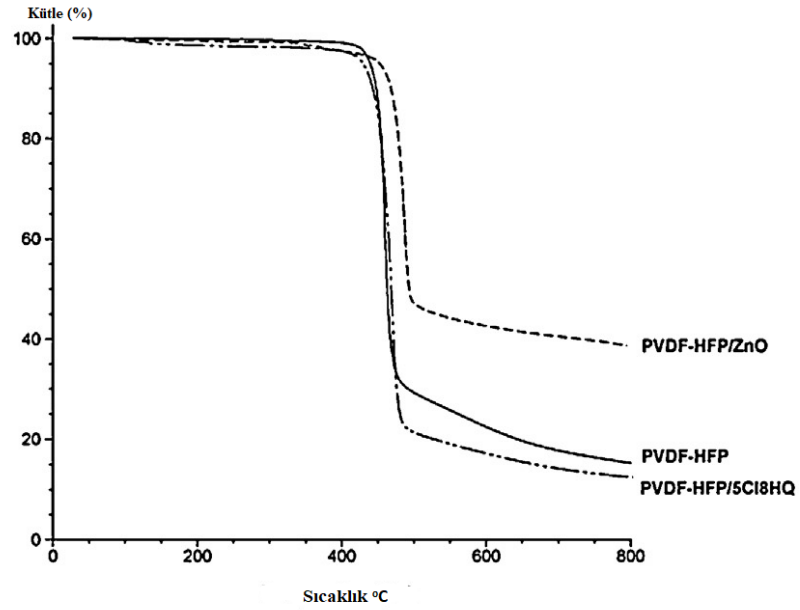
O halde,

$$x_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times \%100 \Rightarrow x_c = \frac{68,60}{104,70} \times \%100$$

$$x_c = 65,52 \text{ bulunur.}$$

Ayrıca Şekil 6.2' de görüldüğü gibi ortalama 470 °C' de PVDF-HFP %100 kristalize olarak işlevini yerine getiremez hale gelmektedir.

Tablo 6.4'de görüldüğü gibi özellikle 300°C'de %65,52 kristallenme, 3, 7, 9 ve 11. numunelerde renk değişimi ve geri çekilme (toplanma) olarak kendini göstermektedir.



Şekil 6.3 : PVDF-HFP' nin sıcaklık altında kütle kayıp eğrisi

Tablo 6.4 : Deney sıcaklıkları ve kristalizasyon yüzdeleri

Solüsyon Karışım Oranı (C ₃ H ₆ O:PVDF-HFP)	Deney Sıcaklığı (°C)	ΔH , J/gram	x_c , %
25:1	138 °C	28,91	27,61
25:3	180 °C	39,20	37,44
25:5	300 °C	68,60	65,52

6.3 Mermer Yüzey İçin Deney Hazırlık Süreci

Sirmersan Mermer A.Ş.' den 50x50x20 mm ebatlarında 9 adet “Muğla Beyazı[®]” mermer yüzey temin edilmiştir. Uşak Seramik Sanayi A.Ş.' den 600 gram “Parlak Sır Tozu” temin edilmiştir. Sır tozunu oluşturan bileşenler Tablo 6.5’ gösterilmiştir.

Deney için 9 mermer numuneye uygulanacak yüzey kaplaması, oransal olarak birbirinden farklı 3 karışım olacak şekilde planlanmıştır. Karışım oranlarına ait bileşim Tablo 6.6’ de gösterilmiştir.

Tablo 6.5 : Parlak sır tozu küttelece % bileşimi

Mineraller	Küttelece % Bileşim
Firit	30
Transparan Firit	10
Kuvars	15
Zirkon	8
Kaolen	12
Kalsit	5
Albit	20

Tablo 6.6 : Seramik sır, PVDF-HFP ve C₃H₆O (aseton) küttelece % bileşimi

Numuneler	Sır Tozu Oranı (Küttelece %)	PVDF-HFP Yüzde Oranı (Küttelece %)	C₃H₆O (Aseton) Oranı (Küttelece %)
1, 2, 3	28,490	0,284	71,225
4, 5, 6	28,409	0,568	71,023
7, 8, 9	28,330	0,850	70,83

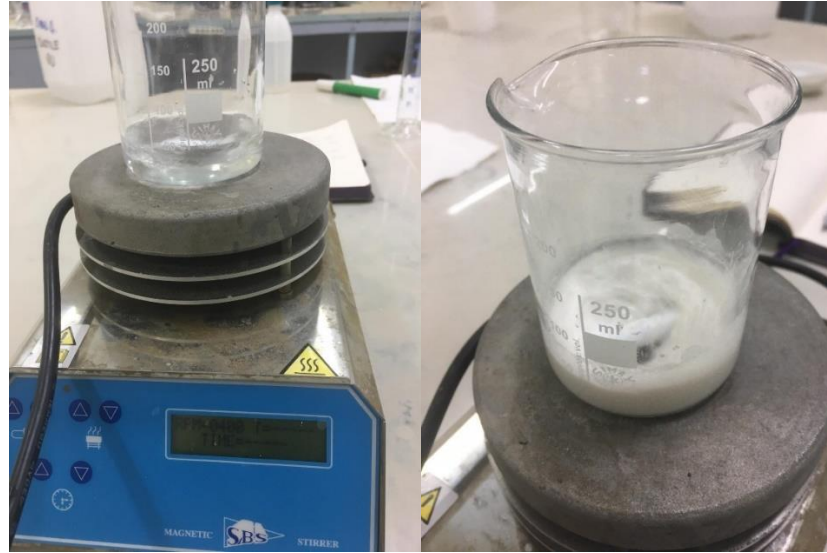
6.4 Mermer Yüzeye Kaplamanın Uygulanması

9 mermer yüzey önce 105°C lik fırında 30 dakika boyunca ısıtılarak, içerisinde oluşması muhtemel su buharı ve uçucuların uzaklaştırılması sağlandı (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 : Oluşması muhtemel su buharının uzaklaştırılması işlemi

1, 2 ve 3. numuneler için kütlece yüzde bileşimi Tablo 6.6’da, karışıma ait görseli Şekil 6.5’de verilen solüsyon, mermer yüzeylere serilerek 1190°C’de 42 dakika boyunca ısıtılma işlemi tabi tutuldu. Sır tozunun eriyerek yüzeyi kaplaması amaçlandı. Isıl işlem sonrasında ilk 3 numunenin kütleleri tekrar ölçüldü. (Tablo 6.7)



Şekil 6.5 : Aseton ve PVDF-HFP karışımına sır tozunun eklenmesi

Tablo 6.7 : Mermer yüzey için ısıt işlemin kütle üzerindeki etkisi

Numune	İlk Ölçüm (gram)	Isıl İşlem Sonrası (gram)	% Kütle Kaybı
1	139,1877	78,6968	43,45
2	135,9632	76,4790	43,75
3	137,0610	77,3840	43,54

Şekil 6.6-a' da görüldüğü gibi mermer yüzey üzerindeki kaplama 1190 °C' de çatlayarak işlevini yerine getiremez hale geldi. Aynı zamanda Tablo 6.7' de görüldüğü gibi mermer plakalar ortalama %43,58 kütle kaybına uğrayarak kullanılamaz hale geldi.

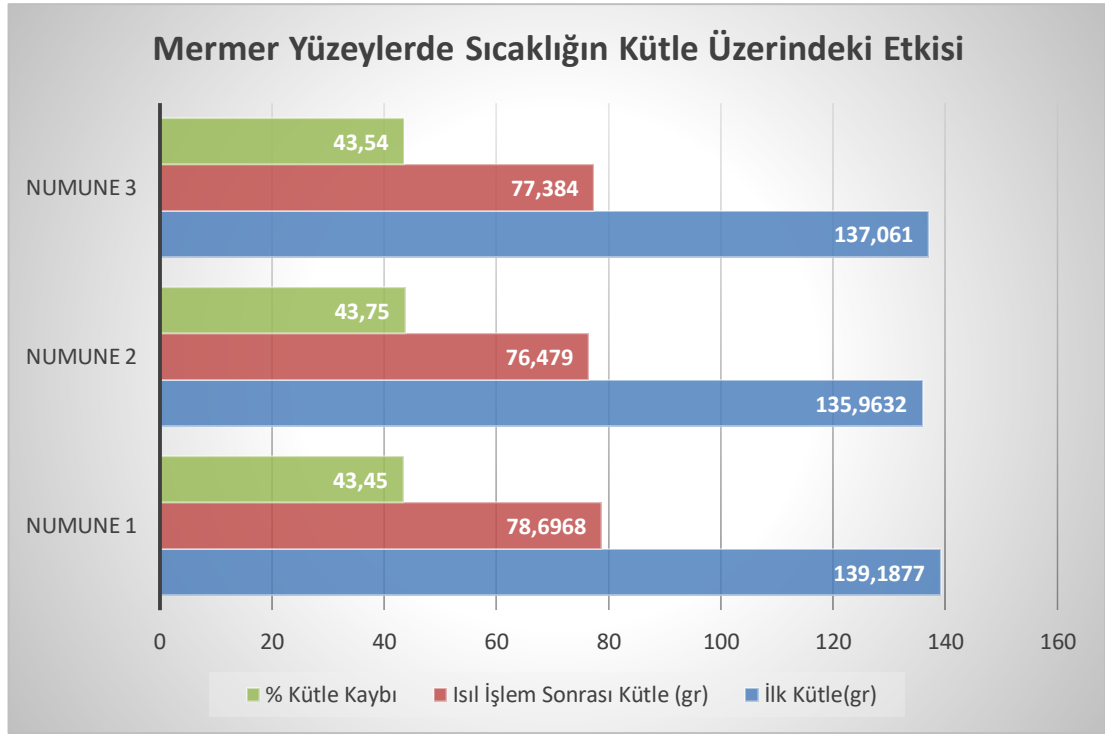


(a)



(b)

Şekil 6.6 : Mermerlerin fırınlanma sonrası görüntüleri a) Fırınlanma sonrası yüzey, b) Fırınlanan mermer ile standart mermer arasındaki fark



Şekil 6.7 : Mermer yüzeylerde sıcaklığın kütle üzerindeki etkisi

6.5 Seramik Yüzeye Sır ve PVDF-HFP Karışımının Uygulanması

Kaplamanın uygulanabilmesi için ilk olarak 5 adet 50x50x15 mm ebatlarında seramik numuneler, 105°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca fırınlanarak içerisinde oluşması muhtemel nem buharlaştırılmıştır. 25 gram C₃H₆O (aseton) ile numuneler için oranları Tablo 6.8’de verilen PVDF-HFP, 400 rpm manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılarak solüsyon oluşturulmuştur. Ardından 10 gram parlak sır tozu eklenerek 20 dakika daha 400 rpm de karıştırılmıştır. Hazırlanan solüsyon, karışımın hemen ardından çökmeye fırsat verilmeden yüzeylere serilerek 1190°C’de 42 dakika fırınlanmıştır. Isıl işlem işleminin ardından oluşturulan yüzeylere ait görsel Şekil 6.8’de verilmiştir.

Tablo 6.8 : Seramik yüzeye sır tozu ve PVDF-HFP karışımının uygulanması ve deneysel veriler

Numuneler	İlk Ölçüm (gr)	Isıl işlem Sonrası (gr)	Kütlece Bileşim (Sır:PVDF-HFP:C ₃ H ₆ O)	Isıl İşlem Sonrası Kütle Artışı (gr)	Kütle Artışı % Belirsizlik Payı	Birim Alana Uygulanan Kaplama (gr/cm ²)
SP-01	35,5138	37,3359	10:0,1:25	1,8221	0,7	0,0728
SP-02	35,2788	36,0007	10:0,2:25	0,7219	1,9	0,0288
SP-03	35,5884	36,0552	10:0,3:25	0,4668	2,9	0,0186
SP-04	37,0510	37,6638	10:0,4:25	0,6128	2,8	0,0245
SP-05	32,6210	33,5156	10:0,5:25	0,8946	1,5	0,0358



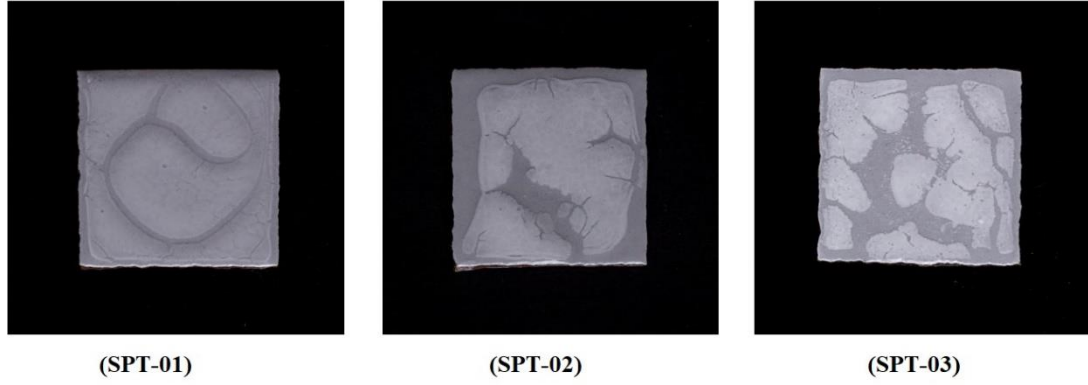
Şekil 6.8 : Sır ve PVDF-HFP solüsyonunun ısı işlem sonrası görünümü

Yüzey kaplamasındaki kütlece %PVDF-HFP oranını artırarak sır+PVDF-HFP solüsyonu yeniden hazırlanmıştır. Oranlara ait deneysel veri Tablo 6.9’da verilmiştir.

Tablo 6.9 : Seramik yüzeye sır ve PVDF-HFP karışımında kütle oranların değiştirilerek yeniden uygulanması

Numuneler	İlk Ölçüm (gr)	Isıl işlem Sonrası (gr)	Kütlece Bileşim (Sır:PVDF-HFP:C ₃ H ₆ O)	Isıl İşlem Sonrası Kütle Artışı (gr)	Kütle Artışı % Belirsizlik Payı	Birim Alana Uygulanan Kaplama (gr/cm ²)
SPT-01	35,7379	37,1247	10:1:25	1,3868	1,0	0,0554
SPT-02	34,5003	36,4558	10:3:25	1,9555	0,7	0,0782
SPT-03	33,8946	35,9856	10:5:25	2,0910	0,6	0,0836

Şekil 6.9’ da görüldüğü gibi oransal olarak PVDF-HFP miktarı arttıkça yüzeydeki kaplama bütünselliği bozulmaktadır.



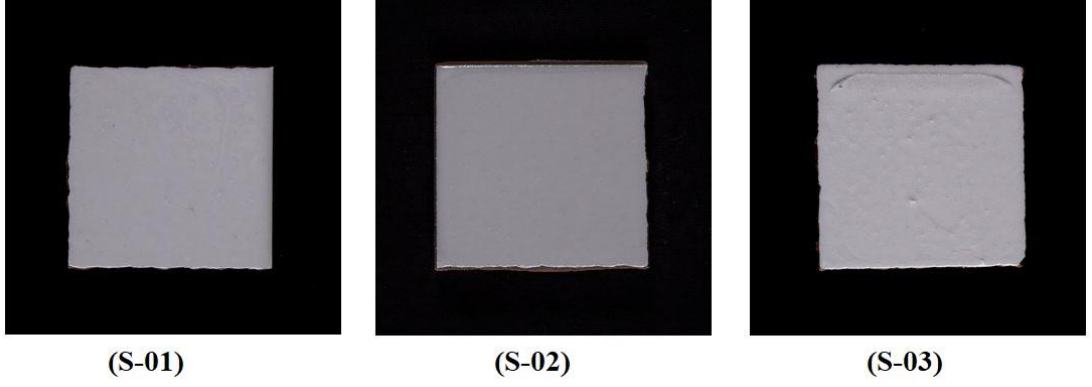
Şekil 6.9 : Kütlece yüzde PVDF-HFP oranı artırılmış yüzey kaplamaları

6.5.1 Yüzeye daha ince sır+PVDF-HFP karışımının uygulanması

Şekil 6.10’da görüldüğü gibi kütlece sır miktarının önemi kadar uygulanan karışımın kalınlığı da görsel olarak bozulmalara sebep olmaktadır. Bu sebeple Tablo 6.10’da oranları ve birim alana uygulanan kaplama miktarı verilen şekilde deney tekrarlanmıştır. Uşak Seramik’ten alınan bilgiler ışığında sıcaklık ve süre yeniden ayarlanarak 1110 °C, 37 dakika ile deney tasarımı yapılmıştır.

Tablo 6.10 Birim alana uygulanan kaplama miktarının düşürülmesi ile yapılan deneme

Numuneler	İlk Ölçüm (gr)	Isıl işlem Sonrası (gr)	Kütlece Bileşim (Sır:PVDF-HFP:C ₃ H ₆ O)	Isıl İşlem Sonrası Kütle Artışı	Kütle Artışı % Belirsizlik Payı	Birim Alana Uygulanan Kaplama (gr/cm ²)
S-01	34,9605	35,1148	10:1:25	0,1543	9,07	0,0061
S-02	37,7935	37,9738	10:3:25	0,1803	7,7	0,0072
S-03	33,8187	34,1546	10:5:25	0,3359	4,1	0,0134



Şekil 6.10 : Yüzey kaplamasının kalınlığı azaltılarak ısıt işlem uygulanması

Şekil 6.10 incelendiğinde Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'a kıyasla daha rijit bir kaplama formu oluşmuştur. Aynı zamanda yüzey dokusu pürüzsüze yakın bir hal almıştır.

7. BULGULAR

Tablo 6.2 incelendiğinde;

- 1, 2, 3 ve 4. numunelerin kaplama öncesi ve sonrası kütle değişim ortalaması 54,0 miligram ve yüzey kaplaması 2,1 mgr/cm² olarak ölçülmüştür.
- 5, 6, 7 ve 8. numunelerin kaplama öncesi ve sonrası kütle değişim ortalaması 204,7 miligram ve yüzey kaplaması 8,1 mgr/cm² olarak ölçülmüştür.
- 9, 10, 11 ve 12. numunelerin kaplama öncesi ve sonrası kütle değişim ortalaması 257,3 miligram ve yüzey kaplaması 10,2 mgr/cm² olarak ölçülmüştür.
- Kaplamanın 180°C’ de 24 saat ısıtıl işlem sonrasında 4. 8 ve 12. numunelerde ortalama 25,6 miligram kütle kaybı gözlemlenmiştir.
- Kaplamanın 300 °C’ de 48 saat ısıtıl işlem sonrasında 3, 7, 9 ve 11. numunelerde ortalama 43,4 miligram kütle kaybı gözlemlenmiştir.
- Kaplamanın 138 °C’ de 48 saat ısıtıl işlem sonrasında 2 ve 6. numunelerde ortalama 16,5 miligram kütle kaybı gözlemlenmiştir.

Numuneler 105 °C’de 30 dakika boyunca fırınlanarak içerisindeki su buharı ve uçucuların uzaklaştırılması sağlanmış, ardından oranları belirtilen şekilde hazırlanan solüsyon, kaplama usulüne göre uygulanmıştır.

Şekil 6.1’e bakıldığından numune yüzeylerinin; sıcaklığın değişiminden kaynaklı renk değişimine uğradığı gözlemlenmektedir. Tablo 6.4’de ifade edilen kristalizasyon yüzdeleri göz önüne alındığında en fazla renk değişimi ise 300°C’de 48 saat bekletilen 3, 7, 9 ve 11. numunelerde olduğu dikkat çekmiştir.

Tablo 6.9 incelendiğinde;

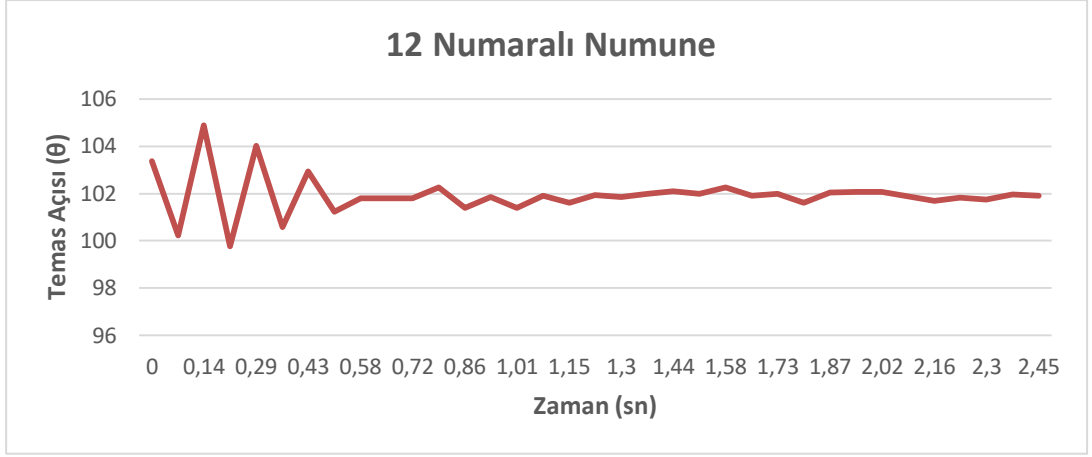
- 1. numune için 1190 °C’de 42 dakika ısıtıl işlem sonucu %43,45 kütle kaybı gözlemlenmiştir.
- 2. numune için 1190 °C’de 42 dakika ısıtıl işlem sonucu %43,75 kütle kaybı gözlemlenmiştir.

- 3. numune için 1190 °C’de 42 dakika ısıtıl işlem sonucu %43,54 kütle kaybı gözlemlenmiştir.

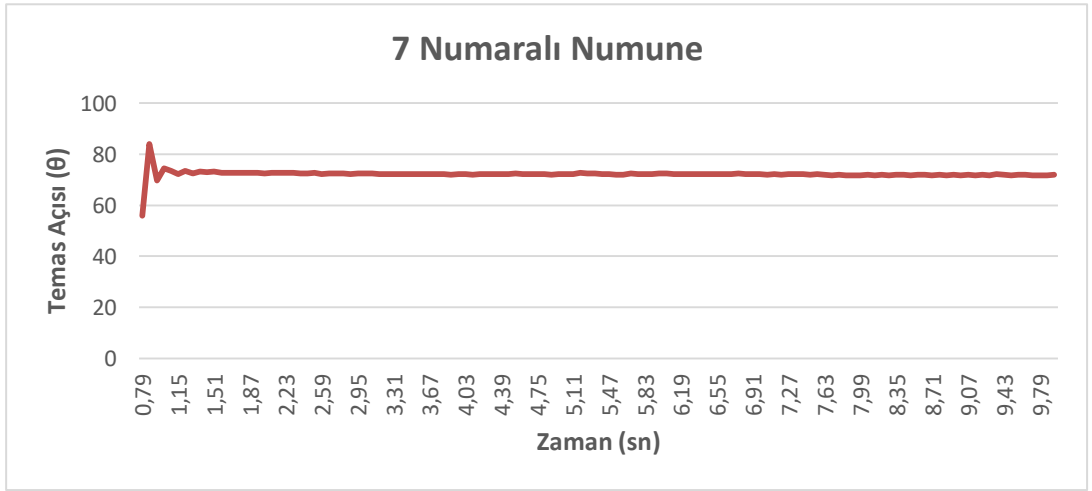
Mermer yüzeylerin yüksek sıcaklıklarda kütle kaybına uğrayıp kullanılamaz hale geldiği Şekil 6.6’da görülmektedir.

Seramik yüzeye sırt+PVDF-HFP solüsyonunun farklı karışım oranları, farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları ve yüzeye kaplama metodunun değiştirilerek uygulanmasıyla elde edilen bulgular aşağıda belirtilmiştir.

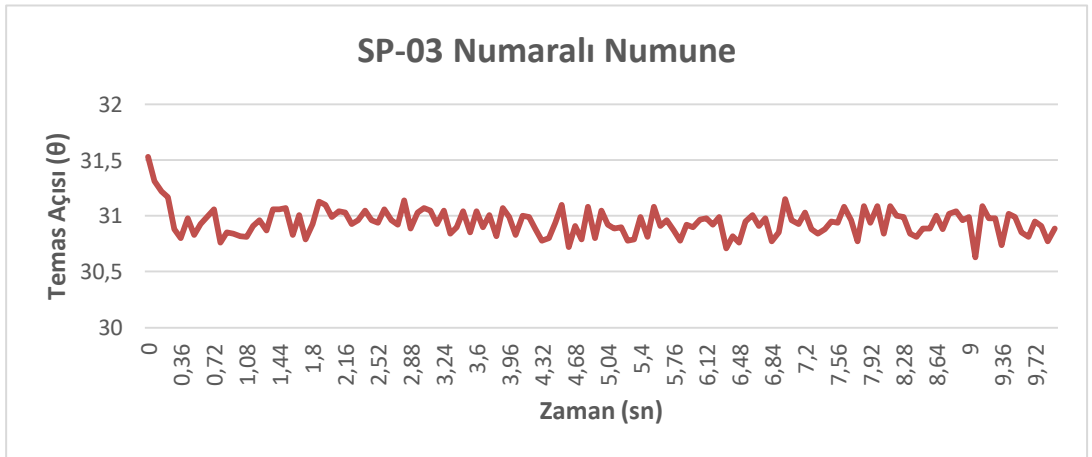
- a) Sırt+PVDF-HFP solüsyonu kütlece PVDF-HFP miktarı 0,1-0,5 gram aralığında hazırlanmış olup 5 yüzeye uygulanması ve 1190 °C’ de 42 dakika ısıtıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen kütlece % kaplama miktarı Tablo 6.8’de gösterilmiştir. Hassas terazi ile ölçülen kütlece % değişiminin ortalaması 0,9036 gram’dır.
- b) Sırt+PVDF-HFP solüsyonu kütlece PVDF-HFP miktarı 1-5 gram aralığında hazırlanmış olup 3 yüzeye uygulanması ve 1190 °C’ de 42 dakika ısıtıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen kütlece % kaplama miktarı Tablo 6.9’da gösterilmiştir. Hassas terazi ile ölçülen kütlece % değişiminin ortalaması 1,8111 gram’dır.
- c) Sırt+PVDF-HFP solüsyonu kütlece PVDF-HFP miktarı 1-5 gram aralığında hazırlanmış olup 3 yüzeye uygulanmıştır. Burada yüzeye uygulanan kaplama; yüzey zemine dik olacak şekilde tutularak, solüsyonun yüzeye beher ile dökülerek ince bir film tabakası oluşturması amaçlanmıştır. Kaplama başarılı bir şekilde yüzeye serilerek 1110 °C’ de 37 dakika ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem ardından elde edilen kütlece % kaplama miktarı Tablo 6.10’ da gösterilmiştir. Hassas terazi ile ölçülen kütlece % kaplama değişiminin ortalaması 0,2235 gram’ dır.



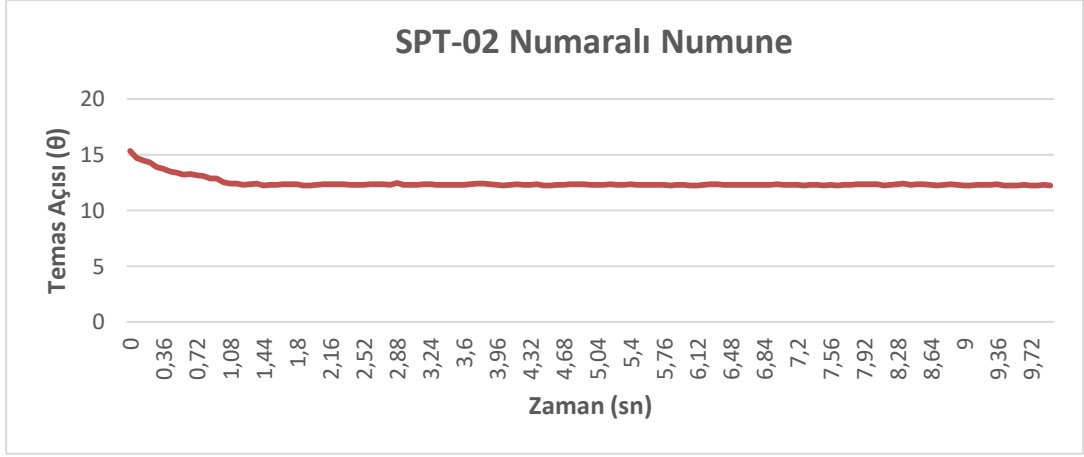
(a)



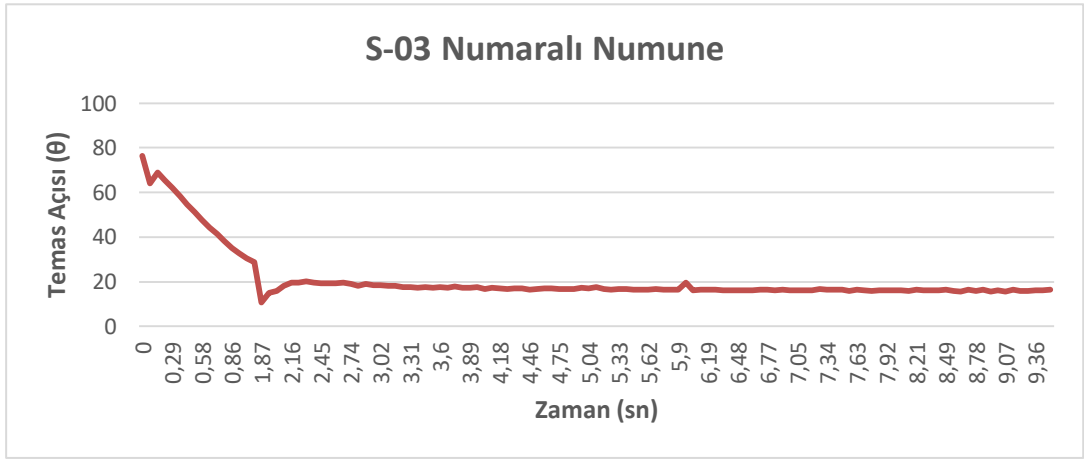
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 7.1 : 5 Farklı Numuneye Ait Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçüm Değerleri a) 12 numaralı numune, b) 7 numaralı numune, c) SP-03 numaralı numune, d) SPT-02 numaralı numune, e) S-03 numaralı numune

Deneyisel çalışmaların sonunda 5 farklı uygulama için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere ait grafiksel yorumlama Şekil 7.1’de görülmektedir.

Şekil 7.1-a’ya bakıldığında 12. numune için 2,5 saniyelik temas açısı ölçümü yapılmış ve $\theta_{12} = 104,88^\circ$ bulunmuştur. Zamana bağlı detaylı veri ise ekler kısmında EK A ve EK A.1’de sunulmuştur. $\theta_{12} > 90^\circ$ olması, kaplamanın hidrofobik özellik taşıdığının göstergesidir. Bu kaplamanın kürleşme yüzdesi Tablo 6.4’de görüldüğü gibi 180°C sıcaklık için %37,44’dür.

Kürleşme oranının %50’yi geçtiği ve Şekil 7.1-b de 10 saniyelik ölçümün yapıldığı 7. numune için temas açısı $\theta_7 = 72,21^\circ$ bulunmuştur. Zamana bağlı detaylı

temas açısı ölçüm verisi EK B ve EK B.1’de sunulmuştur. 300 °C’de 48 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan yüzeyin kirlenmesi % 65,52 oranında olup belirgin renk değişimi ile birlikte temas açısının $\theta_7 < 90^\circ$ ile sonuçlanmıştır.

Seramik sırt tozu ile PVDF-HFP solüsyonunun kütlece birleşme oranı Tablo-6.8’de verildiği gibi yüzeye uygulanması, ardından 1190 °C’de 42 dakika ısıtılma işlemine tabi tutulması sonucunda temas açısı Şekil 7.1-c’de görüldüğü gibi $\theta_{SP-03} = 30,94^\circ$ ölçülmüştür. Zamana bağlı temas açısı ölçümü yapılan SP-03 numaralı numuneye ait detaylı veri EK C ve EK C.1’de sunulmuştur. %100 kirlenme sıcaklığının 470 °C dolaylarında olduğu PVDF-HFP malzemesinin 1190 °C sıcaklığa tabi tutularak yüzeyde mikro porozif yapı oluşturularak Şekil 5.4-d’de şematik gösterimi verilen Cassie koşulunun gerçekleşmesi amaçlanmıştır.

Seramik tozu ile PVDF-HFP solüsyonunun kütlece % bileşimi değiştirilerek iki farklı numune daha oluşturulmuştur. SPT-02 numaralı numune için 1190 °C’de 42 dakika, S-03 numaralı numune için 1110 °C’de 37 dakika ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu uygulamalar sonucunda Şekil 7.1-d ve e’ de görüldüğü gibi temas açıları $\theta_{SPT-02} = 12,46^\circ$ ve $\theta_{S-03} = 21,15^\circ$ ölçülmüştür. SPT-02 ve S-03 numaralı numuneler için zamana bağlı detaylı temas açısı ölçüm verileri EK D ve EK E arasında sunulmuştur.

Endüstriye uygulanabilirlik açısından 5 farklı uygulama sonucunda $\theta > 90^\circ$ koşulunu sağlayan 12 numaralı numunedir. 12 numaralı numune için Tablo 6.2’de görüldüğü üzere 0,0102 gr/cm² PVDF-HFP malzemesi kullanılmıştır. PVDF-HFP malzemesinin 100 gram’ı Ocak – 2019 itibarıyla 500 TL dolaylarındadır. Standart mutfak seramiği üretimi yapıldıktan sonra yüzeyin hidrofobik özellikte olması istenirse ortalama 2 m² lik evye arkası duvar kaplaması için;

$0,0102 \text{ gr/cm}^2 \times 2.10^4 \text{ cm}^2 = 204 \text{ gr PVDF-HFP malzemesine ihtiyaç vardır.}$

$204 \text{ gr} \times 5 \text{ TL/gram} = 1020 \text{ TL} \times 1.2 \text{ (işçilik)} = 1124 \text{ TL ek maliyet ile hidrofobik seramik yüzeyler, tüketicinin kullanımına sunulabilir.}$

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Seramik yüzeylerin yağ/su tutmaz işlev kazandırılmasına yönelik yapılan bu deneysel çalışmada, belirlenmiş 5 farklı numunenin kütlece % karışım oranlarına göre saf su ile temas açıları ölçülmüştür. Yapılan deneysel çalışmada ısıtma işlem sıcaklık ve süreleri ile karışım oranlarının farklı etkileri gözlenmiştir. Bu gözlemlerde, direkt PVDF-HFP solüsyonunun yüzeye uygulanmasında ısıtma işlem sıcaklık ve süresinin kaplama görüntüsünde oluşturduğu etkidir. Aynı zamanda sıcaklığın artırılmasıyla malzeme kristalizasyon yüzdesinin arttığı da gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışma sonucunda direkt PVDF-HFP solüsyonunun temas açısının ($\theta_{12} = 104,88^\circ$), sırt+PVDF-HFP karışımının temas açısına ($\theta_{SP-03} = 30,94^\circ$) oranla daha yüksek mertebede olduğu gözlenmiştir.

Mermer yüzeylere uygulanan direkt PVDF-HFP solüsyonunda ise yüzey ortalama %43 oranında kütle kaybına uğrayarak yüzeyin geri dönüşümsüz olarak tahrip olduğu dikkat çekmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda PVDF-HFP solüsyonu kullanılarak birbirinden farklı bilim dallarında birçok çalışma yapılmıştır. Fakat Dünya’da ilk defa seramik sırt tozu ile PVDF-HFP solüsyonu, süspansiyon bir karışım ile hazırlanarak seramik yüzeylere uygulanmış, temas açısı ölçümleri yapılmış ve çalışma başarıyla tamamlanmıştır.

9. KAYNAKLAR

- [1] Mitchell, B. G., Dancer, S. J., Anderson, M. and Dehn, E., “Risk of organism acquisition from prior room occupants: a systematic review and meta-analysis”, *J Hosp Infect* 91 (3), 211-217, (2015).
- [2] Mendelson, M., Matsoso, M. P., “World Health Organization Global Action Plan for antimicrobial resistance”, *S Afr Med J*, 105, 325, (2015).
- [3] Dancer, S. J., “Hospital cleaning in the 21st century”, *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*, 30, 1473-1481, (2011).
- [4] Anderson, D.J., Chen, L.F., Weber, D.J., Moehring, R.W., Lewis, S.S., Triplett, P.F., et al., “Enhanced terminal room disinfection and acquisition and infection caused by multidrug-resistant organisms and *Clostridium difficile* (the Benefits of Enhanced Terminal Room Disinfection study): a cluster-randomised, multicentre, crossover study”, *Lancet*, 389 (10071), 805-814, (2018).
- [5] Passaretti, C.L., Otter, J.A., Reich, N.G., Myers, J., Shepard, J., Ross, T., et al., “An evaluation of environmental decontamination with hydrogen peroxide vapor for reducing the risk of patient acquisition of multidrug-resistant organisms”, *Clin Infect Dis*, 56 (1), 27-35, (2012).
- [6] Boyce, J.M., “Modern technologies for improving cleaning and disinfection of environmental surfaces in hospitals”, *Antimicrobial Resistance & Infection Control*, 5 (10), 1-10, (2016).
- [7] Matulonga, B., Rava, M., Siroux, V., Bernard, A., Dumas, O., Pin, I., Zock, J. P., Nadif, R., Leynaert, B., Moual, N. L., “Women using bleach for home cleaning are at increased risk of non-allergic asthma”, *Respiratory Medicine*, 117, 264-271, (2016).
- [8] Zock, J.P., Kogevinas, M., Sunyer, J., et al., “Asthma risk, cleaning activities and use of specific cleaning products among Spanish indoor cleaners”, *Scand. J. Work. Environ. Health*, 27 (1), 76-81, (2001).

- [9] Arif, A.A., Hughes, P.C. and Delclos, G.L., "Occupational exposures among domestic and industrial professional cleaners", *Occup. Med. (Lond)*, 58 (7), 458-463, (2008).
- [10] Dumas, O., Donnay, C., D.J. Heederik, D. J. J., et al., "Occupational exposure to cleaning products and asthma in hospital workers", *Occup. Environ. Med.*, 69 (12), 883-889, (2012).
- [11] Quirce, S., Barranco, P., "Cleaning agents and asthma", *J. Investig. Allergol. Clin. Immunol.*, 20 (7), 542-550, (2010).
- [12] Gonzalez, M., Jegu, J., Kopferschmitt, M. C., et al., "Asthma among workers in healthcare settings: role of disinfection with quaternary ammonium compounds", *Clin. Exp. Allergy*, 44 (3), 393-406, (2014).
- [13] Racioppi, F., Daskaleros, P. A., Besbelli, N., et al., "Household bleaches based on sodium hypochlorite: review of acute toxicology and poison control center experience", *Food Chem. Toxicol.*, 32 (9), 845-861, (1994).
- [14] Zock, J. P., Plana, E., Anto, J. M., et al., "Domestic use of hypochlorite bleach, atopic sensitization, and respiratory symptoms in adults", *J. Allergy Clin. Immunol.*, 124 (4), 731-738, (2009).
- [15] White, C. W., Martin, J. G., "Chlorine gas inhalation: human clinical evidence of toxicity and experience in animal models", *Proc. Am. Thorac. Soc.*, 7 (4), 257-263 (2010).
- [16] Can, S., "Yüzey Gerilimi [online], (20 January 2019), <http://w3.balikesir.edu.tr/~sedacan/yuzey.html>, (2016).
- [17] Cengiz, O., "Temas Açısı Ölçüm Cihazı Tasarımı", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).
- [18] Erbil, Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 978-1-4051-1968-9, Turkey: Blackwell Publishing, 10-61, (2006).
- [19] Erbil, Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 978-1-4051-1968-9, Turkey: Blackwell Publishing, 284, (2006).

- [20] Erbil, Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 978-1-4051-1968-9, Turkey: Blackwell Publishing, 86-87, (2006).
- [21] Erbil, Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 978-1-4051-1968-9, Turkey: Blackwell Publishing, 314, (2006).
- [22] Cassie, A. B. D., Baxter, S., “Nanochemistry – A Split between 18th Century and Modern Times”, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-551, (1944).
- [23] Genzer, J., Efimenko, K., “Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review” *Biofouling*, 22 (5), 339–360, (2006).
- [24] Wenzel, R. N., “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water”, *Ind. Eng. Chem.*, 28 (8), 988–994, (1936).
- [25] Good, R. J., “A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with a Theory of Hysteresis”, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (20), 5041–5042, (1952).
- [26] Bormashenko, E., “Wetting of Flat and Rough Curved Surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, 113(40), 17275–17277, (2009).
- [27] Xia, F., Jiang, L., “Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials”, *Adv. Mater.*, 20, 2842–2858, (2008).
- [28] Zhang, Y., Chen, Y., Shi, L., et al., “Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability” *J. Mater. Chem.*, 22 (3), 799–815, (2012).
- [29] Li, J., Jing, Z., Zha, F., et al., “Facile Spray-Coating Process for the Fabrication of Tunable Adhesive Superhydrophobic Surfaces with Heterogeneous Chemical Compositions Used for Selective Transportation of Microdroplets with Different Volumes” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (11), 8868–8877, (2014).
- [30] Liu, M., Jiang, L., “Switchable Adhesion on Liquid/Solid Interfaces”. *Adv. Funct. Mater.*, 20 (21), 3753–3764, (2010).

- [31] Yong, J. L., Yang, Q., Chen, F., et al., “Bioinspired underwater superoleophobic surface with ultralow oil-adhesion achieved by femtosecond laser microfabrication”, *Appl. Surf. Sci.*, 288 (23), 579–583, (2014).
- [32] Bormashenko, E., “Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting”, *Colloids Surf. A*, 345 (1-3), 163–165, (2009).
- [33] Cheng, Z., Du, M., Lai, H., et al., “From petal effect to lotus effect: a facile solution immersion process for the fabrication of super-hydrophobic surfaces with controlled adhesion”, *Nanoscale*, 5 (7), 2776–2783, (2013).
- [34] Li, K., Zeng, X., Li, H., et al., “Study on the wetting behavior and theoretical models of polydimethylsiloxane/silica coating”, *Appl. Surf. Sci.*, 279, 458–463, (2013).
- [35] Rasband, W. S., Manolova, N., Markova, N., et al., “Superhydrophobic PVDF and PVDF-HFP nanofibrous mats with antibacterial and anti-biofouling properties”, *Appl. Surf. Sci.*, 363, 363–371, (2015).

EKLER

10. EKLER

EK A : 12 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçümü

Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
0	102,98	103,78	103,38	12,22	3,4
0,07	99,51	100,94	100,23	12,58	3,41
0,14	104,4	105,35	104,88	12,08	3,39
0,22	98,57	100,94	99,76	12,82	3,41
0,29	103,39	104,63	104,01	12,16	3,4
0,36	100,06	101,12	100,59	12,41	3,41
0,43	102,33	103,55	102,94	12,23	3,4
0,5	100,59	101,87	101,23	12,3	3,41
0,58	101,17	102,46	101,81	12,23	3,41
0,65	101,11	102,47	101,79	12,33	3,4
0,72	101,03	102,54	101,79	12,38	3,4
0,79	101,49	103,01	102,25	12,36	3,4
0,86	100,97	101,82	101,4	12,21	3,41
0,94	101,37	102,31	101,84	12,21	3,41
1,01	101,13	101,65	101,39	12,16	3,41
1,08	101,37	102,46	101,91	12,28	3,4
1,15	101,03	102,18	101,6	12,27	3,41
1,22	101,25	102,63	101,94	12,29	3,4
1,3	100,95	102,77	101,86	12,37	3,4
1,37	101,29	102,7	102	12,35	3,4
1,44	101,5	102,68	102,09	12,28	3,4
1,51	101,45	102,51	101,98	12,27	3,4
1,58	101,49	103,01	102,25	12,37	3,4
1,66	101,19	102,63	101,91	12,34	3,4
1,73	101,13	102,85	101,99	12,39	3,4
1,8	100,85	102,36	101,61	12,31	3,41
1,87	101,47	102,59	102,03	12,31	3,4
1,94	101,59	102,53	102,06	12,24	3,4
2,02	101,51	102,63	102,07	12,28	3,4
2,09	101,2	102,57	101,88	12,3	3,4
2,16	100,97	102,43	101,7	12,32	3,41
2,23	101,12	102,52	101,82	12,3	3,4
2,3	100,95	102,51	101,73	12,31	3,4
2,38	101,24	102,67	101,95	12,33	3,4
2,45	101,36	102,44	101,9	12,3	3,4

EK A.1 : 12 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	1,22	101,29	102,57	101,93	12,31	3,4
Std deviation	0,74	0,97	0,85	0,9	0,12	0
Min	0	98,57	100,94	99,76	12,08	3,39
Max	2,45	104,4	105,35	104,88	12,82	3,41
Points used	35	35	35	35	35	35
Points discarded	104	104	104	104	104	104

EK B : 7 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçümü

Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
0,79	55,01	57,04	56,02	12,38	4,32
0,86	88,33	79,72	84,02	11,34	4,29
0,94	67,99	71,47	69,73	15,08	4,33
1,01	76,02	72,71	74,36	11,43	4,32
1,08	72,56	74,34	73,45	13,58	4,32
1,15	73,35	71,17	72,26	11,25	4,33
1,22	73,46	73,52	73,49	12,73	4,33
1,3	73,47	71,64	72,56	11,63	4,33
1,37	73,69	72,79	73,24	12,38	4,33
1,44	73,55	72,32	72,94	12,17	4,33
1,51	73,23	73	73,12	12,86	4,34
1,58	72,86	72,47	72,67	12,51	4,33
1,66	72,94	72,49	72,71	12,45	4,33
1,73	73,19	72,29	72,74	12,24	4,33
1,8	73,2	72,03	72,62	12,05	4,33
1,87	73,28	72,27	72,77	12,14	4,34
1,94	72,75	72,63	72,69	12,61	4,34
2,02	72,5	72,62	72,56	12,74	4,34
2,09	72,97	72,41	72,69	12,37	4,34
2,16	73,01	72,64	72,82	12,62	4,34
2,23	73,14	72,28	72,71	12,2	4,34
2,3	73,42	72,13	72,78	12,14	4,35

2,38	72,96	71,91	72,44	12,09	4,34
2,45	72,65	72,28	72,46	12,53	4,35
2,52	73,12	72,52	72,82	12,62	4,35
2,59	72,45	72,23	72,34	12,62	4,35
2,66	72,52	72,23	72,38	12,52	4,34
2,74	72,92	72	72,46	12,22	4,35
2,81	73,16	71,8	72,48	12,12	4,35
2,88	72,89	71,74	72,31	12,08	4,35
2,95	72,76	71,97	72,37	12,34	4,35
3,02	72,58	72,24	72,41	12,61	4,35
3,1	72,67	72,12	72,4	12,48	4,35
3,17	73,03	71,67	72,35	12,1	4,35
3,24	72,45	72,09	72,27	12,48	4,35
3,31	73,07	71,49	72,28	11,95	4,35
3,38	73,09	71,56	72,33	11,96	4,35
3,46	72,64	71,71	72,18	12,16	4,35
3,53	72,58	72,09	72,33	12,59	4,35
3,6	72,38	72,23	72,3	12,78	4,35
3,67	72,36	71,89	72,13	12,37	4,35
3,74	72,6	71,97	72,29	12,38	4,35
3,82	72,62	71,59	72,11	12,08	4,35
3,89	72,61	71,42	72,01	12,07	4,35
3,96	72,82	71,86	72,34	12,27	4,35
4,03	72,31	72,23	72,27	12,64	4,35
4,1	71,91	72,29	72,1	12,79	4,35
4,18	72,41	72	72,21	12,46	4,35
4,25	72,53	71,87	72,2	12,34	4,35
4,32	72,9	71,54	72,22	11,96	4,35
4,39	72,82	71,6	72,21	12,02	4,35
4,46	72,72	71,93	72,33	12,4	4,36
4,54	72,69	72,31	72,5	12,75	4,36
4,61	72,72	71,77	72,25	12,29	4,35
4,68	72,23	72,32	72,27	12,83	4,36
4,75	72,29	72,15	72,22	12,74	4,35
4,82	73,15	71,07	72,11	11,59	4,35
4,9	72,37	71,79	72,08	12,31	4,35
4,97	73,05	71,58	72,31	11,97	4,36
5,04	72,28	72,3	72,29	12,76	4,35
5,11	72,4	72,13	72,27	12,61	4,35
5,18	72,55	72,67	72,61	12,97	4,36
5,26	73,05	72,08	72,56	12,34	4,36
5,33	72,9	71,84	72,37	12,14	4,36
5,4	72,65	71,85	72,25	12,34	4,35
5,47	72,82	71,63	72,23	12,11	4,35
5,54	71,98	72,22	72,1	12,79	4,35

5,62	72,12	72,02	72,07	12,59	4,35
5,69	72,29	72,42	72,36	12,89	4,36
5,76	72,58	72,11	72,35	12,58	4,36
5,83	73,1	71,16	72,13	11,5	4,35
5,9	72,56	72	72,28	12,55	4,36
5,98	73,23	71,49	72,36	11,77	4,36
6,05	72,31	72,57	72,44	12,93	4,36
6,12	72,79	71,55	72,17	12,07	4,36
6,19	72,22	72,34	72,28	12,75	4,35
6,26	72,43	72	72,21	12,47	4,35
6,34	72,58	71,74	72,16	12,23	4,35
6,41	72,59	71,89	72,24	12,34	4,36
6,48	73,13	71,53	72,33	11,89	4,36
6,55	72,73	71,7	72,21	12,3	4,35
6,62	72,31	72,24	72,27	12,7	4,36
6,7	72,39	71,91	72,15	12,49	4,35
6,77	72,52	72,26	72,39	12,65	4,36
6,84	72,57	71,83	72,2	12,25	4,35
6,91	72,41	71,95	72,18	12,49	4,36
6,98	73,14	71,44	72,29	11,86	4,36
7,05	71,99	72,04	72,01	12,66	4,35
7,13	72,56	72,11	72,33	12,58	4,36
7,2	71,96	71,94	71,95	12,59	4,35
7,27	72,54	71,94	72,24	12,44	4,36
7,34	72,62	71,82	72,22	12,35	4,35
7,41	72,69	71,69	72,19	12,22	4,36
7,49	72,48	71,56	72,02	12,16	4,35
7,56	72,53	72,1	72,32	12,57	4,36
7,63	72,42	71,58	72	12,29	4,36
7,7	72,04	71,65	71,85	12,55	4,36
7,77	72,4	71,39	71,9	12,23	4,36
7,85	71,92	71,62	71,77	12,52	4,36
7,92	72,44	71	71,72	11,85	4,36
7,99	72,47	71,11	71,79	11,94	4,36
8,06	72,62	71,22	71,92	11,95	4,36
8,13	72,16	71,54	71,85	12,44	4,36
8,21	72,55	71,33	71,94	12,09	4,36
8,28	71,51	71,92	71,71	12,89	4,36
8,35	72,44	71,28	71,86	12,07	4,36
8,42	72,48	71,46	71,97	12,25	4,36
8,49	73,18	70,49	71,84	11,19	4,36
8,57	71,77	72,24	72	13,18	4,36
8,64	72,93	71,06	71,99	11,67	4,36
8,71	71,46	71,94	71,7	12,97	4,36
8,78	72,2	71,55	71,88	12,43	4,36

8,85	72,1	71,52	71,81	12,34	4,36
8,93	71,46	72,34	71,9	13,19	4,36
9	73,07	70,53	71,8	11,3	4,36
9,07	72,17	71,65	71,91	12,44	4,36
9,14	72,17	71,27	71,72	12,25	4,36
9,21	71,71	72,25	71,98	13,03	4,36
9,29	72,27	71,19	71,73	12,12	4,36
9,36	72,62	71,89	72,26	12,6	4,37
9,43	72,71	71,04	71,88	11,76	4,36
9,5	72	71,25	71,62	12,16	4,36
9,57	72,51	71,35	71,93	12,12	4,36
9,65	72,2	71,95	72,08	12,68	4,37
9,72	71,98	71,64	71,81	12,45	4,36
9,79	71,64	71,82	71,73	12,67	4,36
9,86	71,87	71,35	71,61	12,2	4,36
9,93	72,4	71,49	71,95	12,29	4,36

EK B.1 : 7 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	4,97	72,57	71,84	72,21	12,36	4,35
Std deviation	2,9	2,2	1,58	1,83	0,47	0,01
Min	0	55,01	57,04	56,02	11,19	4,29
Max	9,93	88,33	79,72	84,02	15,08	4,37
Points used	139	128	128	128	128	128
Points discarded	0	11	11	11	11	11

EK C : SP-03 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Değişimi

Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
0	32,33	30,73	31,53	12,29	6,43
0,07	32,19	30,44	31,31	12,25	6,41
0,14	32,37	30,07	31,22	11,27	6,43
0,22	31,86	30,49	31,17	12,3	6,43
0,29	31,7	30,07	30,88	11,91	6,41

0,36	31,18	30,42	30,8	12,97	6,41
0,43	31,52	30,44	30,98	12,51	6,41
0,5	31,34	30,32	30,83	12,42	6,4
0,58	31,61	30,25	30,93	12,42	6,43
0,65	31,46	30,51	30,99	12,84	6,42
0,72	31,6	30,51	31,06	12,72	6,43
0,79	31,2	30,32	30,76	12,69	6,39
0,86	31,3	30,4	30,85	12,67	6,42
0,94	31,24	30,44	30,84	12,91	6,42
1,01	31,25	30,38	30,82	12,74	6,41
1,08	31,17	30,45	30,81	12,74	6,41
1,15	31,26	30,55	30,91	12,76	6,42
1,22	31,46	30,46	30,96	12,79	6,43
1,3	31,35	30,39	30,87	12,9	6,43
1,37	31,47	30,66	31,06	13,01	6,43
1,44	31,46	30,66	31,06	13,05	6,43
1,51	31,45	30,7	31,07	13,06	6,43
1,58	31,26	30,4	30,83	12,95	6,41
1,66	31,37	30,64	31,01	13,08	6,44
1,73	31,18	30,41	30,79	12,71	6,4
1,8	31,38	30,48	30,93	12,81	6,41
1,87	31,55	30,71	31,13	13,15	6,43
1,94	31,41	30,8	31,1	13,14	6,42
2,02	31,3	30,68	30,99	13,03	6,41
2,09	31,33	30,76	31,04	13,11	6,42
2,16	31,41	30,66	31,03	13,26	6,42
2,23	31,28	30,58	30,93	12,9	6,41
2,3	31,28	30,65	30,96	12,88	6,41
2,38	31,41	30,68	31,05	12,99	6,42
2,45	31,3	30,62	30,96	13,19	6,42
2,52	31,31	30,56	30,94	13,12	6,42
2,59	31,32	30,81	31,06	13,35	6,43
2,66	31,32	30,59	30,96	13,1	6,43
2,74	31,34	30,49	30,92	13,03	6,43
2,81	31,58	30,71	31,14	13,15	6,44
2,88	31,22	30,56	30,89	13,04	6,42
2,95	31,27	30,79	31,03	13,18	6,43
3,02	31,25	30,89	31,07	13,23	6,43
3,1	31,36	30,75	31,05	13,21	6,43
3,17	31,21	30,64	30,93	12,96	6,42
3,24	31,38	30,71	31,05	13,07	6,44
3,31	31,15	30,53	30,84	12,75	6,4
3,38	31,25	30,54	30,9	12,98	6,42
3,46	31,37	30,72	31,04	13,16	6,43
3,53	31,11	30,58	30,85	13	6,41

3,6	31,33	30,75	31,04	13,32	6,43
3,67	31,21	30,59	30,9	12,94	6,41
3,74	31,34	30,68	31,01	13,11	6,43
3,82	31,12	30,51	30,82	12,75	6,41
3,89	31,51	30,62	31,07	13,09	6,44
3,96	31,31	30,67	30,99	13,18	6,43
4,03	31,2	30,46	30,83	13,01	6,41
4,1	31,31	30,68	31	13,15	6,43
4,18	31,36	30,61	30,99	13,23	6,44
4,25	31,22	30,55	30,88	12,99	6,42
4,32	31,33	30,22	30,78	12,82	6,41
4,39	31,13	30,48	30,8	12,92	6,41
4,46	31,34	30,53	30,94	12,94	6,41
4,54	31,39	30,8	31,1	13,31	6,42
4,61	30,98	30,47	30,72	12,76	6,38
4,68	31,27	30,55	30,91	13,13	6,41
4,75	31,24	30,34	30,79	12,87	6,41
4,82	31,45	30,72	31,08	13,08	6,44
4,9	31,14	30,45	30,8	12,84	6,41
4,97	31,34	30,77	31,05	13,1	6,43
5,04	31,24	30,59	30,92	13,03	6,41
5,11	31,35	30,43	30,89	13,02	6,42
5,18	31,17	30,62	30,9	12,97	6,4
5,26	31,21	30,34	30,78	12,99	6,42
5,33	31,15	30,43	30,79	12,93	6,42
5,4	31,39	30,6	30,99	12,96	6,42
5,47	31,34	30,27	30,81	12,82	6,4
5,54	31,5	30,67	31,08	13,51	6,44
5,62	31,2	30,63	30,91	13,11	6,41
5,69	31,31	30,62	30,96	13,18	6,42
5,76	31,22	30,53	30,87	13,12	6,42
5,83	31,28	30,28	30,78	13,1	6,41
5,9	31,26	30,59	30,92	12,99	6,42
5,97	31,33	30,47	30,9	12,87	6,42
6,05	31,28	30,65	30,97	13,22	6,43
6,12	31,44	30,53	30,98	13,17	6,43
6,19	31,29	30,56	30,92	13,22	6,43
6,26	31,31	30,67	30,99	13,26	6,44
6,33	31,05	30,38	30,71	12,68	6,38
6,41	31,32	30,31	30,82	12,77	6,41
6,48	31,25	30,26	30,76	12,78	6,41
6,55	31,42	30,48	30,95	13,05	6,43
6,62	31,41	30,62	31,01	13,12	6,44
6,69	31,16	30,66	30,91	13,26	6,44
6,77	31,39	30,57	30,98	13,22	6,44

6,84	31,13	30,42	30,77	12,85	6,4
6,91	31,24	30,46	30,85	12,91	6,42
6,98	31,63	30,68	31,15	13,28	6,45
7,05	31,34	30,57	30,96	13,3	6,43
7,13	31,36	30,49	30,93	13	6,43
7,2	31,44	30,61	31,03	13,27	6,44
7,27	31,17	30,6	30,88	13,03	6,42
7,34	31,29	30,4	30,84	12,84	6,41
7,41	31,29	30,46	30,88	12,91	6,42
7,49	31,26	30,65	30,95	13,07	6,44
7,56	31,35	30,53	30,94	13,09	6,43
7,63	31,48	30,69	31,08	13,47	6,44
7,7	31,28	30,63	30,96	13,31	6,42
7,77	31,01	30,53	30,77	12,99	6,4
7,85	31,39	30,78	31,09	13,41	6,45
7,92	31,25	30,64	30,94	13,07	6,42
7,99	31,49	30,69	31,09	13,06	6,44
8,06	31,23	30,45	30,84	12,99	6,43
8,13	31,51	30,67	31,09	13,28	6,44
8,21	31,37	30,64	31	13,16	6,43
8,28	31,34	30,65	30,99	13,27	6,44
8,35	31,25	30,43	30,84	12,97	6,41
8,42	31,2	30,42	30,81	12,8	6,41
8,49	31,28	30,51	30,89	12,89	6,42
8,57	31,25	30,54	30,89	12,89	6,42
8,64	31,42	30,58	31	13,08	6,43
8,71	31,16	30,59	30,88	13,03	6,42
8,78	31,38	30,66	31,02	13,19	6,44
8,85	31,37	30,71	31,04	13,29	6,43
8,93	31,34	30,59	30,96	13,04	6,43
9	31,43	30,55	30,99	13,13	6,44
9,07	31,15	30,11	30,63	12,5	6,38
9,14	31,46	30,73	31,09	13,17	6,44
9,21	31,27	30,68	30,98	13,15	6,43
9,29	31,34	30,62	30,98	13,22	6,43
9,36	31,18	30,3	30,74	12,9	6,4
9,43	31,36	30,67	31,02	13,52	6,44
9,5	31,33	30,65	30,99	13,17	6,45
9,57	31,21	30,49	30,85	12,87	6,41
9,65	31,2	30,42	30,81	12,75	6,41
9,72	31,35	30,54	30,95	12,97	6,42
9,79	31,29	30,52	30,91	13,01	6,42
9,86	31,15	30,39	30,77	12,97	6,41
9,93	31,28	30,51	30,89	13,11	6,41

EK C.1 : SP-03 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Ölçüm Değeri

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	4,97	31,34	30,55	30,94	12,98	6,42
Std deviation	2,9	0,19	0,15	0,12	0,29	0,01
Min	0	30,98	30,07	30,63	11,27	6,38
Max	9,93	32,37	30,89	31,53	13,52	6,45
Points used	139	139	139	139	139	139
Points discarded	0	0	0	0	0	0

EK D : SPT-02 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Değerleri

Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
0	15,89	14,8	15,34	9,73	8,24
0,07	15,23	14,22	14,73	9,87	8,34
0,14	14,93	14,02	14,48	10,18	8,44
0,22	14,87	13,72	14,29	9,74	8,53
0,29	14,39	13,43	13,91	9,81	8,57
0,36	14,12	13,39	13,76	10,2	8,6
0,43	13,92	13,13	13,52	10,09	8,61
0,5	13,79	12,96	13,38	9,83	8,65
0,58	13,74	12,77	13,25	9,11	8,61
0,65	14,01	12,54	13,28	9,07	8,67
0,72	13,81	12,54	13,18	9,18	8,73
0,79	13,77	12,39	13,08	9,06	8,72
0,86	13,44	12,3	12,87	8,85	8,72
0,94	13,54	12,17	12,86	8,63	8,75
1,01	13,36	11,75	12,55	7,79	8,63
1,08	13,24	11,58	12,41	7,7	8,65
1,15	13,22	11,63	12,43	7,49	8,64
1,22	13,18	11,41	12,3	7,46	8,65
1,3	13,13	11,61	12,37	7,47	8,66

1,37	13,4	11,43	12,42	7,51	8,67
1,44	13,13	11,4	12,27	7,47	8,66
1,51	13,17	11,49	12,33	7,51	8,68
1,58	13,12	11,45	12,29	7,41	8,67
1,66	13,17	11,51	12,34	7,41	8,67
1,73	13,24	11,51	12,38	7,44	8,67
1,8	13,19	11,49	12,34	7,43	8,67
1,87	13,12	11,4	12,26	7,44	8,66
1,94	13,13	11,4	12,27	7,43	8,65
2,02	13,19	11,42	12,31	7,51	8,67
2,09	13,2	11,53	12,37	7,5	8,69
2,16	13,24	11,52	12,38	7,36	8,67
2,23	13,22	11,52	12,37	7,37	8,67
2,3	13,19	11,49	12,34	7,36	8,66
2,38	13,14	11,46	12,3	7,43	8,67
2,45	13,17	11,43	12,3	7,45	8,67
2,52	13,18	11,43	12,31	7,46	8,67
2,59	13,22	11,49	12,35	7,5	8,68
2,66	13,24	11,51	12,38	7,4	8,67
2,74	13,22	11,52	12,37	7,33	8,65
2,81	13,18	11,48	12,33	7,4	8,67
2,88	13,47	11,54	12,5	7,57	8,7
2,95	13,15	11,44	12,3	7,45	8,66
3,02	13,14	11,41	12,28	7,48	8,66
3,1	13,19	11,44	12,32	7,45	8,66
3,17	13,23	11,49	12,36	7,44	8,67
3,24	13,21	11,51	12,36	7,39	8,67
3,31	13,19	11,47	12,33	7,38	8,66
3,38	13,16	11,44	12,3	7,39	8,66
3,46	13,13	11,44	12,29	7,36	8,65
3,53	13,16	11,44	12,3	7,4	8,65
3,6	13,14	11,44	12,29	7,43	8,67
3,67	13,24	11,49	12,37	7,39	8,65
3,74	13,26	11,52	12,39	7,37	8,66
3,82	13,26	11,57	12,41	7,44	8,68
3,89	13,22	11,47	12,34	7,43	8,66
3,96	13,16	11,43	12,29	7,48	8,67
4,03	13,13	11,41	12,27	7,42	8,65
4,1	13,15	11,44	12,3	7,43	8,66
4,18	13,2	11,49	12,34	7,4	8,66
4,25	13,26	11,32	12,29	7,29	8,65
4,32	13,2	11,43	12,31	7,19	8,63
4,39	13,17	11,53	12,35	7,5	8,69
4,46	13,11	11,39	12,25	7,43	8,66
4,54	13,12	11,39	12,25	7,4	8,65

4,61	13,14	11,41	12,28	7,43	8,66
4,68	13,19	11,45	12,32	7,4	8,65
4,75	13,23	11,49	12,36	7,42	8,67
4,82	13,21	11,49	12,35	7,41	8,67
4,9	13,22	11,51	12,36	7,37	8,66
4,97	13,15	11,41	12,28	7,46	8,67
5,04	13,14	11,43	12,29	7,42	8,65
5,11	13,17	11,42	12,3	7,44	8,66
5,18	13,21	11,48	12,34	7,43	8,67
5,26	13,27	11,34	12,3	7,33	8,66
5,33	13,24	11,33	12,29	7,33	8,66
5,4	13,23	11,52	12,37	7,4	8,67
5,47	13,19	11,47	12,33	7,37	8,65
5,54	13,19	11,46	12,33	7,47	8,67
5,62	13,16	11,43	12,29	7,44	8,67
5,69	13,2	11,46	12,33	7,45	8,67
5,76	13,18	11,47	12,33	7,36	8,66
5,83	13,23	11,32	12,27	7,35	8,66
5,9	13,19	11,42	12,3	7,28	8,64
5,98	13,17	11,44	12,31	7,38	8,65
6,05	13,15	11,4	12,27	7,4	8,65
6,12	13,11	11,37	12,24	7,35	8,64
6,19	13,15	11,42	12,28	7,39	8,66
6,26	13,22	11,49	12,35	7,39	8,66
6,33	13,23	11,5	12,37	7,35	8,66
6,41	13,17	11,47	12,32	7,36	8,67
6,48	13,17	11,44	12,31	7,37	8,66
6,55	13,14	11,42	12,28	7,36	8,65
6,62	13,16	11,44	12,3	7,47	8,67
6,69	13,16	11,41	12,29	7,45	8,67
6,77	13,19	11,47	12,33	7,32	8,65
6,84	13,26	11,3	12,28	7,33	8,66
6,91	13,27	11,31	12,29	7,28	8,64
6,98	13,2	11,48	12,34	7,32	8,65
7,05	13,15	11,43	12,29	7,34	8,66
7,13	13,16	11,46	12,31	7,38	8,66
7,2	13,17	11,43	12,3	7,35	8,65
7,27	13,23	11,3	12,27	7,32	8,65
7,34	13,27	11,33	12,3	7,35	8,67
7,41	13,24	11,32	12,28	7,23	8,64
7,49	13,23	11,3	12,27	7,32	8,65
7,56	13,19	11,44	12,31	7,35	8,65
7,63	13,14	11,4	12,27	7,45	8,67
7,7	13,16	11,42	12,29	7,49	8,67
7,77	13,19	11,44	12,31	7,43	8,67

7,85	13,21	11,48	12,35	7,33	8,66
7,92	13,25	11,51	12,38	7,44	8,68
7,99	13,21	11,48	12,34	7,38	8,66
8,06	13,23	11,48	12,36	7,45	8,67
8,13	13,13	11,4	12,27	7,38	8,65
8,21	13,15	11,41	12,28	7,44	8,66
8,28	13,21	11,49	12,35	7,43	8,67
8,35	13,23	11,58	12,41	7,54	8,71
8,42	13,27	11,32	12,3	7,31	8,66
8,49	13,23	11,5	12,37	7,38	8,68
8,57	13,2	11,47	12,34	7,35	8,66
8,64	13,18	11,45	12,32	7,37	8,65
8,71	13,15	11,4	12,27	7,41	8,66
8,78	13,19	11,46	12,33	7,36	8,65
8,85	13,27	11,48	12,38	7,35	8,66
8,93	13,25	11,3	12,28	7,35	8,66
9	13,21	11,28	12,24	7,31	8,66
9,07	13,21	11,29	12,25	7,33	8,66
9,14	13,18	11,46	12,32	7,33	8,65
9,21	13,17	11,46	12,32	7,4	8,66
9,29	13,17	11,44	12,31	7,35	8,65
9,36	13,24	11,48	12,36	7,4	8,66
9,43	13,24	11,3	12,27	7,31	8,65
9,5	13,23	11,3	12,27	7,28	8,65
9,57	13,21	11,29	12,25	7,32	8,66
9,65	13,2	11,46	12,33	7,39	8,66
9,72	13,11	11,4	12,26	7,4	8,66
9,79	13,13	11,38	12,26	7,45	8,66
9,86	13,2	11,43	12,31	7,37	8,65
9,93	13,23	11,28	12,26	7,29	8,64

EK D.1 : SPT-02 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Değeri

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	4,97	13,3	11,62	12,46	7,62	8,65
Std deviation	2,9	0,39	0,58	0,48	0,66	0,05
Min	0	13,11	11,28	12,24	7,19	8,24
Max	9,93	15,89	14,8	15,34	10,2	8,75

Points used	139	139	139	139	139	139
Points discarded	0	0	0	0	0	0

EK E : S-03 Numaralı Numune için Zamana Bağlı Temas Açısı Ölçüm Verileri

Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
0	77,1	75,59	76,35	11,2	4,19
0,07	64,01	63,97	63,99	11,07	4,23
0,14	68,46	69,14	68,8	11,08	4,2
0,22	65,77	65,08	65,43	9,71	4,2
0,29	62,46	61,49	61,98	8,78	4,2
0,36	58,55	58,28	58,42	8,53	4,2
0,43	54,83	54,21	54,52	7,17	4,18
0,5	51,7	50,62	51,16	5,92	4,17
0,58	48,22	47,2	47,71	5,35	4,17
0,65	44,67	43,92	44,29	4,91	4,16
0,72	41,82	41,16	41,49	4,61	4,17
0,79	38,64	37,98	38,31	3,91	4,15
0,86	35,26	34,78	35,02	3,84	4,11
0,94	33,02	32,65	32,83	3,9	4,1
1,01	30,64	30,59	30,62	3,8	4,02
1,15	28,38	28,99	28,68	5,56	3,93
1,87	10,29	11,08	10,69	8,75	7,78
1,94	13,27	16,68	14,98	56,27	7,52
2,02	13,07	18,82	15,94	20,39	7,49
2,09	13,87	22,17	18,02	16,38	7,48
2,16	14,65	24,28	19,46	15,52	7,46
2,23	14,49	24,73	19,61	14,98	7,42
2,3	14,86	25,49	20,18	15,08	7,45
2,38	13,75	25,14	19,44	15,48	7,45
2,45	14,15	24,52	19,33	16,22	7,56
2,52	13,54	25,08	19,31	16,12	7,53
2,59	13,55	24,96	19,26	16,36	7,57
2,66	13,71	25,29	19,5	16	7,55
2,74	13,46	24,4	18,93	16,33	7,58
2,81	12,39	23,93	18,16	15,77	7,49
2,88	13,08	24,84	18,96	16,68	7,61
2,95	12,77	24,28	18,52	16,53	7,59

3,02	13,19	23,72	18,45	16,73	7,62
3,1	12,68	23,74	18,21	15,08	7,49
3,17	12,85	23,48	18,17	15,18	7,53
3,24	12,51	22,89	17,7	14,39	7,46
3,31	12,46	22,6	17,53	14,42	7,48
3,38	12,39	22,3	17,34	14,24	7,46
3,46	12,31	23,01	17,66	14,39	7,47
3,53	12,7	22,05	17,37	14,58	7,53
3,6	13,08	22,19	17,63	14,5	7,53
3,67	12,73	21,97	17,35	14,2	7,49
3,74	12,68	22,73	17,71	14,22	7,49
3,82	12,68	21,72	17,2	14,21	7,5
3,89	12,61	22,17	17,39	14,25	7,5
3,96	12,58	22,4	17,49	14,04	7,49
4,03	12,16	21,28	16,72	13,96	7,48
4,1	12,53	22,02	17,28	14,02	7,49
4,18	12,09	22,08	17,09	13,86	7,47
4,25	12,07	21,51	16,79	14,02	7,49
4,32	12,01	21,77	16,89	13,93	7,48
4,39	12,09	21,62	16,85	13,78	7,47
4,46	11,71	21,29	16,5	13,96	7,47
4,54	12,04	21,11	16,57	13,86	7,48
4,61	12,12	21,71	16,92	13,6	7,46
4,68	12,34	21,74	17,04	14,01	7,53
4,75	12,03	21,66	16,84	13,64	7,48
4,82	12,33	21,07	16,7	13,85	7,52
4,9	12	21,4	16,7	13,65	7,48
4,97	12,45	21,83	17,14	14,96	7,64
5,04	12,17	21,65	16,91	14,67	7,59
5,11	12,96	21,89	17,43	16,01	7,78
5,18	11,81	21,41	16,61	14,57	7,58
5,26	11,93	21,05	16,49	13,69	7,5
5,33	12,14	21,39	16,77	14,54	7,58
5,4	11,82	21,45	16,64	14,57	7,58
5,47	11,9	21	16,45	13,62	7,49
5,54	11,79	21,22	16,51	14,56	7,58
5,62	11,92	21,14	16,53	13,6	7,49
5,69	12,11	21,29	16,7	14,49	7,59
5,76	11,86	20,7	16,28	13,61	7,5
5,83	11,79	21,23	16,51	14,53	7,59
5,9	11,76	21,17	16,47	14,49	7,58
5,98	16,3	22,81	19,55	10,59	7,4
6,05	11,84	20,41	16,12	13,64	7,49
6,12	11,78	21,18	16,48	14,45	7,58
6,19	11,77	21,06	16,42	14,48	7,59

6,26	11,75	21,13	16,44	14,33	7,56
6,34	11,44	20,58	16,01	13,52	7,47
6,41	11,8	20,64	16,22	13,76	7,5
6,48	11,49	20,51	16	13,73	7,49
6,55	11,43	20,71	16,07	14,58	7,57
6,62	11,5	20,89	16,2	14,3	7,55
6,69	11,79	20,77	16,28	13,6	7,49
6,77	11,77	20,93	16,35	14,39	7,57
6,84	11,69	20,85	16,27	14,58	7,59
6,91	11,81	21,27	16,54	13,85	7,51
6,98	11,75	20,74	16,24	13,55	7,49
7,05	11,47	20,7	16,09	14,37	7,56
7,13	11,74	20,76	16,25	14,44	7,58
7,2	11,74	20,66	16,2	14,4	7,58
7,27	11,76	21,43	16,59	14,38	7,57
7,34	12,03	21,07	16,55	14,55	7,61
7,41	11,46	21,41	16,43	14,38	7,56
7,49	11,44	21,49	16,47	14,37	7,57
7,56	11,22	20,63	15,93	13,73	7,48
7,63	11,47	21,22	16,35	14,36	7,55
7,7	11,44	20,99	16,22	14,4	7,56
7,77	11,41	20,08	15,74	13,53	7,47
7,85	11,42	21,03	16,23	14,49	7,57
7,92	11,44	20,81	16,12	13,57	7,47
7,99	11,68	20,73	16,21	14,61	7,61
8,06	11,68	20,69	16,19	14,62	7,61
8,13	11,44	20	15,72	13,69	7,49
8,21	11,66	21,4	16,53	14,66	7,61
8,28	11,41	20,71	16,06	13,71	7,49
8,35	11,65	20,6	16,12	14,64	7,62
8,42	11,52	20,82	16,17	14,9	7,63
8,49	11,42	21,25	16,33	14,68	7,58
8,57	11,16	20,64	15,9	14,66	7,56
8,64	11,43	19,85	15,64	13,7	7,49
8,71	11,65	21,41	16,53	14,69	7,62
8,78	11,41	20,25	15,83	13,94	7,51
8,85	11,63	21,18	16,41	14,71	7,62
8,93	11,41	19,97	15,69	13,64	7,48
9	11,12	20,9	16,01	14,57	7,56
9,07	11,15	19,85	15,5	13,69	7,46
9,14	11,66	21,15	16,4	14,77	7,62
9,21	11,4	20,37	15,89	13,75	7,49
9,29	11,11	20,38	15,75	13,53	7,46
9,36	11,37	20,7	16,03	14,71	7,58
9,43	11,36	20,91	16,13	14,63	7,58

EK E.1 : S-03 Numaralı Numune için Ortalama Temas Açısı Değeri

Statistics	Time [s]	CA left [°]	CA right [°]	CA mean [°]	Volume [μl]	Baseline [mm]
Mean	5,02	17,1	25,19	21,15	13,79	7,09
Std deviation	2,71	13,91	10,97	12,4	4,86	1,15
Min	0	10,29	11,08	10,69	3,8	3,93
Max	9,5	77,1	75,59	76,35	56,27	7,78
Points used	123	123	123	123	123	123
Points discarded	0	0	0	0	0	0

11. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ORHAN CAN CANAGİR

Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA – 21.04.1992

Lisans Üniversite : AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

Elektronik posta : canagir.orhan@gmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği Bölümü 236 No’lu Oda (Doç. Dr. Mehmet ORHAN)