



BİOMİMETİK YAKLAŞIMLA SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY TASARIMI

Kurtuluş DEĞER

DOKTORA TEZİ

ENDÜSTRİYEL TASARIM MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kurtuluş DEĞER

22/09/2023

BİOMİMETİK YAKLAŞIMLA SÜPERHİDROFOBİK YÜZEY TASARIMI
(Doktora Tezi)

Kurtuluş DEĞER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2023

ÖZET

Bu tez çalışmasında özgün bir yöntemler bütünü kullanılarak süperhidrofobik bir yüzey imal edilmiştir. Bu çerçevede, biomimetik yaklaşımla pirinç bitkisi yaprağından esinlenilerek bir model tasarlanmıştır. Bu model A modeli olarak adlandırılmıştır. Ayrıca, biomimetik yaklaşımla güve göz yapısından esinlenilerek ikinci bir model tasarlanmıştır. Bu model B modeli olarak adlandırılmıştır. PolyJet üç boyutlu yazıcı ile her iki modelden dörder adet numune imal edilmiştir. %0, %5, %10, %20 (w/w) çok duvarlı karbon nanotüp/poliviniliden florür oranına sahip olan kompozit kaplama malzemeleri oluşturulmuştur. Her bir modele ait olan dört adet numunenin her birinin yüzeyi farklı oranda çok duvarlı karbon nanotüp içeren malzeme kullanılarak elektrospinning yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama malzemesindeki çok duvarlı karbon nanotüp oranının değişiminin, gerek yüzey pürüzlülüğü gerek hidrofobisiteyle olan ilişkileri incelenmiştir. Buna göre nanomalzeme oranındaki artış B modelinin yüzey pürüzlülüğünü artış yönünde etkilemektedir. Bununla birlikte, artış eğilimi kaplama işlemi öncesi durumda da mevcuttur. B modelinde her bir numuneye ait yüzey pürüzlülüğü değeri kaplama işlemi öncesi duruma kıyasla daha düşük olmaktadır. Elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında tüm numunelerde temas açısı değeri artış göstermiştir. Nanomalzeme oranındaki artış, A modelinde y ekseninde hidrofobisiteyi artış yönünde etkilemiştir. A3 numunesi %10 oranında çok duvarlı karbon nanotüp malzeme içermektedir. A3 numunesinin x ekseninde $154,68^\circ$ ile tüm numuneler içerisinde en yüksek temas açısı değerine sahip olduğu ve süperhidrofobik olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91406
Anahtar Kelimeler : Biomimetik, süperhidrofobik yüzeyler, 3B baskı, elektrospinning, karbon nanotüp
Sayfa Adedi : 110
Danışman : Prof. Dr. Hüdayim BAŞAK

SUPERHYDROPHOBIC SURFACE DESIGN WITH BIOMIMETIC APPROACH

(Ph. D. Thesis)

Kurtuluş DEĞER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2023

ABSTRACT

In this thesis study, a superhydrophobic surface was manufactured using an original set of methods. In this framework, a model was designed via biomimetic approach inspired from the leaf of rice plant. This model was named as model A. Besides, a second model was designed via biomimetic approach inspired from the structure of the moth eye. This model was named as model B. Four samples were manufactured from each of the two models with PolyJet three-dimensional printer. Composite coating materials, which have 0%, 5%, 10%, 20% (w/w) multiwalled carbon nanotube/polyvinylidene fluoride ratios, were created. Surfaces of the each of the four samples that belong to each of the models were coated using the materials that have different ratios of multiwalled carbon nanotubes with electrospinning method. The nexuses between the alteration of the ratio of the multiwalled carbon nanotube in the coating material and both surface roughness and hydrophobicity were examined. According to this, the increase in the ratio of the nanomaterial affects the surface roughness of the model B in the increase direction. Besides, the increasing trend also exists in the state before the coating process. In the model B, the surface roughness value of the each sample is lower compared to the previous state of the coating process. The contact angle value increased in all of the samples after the coating process with electrospinning. The increase in the ratio of the nanomaterial affected the hydrophobicity in the model A on the y-axis in the increasing direction. A3 sample includes a ratio of 10% multiwalled carbon nanotube material. The A3 sample was determined to possess the highest contact angle value on the x-axis with 154.68° among all of the samples and that it has been superhydrophobic.

Science Code : 91406

Key Words : Biomimetics, superhydrophobic surfaces, 3D printing, electrospinning, carbon nanotube

Page Number : 110

Supervisor : Prof. Dr. Hüdayim BAŞAK

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince kıymetli katkıları için danışmanım Prof. Dr. Hüdayim BAŞAK'a, tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. İsmail ŞAHİN ve Prof. Dr. Yasin KİŞİOĞLU hocalarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasını Bilimsel Araştırma Projesiyle (Proje Kodu: FGA-2022-7547) destekleyen Gazi Üniversitesi'ne teşekkür ederim. Maddi ve manevi destekleri için aileme teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. KAVRAMSAL ÇERÇEVE.....	17
3.1. Biomimetik Süperhidrofobik Yüzeyler	17
3.2. Üç Boyutlu Baskı İşlemi.....	22
3.3. Elektrospinning Yöntemi.....	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
4.1. Kullanılan Malzemeler	29
4.2. Kullanılan Cihazlar	31
4.3. Deneylerin Yapılışı	34
5. BULGULAR.....	39
5.1. SEM Sonuçları.....	40
5.2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü Sonuçları	58
5.3. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları.....	77

Sayfa

6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	109



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. RGD525 3B baskı malzemesine ait teknik özellikler.....	29
Çizelge 4.2. MWCNT malzemesine ait teknik özellikler	30
Çizelge 5.1. Numunelere ait mikro ölçekli, nano ölçekli ve ortalama lif çapı değerleri	49



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. a) Statik (görünür) temas açısı: θ , b) kayma açısı: α , c) ilerleme temas açısı: θ_A , d) gerileme temas açısı: θ_R , (temas açısı karmaşası: $(\theta_A - \theta_R)$) (değiştirilerek)	18
Şekil 3.2. Su damlasının a) Wenzel durumundaki ve b) Cassie-Baxter durumundaki görünümleri (değiştirilerek)	20
Şekil 3.3. Pirinç bitkisi yaprağı yüzeyi görüntüsü (değiştirilerek)	21
Şekil 3.4. Güve canlısına ait birleşik göz yüzeyi görüntüsü (değiştirilerek)	22
Şekil 3.5. PolyJet 3B baskı cihazı şematik gösterimi (değiştirilerek)	25
Şekil 3.6. Elektrosinning cihazı şematik gösterimi (değiştirilerek)	27
Şekil 5.1. A modeline ait numunelerin elektrosinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait RMS değerleri	67
Şekil 5.2. B modeline ait numunelerin elektrosinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait RMS değerleri	68
Şekil 5.3. A modeline ait numunelerin elektrosinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait x eksenindeki CA değerleri	85
Şekil 5.4. A modeline ait numunelerin elektrosinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait y eksenindeki CA değerleri	85
Şekil 5.5. B modeline ait numunelerin elektrosinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait CA değerleri	86

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. PolyJet Objet30 Prime cihazı	31
Resim 4.2. Areka AEROSPINNER L1.0 cihazı.....	32
Resim 4.3. Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS FIB-SEM cihazı	32
Resim 4.4. Hitachi SU5000 FE-SEM cihazı	33
Resim 4.5. Huvitz HRM-300 optik profilometre cihazı	33
Resim 4.6. Biolin Scientific Attension Theta temas açısı ölçüm cihazı.....	34
Resim 4.7. A modelinin boyutları (mm) ve x ve y eksenlerinin gösterimi	35
Resim 4.8. B modelinin boyutları (mm).....	35
Resim 5.1. PolyJet Objet 30 Prime cihazı ile imal edilen numuneler	39
Resim 5.2. Elektrosprining işlemiyle kaplanmış olan numuneler	40
Resim 5.3. A1 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	41
Resim 5.4. A2 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	42
Resim 5.5. A3 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	43
Resim 5.6. A4 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	44
Resim 5.7. B1 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	45
Resim 5.8. B2 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	46
Resim 5.9. B3 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	47
Resim 5.10. B4 _i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 µm, (c) 200 µm, (d) 100 µm, (e) 10 µm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri	48

Resim	Sayfa
Resim 5.11. A1 _s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	50
Resim 5.12. A2 _s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	51
Resim 5.13. A3 _s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm SEM görüntüleri	52
Resim 5.14. A4 _s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm SEM görüntüleri	53
Resim 5.15. B1 _s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	54
Resim 5.16. B2 _s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	55
Resim 5.17. B3 _s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	56
Resim 5.18. B4 _s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 µm, (c) 100 µm, (d) 20 µm, (e) 10 µm, (f) 3 µm, (g) 1 µm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 µm ölçekli SEM görüntüleri	57
Resim 5.19. A1 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	59
Resim 5.20. A2 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	60
Resim 5.21. A3 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	61
Resim 5.22. A4 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	62
Resim 5.23. B1 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	63

Resim	Sayfa
Resim 5.24. B2 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	64
Resim 5.25. B3 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	65
Resim 5.26. B4 _i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	66
Resim 5.27. A1 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	69
Resim 5.28. A2 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	70
Resim 5.29. A3 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	71
Resim 5.30. A4 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	72
Resim 5.31. B1 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	73
Resim 5.32. B2 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	74
Resim 5.33. B3 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	75
Resim 5.34. B4 _s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik	76
Resim 5.35. A1 _{i_x} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	78
Resim 5.36. A2 _{i_x} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	78
Resim 5.37. A3 _{i_x} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	79
Resim 5.38. A4 _{i_x} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	79
Resim 5.39. A1 _{i_y} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	80
Resim 5.40. A2 _{i_y} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	80
Resim 5.41. A3 _{i_y} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	81
Resim 5.42. A4 _{i_y} CA ölçümünde damlanın görüntüsü	81

Resim	Sayfa
Resim 5.43. $B1_i$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	82
Resim 5.44. $B2_i$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	82
Resim 5.45. $B3_i$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	83
Resim 5.46. $B4_i$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	83
Resim 5.47. $A1_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	87
Resim 5.48. $A2_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	87
Resim 5.49. $A3_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	88
Resim 5.50. $A4_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	88
Resim 5.51. $A1_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	89
Resim 5.52. $A2_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	89
Resim 5.53. $A3_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	90
Resim 5.54. $A4_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	90
Resim 5.55. $B1_s$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	91
Resim 5.56. $B2_s$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	91
Resim 5.57. $B3_s$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	92
Resim 5.58. $B4_s$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
2PP	İki fotonla polimerizasyon
3B	Üç boyutlu
CA	Temas açısı
CNT	Karbon nanotüp
DLP	Dijital ışık işleme
DMF	Dimetilformamid
FDM	Eriyik biriktirme yöntemi
KBB	Kimyasal buhar biriktirme
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
PDMS	Polidimetilsiloksan
PLA	Polilaktik asit
PS	Polistren
PTFE	Politetrafloroetilen
PVDF	Poliviniliden florür
RMS	Ortalama karekök
SA	Kayma açısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SLA	Stereolitografi

1. GİRİŞ

Biomimetik doğadan esinlenen bir tasarım yöntemidir. Doğada çok uzun yıllar sonucunda evrimsel olarak oluşmuş yapılar, biomimetik yaklaşımla günümüz teknolojisinde uygulanabilir hale gelmektedir. Sürdürülebilirlik günümüzde önemli bir kavram haline gelmiştir. Bu çerçevede sürdürülebilir tasarım yaklaşımları da araştırılması gereken bir alan olmaktadır. Doğadaki işleyiş dikkate alınarak biomimetik yaklaşımla daha sürdürülebilir teknolojik çözümlerin geliştirilmesi potansiyeli mevcuttur.

Temel olarak bir yüzeyin su tutmaması hidrofobisite olarak adlandırılmaktadır. Bu durumun ekstrem hali ise süperhidrofobisitedir. Hidrofobisite yüzeye temas eden damlanın, yüzeye yapmış olduğu açı olan temas açısı (CA) ile ilgili bir kavramdır. Süperhidrofobisite halinde bu değer 150° değerinin üzerinde olmaktadır.

Süperhidrofobisite/hidrofobisite doğada canlılarda rastlanan özelliklerdir. Biomimetik yaklaşımla doğadaki süperhidrofobik yapılar, yapay modellere aktarılabilir. Bir yüzeyde süperhidrofobisite özelliği temel olarak iki faktöre bağlıdır, birinci faktör kimyasal özelliklerle ilgili bir kavram olan yüzey enerjisi; ikinci faktör ise yüzeye ait olan mikro/nano yapılar olup [1] dolayısıyla yüzeyin geometrik yapısıdır. Lotus bitkisi yaprağı süperhidrofobik olup bunu sağlayan yaprak yüzeyinin pürüzlü geometrik yapısı ve esas olarak yaprak yüzeyinde yer alan yapıların hiyerarşik pürüzlülüğe sahip olmasıdır [2]. Dolayısıyla yaprak üzerinde bulunan mikro ve nano yapılar hiyerarşik pürüzlülük oluşturmaktadırlar.

Biomimetik yaklaşımla tasarlanan ve lotus yaprağında olduğu gibi hiyerarşik bir yapıya sahip olan bir yüzeyin imal edilmesi için uygun bir imalat yöntemi veya imalat yöntemleri bütünü seçilmelidir. Üç boyutlu (3B) yazıcı teknolojisi günümüzde gelişmekte olan teknolojilerden bir tanesidir. 3B yazıcı teknolojilerinden bir tanesi olan PolyJet baskı tekniğiyle yüksek çözünürlükte modeller elde edilebilmektedir, ancak bu teknolojinin farklı geometriler için performansının da araştırılması gerekmektedir.

Elektrospinning teknolojisi yüzey kaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle mikro ve nano ölçekli lif yapıları imal edilebilmektedir. Öte yandan, bu yöntemin spesifik

nanokompozitler kullanılarak yapılan kaplamalar için performansının deneysel olarak araştırılması gereklidir. Bu bakımdan bu çalışmada poliviniliden florür (PVDF) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kompozitleri geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında lotus bitkisinden esinlenilerek makro/mikro/nano olmak üzere üç kademeli hiyerarşik yapılara sahip olan iki farklı yüzey modelinin hidrofobisite özelliği araştırılmıştır. Dolayısıyla biomimetik aktarım için lotus bitkisinin hiyerarşik pürüzlülük özelliği seçilmekle birlikte anizotropik pirinç yaprağı ve güve göz yapısı olmak üzere iki farklı yapı seçilmiş ve bu yapılar modellenmiştir. Bu modeller makro boyutta yani boyutsal değeri $> \sim 100 \mu\text{m}$ olmak üzere birinci seviyede pürüzlülüğe sahiptir. Bu modellere ait dörder adet örnek, PolyJet 3B baskı teknolojisi kullanılarak imal edilmiştir.

Daha sonra elektrospinning işlemiyle her dört örneğin bir tanesinin yüzeyine sadece PVDF kaplanmıştır. Her dört örneğin üç adedine ise nanokompozit kaplama yapılmıştır. Burada elektrospinning işlemi sonucunda oluşan mikro ölçekli lifler ikinci seviye ve üçüncü seviye pürüzlülüğü oluşturmaktadır. Mikro ölçekli liflere dâhil olan nanomalzemenin ise üçüncü seviye pürüzlülüğe katkı sağladığı düşünülmektedir.

Bu çalışma süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde kapsadığı yöntemler bütünüyle literatüre özgün olarak katkı sağlamaktadır. Bu yöntemler sırasıyla; 3B yazıcıyla numunelerin imal edilmesi, PVDF ve MWCNT esaslı nanokompozit malzemeler geliştirilmesi ve geliştirilen nanokompozit malzemeler kullanılarak elektrospinning işlemiyle numunelerin kaplanmasıdır. Buna ilaveten, nanokompozit içeriğinde yer alan MWCNT oranının yüzey pürüzlülüğü ve hidrofobisite üzerindeki etkisi de incelenmektedir. Literatür araştırması sonucunda, süperhidrofobik yüzey elde etmek amacıyla PVDF ve MWCNT nanokompozit malzemelerinin elektrospinning yöntemiyle kaplama işleminde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu tez çalışması bu yönüyle de özgün değere sahiptir ve literatüre katkı sağlamaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde süperhidrofobik yüzey geliştirilmesiyle ilgili olarak tez çalışması kapsamındaki yaklaşımlarla ilgili olan literatür araştırması sunulmuştur. Bu çerçevede ele alınan konular süperhidrofobik yüzey imalatında kullanılan 3B baskı teknikleri, karbon nanotüp (CNT) bazlı süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi ve PVDF ve diğer çeşitli malzemeler bazlı süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi ve biomimetik tasarım yaklaşımı olmaktadır.

3B baskı yöntemine ait olan farklı teknikler süperhidrofobik/hidrofobik yüzey geliştirilmesi çerçevesinde araştırılmıştır. Eriyik biriktirme yöntemi (FDM) süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde tercih edilen tekniklerden bir tanesidir.

Kang, Hyeon ve So [3] çalışmalarında FDM teknolojisini kullanmışlardır. Araştırmacılar öncelikle polilaktik asit (PLA) ile farklı çözünürlükler kullanarak kalıplar imal etmişlerdir. Kalıplar piramit desenine sahiptir. Daha sonra, araştırmacılar bu kalıpları kullanmışlar ve polidimetilsiloksan (PDMS) malzemeyle yüksek hidrofobisite değerini haiz olan yüzeyler elde etmişlerdir.

Xing ve diğerleri [4] çalışmalarında lotus bitkisi yaprağından esinlenmişlerdir. Araştırmacılar yağ-su ayırıştırma işleminde kullanılmak üzere süperhidrofobik özelliğe sahip olan biomimetik bir membran geliştirmişlerdir. Araştırmacılar PLA malzeme kullanarak FDM tekniğiyle öncelikle gözenekli bir yüzey elde etmişlerdir. Bu yüzeye kimyasal aşındırma işlemi ve ayrıca polistren (PS) malzemeden oluşan nano kürelerle dekorasyon işlemi uygulamışlardır.

Kang, Sung ve So [5] PLA malzeme ile FDM teknolojisi kullanarak çeşitli baskı açılarındaki kalıplar elde etmişlerdir. Bu kalıplar vasıtasıyla PDMS malzemeyle süperhidrofobik yüzeylerin imalatını gerçekleştirmişlerdir.

Sung ve diğerleri [6] FDM tekniği kullandıkları çalışmalarında PLA malzemeyle kalıplar imal etmişlerdir. Araştırmacılar bu kalıpları ve PDMS malzemesini kullanarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir.

Literatürde stereolitografi (SLA) 3B baskı tekniği kullanılmış olan çeşitli çalışmalar mevcut olup bu teknik mikro ölçekli imalat için araştırılmıştır. Buna ilaveten, kimi çalışmalarda ek teknikler de uygulanmıştır.

Credi, Levi, Turri ve Simeone [7] çalışmalarında SLA baskı teknolojisiyle yüksek seviyede hidrofobik olan yüzeyler elde etmişlerdir. Araştırmacılar malzeme olarak iki farklı perfloropolieter malzemenin karışımını kullanmışlardır.

Zhang ve diğerleri [8] çalışmalarında SLA tekniği ve politetrafloroetilen (PTFE) malzemesi kullanmışlardır. Araştırmacılar bu yaklaşımla süperhidrofobik özelliğe sahip olan mikro ölçekli yapılar elde etmişlerdir.

Aldhaleai ve Tsai [9] ticari olan bir SLA 3B baskı teknolojisiyle mikro yapılara sahip olan yüzeyler imal etmişlerdir. Çalışmada, daha sonra bu mikro yapılar oktadesiltriklorosilan veya mum isi kullanılarak kaplanmış ve böylece süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir.

Bonilla-Cruz ve diğerleri [10] ticari bir SLA teknolojisi kullandıkları çalışmalarında fotopolimerizasyon uygulanabilen bir reçineyle süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Araştırmacılar çeşitli geometrik yapılarda olan sütun dizilerinden oluşan modeller imal etmiş ve ek bir işlem olarak silanlama işlemi yapmışlardır.

Mayoussi ve diğerleri [11] çalışmalarında porojen karışımı ve flor ihtiva eden foto kürlenebilir monomer malzemeden oluşan bir karışım kullanmışlar ve SLA tekniğiyle mikron altı boyutlarda gözenekleri olan süperhidrofobik membranlar elde etmişlerdir.

Wang ve diğerleri [12] SLA teknolojisi kullanarak kafes geometrisinde olan bir model elde etmişlerdir. Araştırmacılar model imalatı için başlatıcı malzeme ve akrilat bazlı öncül polimer kullanmışlardır. Daha sonra yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyon tekniği ile modelde yüzey modifikasyonu yapılmış ve yüzey süperhidrofobik özellik kazanmıştır.

Yin ve diğerleri [13] çalışmalarında springtail canlısının derisinin yapısını biomimetik yaklaşımla bir modele aktarmışlar ve süperhidrofobik bir yüzey elde etmişlerdir. Çalışmada projeksiyon mikro SLA teknolojisi ve malzeme olarak lauril metakrilat, difenil

(2, 4, 6-trimetil benzoil) fosfin oksit ve metakrilat oligomerler içeren bir reçine kullanılmıştır.

Yan ve diğerleri [14] ticari bir SLA yazıcı kullanarak hidrofobik özellikte bir yağ sıyrıcı model imal etmişlerdir. Çalışmada ek işlem olarak oktadesiltriklorosilan malzemesiyle kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi kullanılarak modifikasyon işlemi yapılmıştır.

Graeber, Martin Kieliger, Schutzius ve Poulikakos [15] çalışmalarında iki fotonla polimerizasyon (2PP) 3B baskı tekniği kullanarak makro boyutta patern oluşturmak amacıyla kalıp imalatı gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar daha sonra bu kalıpta PDMS malzeme kullanmışlar ve yüzey elde etmişlerdir. Araştırmacılar bu yüzeyi spreyleme yöntemiyle PTFE ile kaplayarak süperhidrofobik yüzey imal etmişlerdir.

Tricinci ve diğerleri [16] salvinia bitkisinden esinlendikleri çalışmalarında, hidrofobik yüzey imalatı yapmışlardır. Araştırmacılar 2PP 3B baskı tekniği ve malzeme olarak epoksi bazlı fotorezist kullanmışlardır.

Dijital ışık işleme (DLP) süperhidrofobisite çalışmalarında tercih edilen 3B baskı tekniklerinden bir diğeridir. DLP tekniği kullanılan çalışmalarda esas olarak polimer malzemelerin kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra seramik ve monomer malzemeler de tercih edilmiştir.

Kaur, Marmur ve Magdassi [17] çalışmalarında DLP tekniğiyle süperhidrofobik objelerin imalatını gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar akrilik bazlı bir baskı malzemesi geliştirmiş olup bu malzemeye ilave edilen hidrofobik özelliğe sahip olan isli silika nanomalzemenin oranının ve sütun dizisi tasarımının süperhidrofobisite özelliğine olan etkisini incelemişlerdir.

Jin ve diğerleri [18] DLP teknolojisi kullanarak yağ-su ayırıştırma fonksiyonuna sahip olan süperhidrofobik özellikte bir malzeme geliştirmişlerdir. Çalışmada yüzeyler, seramik malzemeyle imal edilmiş olup ek işlem olarak daldırılmalı kaplama yöntemi vasıtasıyla hidrofobik özellikteki SiO₂ parçacıkları kullanılarak kaplanmıştır.

Dong ve diğerleri [19] çalışmalarında DLP tekniğini kullanarak yığın nanogözeneklere

sahip olan yaklaşık olarak sınırsız geometrik serbestlikte süperhidrofobik makroskopik objelerin imalatını gerçekleştirmişlerdir. İlgili çalışmada hidrofobik metakrilat monomerler içeren bir malzeme kullanılmıştır.

Süperhidrofobik yüzeylerin geliştirildiği çalışmalarda çeşitli 3B baskı teknolojileri de birlikte kullanılabilmektedir. Farrell ve diğerleri [20] çalışmalarında düşük yoğunluğa sahip olan silikat aerogeller elde etmek amacıyla sol-jel ve 2PP tekniği, DLP tekniği ve kalıpta uygulanan fotokimyasal polimerizasyon tekniğini kullanmışlardır. Daha sonra araştırmacılar aerosellere, ek işlem olarak gaz fazlı hidrofobizasyon uygulamışlar ve süperhidrofobik özellik kazandırmışlardır.

Süperhidrofobik yüzey geliştirilmesiyle ilgili çalışmalarda DLP, 2PP, SLA ve FDM tekniklerine ilave olarak farklı teknikler de tercih edilmiştir. Yan ve diğerlerine göre [21] her ne kadar süperhidrofobik diziler yüksek bir uygulama potansiyeline sahip olsa da, substrat malzemeleri genellikle silikon ve polimer gibi metal olmayan malzemelerle sınırlıdır ve dolayısıyla hâlihazırda metal substratlar üzerinde süperhidrofobik dizilerin fabrikasyonu geliştirilmesine ihtiyaç duyulan bir işlemdir. Araştırmacılar, menisküsle sınırlandırılmış elektrokimyasal 3B baskı teknolojisi kullanarak bakır substratların yüzeyinde farklı geometrilere sahip olan bakır sütun dizileri oluşturmuştur. Çalışmada, floroalkilsilan malzemesi kullanılarak yüzeyde modifikasyon işlemi yapılmış ve sonuç olarak süperhidrofobik özellik elde edilmiştir.

Chen ve diğerleri [22] tuz yıkama prosesi, özel formülasyona sahip olan PDMS esaslı malzeme ve doğrudan mürekkep yazma tekniği kullandıkları çalışmalarında süperhidrofobik silikon köpük imalatı gerçekleştirmişlerdir.

Yang ve diğerleri [23] daldırılmalı yüzey biriktirme 3B yazıcı teknolojisiyle süperhidrofobik yüzey paterni imal etmişlerdir. Çalışmada salvinia bitkisinin yaprağından esinlenilmiştir. Bir polimer malzeme türü olan E-glass ve MWCNT malzemesinden ibaret olan kompozit reçine kullanılan çalışmada araştırmacılara göre, imal edilen model mikro damla kontrolü için veya büyük ölçekli yağ-su ayırıştırma işleminde kullanım için uygundur.

Literatürde yer alan süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi ile ilgili çeşitli çalışmalarda araştırmacılar kendilerinin geliştirdikleri 3B yazıcıları kullanmışlardır. Lv ve diğerleri [24]

çalışmalarında vidalı mil tahrikli sıvı dağıtıcı, bilgisayar kontrolüne sahip olan ve üç aksta da hareket edebilme özelliği bulunan platform ve mikro ölçekli nozülünden oluşan bir 3B yazıcı sistemi kullanmışlardır. Araştırmacılar yağ-su ayırıştırma amaçlı olarak PDMS ve nano silikadan oluşan bir malzeme kullanarak düzenli gözenek yapısına sahip olan süperhidrofobik membranlar geliştirmişlerdir.

Barahman ve Lyons [25] robotik yayıcı içeren bir 3B yazıcı sistemi geliştirmişlerdir. Çalışma kapsamında bu yazıcıda PDMS malzeme kullanılarak sütun dizileri içeren anizotropik süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir.

Zhang ve diğerleri [26] çalışmalarında optik 3B mikro-baskı yöntemini kullanmışlardır. Araştırmacılar, poli(etilen glikol) diakrilat ve PTFE malzemelerini kullanmışlar ve süperhidrofobisite özelliğine sahip olan mikro yapılar elde etmişlerdir.

Literatürde yer alan süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi çerçevesinde CNTlerin kullanıldığı çalışmalarda çeşitli yöntemlerin tercih edildiği görülmektedir. Bu yöntemlerden bir tanesi spreyleme yöntemidir. Literatürde spreyleme yönteminin seçilerek ek bir işlem yapılmaksızın sadece CNT bazlı olarak süperhidrofobisite özelliğine sahip olan yüzeylerin geliştirildiği çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Yang ve diğerleri [27] spreyleme yöntemini kullandıkları çalışmalarında süperhidrofobik film imalatı yapmışlardır. Çalışmada malzeme olarak MWCNT kullanılmış olup ek bir işlem olarak kimyasal modifikasyon uygulanmamıştır.

Jung ve Bhushan [28] çalışmalarında soft litografi tekniği kullanarak mikro yapılar içeren bir yüzey imal etmişlerdir. Sonrasında araştırmacılar katalizör eşliğinde KBB tekniği kullanarak MWCNTler elde etmişlerdir. Kompozit MWCNTler spreyleme yöntemi kullanılarak mikro yapılara sahip olan yüzeyde biriktirilmiş ve böylece süperhidrofobik bir yüzey imal edilmiştir.

Spreyleme yöntemi, CNT içeren nanokompozit yüzeylerin geliştirilmesinde de kullanılmıştır. Bu çerçevede, CNTlerin yüzeyde hiyerarşik pürüzlülük oluşturmadaki etkisi ve bunun yanı sıra nanokompozit yapısındaki oransal miktarının süperhidrofobisite özelliğine olan etkisi araştırılmıştır.

Song, Shen ve Meng [29] PS ve modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş MWCNT karışımı kullanarak spreyleme işlemiyle kompozit süperhidrofobik bir kaplama geliştirmişlerdir. Çalışmada geliştirilen yüzey lotus efektine sahiptir. Araştırmada, PS malzemenin mikro boyutlu yapıların oluşmasında; MWCNT malzemenin ise nano yapıların oluşmasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Han, Kim, Woo ve Lee [30] spreyleme tekniği kullandıkları çalışmada süperhidrofobik film imalatı yapmışlardır. Çalışmada isli silika nanoparçacıklar, ince MWCNT ve silan sol malzemelerinden oluşan bir karışım kullanılmıştır.

Kim ve Cho [31] spreyleme yöntemiyle süperhidrofobik bir yüzey imal ettikleri çalışmalarında malzeme olarak MWCNT ve PS kullanmışlardır. Çalışmada, MWCNT malzemesindeki oransal değişimin süperhidrofobisiteye olan etkisi de araştırılmıştır.

Wang, Hu, Xu ve Qi [32] spreyleme işlemiyle yapısal olarak hiyerarşik karakteristikte, süperhidrofobisite özelliğine sahip olan kompozit kaplamalar elde etmişlerdir. Çalışma kapsamında perfloro alkoksi ve CNT malzemelerinin karışımı kullanılmış olup CNT oranındaki değişimlerin süperhidrofobisiteye olan etkisi de incelenmiştir.

Yang, Zhang, Men ve Xu [33] spreyleme tekniği kullanarak süperhidrofobik özellikte nanokompozit film imalatı gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada malzeme olarak PS ile işlevselleştirme işlemi uygulanmış MWCNT kullanılmıştır.

Zhang ve diğerleri [34] tek adımda uygulanan spreyleme tekniğiyle süperhidrofobisite özelliğine sahip olan nanokompozit bir kaplama elde etmişlerdir. Araştırmacılar, malzeme olarak MWCNT ve bisfenol A diglisidil eter kullanmıştır. Çalışmada karışımda kullanılan MWCNT malzemesinin oransal değişiminin yüzey pürüzlülüğüne ve CA değerine olan etkisi de incelenmiştir. Araştırmacılara göre çalışmada izlenen yöntem kullanılarak büyük ölçekli imalat gerçekleştirilmesi potansiyeli mevcuttur.

Zhang, Teo ve Yang [35] PDMS ve MWCNT malzemelerinin doğrudan spreyleneşmesiyle kompozit süperhidrofobik kaplamalar geliştirmişlerdir. Çalışmada MWCNT malzemesinin PDMS malzemesine olan kütle oranının mikro/nano yapılara ve hidroforobisiteye olan etkisi parametrik olarak çalışılmıştır.

Zhu ve diğerkleri [36] spreyleme tekniğı kullanarak öncelikle MWCNT malzeme ile bir yüzey oluşturmışlardır. Daha sonra araştırmacılar, bu yüzeye florlanmış silan malzemesiyle işlem uygulamışlar ve böylelikle süperhidrofobik bir yüzey elde etmişlerdir. Araştırmacılara göre bu kaplama mekanik aşınma dolayısıyla süperhidrofobisite özelliğini kaybetse dahi basit bir rejenerasyon prosesi ile bu niteliğini kazanabilme özelliğine sahiptir.

Süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi ve CNT büyütme uygulaması çerçevesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi KBB yöntemidir. Bu yöntemle, ek bir işleme ihtiyaç duyulmadan doğrudan CNT kullanılarak süperhidrofobik yüzey geliştirilebilmektedir. Wang, Lopez, Hırsa ve Koratkar [37] çalışmalarında su destekli ısı KBB yöntemini kullanmışlardır. Araştırmacılar bu yöntemle Si substrat yüzeyinde süperhidrofobik MWCNT dizileri büyötmüşlerdir.

Chen ve diğerkleri [38] lotus bitkisinden esinlenmişler ve iki düzeyde pürüzlülüğre sahip olan süperhidrofobik bir yüzey imal etmişlerdir. Çalışmada, mikro sütunlara derin reaktif iyon aşındırma yöntemi kullanılarak işlem uygulanmıştır. Daha sonra araştırmacılar plazma destekli KBB yöntemi kullanarak bu sütunların yüzeyinde kısa CNTler büyötmüşlerdir ve bu CNTleri l-hekzadekantiyol kullanarak kaplamışlardır.

Wang, Koratkar ve Ajayan [39] çalışmalarında iki farklı yaklaşım kullanarak MWCNTler büyötmüşler ve süperhidrofobik yüzeyler geliştirmişlerdir. Birinci yaklaşımda su destekli ısı KBB tekniğıyle uniform ve hizalanmış MWCNTler elde etmişlerdir. İkinci yaklaşımda ise öncelikle katalizör kaplama, fotolitografi ve spin kaplama yöntemlerini kullanarak paterne sahip olan bir yüzey imal etmişlerdir. Araştırmacılar daha sonra KBB yöntemiyle bu yüzeyde, hizalanmış MWCNTler büyötmüşlerdir.

CNTlerden oluşan yüzeylerde ayrıca işlevselleştirme işlemi veya hidrofobik malzeme kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmesiyle de hidrofobisite özelliğinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Huang ve diğerkleri [40] çalışmalarında KBB tekniğı kullanarak hizalanmış CNTler imal etmişlerdir. Araştırmacılar daha sonra filtreli katodik vakum ark tekniğı kullanmışlar, yüzeye ZnO kullanarak ince bir kaplama uygulamışlar ve böylece süperhidrofobik film elde etmişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmalarını esas alarak nano yapılı malzemeden oluşan süperhidrofobik bir yüzeyin, mikro akışkan cihazlarda

potansiyel uygulamalara sahip olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Lau ve diğerleri [41] çalışmalarında öncelikle plazma destekli KBB yöntemini kullanarak dikey olarak hizalanmış CNT ormanı elde etmişlerdir. Daha sonra CNT ormanını sıcak filament KBB yöntemi kullanarak hidrofobik PTFE malzemeyle kaplamışlar ve sonuç olarak süperhidrofobisite özelliğine sahip olan bir yüzey geliştirmişlerdir.

Joseph ve diğerleri [42] plazma destekli KBB yöntemi kullandıkları çalışmalarında CNT ormanları imal etmişlerdir. Çalışmada, oluşturulan CNT ormanlarına tiyoller kullanılarak işlevselleştirme işlemi uygulanmış olup sonuç itibarıyla süperhidrofobik özellik elde edilmiştir.

CNTlerin kullanıldığı süperhidrofobik yüzey geliştirilen çalışmalar incelendiğinde KBB ve spreyleme yöntemlerinin yanı sıra diğer çeşitli yöntemlerin de tercih edildiği görülmektedir. Hong ve Uhm [43] düşük basınçlı CF₄ glow deşarj plazma tekniği kullanarak CNTlerde pürüzlülük oluşturmuşlar ve florinizasyon gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada kullanılan yaklaşım sonucunda süperhidrofobisite özelliği elde edilmiştir. Araştırmacılara göre süperhidrofobisite özelliği yüzey pürüzlülüğünün ve kimyasal modifikasyon işlemlerinin birlikte oluşturduğu etki neticesinde oluşmuştur.

Li ve diğerleri [44] çalışmalarında demir ftalosiyanın malzemesine piroliz işlemi uygulamışlar ve hizalanmış CNTler içeren süperhidrofobik film elde etmişlerdir. Araştırmacılar çalışmada biomimetik yaklaşım kullanmış olup geliştirilen model bal peteği geometrisine benzerlik göstermektedir.

Luo ve diğerleri [45] nafion ve CNT malzemeleri kullandıkları çalışmalarında vakum filtrasyon yöntemiyle süperhidrofobisite özelliğine sahip olan polimer esnek nanokompozit film geliştirmişlerdir. Araştırmacılara göre kompozit solüsyonunun nafion içeriğinin CNT içeriğine olan oranı ve bunun yanı sıra filtrasyon hızı geliştirilen yüzeyin ıslanabilirliği üzerinde etkili olmaktadır.

Meng ve Park [46] ince süperhidrofobik film geliştirdikleri çalışmalarında MWCNT malzemeye florinizasyon işlemi ile modifikasyon uygulamışlardır. Daha sonra araştırmacılar, imal edilmiş olan malzemeyle daldırma yöntemi kullanarak cam

bir substrata kaplama işlemi yapmışlardır.

Zhao ve diğerleri [47] çalışmalarında sol-jel yöntemiyle SiO_2 ve MWCNT'den oluşan kompozit malzeme elde etmişlerdir. Araştırmacılar bu kompozit yüzeyine viniltrioksasilan malzemesiyle modifikasyon uygulamışlar ve böylece süperhidrofobisite özelliğine sahip olan bir yüzey imal etmişlerdir.

Zhu ve diğerleri [48] çalışmalarında bir kontrol yüzeyi ve ayrıca iki farklı model yüzeyi olmak üzere üç yüzey imal etmişlerdir. Araştırmacılar kontrol yüzeyi olarak kullanılmak üzere fotolitografi tekniğiyle silikon bir yüzey üzerinde mikro ölçeğe sahip olan bir patern oluşturmuşlardır. Araştırmacılar birinci model yüzeyi olarak silikon bir yüzeyde hizalanmış CNT dizileri imal etmişlerdir ve bu yüzey iki düzeyde pürüzlülüğe sahiptir. Araştırmacılar ikinci model yüzeyi olarak mikro ölçekte paterne sahip olan bir yüzey üzerinde CNT imal etmişlerdir. Yüzeylerin hepsi 20 nm kalınlığında florokarbon ile kaplanmış ve süperhidrofobisite özelliği elde edilmiştir.

CNTler süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi çalışmalarında yüzeyin kendisinin doğrudan kullanımının yanında patern transferi veya şablon olarak da kullanım alanına sahiptir. Han, Tay, Shakerzadeh ve Ostrikov [49] CNTler ve amorf karbon malzeme içeren nanokompozit süperhidrofobik malzeme imal ettikleri çalışmalarında şablon olarak CNT ormanları kullanmışlardır. Çalışmada plazma daldırma iyon implantasyonu tekniği kullanılmıştır.

Sunden ve diğerleri [50] düşük basınçlı sıcak baskı yöntemi kullandıkları çalışmalarında, dikey hizalanmış CNTler içeren bir dokuyu bir polikarbonat substratın üst kısmına transfer etmişlerdir. Çalışmada, bu yöntemle geliştirilmiş filmin 168° CA değerine sahip olduğu bulunmuştur.

Elektrospinning yöntemi kullanılarak süperhidrofobik yüzey geliştirilmesiyle ilgili çalışmalarda PVDF araştırılan polimer bir malzeme çeşididir. Zhou ve Wu [51] elektrospinning tekniği kullandıkları çalışmalarında dimetilformamid (DMF)/aseton ve PVDF'den oluşan bir solüsyon kullanarak ultra ince ve 153° CA değerine sahip olan fiber membranlar geliştirmişlerdir. Araştırma bulgularına göre fiberlerin çapı ve yüzey morfolojisi solüsyon içeriğindeki PVDF konsantrasyonunun ayarlanmasıyla kontrol

edilebilmektedir ve söz konusu iki faktör membran süperhidrofobisitesi üzerinde etkili olmaktadır.

Lee, Lee ve Park [52] lotus yaprağından esinlendikleri çalışmalarında elektrospinning tekniği kullanarak $148,5^\circ$ CA değerine sahip olan hidrofobik bir yüzey geliştirmişlerdir. Çalışmada ayrıca, tetrabütil amonyum klorür ve asetik asit malzemelerinin PVDF malzemeye eklenmesinin CA değerine olan etkisi de incelenmiştir.

Süperhidrofobik yüzey geliştirilmesiyle ilgili olan ve PVDF kullanılan çalışmalarda biomimetik yaklaşım kullanılabilmekte, modifikasyon yöntemleri uygulanabilmekte ve ayrıca ek malzemeler ya da nanomalzemeler kullanılabilmektedir. Cui ve diğerleri [53] çalışmalarında stearik asit ve PVDF malzemeleri karışımı kullanmış olup elektrospinning tekniğiyle süperhidrofobisite özelliğine sahip olan nanofiber kaplama geliştirmişlerdir.

Liao, Wang ve Fane [54] çalışmalarında elektrospinning tekniği kullanmış olup ek olarak yüzey modifikasyonu işlemleri uygulamışlar ve böylece bütünsel olarak modifikasyon işlemi yapılmış ve yüzeyine modifikasyon işlemi uygulanmış olan PVDF süperhidrofobik membranlar elde etmişlerdir. Araştırmacılar modifikasyon yöntemleri olarak hidrofobik işlem, gümüş nanoparçacık biriktirme ve dopaminle yüzey aktivasyonu işlemlerini kullanmışlardır. Sonuçlara göre bütünsel biçimde modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş membranda CA değeri $153^\circ \pm 4^\circ$ olurken kayma açısı (SA) değeri ise 10° değerinden daha az olarak bulunmuştur. Öte yandan, yüzeyine modifikasyon işlemi uygulanmış olan membranın CA değeri $158^\circ \pm 3^\circ$ olurken SA değeri ise 10° değerinden daha az olarak ölçülmüştür.

Wang ve diğerleri [55] çalışmalarında lotus efektini taklit ederek süperhidrofobik membran geliştirmişlerdir. Çalışmada elektrospinning tekniği, malzeme olarak PVDF ve epoksi-siloksan kullanılarak modifikasyon işlemi uygulanmış olan SiO_2 nanoparçacıkları kullanılmıştır. Çalışma bulgularına göre SA ve CA değerleri karışımın içeriğindeki nanoparçacık kütsel oranı vasıtasıyla kontrol edilebilme imkânına sahiptir.

Liu ve diğerleri [56] elektrospinning tekniği kullandıkları çalışmalarında süperhidrofobik membranlar geliştirmişlerdir. Araştırmacılar süperhidrofobik membranları; 1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesiltrioksolan ve/veya amonyak malzemesi vasıtasıyla PVDF malzemesine

modifikasyon işlemi uygulanmasıyla ve ayrıca ZnO nanoparçacıklarının PVDF malzemesine eklenmesiyle imal etmişlerdir. Çalışmada, nanoparçacık oranındaki değişimin hidrofobisiteye olan etkisi de incelenmiştir.

Chen ve Kim [57] elektrospinning tekniği kullandıkları çalışmalarında süperhidrofobik membranlar geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, çalışmalarında malzeme olarak graft PVDF/florlanmış silan malzemesiyle işlevselleştirilmiş PVDF kullanmışlardır.

Süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde diğer bir yaklaşım elektrospinning işlemiyle eş zamanlı bir biçimde farklı bir tekniğin de uygulanması olmaktadır. Su ve diğerleri [58] çalışmalarında süperhidrofobik membranlar geliştirmiş olup eşzamanlı olarak elektrospinning tekniğiyle PVDF/dimetilasetamid solüsyonu ve elektrosprey tekniğiyle silika/dimetilasetamid kolloidler kullanmışlardır.

Literatürde yer alan süperhidrofobik yüzey imal edilmesi amacıyla elektrospinning tekniği kullanılan çeşitli çalışmalarda PVDF malzemesinden farklı polimer malzemeler de kullanılmıştır. Zhan ve diğerleri [59] çalışmalarında elektrospinning tekniği kullanarak mikro fiberler ve boncuk geometrisine sahip olan fiberler şeklinde iki farklı formdaki fiberler içeren süperhidrofobik filmler geliştirmişlerdir. Çalışma kapsamında birden fazla nozül ve iki farklı oranda hazırlanmış olan PS solüsyonları kullanılmıştır. Çalışmada, boncuk yapısı içeren fiberlerin süperhidrofobisite üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Xue ve diğerleri [60] süperhidrofobik membran geliştirdikleri çalışmalarında polimetilmetakrilat-polihedral oligomerik silseskuiokzan kopolimer malzemesinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra, sentezlenen malzemeyi kullanarak elektrospinning tekniğiyle nanofibrillere sahip olan nanofiberleden oluşan membran imal etmişlerdir. İmal edilen yüzeye ait CA değeri 165° ve SA değeri ise 6° olarak ölçülmüştür.

PVDF malzemesinden farklı malzemelerin kullanıldığı çalışmaların bazılarında biomimetik yaklaşımdan da yararlanılmıştır. Zhu ve diğerleri [61] lotus bitkisi yaprağının yapısına benzer yapıda, süperhidrofobisite özelliğine sahip olan kompozit bir film geliştirmişlerdir. Çalışmada basit olan bir elektrospinning tekniği ve malzeme olarak da PS ve polianilin kullanılmıştır.

Jiang, Zhao ve Zhai [62] elektrospinning tekniği kullandıkları çalışmalarında lotus bitkisi yaprağının yapısına benzeyen, süperhidrofobisite özelliği olan kompozit film geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, çalışmada PS malzemesi kullanmışlardır. Geliştirilen kompozit filmin CA değeri $160,4^{\circ} \pm 1,2^{\circ}$ olarak bulunmuştur.

Kang, Jung, Kim ve Jin [63] çalışmalarında DMF, tetrahidrofuran ve kloroform ile PS malzemesi kullanmışlar ve çeşitli çözeltiler hazırlamışlardır. Araştırmacılar DMF kullanarak hazırladıkları çözeltiyle elektrospinning işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem sonucunda CA değeri $154,2^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$ olan bir membran imal etmişlerdir. Araştırmacılar membran yüzeyinin hiyerarşik yapı özelliği bakımından lotus bitkisinin yaprağına benzerlik taşıdığını ileri sürmüşlerdir.

Acatay, Simsek, Ow-Yang ve Menciloglu [64] lotus yaprağını taklit ettikleri çalışmalarında termoset polimer malzeme sentezleyerek elektrospinning tekniğiyle süperhidrofobisite özelliğine sahip olan yüzeyler elde etmişlerdir. Çalışma bulgularına göre polimer solüsyonun viskozitesi fiber morfolojisi üzerinde etkili olup ölçülen CA değeri, boncuk yapısının oranı yükseldikçe artmaktadır.

Heng ve diğerleri [65] elektrospinning tekniği ile lotus bitkisi yaprağının yapısına benzeyen, hidrofobisite özelliğine sahip olan bir membran elde etmişlerdir. Membranın CA değeri $115^{\circ} \pm 2,8^{\circ}$ olup çalışmada hekzafenilsilol ve polimetilmetakrilat malzemeleri kullanılmıştır.

Zhao ve diğerleri [66] lotus bitkisi yaprağından esinlendikleri çalışmalarında elektrospinning tekniğiyle esnek ve süperhidrofobisite özelliğine sahip olan membranlar geliştirmişlerdir. Bu çerçevede, imal edilen membranlara ait CA değeri en yüksek 155° olarak ölçülmüştür. Çalışmada silikon nanoparçacıklar, silika jel ve polivinil alkol malzemelerinden oluşturulmuş bir solüsyon kullanılmıştır. Çalışma kapsamında ek işlemler olarak fluoroalkilsilan kullanılarak yüzey modifikasyonu ve kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır.

Wu ve diğerleri [67] elektrospinning tekniği ve malzeme olarak polivinil butiral kullanarak hidrofobik yüzeyler geliştirmişlerdir. Çalışmada suda koşanlar canlısının bacağına, lotus yapraklarının, kaz tüylerinin ve bambu yapraklarının yapıları taklit edilmiştir. Geliştirilen

yüzeylerden bazılarının anizotropi özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

Lin ve diğerleri [68] elektrosinning tekniği kullandıkları çalışmalarında süperhidrofobik yüzey geliştirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmada kül çiçeği yaprağından ve lotus bitkisi yaprağından esinlenmişlerdir. Malzeme olarak silika nanoparçacıklar ve PS kullanılan çalışmada elde edilen yüzeye ait CA değeri $157,2^\circ$ ve temas açısı karmaşası değeri $2,2^\circ$ olarak ölçülmüştür.

Li ve diğerleri [69] dört jet elektrosinning tekniği kullandıkları çalışmalarında kül çiçeği bitkisinin yapraklarından esinlenmişler ve süperhidrofobisite özelliğine sahip olan fiber hasır geliştirmişlerdir. Çalışmada imal edilmiş olan fiber hasır; PS fiberlerin ve poliamid fiberlerin karışımından oluşmaktadır.

Miyauchi, Ding ve Shiratori [70] PS malzeme kullandıkları çalışmada elektrosinning tekniğiyle süperhidrofobisite özelliğine sahip olan bir fiber hasır elde etmişlerdir. Araştırmacılar çalışmada kül çiçeği yaprağının yapısından esinlenmişlerdir. Çalışmada fiber hasıra ait CA değeri $159,5^\circ$ olarak ölçülmüştür.

Gong ve diğerleri [71] elektrosinning tekniği ve florlanmış polimid malzeme kullanarak taç yaprağı efekti özelliği bulunan, süperhidrofobisite özelliğine sahip olan bir hasır geliştirmişlerdir. Geliştirilen hasıra ait CA değeri $157,8^\circ$ olarak bulunmuştur.

Yoon, Park ve Kim [72] çalışmalarında modifiye edilmiş bir elektrosinning tekniğiyle salvinia natans bitkisinden esinlenerek süperhidrofobisite özelliğine sahip olan bir yüzey geliştirmişlerdir. Çalışmada malzeme olarak poli(ϵ -kaprolakton) kullanılmıştır.

Literatür araştırması değerlendirildiğinde, çalışmalarda PolyJet 3B baskı teknolojisinin süperhidrofobik yüzey geliştirilmesinde henüz kullanılmadığı görülmektedir. Bu bakımdan PolyJet 3B baskı teknolojisi ile yapılan çalışmalar literatüre katkı sağlayacaktır. Buna ilaveten, elektrosinning yöntemiyle süperhidrofobik yüzey imalatında malzeme olarak PVDF ve MWCNT nanokompozitlerinin kullanımının araştırıldığına rastlanmamıştır. Ayrıca, süperhidrofobik/hidrofobik yüzey elde etmek amacıyla; 3B baskı yöntemi kullanılan çalışmalarda, malzeme olarak CNTlerin kullanıldığı çalışmalarda, elektrosinning yöntemi kullanılan ve malzeme olarak PVDF veya diğer polimerlerin

kullanıldığı çalışmalar arasında biomimetik aktarım için pirinç bitkisi yaprağı ve güve gözü yapılarının seçildiğı bir çalışmaya rastlanmamıştır.



3. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

3.1. Biomimetik Süperhidrofobik Yüzeyler

Dünyada, geçmişte sanayileşmenin başlamasıyla birlikte, daha öncesine kıyasla dünyanın hammadde ve enerji gibi kaynakları yüksek miktarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu kaynak kullanımının sonucunda doğayı etkileyen atıklar oluşmuştur. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda karbon salımları oluşmuş olup bu durum iklim değişikliğine neden olmuştur. Diğer bazı atıklar ise çevresel kirliliğe neden olmuştur. Sonuç olarak bu durum çeşitli ekosistemleri etkilemiş ve canlıların hayat kalitesi üzerinde olumsuz etkilere sebep olmuştur.

Günümüzde, sanayileşmenin mevcut işleyişiyle sürdürülemeyeceği görüşü öne çıkmıştır. Dolayısıyla daha sürdürülebilir işleyiş yöntemleri üzerinde araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çerçevede sürdürülebilirlik kavramı öne çıkmıştır. Sürdürülebilirliğin teknik, ekonomik, çevresel ve sosyal boyutlar dikkate alınarak gerçekleştirilmesi dünya üzerinde canlıların hayatını devam ettirebilmesi için önemlidir.

Doğada 3,8 milyar yıllık geçmişe sahip olan evrim mekanizması sonucunda canlılardan çevresel şartlara adapte olabilenler varlığını sürdürmüşler, adapte olamayanlar ise günümüze kadar ulaşamamışlardır. Bu uzun süre boyunca canlıların özellikleri çok çeşitli şartlar altında doğa tarafından test edilmiş olduğundan varlığını sürdüren canlılar da çevre şartlarına dayanaklı ve uyumlu mekanizmalar geliştirmişlerdir.

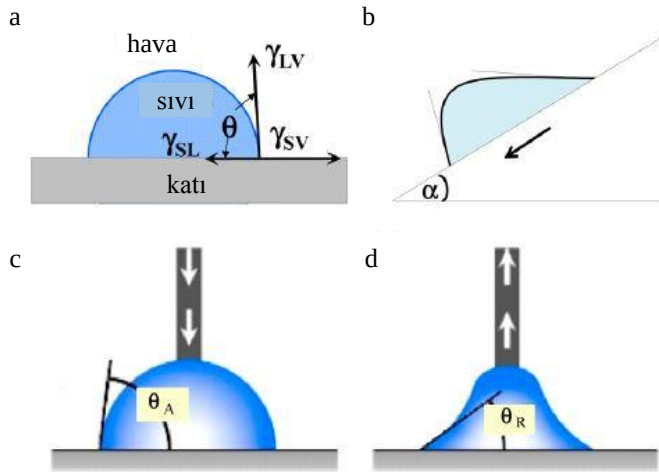
Biomimetik, doğadaki canlılara ait olan çeşitli özelliklerden esinlenerek günümüzde dünyanın karşılaştığı çeşitli sorunlara, özellikle yeni teknolojiler geliştirilmesi yoluyla çözüm arayan bir tasarım yaklaşımı olarak tarif edilebilir. Biomimetik yaklaşımla sürdürülebilirlik çerçevesinde dayanıklı ve verimli teknolojilerin yanı sıra prosesler ve sistemler de geliştirilebilir. Böylece insan hayatının kalitesinin yükseltilmesine de katkı sağlanabilir.

Biomimetik aktarım nano, mikro ve makro seviyelerde gerçekleştirilebilir. Doğada hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalara ait olan özelliklerden faydalanılabilir.

Biomimetik yaklaşımın uygulanmasında multidisipliner çalışma yapılması önemlidir. Bilim insanları, mühendisler, biyologlar ve tasarımcılar multidisipliner yaklaşımla biomimetik bazlı araştırma ve geliştirme faaliyetlerine katkı sağlayabilirler. Biomimetik yaklaşım bilişim, inşaat, imalat, enerji ve tıp gibi farklı sektörlerde kullanım alanına sahiptir.

Islanma ve bu olguyla ilgili olarak süperhidrofobisite olgusuna ait araştırmalar iki yüz yıl kadar önce başlamıştır [73]. Bu çerçevedeki bilimsel çalışmalar günümüzde de sürdürülmektedir. Bu kapsamdaki çalışmaların konusunu katı bir yüzeye temas halinde olan su damlasının davranışı teşkil etmektedir.

Araştırmaların yoğunlaştığı iki alan su damlasına ait statik ve dinamik davranışlar ve katı cismin fiziksel ve kimyasal yüzey özellikleridir. Literatürdeki süperhidrofobisite tanımları incelendiğinde genel itibariyle CA esas tanımlayıcı parametre olarak ele alınmaktadır. Buna ilaveten SA ve temas açısı karmaşası üzerinde durulan diğer iki parametredir. Şekil 3.1’de bu açılara ait bir şematik gösterim verilmiştir [74].



Şekil 3.1. a) Statik (görünür) temas açısı: θ , b) kayma açısı: α , c) ilerleme temas açısı: θ_A , d) gerileme temas açısı: θ_R , (temas açısı karmaşası: $(\theta_A - \theta_R)$) (değiştirilerek) [74]

Yığın içindekilerle karşılaştırıldığında, bir sıvının veya katının yüzeyinde bulunan moleküller veya atomlar, komşu atomlarla aralarında daha az sayıda bağa sahiptir, yüzey oluşumu esnasında bağların kırılabilmesi için enerji harcanmaktadır [75]. Etkileşim enerjisine ait nihai fark serbest sıvının yüzey alanını azaltmaya çalışan γ_{LV} ; yüzey gerilimi

şeklinde ortaya çıkar, küre eşit hacim değeri için diğer geometrik şekillere kıyasla en az yüzey alanına sahip olan geometrik şekil olduğundan, damla bu şekli almaya çalışır, ancak yer çekimi ve bir yüzeye temas halinde olan damla için sıvı-katı arasındaki etkileşimden dolayı distorsiyona uğrar [76].

Denge halinde olarak katı bir yüzeyin üst kısmında bulunan bir damla için üç farklı yüzey geriliminin varlığı ele alınabilir. Damla üzerinde hava (buhar), sıvı ve katı arasında oluşan gerilimler etkili olup damla denge halinde bulunur. Bu kapsamda, sıvı-hava yüzeyleri arasında oluşan gerilim γ_{LV} ile, katı-sıvı yüzeyleri arasında oluşan gerilim γ_{SL} ile, katı-gaz yüzeyleri arasında oluşan gerilim ise γ_{SV} ile gösterilmektedir. Young, CA'yı bahsi geçen üç farklı yüzey gerilimini dikkate alarak tarif etmiştir, Eş. 3.1 [77]. Burada söz konusu olan statik CA [75], diğer bir adlandırmayla denge CA durumudur [76].

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.1)$$

Young ilgili denklemini düzgün ve homojen ideal bir yüzey için önermiş olup gerçek durumda ise katı bir yüzey pürüzlüdür [78]. Pürüzlü yüzeylerde ıslanma, iki farklı durum şeklinde tanımlanabilir [79]. Bunlardan birincisi homojen ıslanma rejimidir [80] ve Wenzel tarafından tanımlanmıştır [81, 82]. Wenzel, Young'ın önermiş olduğu eşitliği modifiye etmiş ve eşitliğe pürüzlülük parametresini eklemiştir, Eş. 3.2.

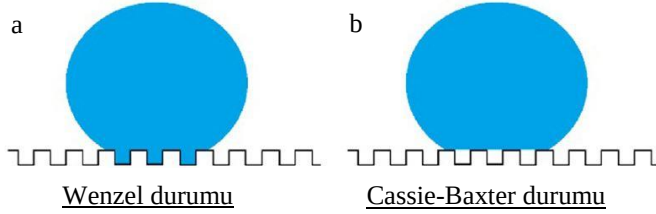
$$\cos \theta_W = r \cos \theta_e \quad (3.2)$$

Katıya ait pürüzlülük, Wenzel eşitliğinde r ile gösterilmektedir. Pürüzlülük gerçek alana ait değer in izdüşüm (projeksiyon) alanına ait olan değere olan oranı olarak ifade edilebilir [83]. İlgili eşitlikte yer alan θ_W Wenzel CA olmaktadır, diğer bir ifadeyle görünür CA olarak tarif edilmektedir [79]. Pürüzlü yüzeyler için Cassie-Baxter, ıslanma konusu ile ilgili olarak ikinci bir durum tanımlamışlardır [84, 85] ve bu durum heterojen ıslanma rejimi olmaktadır [80]. Bu durumla ilgili olan eşitlik Eş. 3.3 ile ifade edilmektedir.

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta_e - (1 - f_s) \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte f_s sıvı tarafından ıslatılmış olan katı yüzeye ait izdüşüm alanının oranı

olmaktadır [86]. Eşitlikte bulunan θ_{CB} Cassie-Baxter CA'dır, başka bir ifadeyle görünür CA olarak adlandırılmaktadır [79]. Cassie durumunda sıvı, boşlukları doldurmayıp pürüzlü substratın üst kısmında kompozit bir yüzey oluştururken Wenzel durumunda ise pürüzlü yüzeyde yer alan boşlukları doldurmaktadır [87]. Bu durum Şekil 3.2 [88] ile verilmiştir.



Şekil 3.2. Su damlasının a) Wenzel durumundaki ve b) Cassie-Baxter durumundaki görünüşleri (değiştirilerek) [88]

Bir yüzeyin ıslanma durumu itibariyle yer alacağı kategori için esas olarak CA değeri dikkate alınmaktadır. Yüzey için $(CA) > 150^\circ$ ise süperhidrofobik, $90^\circ < (CA) < 150^\circ$ ise hidrofobik, $(CA) < 90^\circ$ ise hidrofilik [74] ve CA'nın 0° değerine yakın olması halinde yüzey süperhidrofilik kategorisinde yer almaktadır [89].

Süperhidrofobisitenin tanımlanmasında temel parametre olarak CA ele alınmakla beraber literatürde mevcut olan tanımlamalar arasında farklılıklar bulunabilmektedir. Bilimsel çevrelerde geniş çaplı olarak kabul edilen, tek ve açık bir tanımlama mevcut değildir [90]. Bu tez çalışmasında süperhidrofobisitenin değerlendirilmesinde CA parametresi kullanılmıştır.

Süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliklerine doğadaki çeşitli canlılarda rastlanmaktadır. Söz konusu canlıların sahip olduğu çeşitli mekanizmalar, süperhidrofobisite/hidrofobisite üzerinde etkilidir. Herhangi bir yüzeyde, yüzeyin kimyasal özelliğinin etkisiyle CA değeri en yüksek 119° olabilmektedir, bu değeri aşan bir CA değeri içinse yüzey pürüzlülüğünün katkı sağlaması gerekmektedir [91].

Nosonovsky biomimetik süperhidrofobik bir yüzeyin çeşitli özelliklere sahip olması gerektiğini öne sürmüştür [92]. Buna göre bu özellikler; kompozit arayüz oluşturabilme, yüksek CA değeri sağlanması, yüksek pürüzlülük faktörü ve hidrofobik kaplamaya sahip olunmasıdır. Araştırmacıya göre stabil bir kompozit arayüzün elde edilebilmesi için üzerinde nano ölçekli çıkıntıların bulunduğu mikro ölçeğe sahip olan pütürler ve çukurlar

olan hiyerarşik özellikte pürüzlülük yapısı gerekmektedir. Pürüzlülükteki artış, mikro ve nano yapılara sahip olan hidrofobik bir yüzey için CA değerinde artış sağlamaktadır [93].

Lotus bitkisi yaprağı suyla kendiliğinden kirden temizlenebilmekte olup bu durum “lotus efekti” olarak tanımlanmıştır [94, 95]. Lotus efektinin oluşumunda, mikro ve nano boyutlu yapıların yaprak yüzeyinde birlikte bulunması etkili olmaktadır [2]. Bu yapısal durum, iki kademeye sahip olan hiyerarşik pürüzlülük olarak tanımlanabilir. İki kademeye sahip olan hiyerarşi, Cassie ve Wenzel durumları arasında mevcut olan enerji farkını yükseltmekte ve böylece süperhidrofobisite durumu stabilize edilmektedir [96].

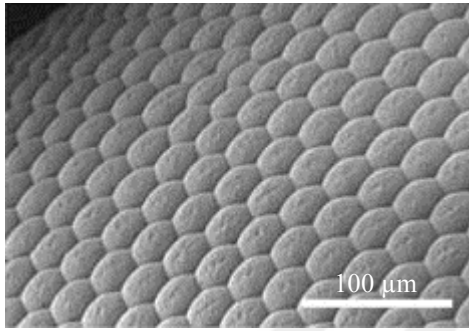
Feng ve diğerleri ise süperhidrofobisite ile ilgili diğer bir durum olarak “taç yaprağı efekti” olgusunu ileri sürmüşlerdir [97]. Araştırmacılara göre taç yaprağında yer alan nano kıvrımlar ve mikro papillalar, süperhidrofobisite için yeterli seviyede pürüzlülük sağlamakta olup bununla birlikte suya karşı yüksek ölçüde adhezif kuvvet de oluşturmaktadırlar.

Pirinç bitkisi yaprağı ve güve canlısının gözü süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliği bakımından değerlendirilebilir. Bu tez kapsamında bu iki canlı türü biomimetik model aktarımı için seçilmiştir. Pirinç bitkisi (*Oryza sativa* L.) yaprağının yüzeyinde yer alan mikro ve nano hiyerarşik yapılar sayesinde süperhidrofobisite özelliğine sahiptir. Bu bakımdan pirinç yaprağı lotus yaprağına benzemekle birlikte papillaların yaprak yüzeyindeki yerleşimi açısından lotus yaprağından farklılık göstermektedir. Lotus yaprağı yüzeyinde papillalar homojen dağılım göstermekteyken, pirinç yaprağı üzerinde papillalar yaprak kenarına paralel olacak şekilde tek bir doğrultuda, çizgiler halinde; bir boyutlu dizilim göstermekte olup pirinç yaprağı yüzeyi bu bakımdan anizotropik özelliğe sahiptir [2], Şekil 3.3 ile pirinç bitkisi yaprağı yüzeyi görüntüsü verilmiştir [98].



Şekil 3.3. Pirinç bitkisi yaprağı yüzeyi görüntüsü (değiştirilerek) [98]

Güve canlısı birleşik göz yapısına sahiptir. Birleşik göz ommatidyum adı verilen hekzagonal düzende dome geometrisine benzer yapılardan oluşmaktadır. Güve gözü (*Attacus atlas*) hiyerarşik yapısal özelliğe sahip olup yüzeyde bu göz yapısına ait mikro ve nano patern uygulaması hidrofobisite özelliğinde artış sağlayabilmektedir, Şekil 3.4 ile birleşik göz yüzeyine ait bir görüntü verilmiştir [99]. Konuyla ilgili çalışmalarda, biomimetik yaklaşımla güve gözü (*P. cynthia ricini*) taklit edilerek hidrofobisite özelliği [100], yine güve gözü yapısından esinlenilerek süperhidrofobisite özelliği elde edilmiştir [101].



Şekil 3.4. Güve canlısına ait birleşik göz yüzeyi görüntüsü (değiştirilerek) [99]

3.2. Üç Boyutlu Baskı İşlemi

3B baskı yöntemi göreceli olarak yeni bir imalat yöntemidir. Geleneksel imalat yöntemlerinde genel olarak malzeme çıkarma yaklaşımı uygulanmaktadır. 3B baskı yönteminde ise model, malzemenin katmanlar halinde eklenmesiyle oluşturulmakta, bir başka deyişle eklemeli imalat gerçekleştirilmektedir.

3B baskı yöntemi Endüstri 4.0 olgusunun önemli bir bileşeni konumundadır. Günümüze değin endüstriyel sistemlerde aralıklarla önemli değişimler olmuştur ve Endüstri 4.0 ile yakın zamanda gelişen yeni sistem tarif edilmektedir. Bu sistem değişiklikleri esas olarak yeni teknolojik gelişmelerin imalat yöntemlerini önemli ölçüde etkilemesi neticesinde oluşmuştur.

Endüstri 4.0 olgusunun temelinde imalat işlemlerinin otomasyonu ve dijitalleşmesi bulunmaktadır. Buna göre, mevcut imalat yöntemleri zaman içinde yerini yeni akıllı sistemlere bırakacaktır. Endüstri 4.0 elemanları arasında yapay zekâ, makine öğrenmesi,

bulut bilişim gibi teknolojiler bulunmakta olup dolayısıyla bu elemanlar 3B baskı teknolojisi ile birlikte akıllı imalat sistemlerini oluşturmaktadır.

3B baskı yönteminin çeşitli avantajları bulunmaktadır. Bu yöntemle kompleks modeller imal edilebilmektedir. Bu bakımdan çeşitli kompleks modellerin imalatının imkansız ya da yüksek maliyetli olduğu geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olmaktadır. 3B baskı yönteminde malzeme eklenmesi yoluyla imalat yapıldığından daha az atık malzeme oluşmaktadır. Böylece bu yöntemin çevreye olan etkisi daha az olmaktadır. 3B baskı yöntemiyle talep üzerine imalat gerçekleştirmek mümkündür. Bu durum ise depolama maliyetlerinde azalma sağlamaktadır.

Bu yöntemin avantaj sağladığı diğer bir konu maliyetler olmaktadır. Genel olarak 3B baskı cihazlarının maliyetleri yüksektir. Öte yandan işçilik, malzeme ve cihazın kullanım özelliği itibariyle maliyet avantajı oluşmaktadır. 3B baskı cihazları, çalıştırılma ve temizleme gibi işletim işleri için fazla bir işçilik gerektirmemektedir. Malzeme ise ekleme yoluyla kullanıldığından malzemeden tasarruf sağlanmaktadır. İmalat işlemi tek bir cihazla ve göreceli olarak kısa sürede gerçekleştirildiğinden tasarruflu olmaktadır. 3B yazıcılar hız konusunda avantajlıdır. Bu bakımdan özellikle prototip geliştirilmesinde fayda sağlarlar. 3B baskı teknolojisinin çeşitli dezavantajları da mevcuttur. 3B yazıcı ile imal edilen modeller kimi zaman son işleme ihtiyaç duymaktadır. Bu ise imalat süresinin artması anlamına gelmektedir. Bu yöntemde model malzemelerinin katman katman eklenmesi nedeniyle imal edilen model dayanıklı olmayabilmektedir. Ayrıca imal edilen modelde tam olarak doğruluk sağlanması tercih edilen 3B baskı cihazının hassasiyetine bağlıdır. Öte yandan, günümüzde 3B baskı cihazları küçük boyutlarda imalat gerçekleştirebilmektedir. Bu ise büyük modellerin ancak aşama aşama imal edilebileceği dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır.

3B baskı işleminin diğer bir dezavantajı ise yüksek miktarda enerji kullanımıdır. Bu çerçevede diğer bir konu ise kullanılabilen malzemelerin sınırlı çeşide sahip olmasıdır. Günümüzde plastik, seramik, metal ve kompozit malzemeler bu yöntemle kullanılabilir. Öte yandan, her malzeme her baskı cihazında kullanılamamaktadır. Örneğin yüksek ısı kullanan proses içeren 3B teknolojilerinde belirli malzemeler kullanılamaz.

Günümüzde, 3B baskı yönteminin nano ve mikro düzeydeki kullanımı gelişme kaydetmiştir. Örnek olarak mikro akışkan sistemleri, katı-sıvı temasının olduğu sistemler olup bu sistemlerin imalatı çerçevesinde 3B baskı yöntemi yeni bir mikrofabrikasyon yöntemi olarak öne çıkmıştır [102]. Her tür uygulamaya ait olan ihtiyaçların tümünün yalnızca bir 3B baskı aygıtı veya prosesi tarafından karşılandığı, universal olan bir 3B baskı prosedürü idealdir, öte yandan bunun gerçekleştirilmesi imkânsıza yakındır [12].

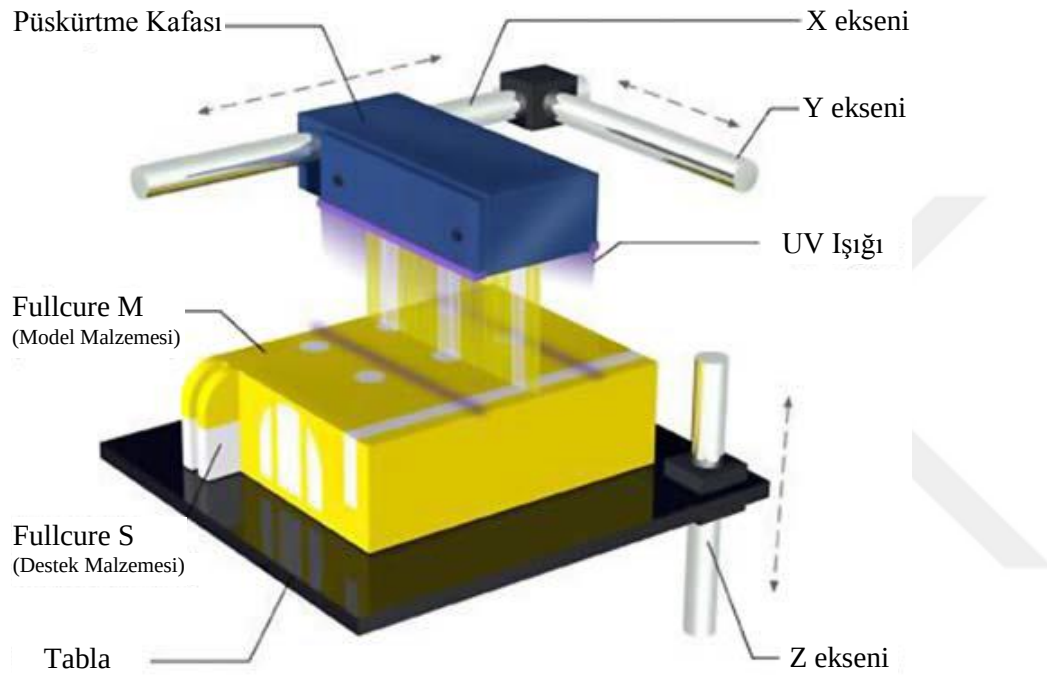
Süperhidrofobik ve biomimetik yüzeylerin geliştirilmesinde bazen nano/mikro ölçekli imalata gereksinim duyulabilmektedir. Bu çerçevede, tercih edilen tekniklerden bazıları DLP, SLA, 2PP ve FDM olmaktadır. Belirtilen ölçeklerde imalat için kullanılabilecek başka bir teknik ise orta düzeyde yüzey kalitesi ve yüksek çözünürlük sağlayan inkjet 3B baskı tekniğidir [103] ve bu grupta yer alan PolyJet teknolojisi mikrofabrikasyon için kullanılabilmektedir [104].

PolyJet tekniği esas olarak geleneksel inkjet baskı tekniği ile benzeşmektedir. Ancak geleneksel inkjet baskı tekniğinde mürekkep kullanılarak kâğıt üzerine baskı yapılırken, PolyJet tekniğinde ise fotopolimer malzeme damlacıkları yazıcı tablası üzerine püskürtülmektedir. PolyJet tekniğiyle kompleks geometriye sahip olan modeller imal edilebilir. Ayrıca bu yöntemle düzgün ve doğru detaylara sahip olan yüzeyler elde edilebilir.

Tercihe göre yüzeyler mat veya parlak yapıda olacak şekilde imal edilebilir. Bu yöntemin avantajlarından bir diğeri 3B baskı işlemi gerçekleştirilen bir modelde farklı malzemelerin ve bunun yanı sıra farklı renklerin kullanılabilmesidir. Esas olarak bu, PolyJet 3B baskı teknolojisinde çoklu yapıdaki baskı başlıkları ile sağlanmaktadır. PolyJet 3B yazıcıların öne çıkan diğeri bir özelliği ise bu yazıcılar kullanılarak çok ince; mikron ölçeğinde katmanlar oluşturulabilmesidir.

Temel olarak, bir PolyJet 3B baskı cihazı tabla, tabla asansörü, reçine haznesi, baskı başlıkları ve ultraviyole ışık kaynağını taşıyan bir ray arabasından oluşmaktadır. PolyJet yazıcıda yazım işlemi öncesinde fotopolimer malzeme ısıtılmaktadır. Uygun viskozite değerine ulaşıldıktan sonra yazım işlemine geçilir. Daha sonrasında ray arabası tabla üzerinde hareket eder ve reçine damlacıkları tablaya püskürtülür. Bu işlemin ardından ultraviyole ışık kaynağı ile kütleme işlemi gerçekleştirilir. Tabla, tabla asansörü vasıtasıyla

z ekseninde aşağıya doğru hareket eder ve bu şekilde bir sonraki katmanın oluşturulması işlemi başlar. Bu proses tekrar edilerek gerekli sayıda katman oluşturulduktan sonra, modelin imalatı tamamlanmış olur. Model için gerekli olduğu takdirde cihaz tarafından püskürtme işlemiyle destek malzemesi kullanılabilir. Destek malzemesi, imalat işleminden sonra çeşitli yöntemler kullanılarak modelden uzaklaştırılır. Şekil 3.5 ile PolyJet 3B baskı cihazına ait bir şematik gösterim verilmiştir [105].



Şekil 3.5. PolyJet 3B baskı cihazı şematik gösterimi (değiştirilerek) [105]

3B baskı işlemi kullanılarak bir yüzeyde süperhidrofobisite özelliği sağlanamaması halinde çeşitli ek yöntemler de kullanılabilir. Genellikle ek yöntem olarak biriktirme, aşındırma, kendiliğinden düzenlenme polimerizasyonu, yüzey aşılama gibi modifikasyon işlemleri [106] ya da kaplama gibi bir ek işlem, belirli bir fonksiyonel özelliğin 3B baskı işlemiyle elde edilmiş bir yüzeye kazandırılması için tercih edilebilmektedir. Kotz ve diğerleri, 3B baskı yönteminin ıslanabilirlik performanslarının geliştirilmesi amacıyla polimerlerin yüzey biçimlendirilmesi için adapte edilebilir bir teknik olduğunu öne sürmüşlerdir [107].

3.3. Elektrosprinning Yöntemi

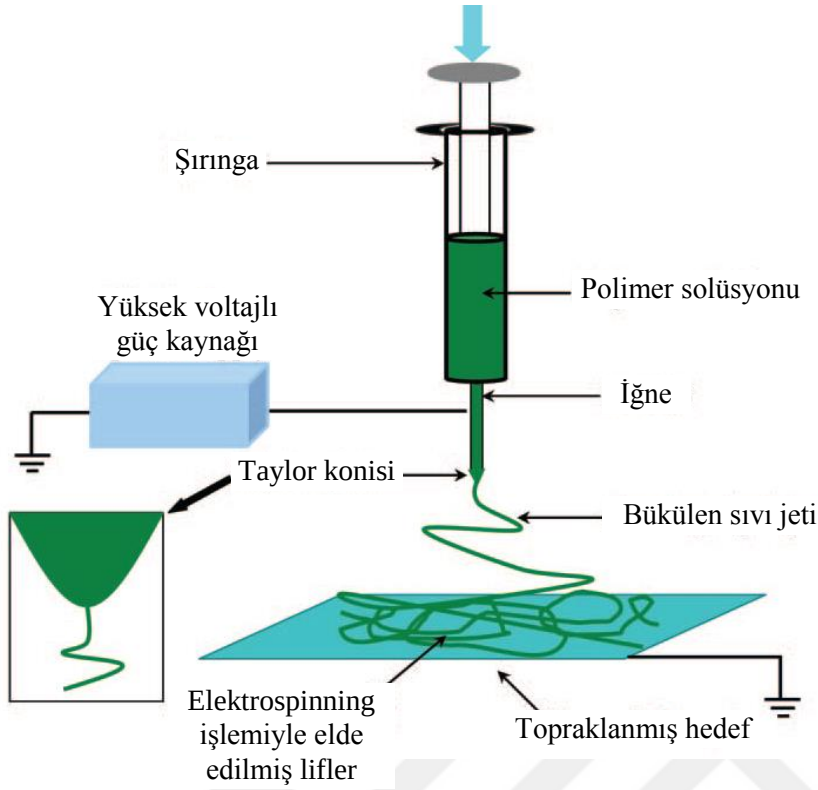
Elektrosprinning nanometre/mikrometre boyutlarında çaplara sahip olan bir lif imal etme

teknolojisi [108]. Elektrospinning prosesi için üç adet temel bileşenden bahsedilebilir. Bunlardan ilki, işlemde imalat malzemesi olarak kullanılan polimer solüsyonudur. Burada solüsyon yalnızca bir polimer malzeme içerebileceği gibi kompozit bir malzeme de içerebilir.

İkinci bileşen cihazın kendisi olmaktadır. Bir elektrospinning cihazının parçaları üç farklı fonksiyonel kategori altında değerlendirilebilir. Bunlardan ilki elektrik alan oluşturma işlemidir. Bu amaçla sistemde yüksek voltaja sahip olan bir güç kaynağı kullanılır. Bunlardan ikincisi besleme işlemidir. Besleme ünitesi polimer solüsyonun muhafaza edildiği bir şırınga, şırınga iğnesi ve besleme işleminde şırınganın içindeki solüsyonun hareketini sağlayan bir şırınga pompasından oluşmaktadır. Üçüncü fonksiyonel kategori ise nanolifin bir yüzeyde toplanmasının sağlanmasıdır; sistemde bu amaçla bir toplayıcı plaka bulunur. Elektrospinning prosesinin üçüncü bileşeni ise çevredir. Örneğin, elektrospinning işlemi kapalı bir haznede ya da atmosfere açık olarak gerçekleştirilebilir.

Elektrospinning prosesinde yüksek voltaja sahip olan güç kaynağı çalıştırılarak bir elektrik alan oluşturulur. O sırada şırınga içinde muhafaza edilmekte olan polimer solüsyonu, şırınga pompası vasıtasıyla hareket ettirilir. Şırınga ve toplayıcı plaka arasında bulunan elektrik alandan ötürü şırınga iğnesi ucundaki damla yüzeyinde yük artışı olur. Bu yük artışı neticesinde bir noktada elektrostatik itme kuvveti damlanın yüzey gerilimini yener. Bu durum neticesinde damla deformasyona uğrar ve Taylor konisi olarak adlandırılan bir geometrik şekil oluşur. Taylor konisinin oluşmasının ardından sıvı jeti oluşarak toplayıcı plakaya doğru hareket eder. Sıvı jeti, şırınga iğnesi ve toplayıcı plaka arasında esas olarak spin şeklinde hareket eder ve plakaya doğru hareket ettikçe lif kalınlığı azalır. Sonuç olarak plaka yüzeyinde hasır lif oluşur. Oluşan hasır lif dokusuz bir forma sahiptir.

Elektrospinning; fiberlerin kimyasal kompozisyonunun, tekil olarak fiber morfolojisinin ve fiberlerin bileşenlerinin kolayca ve doğrudan kontrol edilebilmesiyle doğadaki nano ve mikro yapılara sahip olan malzemelere benzer malzemelerin imalatının sağlanabilmesi için ve dolayısıyla biomimetik yaklaşım açısından verimli bir tekniktir, Şekil 3.6 ile elektrospinning cihazına ait bir şematik gösterim verilmiştir [109].



Şekil 3.6. Elektrospinning cihazı şematik gösterimi (değiştirilerek) [109]

Elektrospinning işleminde gerek polimer lif oluşumunun sağlanması gerek lif kalınlığı gibi çeşitli teknik özelliklerin elde edilebilmesi için çeşitli parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir. Bu işlem parametreleri solüsyon parametreleri, elektrospinning proses parametreleri ve çevresel parametreler gibi kategoriler altında yer almaktadır. Örnek olarak bu parametrelerden bazıları; solüsyon parametreleri arasında yer alan solüsyon sıcaklığı, elektrospinning proses parametrelerinden olan uygulanan voltaj, debi ve şırınga iğnesi ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe ve çevresel parametreler arasında yer alan nem ve sıcaklık olmaktadır.

Elektrospinning işleminde sentetik, yarı sentetik ve doğal polimerler kullanılmakla beraber metal ve seramik malzemeler de kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Elektrospinning farklı teknoloji alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip olup bu çerçevede araştırmalar devam etmektedir. Bu alanlar arasında enerji, tıp, otomotiv, tekstil gibi teknoloji alanları bulunmaktadır.

Enerji alanında elektrospinning, yakıt pilleri ve fotovoltaiik sistemlerde kullanım alanı bulmuştur. Tıp alanında doku mühendisliği ve tıbbi görüntüleme elektrospinning kullanım

alanına örnek olarak verilebilir. Otomotiv alanında elektrospinning ses yalıtımında ve hava ve polen filtrelerinde kullanım alanı bulmuştur. Tekstil alanında su geçirmezlik, rüzgâr geçirmezlik özelliklerine sahip olan kumaşlarda elektrospinning yönteminden faydalanılmaktadır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle 3B baskı işleminde ve daha sonra elektrosponning işleminde çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Çalışma kapsamında modellere ait örneklerin 3B baskı işlemi PolyJet Objet30 Prime cihazında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu cihazda; cihaz için özel olarak imal edilmiş hazır malzemeler kullanılabilir. Bu malzemelerden imal edilecek 3B model için örneğin fonksiyonel özellikler gibi ihtiyaç duyulan özelliklere göre en uygun olabilecek seçim yapılmaktadır. Bu çerçevede mühendislik alanında kullanılan plastikleri simüle edebilen yüksek sıcaklık malzemesi olan RGD525 seçilmiştir. RGD525 malzemesine ait özellikler Çizelge 4.1’de verilmiştir [110].

Çizelge 4.1. RGD525 3B baskı malzemesine ait teknik özellikler [110]

Teknik özellik	Değer
Çekme dayanımı	70-80 MPa
Kopma uzaması	%10-15
Elastiklik modülü	3200-3500 MPa
Eğilme dayanımı	110-130 MPa
Eğilme modülü	3100-3500 MPa
Isı altında deformasyon sıcaklığı, °C @ 0,45 MPa	63-67 °C
Isı altında deformasyon sıcaklığı, °C @ 0,45 MPa, post ısıl işlem A prosedürü	75-80 °C
Isı altında deformasyon sıcaklığı, °C @ 1,82 MPa	55-57 °C
Çentikli izod etkisi	14-16 J/m
Su absorpsiyonu	%1,2-1,4
Tg	62-65 °C
Shore sertliği (D)	87-88 D Skalası
Rockwell sertliği	78-83 M Skalası
Polimerize yoğunluk	1,17-1,18 g/cm ³
Kül içeriği	%0,38-0,42

3B baskı işlemlerinde destek malzemesine ihtiyaç duyulabilmektedir. İmal edilecek olan modelde çıkıntılar olması durumunda bu kısımların desteklenebilmesi için destek malzemesi kullanılmaktadır. Destek malzemesi kompleks yapıya sahip olan modellerin imal edilmesinde faydalı olmaktadır. PolyJet Objet30 Prime cihazında ayrıca imal edilen

modelin alt yüzeyinde, diğer bir ifadeyle model ve cihaz tablası arasında da destek malzemesi kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada destek malzemesi olarak SUP706B malzemesi kullanılmıştır. 3B baskı işleminin tamamlanmasının ardından destek malzemesinin modelden uzaklaştırılması gerekmektedir. SUP706B destek malzemesi modelden üç farklı yöntemle uzaklaştırılabilmektedir [111].

Birinci yöntem %2 sodyum hidroksit (NaOH) ve %1 sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) içeren su bazlı bir solüsyon içerisinde destek malzemesinin çözülmesi ve ardından model yüzeyinin akan suyun altında sünger kullanılarak temizlenmesidir. İkinci yöntem ise öncelikle destek malzemesinin belirli oranda el ile uzaklaştırılması ve ardından birinci yöntemin kullanılmasıdır. Üçüncü yöntemde su jeti kullanılarak destek malzemesi modelden uzaklaştırılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen nanokompozit malzemeye ait polimer bileşeni PVDF olmaktadır. Çalışmada Kynar Flex 2801-00 PVDF ürünü kullanılmıştır. PVDF malzeme $1,78 \text{ g/cm}^3$ yoğunluk değerine sahiptir [112].

Nanokompozit malzemede nanomalzeme bileşeni olarak MWCNT kullanılmıştır. Kullanılan MWCNT malzemesi Nanografi firmasından temin edilmiştir. Malzemenin teknik özellikleri Çizelge 4.2 ile verilmiştir [113].

Çizelge 4.2. MWCNT malzemesine ait teknik özellikler [113]

Teknik özellik	Değer
Saflık	>%96
Renk	Siyah
Dış çap	48-78 nm
İç çap	5-15 nm
Uzunluk	10-25 μm
Sıkıştırılmış yoğunluk	0,2 g/cm^3
Gerçek yoğunluk	2,4 g/cm^3
Özgül yüzey alanı	50 m^2/g
Kül içeriği	1,5 %w
Elektriksel iletkenlik	98 S/cm
Fabrikasyon metodu	KBB

Çalışmada PVDF ve MWCNT nanokompoziti için çözücü olarak solüsyonda Isolab firmasının ürünü olan DMF malzemesi kullanılmıştır. DMF malzemesinin formül ağırlığı 73,09 g/mol olup malzeme $\geq 99\%$ saflık derecesine sahiptir [114].

4.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan cihazlar üç farklı kategori altında değerlendirilebilir. Birinci kategori modellere ait örneklerin imal edilmesi işlemi olup bu kategoride 3B yazıcı yer almaktadır. İkinci kategori modellere ait örneklerin kaplama işlemidir ve bu kategoride elektrosinning cihazı bulunmaktadır. Üçüncü kategori ise karakterizasyon işlemleri olup bu kategoride taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik profilometre ve temas açısı ölçer cihazları yer almaktadır.

3B baskı işlemi Gazi Üniversitesi Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü Tersine Mühendislik ve Eklemeli İmalat Laboratuvarında bulunan PolyJet Objet30 Prime cihazında gerçekleştirilmiştir, Resim 4.1.



Resim 4.1. PolyJet Objet30 Prime cihazı

Elektrosinning yöntemiyle numunelerin kaplanması işlemi İstanbul Teknik Üniversitesi TEMAG laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Areka AEROSPINNER L1.0 cihazı kullanılmıştır, Resim 4.2.



Resim 4.2. Areka AEROSPINNER L1.0 cihazı

Modellere ait numunelerin görüntülenmesi işlemleri için iki farklı SEM cihazı kullanılmıştır. Numunelerin elektrosprinkingle kaplama işlemi öncesinde görüntülenmesi işlemi Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS FIB-SEM cihazında gerçekleştirilmiştir, Resim 4.3 [115].



Resim 4.3. Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS FIB-SEM cihazı [115]

Numuneler elektrospinningle kaplandıktan sonra Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Hitachi SU5000 FE-SEM cihazı kullanılarak görüntüleme işlemi yapılmıştır, Resim 4.4 [116].



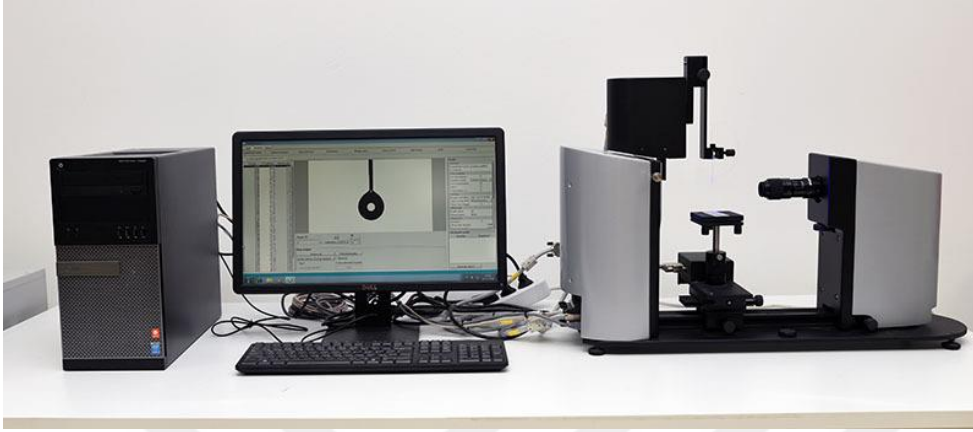
Resim 4.4. Hitachi SU5000 FE-SEM cihazı [116]

Numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümü Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Huvitz HRM-300 optik profilometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir, Resim 4.5 [117].



Resim 4.5. Huvitz HRM-300 optik profilometre cihazı [117]

Numunelere ait CA değeri ölçümleri Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Biolin Scientific Attension Theta cihazı ile yapılmıştır, Resim 4.6 [118].



Resim 4.6. Biolin Scientific Attension Theta temas açısı ölçüm cihazı [118]

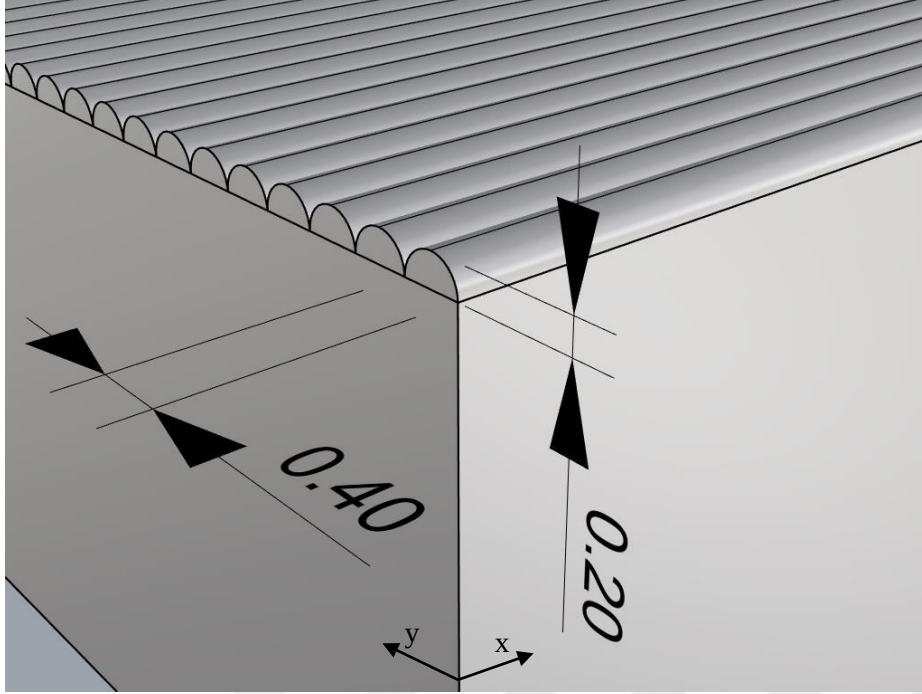
4.3. Deneylerin Yapılışı

Deneyisel çalışmalar kapsamında ilk olarak biomimetik yaklaşım kullanılarak iki farklı model 3B olarak bilgisayar ortamında tasarlanmıştır. Bu çerçevede, birinci 3B model pirinç bitkisi yaprağı yüzeyinde bulunan anizotropik yapıdan esinle tasarlanmıştır. Tasarlanan patern 5 mm yüksekliğinde 30 mm en ve 30 mm boyunda bir dikdörtgenler prizması üzerinde yer almaktadır.

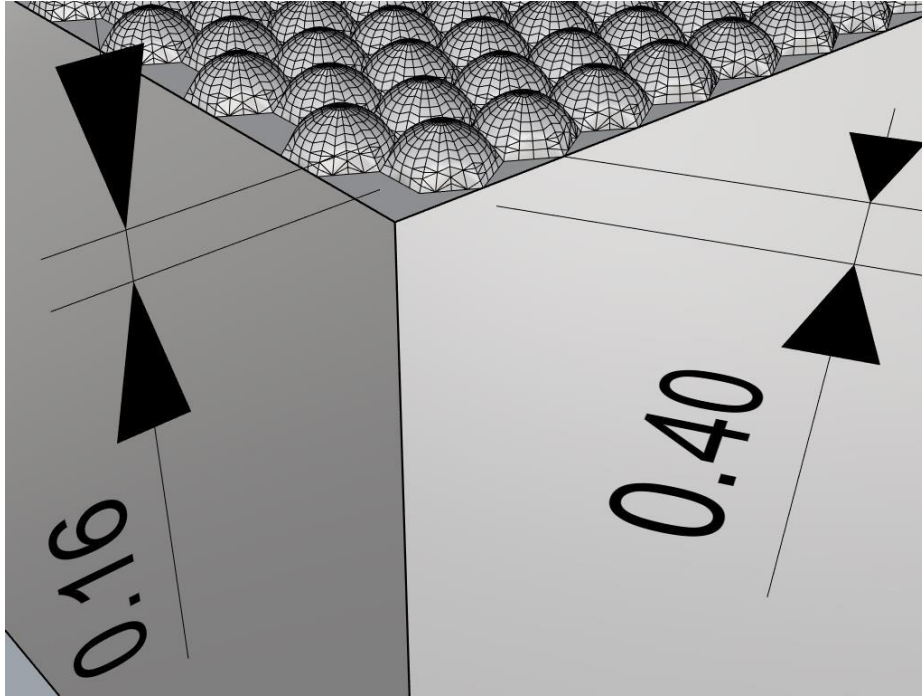
Bu boyutların belirlenmesinde; SEM cihazında gerçekleştirilecek görüntüleme işlemi ve bunun yanı sıra optik profilometre ve temas açısı ölçüm cihazlarında gerçekleştirilecek ölçüm işlemleri için gerekli numune boyutları koşulları dikkate alınmıştır. Pirinç bitkisi yaprağından esinle tasarlanmış olan model A modeli olarak adlandırılmış olup bu modelin boyutları ve CA ölçümünde esas alınan x ve y eksenleri Resim 4.7’de verilmiştir, burada paterni oluşturan yarım silindirlerin çapı 0,4 mm olmaktadır.

İkinci model güve gözü yapısından esinle 3B olarak tasarlanmıştır. Bu modele ait olan hegzagonal düzende ve dome geometrik yapısına benzer ommatidyum yapıları 5 mm yüksekliğinde ve 30,10 mm en ve 30,31 mm boy değerlerine sahip olan bir dikdörtgenler prizması üzerinde yer almaktadır. Bu model; B modeli olarak adlandırılmış olup modelin

boyutları Resim 4.8’de gösterilmiştir; burada dome yapısı yüksekliği 0,16 mm ve köşegen uzunluğu 0,4 mm olmaktadır.



Resim 4.7. A modelinin boyutları (mm) ve x ve y eksenlerinin gösterimi



Resim 4.8. B modelinin boyutları (mm)

Modeller STL dosya formatında kaydedilmiştir. Daha sonrasında, modelleri 3B baskı işlemine uygun hale getirmek amacıyla modellerde hata kontrolü yapılmış ve 3B baskı işlemi için gerekli düzeltmeler gerçekleştirilmiştir. PolyJet Objet30 Prime cihazında A ve B modellerine ait dörder adet numune imal edilmiştir. Numunelerin imalatında cihaz tarafından 416 adet katman oluşturulmuştur. İmalatı tamamlanmış numuneler cihaz tablasından alınmış olup destek malzemesinin numunelerin alt kısmında yer aldığı belirlenmiştir. Numunelerin alt kısmında bulunan destek malzemesi el yardımıyla akan su altında dikkatle temizlenmiştir. Numune yüzeylerinde yer alan makro dokunun herhangi bir aşınmaya maruz kalmaması için temizleme işleminde su jeti, kimyasal bir temizlik malzemesi veya sünger kullanılmamıştır.

Sekiz adet numune A1, A2, A3, A4 ve B1, B2, B3, B4 olarak adlandırılmıştır. Burada adlandırma esas olarak kaplama işlemi için yapılmıştır ve adlandırmalar kaplama işleminde nanokompozit içeriğinde kullanılacak olan MWCNT oranını belirtmektedir. Buna göre A1, B1 olarak adlandırılan numunelerdeki MWCNT/PVDF oranı %0 (w/w), A2, B2 olarak adlandırılan numunelerdeki MWCNT/PVDF oranı %5 (w/w), A3, B3 olarak adlandırılan numunelerdeki MWCNT/PVDF oranı %10 (w/w) ve A4, B4 olarak adlandırılan numunelerdeki MWCNT/PVDF oranı %20 (w/w) olmaktadır.

Nanokompozit imalatında solüsyonda çözücü malzeme olarak DMF kullanılmıştır. Dört farklı solüsyon hazırlanmıştır. Tüm solüsyonlarda PVDF/(PVDF+DMF) oranı %20 (w/w) olarak alınmıştır. Buna göre A1 ve B1 numunelerinin kaplanması için hazırlanan solüsyonda 24 g DMF, 6 g PVDF bulunmaktadır. Bu solüsyonda MWCNT bulunmamaktadır. A2 ve B2 numunelerinin kaplanması için hazırlanan solüsyonda 24 g DMF, 6 g PVDF ve 0,3 g MWCNT kullanılmıştır. A3 ve B3 numunelerinin kaplanması için hazırlanan solüsyonda 24 g DMF, 6 g PVDF ve 0,6 g MWCNT kullanılmıştır. A4 ve B4 numunelerinin kaplanması için hazırlanan solüsyonda 24 g DMF, 6 g PVDF ve 1,2 g MWCNT kullanılmıştır.

Çözücü malzemeye öncelikle sadece PVDF eklenmiştir ve PVDF malzemesi tam olarak çözünene kadar karıştırma işlemi devam etmiştir. Karıştırma işlemi süresi her bir solüsyon için aynı değerde olup 1,5 saat olmaktadır. Tüm solüsyonların karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı cihaz kullanılmıştır. Tüm solüsyonlarda karıştırma hızı olarak 100 rpm seçilmiştir.

PVDF ve DMF malzemelerinden oluşan solüsyonun karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karıştırma işlemi sırasında oluşan kabarcıkların giderilmesi için solüsyon 30 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle bekletilmiştir. MWCNT ekleme işlemi PVDF ve DMF solüsyonu hazırlandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. A2 ve B2, A3 ve B3, A4 ve B4 numuneleri için hazırlanan farklı oranlarda MWCNT içeren solüsyonların her biri 20 dakika süresince manyetik karıştırıcı cihazda karıştırılmıştır.

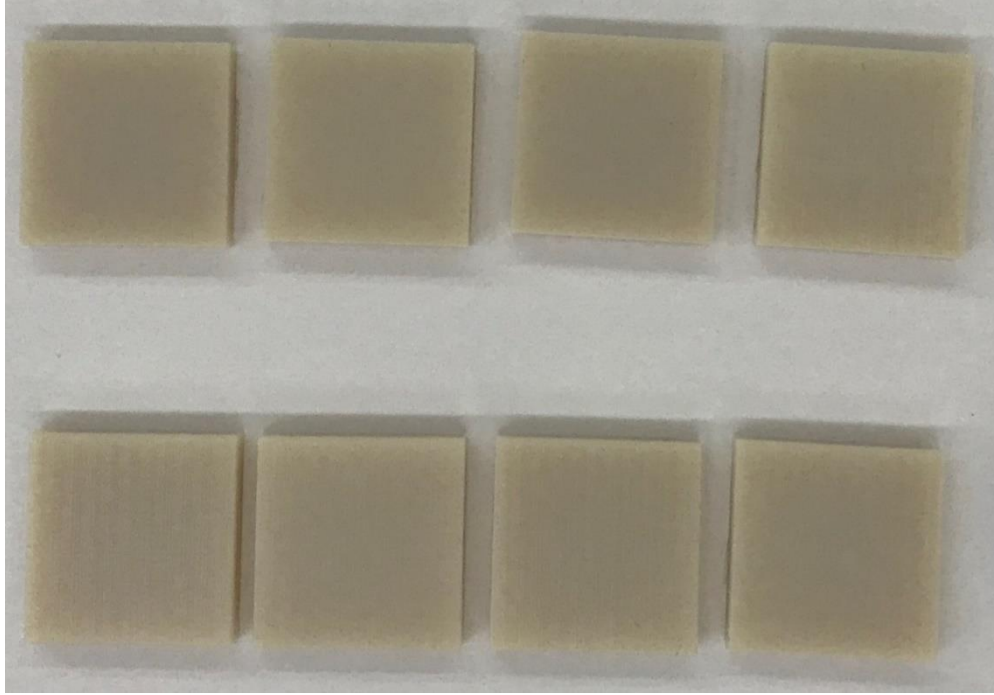
Elektrospinning işlemi sırasında ortam sıcaklığı 23 °C olarak ölçülmüştür. Ortama ait nem oranı değeri ise %30 olarak ölçülmüştür. Elektrospinning işleminde plastik malzemeden imal edilmiş olan bir şırınga kullanılmıştır. Şırıngada paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiş olan iğneler kullanılmıştır. Şırınga iğnesi çap değeri A1, B1, A2, B2 numunelerinin kaplanmasında 21 gauge; A3, B3, A4, B4 numunelerinin kaplanmasında 18 gauge olarak seçilmiştir. Şırınga hacmi 20 ml olarak seçilmiştir. Şırınga besleme işlemi dâhili şırınga pompası ile gerçekleştirilmiştir. Şırınga kontrolü dijital olarak yapılmıştır.

Elektrospinning cihazı için topraklama yapılmıştır. Şırınga ucu ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe kaplama işlemlerinde tüm numuneler için 15 cm olarak seçilmiştir. Elektrospinning işleminde besleme hızı tüm numuneler için 0,2 ml/saat olarak belirlenmiştir. Elektrospinning güç kaynağı voltaj değeri A1, B1, A2, B2 numunelerinin kaplanmasında 15 kV; A3, B3, A4, B4 numunelerinin kaplanmasında ise 25 kV olarak belirlenmiştir. Elektrospinningle kaplama işlemi A1, B1, A2, B2 numuneleri için 1 dakikada tamamlanırken A3, B3, A4, B4 numuneleri için 5 dakikada tamamlanmıştır.



5. BULGULAR

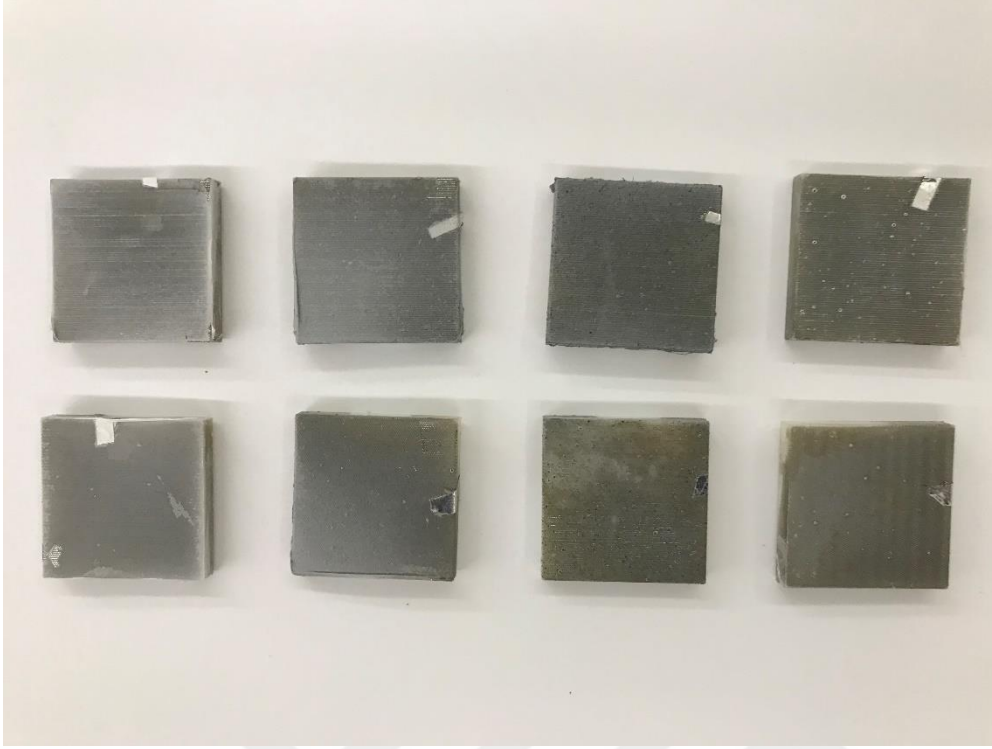
Tez çalışması kapsamında PolyJet Objet 30 3B yazıcı cihazı ile imal edilen modellere ait olan A1_i, A2_i, A3_i, A4_i ve B1_i, B2_i, B3_i, B4_i numunelerine ait görüntü, Resim 5.1 ile verilmiştir. Burada “i” gösterimi; ilk durumu yani elektrospinning işlemiyle kaplama öncesi durumu ifade etmektedir.



Resim 5.1. PolyJet Objet 30 Prime cihazı ile imal edilen numuneler

3B yazıcı ile imal edilen numuneler incelendiğinde her iki modele ait paternlerin numuneler üzerinde yer aldığı anlaşılmaktadır. Öte yandan paternlerin detaylı olarak incelenmesi için SEM ile görüntüleme yapılması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her bir numune ele alındığında, paternlerin üzerinde yer aldığı dikdörtgenler prizmasının herhangi bir distorsiyona uğramadan imal edildiği görülmüştür.

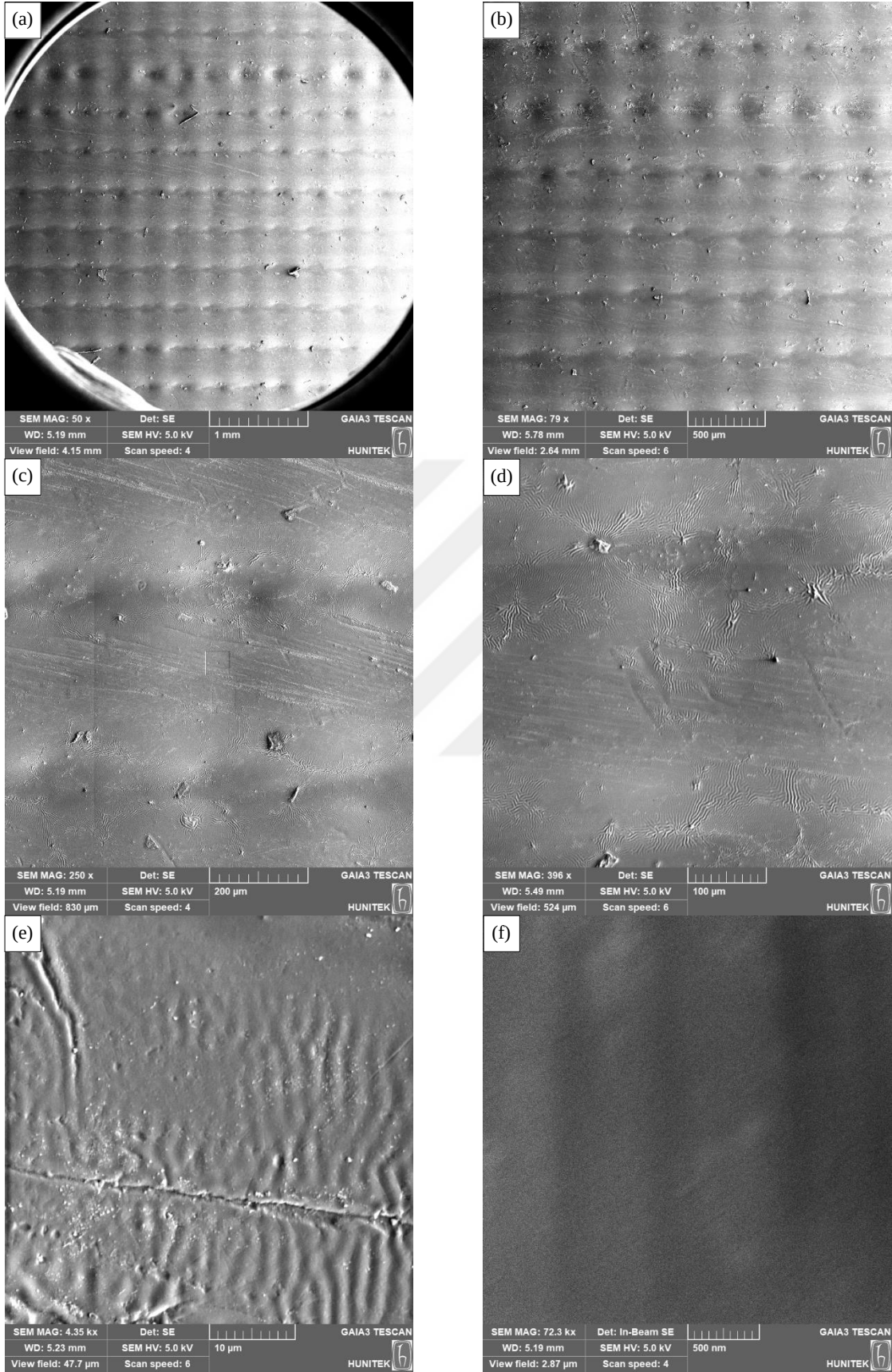
PolyJet Objet 30 Prime 3B yazıcı cihazı ile imal edilen ve elektrospinningle nanokompozit kaplama uygulanmış olan A1_s, A2_s, A3_s, A4_s ve B1_s, B2_s, B3_s, B4_s numunelerine ait görüntü, Resim 5.2 ile verilmiştir. Burada “s” gösterimi; son durumu yani elektrospinning işlemiyle kaplama yapılması sonrası durumu ifade etmektedir. Elektrospinningle yapılan nanokompozit kaplamaların, numunelerin yüzeyini tamamen kapladığı görülmüştür.



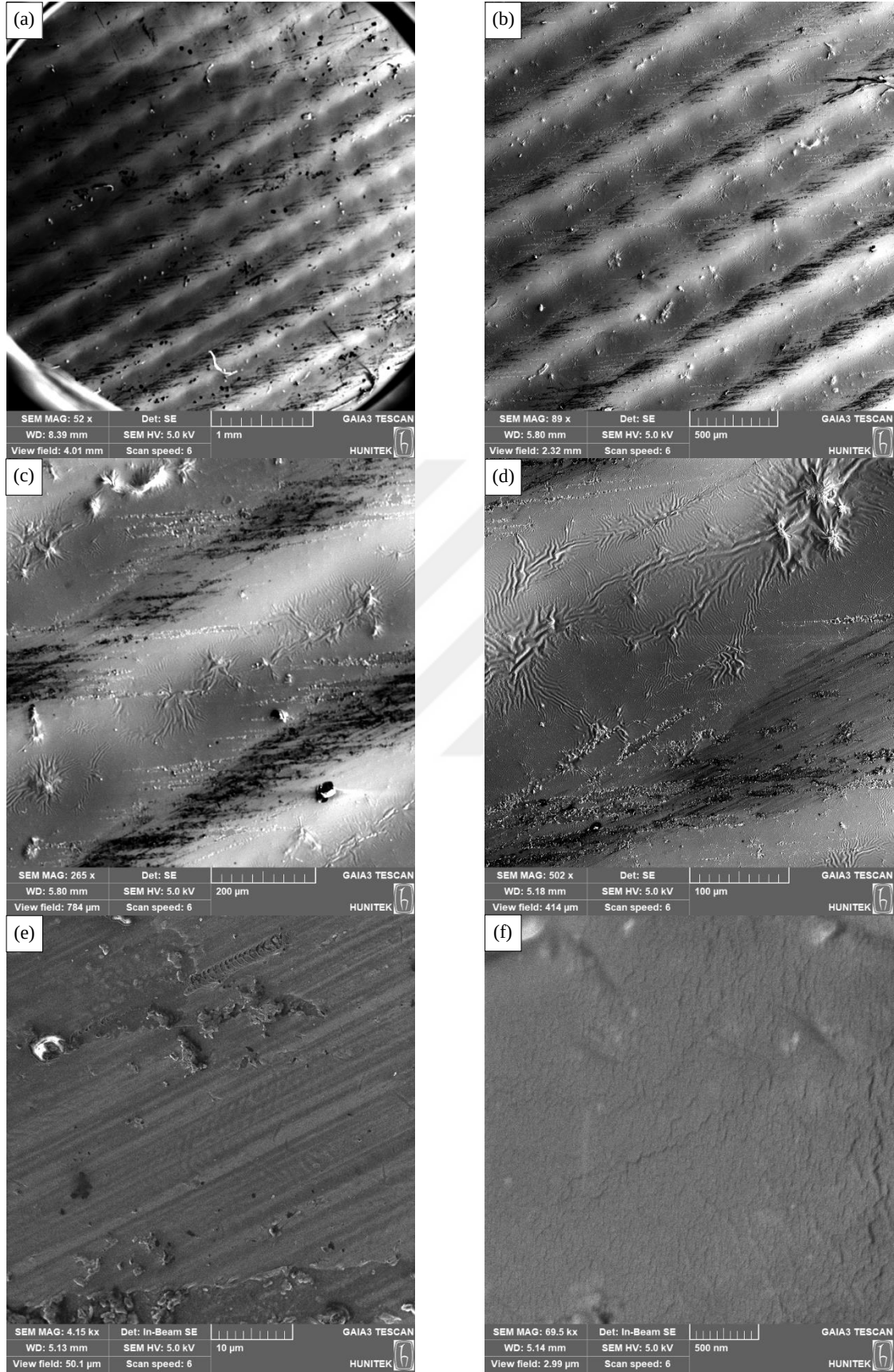
Resim 5.2. Elektrosinning işlemiyle kaplanmış olan numuneler

5.1. SEM Sonuçları

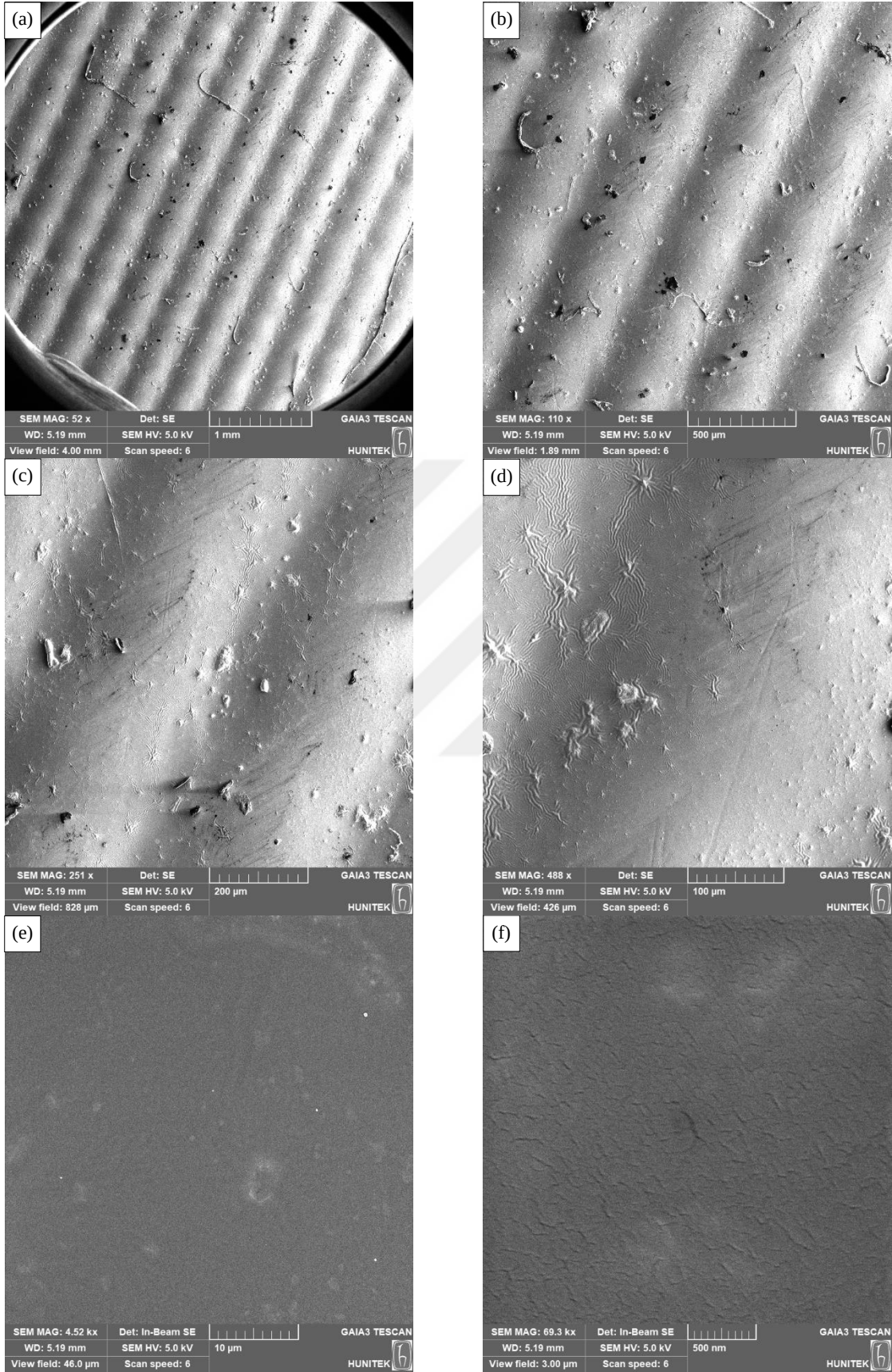
Tez çalışması kapsamında, geliştirilen modellere ait numunelerin kaplama işlemi öncesinde ilk olarak SEM ile görüntüleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. SEM ile görüntüleme işlemleri öncesinde numunelerin yüzeyleri altın malzemesiyle kaplanmıştır. Söz konusu SEM görüntülemeleri için kullanılan ölçekler 1 mm, 500 μm , 200 μm , 100 μm , 10 μm ve 500 nm olarak belirlenmiştir. Her iki modele ait numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, gerek pirinç yaprağı yüzey yapısından esinlenilerek oluşturulan paternin gerek güve gözü yapısından esinlenilerek oluşturulan paternin 3B olarak bilgisayarda tasarlanan modellere uygun morfolojilerde imal edildiği görülmüştür. Daha hassas gerçekleştirilen görüntülemelerde ise imal edilen numunelerde; tasarlanmış olan makro paternleri etkileyebilecek ölçüde makro ölçekte farklı yüzeysel yapıların oluşmadığı da belirlenmiştir. A1_i, A2_i, A3_i, A4_i ve B1_i, B2_i, B3_i, B4_i numunelerine ait olan SEM görüntüleri Resim 5.3, Resim 5.4, Resim 5.5, Resim 5.6, Resim 5.7, Resim 5.8, Resim 5.9, Resim 5.10 ile verilmiştir.



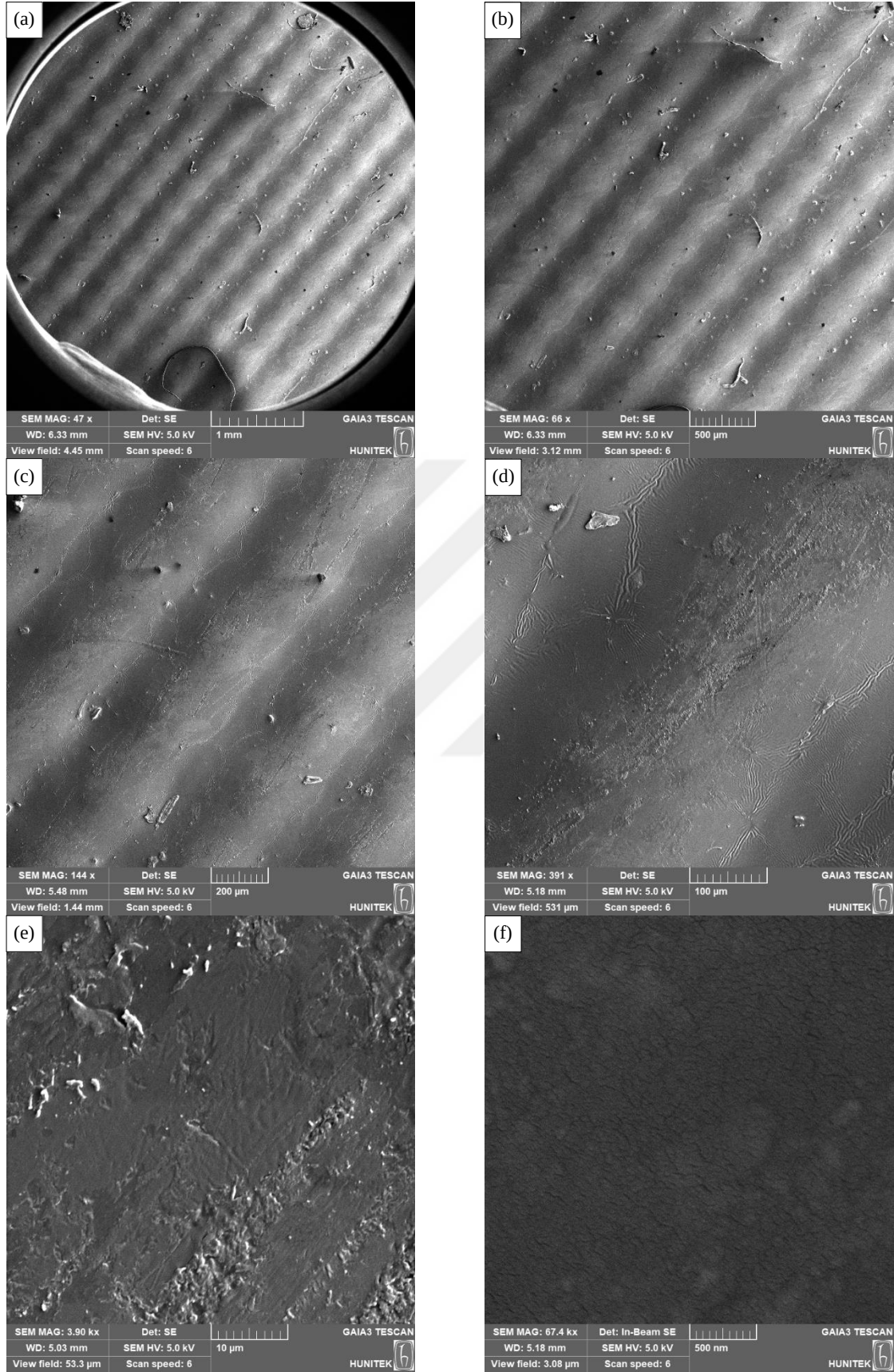
Resim 5.3. Al₁ numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μm, (c) 200 μm, (d) 100 μm, (e) 10 μm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



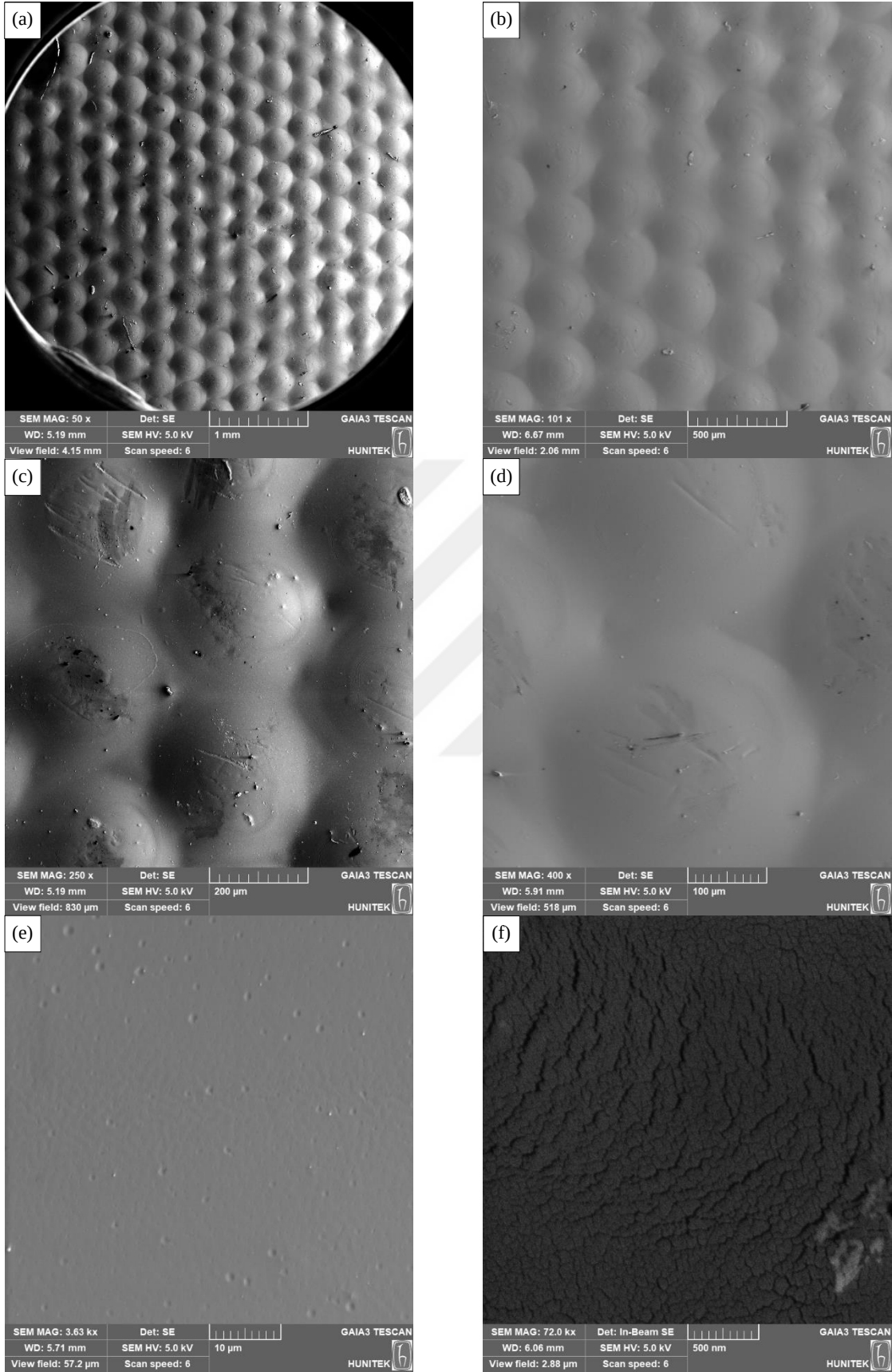
Resim 5.4. A2_i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μ m, (c) 200 μ m, (d) 100 μ m, (e) 10 μ m, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



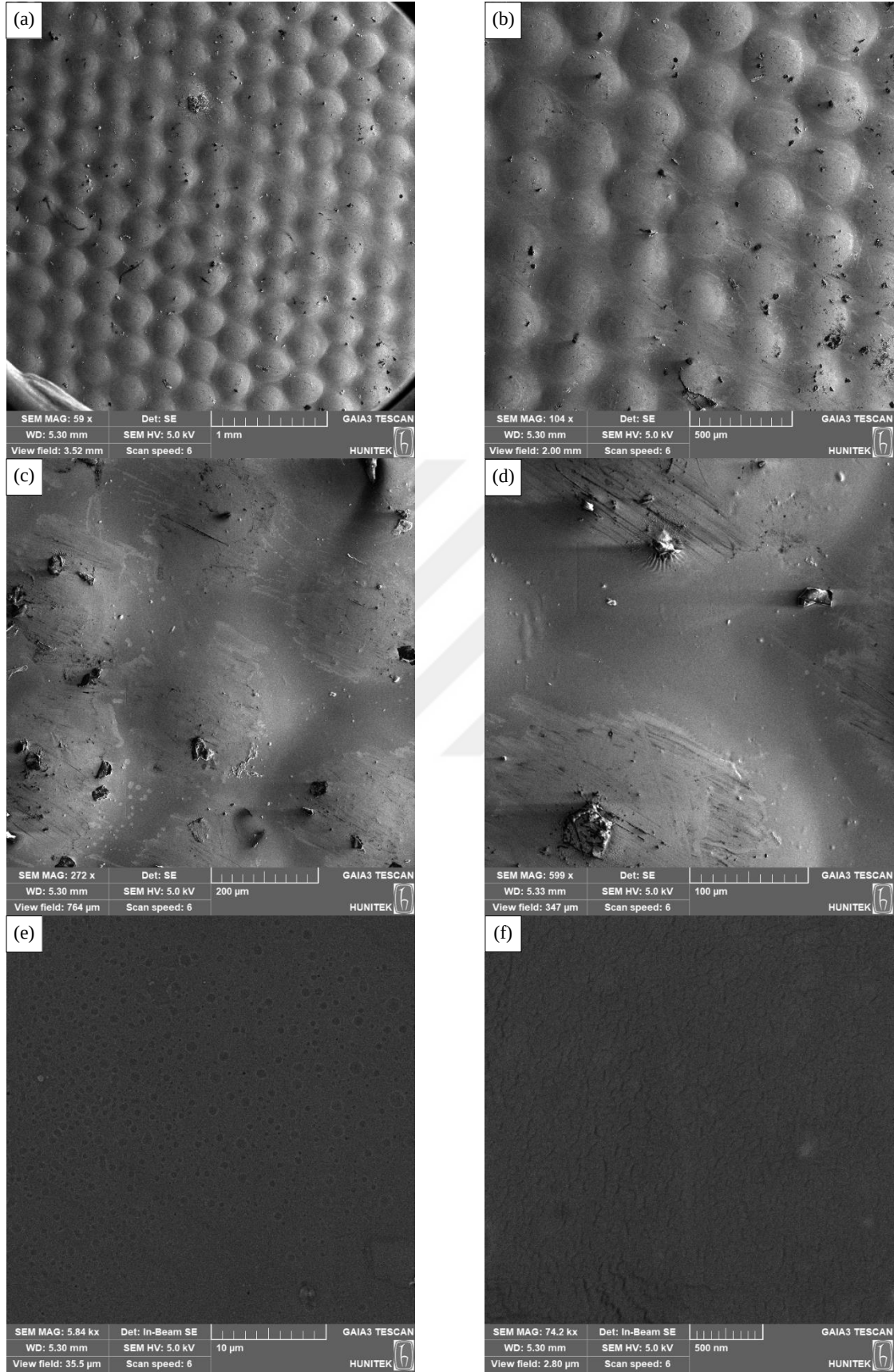
Resim 5.5. A3_i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μ m, (c) 200 μ m, (d) 100 μ m, (e) 10 μ m, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



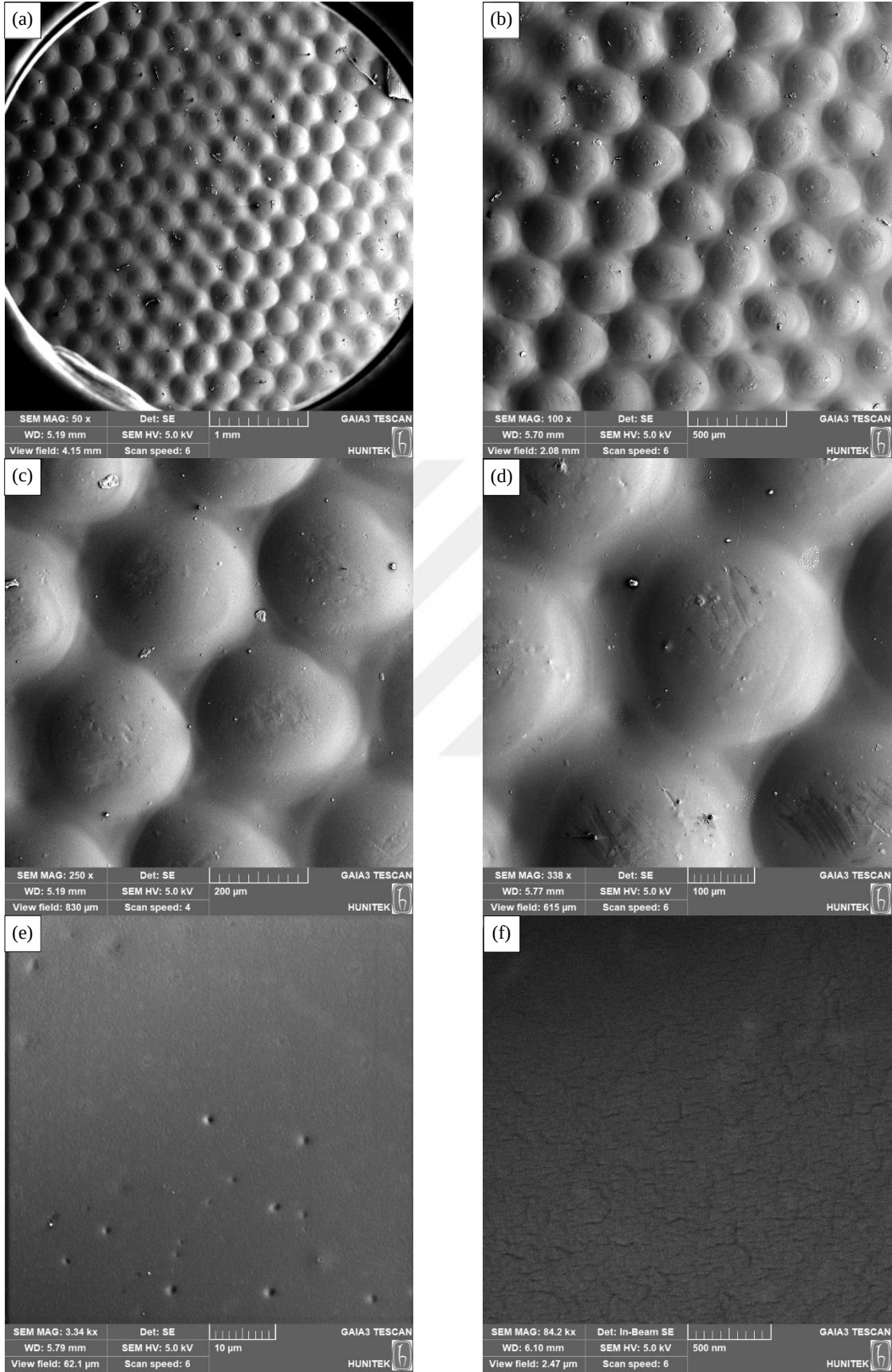
Resim 5.6. A4i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μ m, (c) 200 μ m, (d) 100 μ m, (e) 10 μ m, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



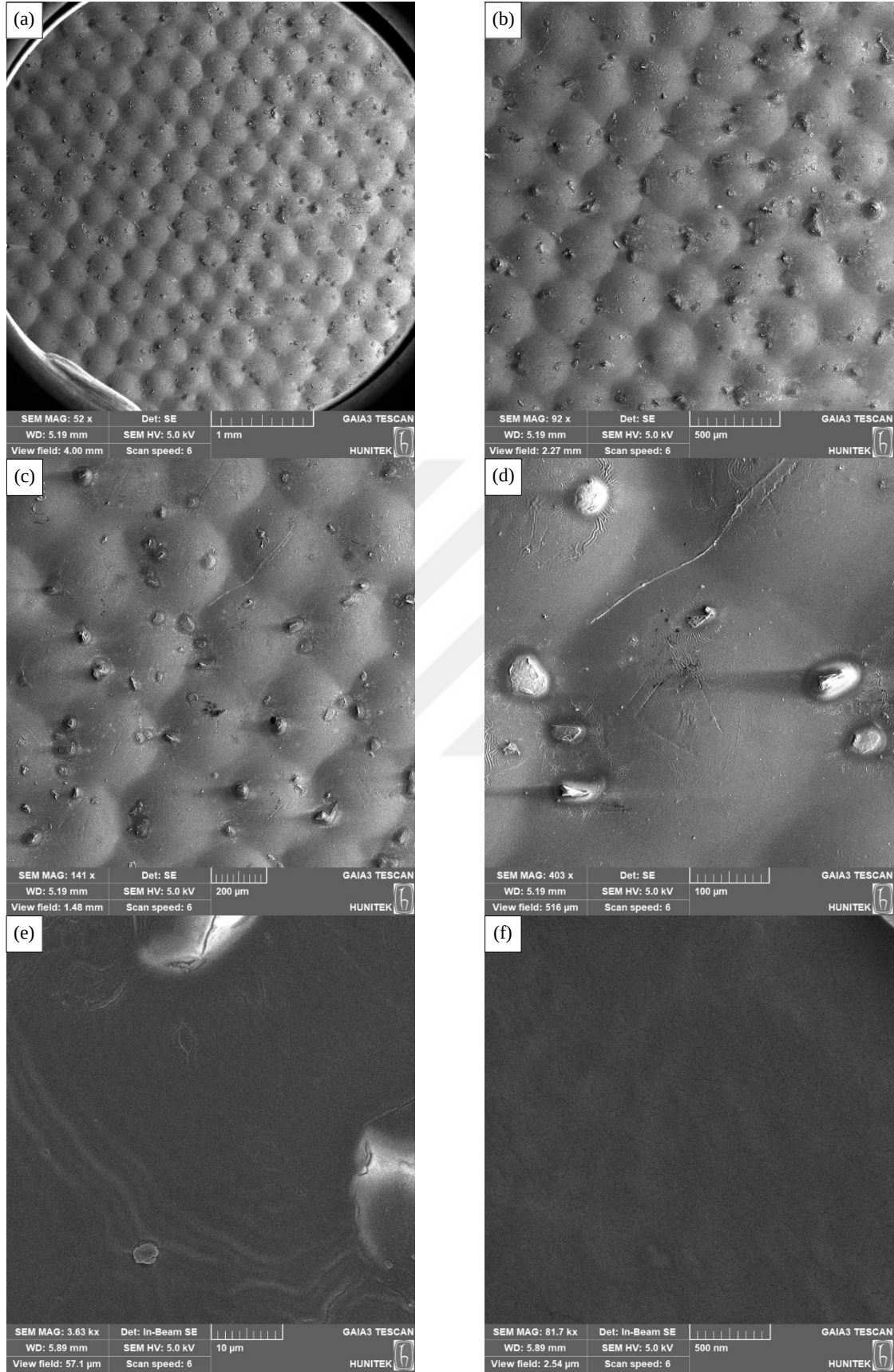
Resim 5.7. B1_i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μm, (c) 200 μm, (d) 100 μm, (e) 10 μm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



Resim 5.8. B2_i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μ m, (c) 200 μ m, (d) 100 μ m, (e) 10 μ m, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



Resim 5.9. B_{3i} numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μ m, (c) 200 μ m, (d) 100 μ m, (e) 10 μ m, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri



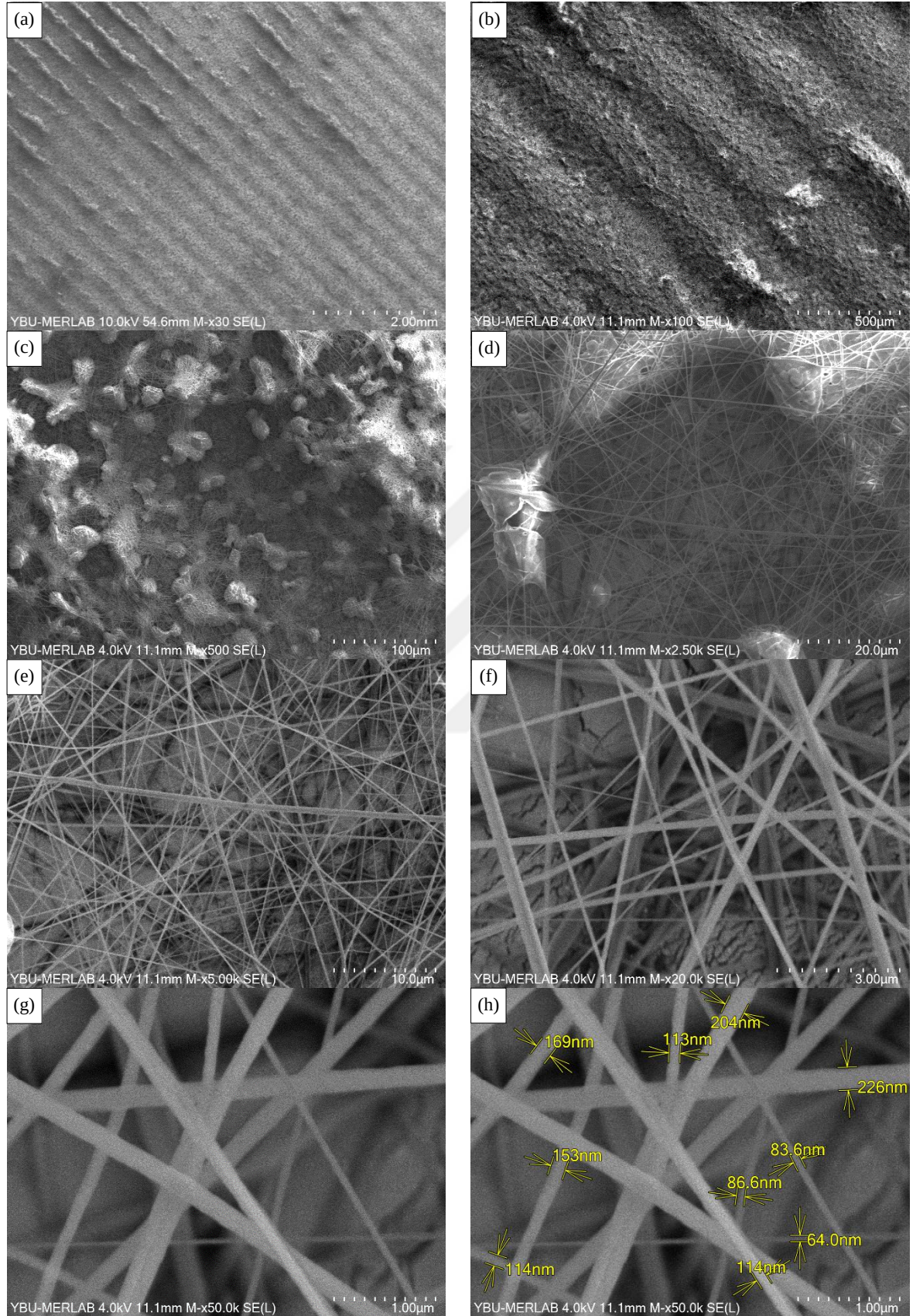
Resim 5.10. B₄i numunesine ait (a) 1 mm, (b) 500 μm, (c) 200 μm, (d) 100 μm, (e) 10 μm, (f) 500 nm ölçekli SEM görüntüleri

Çalışma kapsamında numuneler elektrospinning işlemiyle kaplandıktan sonra, numunelerin ikinci kez SEM görüntüleri alınmıştır. Numunelere ait ikinci SEM görüntülerinin ölçekleri 2 mm/3 mm, 500 µm, 100 µm, 20 µm, 10 µm, 3 µm ve 1 µm olmaktadır. Bu görüntüler arasında 1 µm olan SEM görüntülerinde ayrıca lif çapı değeri ölçümü gerçekleştirilmiştir. Buna göre mikro ölçekli lif çapı değerleri, nano ölçekli lif çapı değerleri ve ortalama lif çapı değerleri belirlenmiş olup ilgili değerler her bir numune için Çizelge 5.1 ile verilmiştir.

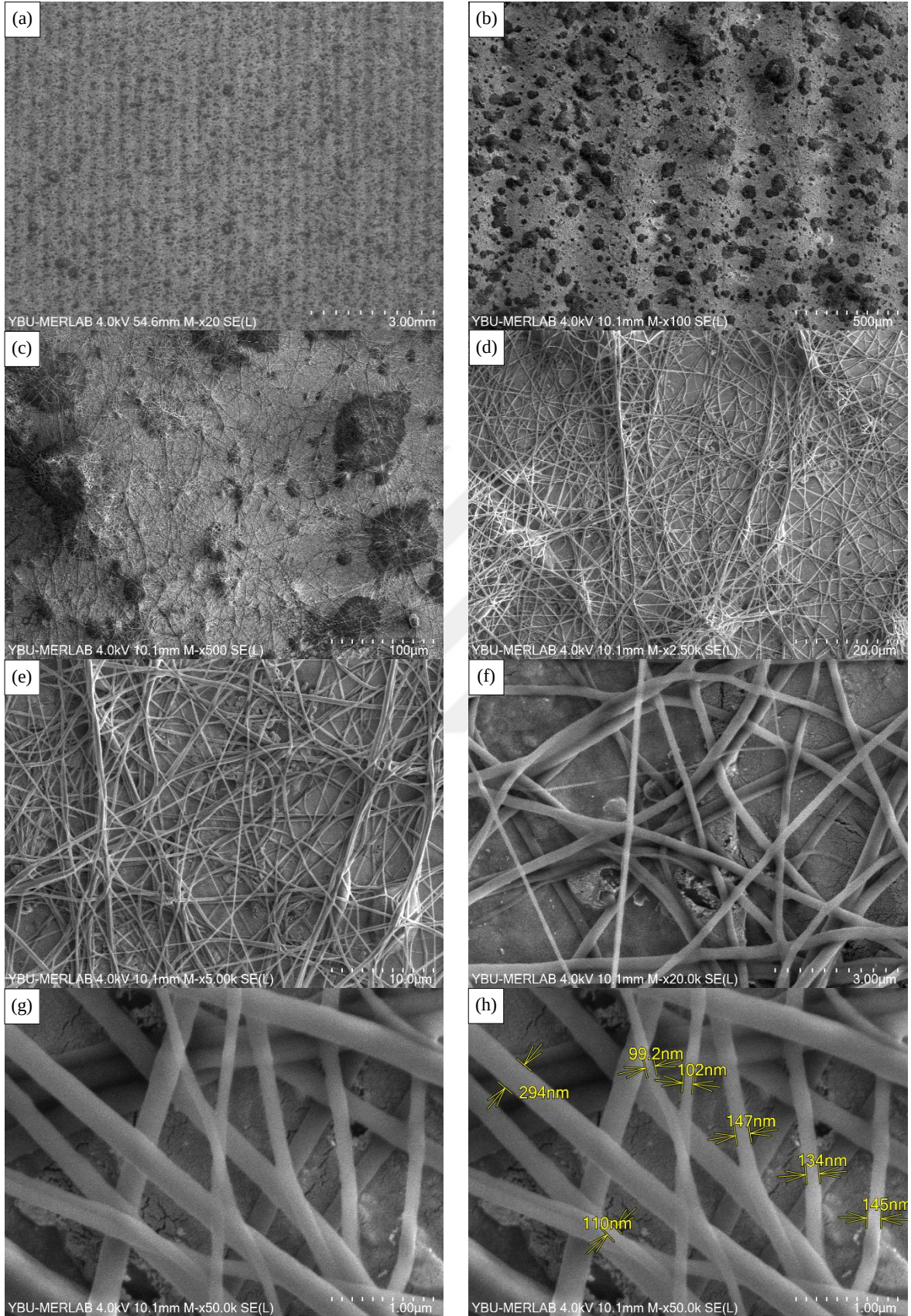
Çizelge 5.1. Numunelere ait mikro ölçekli, nano ölçekli ve ortalama lif çapı değerleri

Numune adı	Mikro ölçekli lif çapı değerleri (100 nm<D<100 µm)	Nano ölçekli lif çapı değerleri (1 nm<D<100 nm)	Ortalama lif çapı değeri
A1 _s	226 nm, 204 nm, 169 nm, 153 nm, 114 nm, 114 nm, 113 nm	86,6 nm, 83,6 nm, 64 nm	132,72 nm
A2 _s	294 nm, 147 nm, 145 nm, 134 nm, 110 nm, 102 nm	99,2 nm	147,31 nm
A3 _s	192 nm, 184 nm, 174 nm, 174 nm, 173 nm, 130 nm, 114 nm	97,5 nm, 45,3 nm, 44,1 nm, 41,2 nm, 41,2 nm	117,53 nm
A4 _s	329 nm, 200 nm, 182 nm, 179 nm, 164 nm, 145 nm, 133 nm	73 nm, 69,5 nm, 67,4 nm, 56,7 nm	145,33 nm
B1 _s	275 nm, 231nm, 200 nm, 172 nm, 130 nm, 116 nm, 111 nm	99,4 nm, 91 nm, 87,8 nm, 87 nm, 73 nm	139,43 nm
B2 _s	183 nm, 181 nm, 166 nm, 165 nm, 157 nm, 148 nm, 148 nm, 140 nm, 131 nm, 124 nm	-	154,3 nm
B3 _s	254 nm, 214 nm, 177 nm, 173 nm, 158 nm, 154 nm, 152 nm, 142 nm, 140 nm, 129 nm, 126 nm, 113 nm	-	161 nm
B4 _s	199 nm, 168 nm, 147 nm, 130 nm, 116 nm, 111 nm, 111 nm, 107 nm, 103 nm	97,5 nm, 97,1 nm, 91,1 nm, 86 nm	120,29 nm

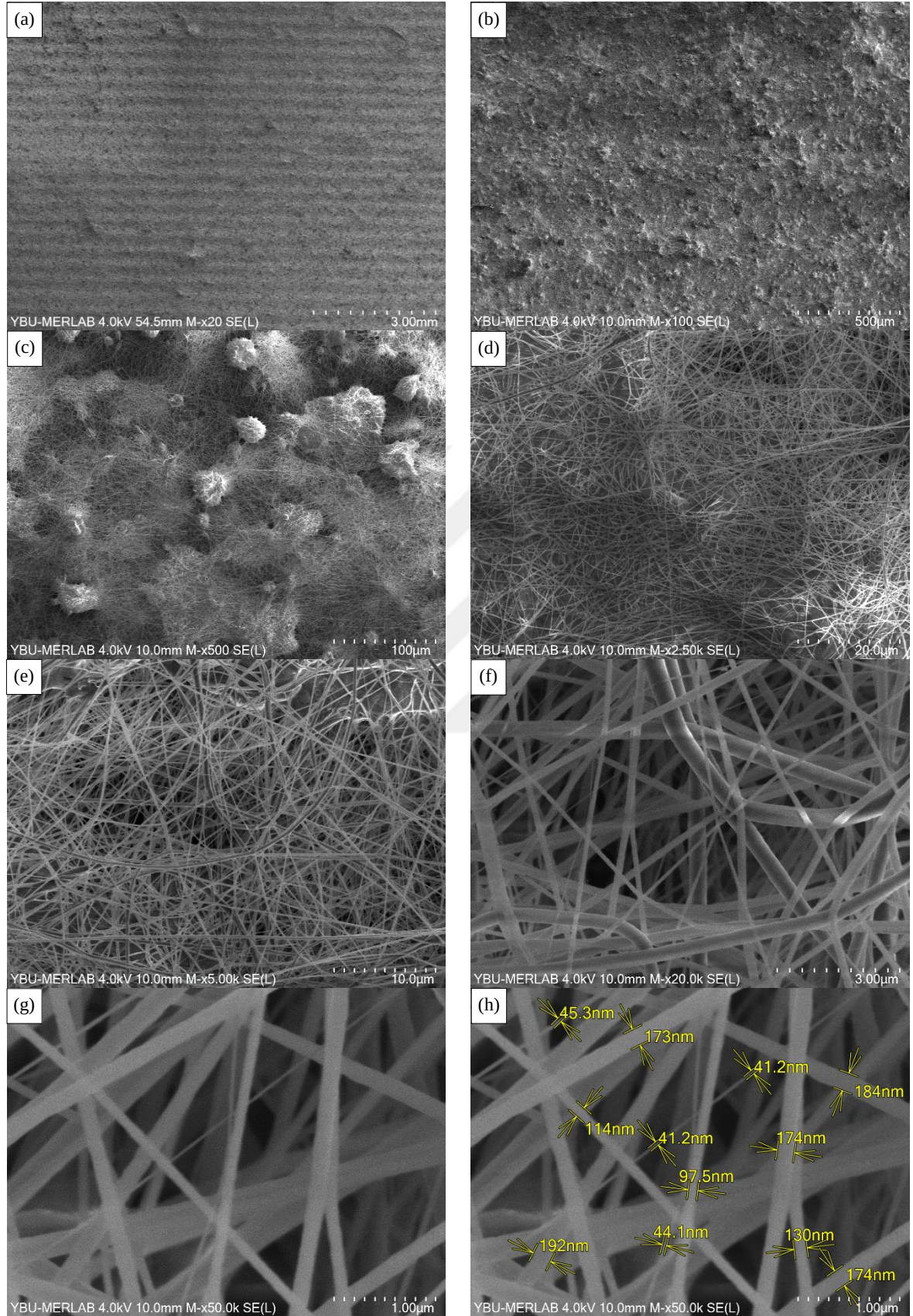
A1_s, A2_s, A3_s, A4_s ve B1_s, B2_s, B3_s, B4_s numunelerine ait SEM görüntüleri Resim 5.11, Resim 5.12, Resim 5.13, Resim 5.14, Resim 5.15, Resim 5.16, Resim 5.17, Resim 5.18 ile verilmiştir.



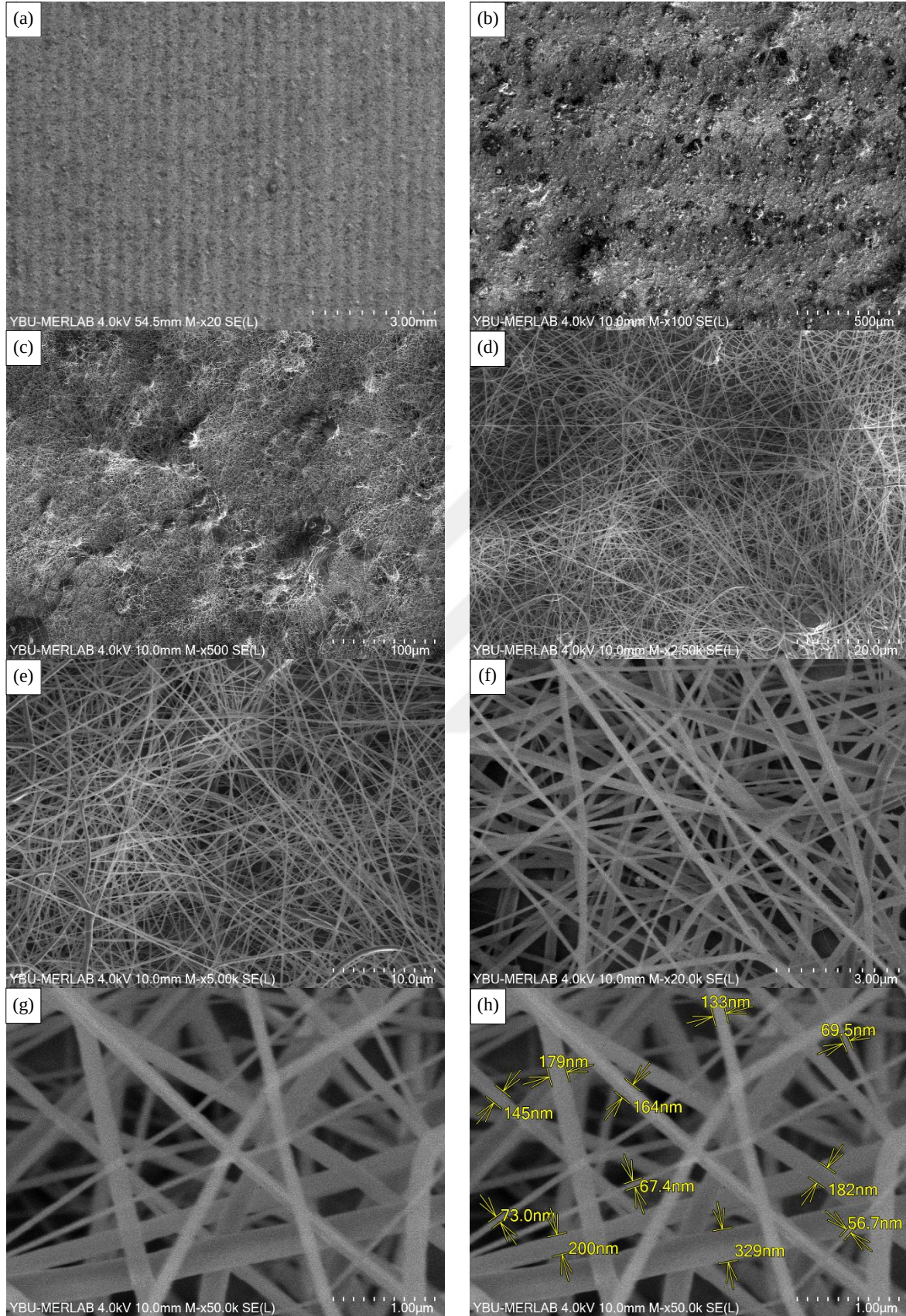
Resim 5.11. Al_{1s} numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm, (d) 20 μm, (e) 10 μm, (f) 3 μm, (g) 1 μm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μm ölçekli SEM görüntüleri



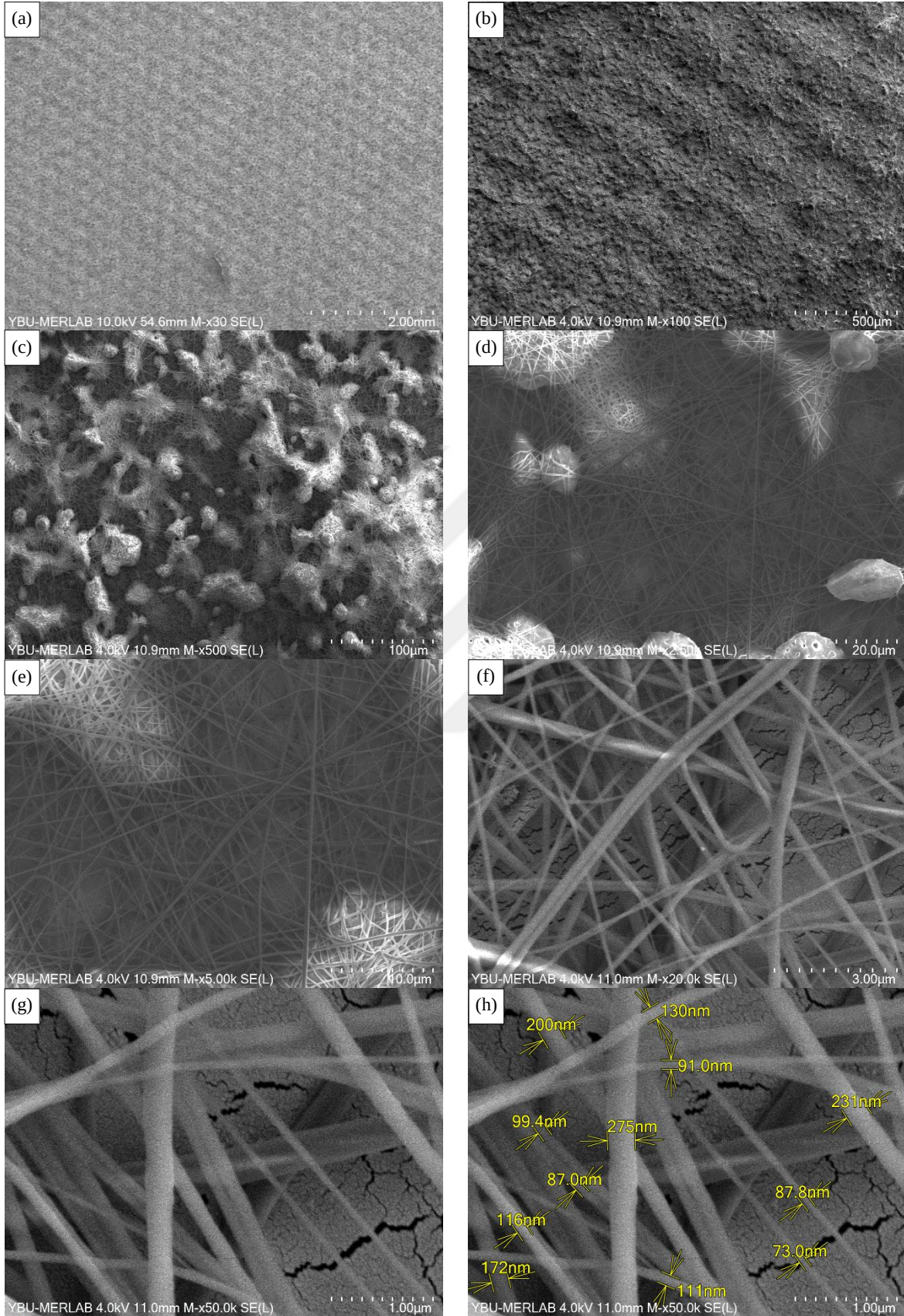
Resim 5.12. A2_s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm, (d) 20 μm, (e) 10 μm, (f) 3 μm, (g) 1 μm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μm ölçekli SEM görüntüleri



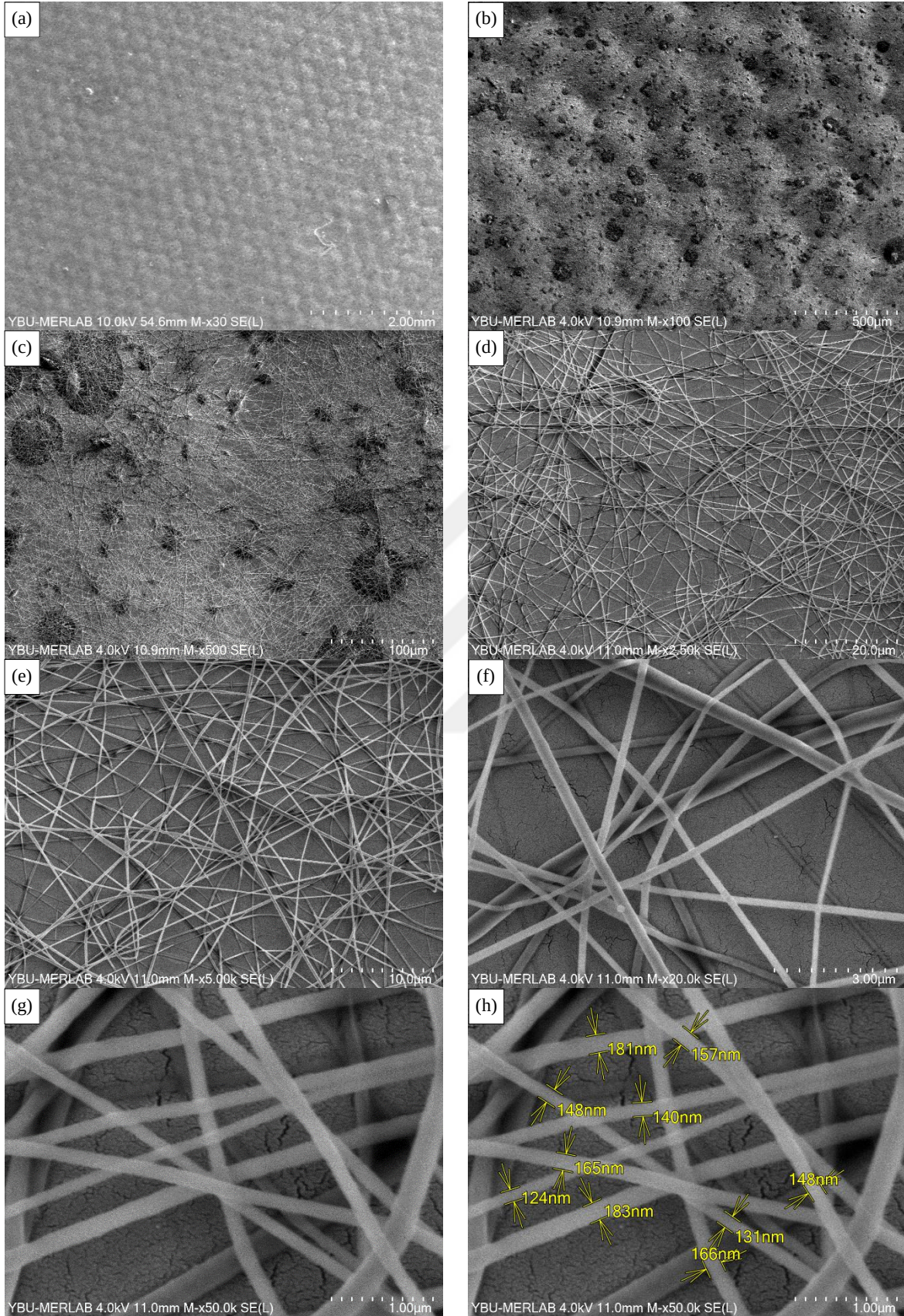
Resim 5.13. A3_s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 μ m, (c) 100 μ m, (d) 20 μ m, (e) 10 μ m, (f) 3 μ m, (g) 1 μ m ölçekli ve (h) liflerin $\varnothing$ değerleri gösterilmiş 1 μ m SEM görüntüleri



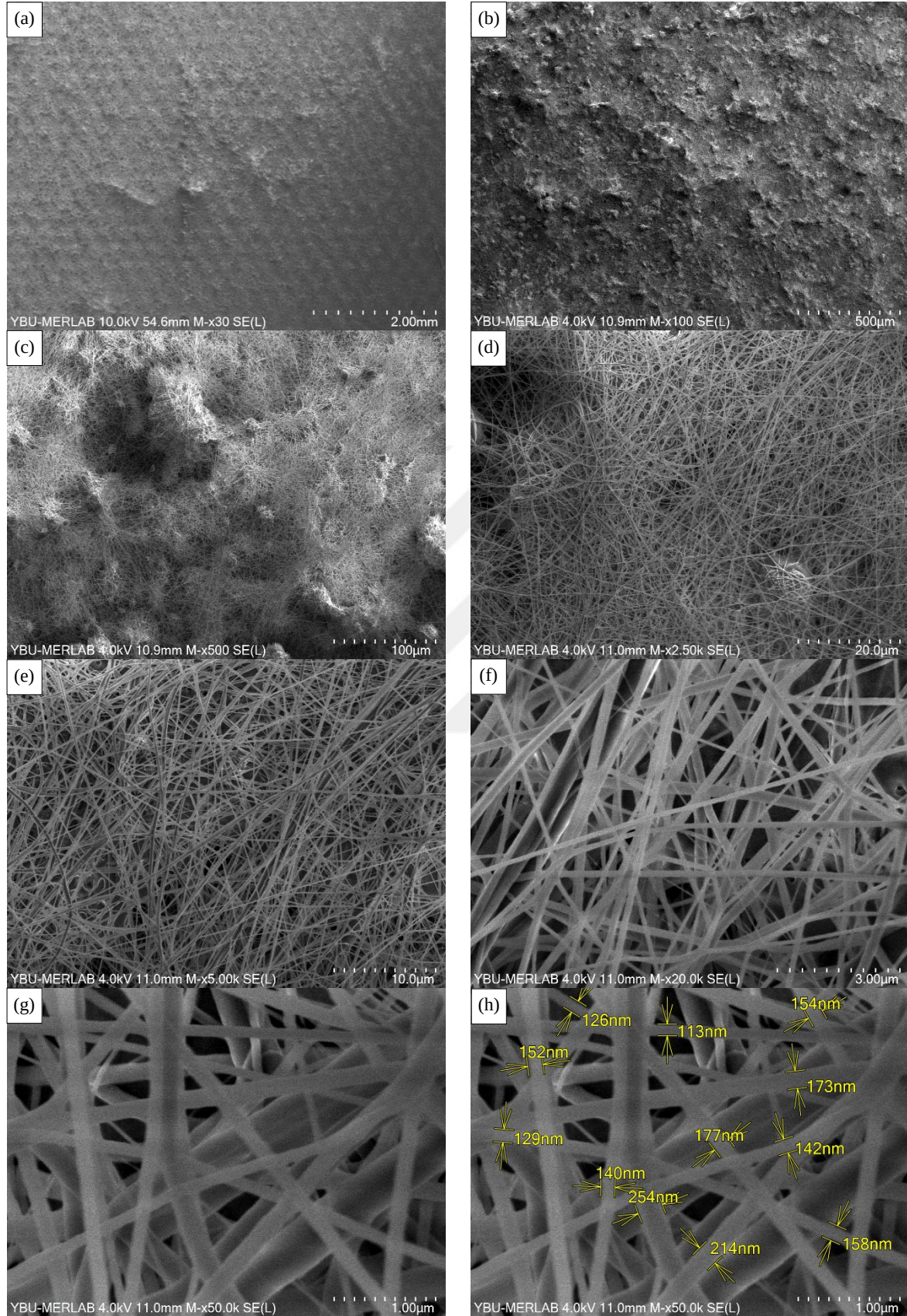
Resim 5.14. A4_s numunesine ait (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm, (d) 20 μm, (e) 10 μm, (f) 3 μm, (g) 1 μm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μm SEM görüntüleri



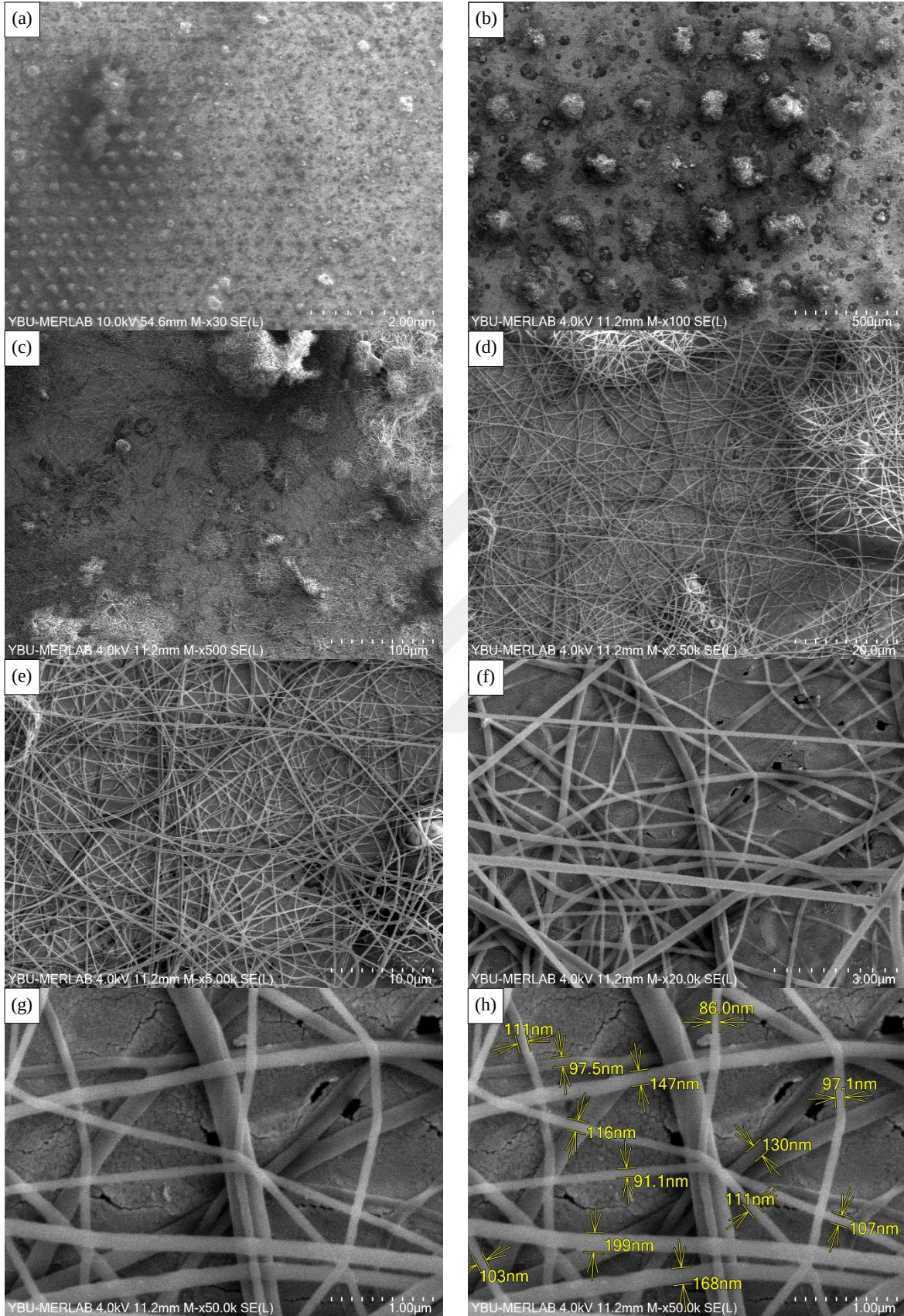
Resim 5.15. B1_s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 μ m, (c) 100 μ m, (d) 20 μ m, (e) 10 μ m, (f) 3 μ m, (g) 1 μ m ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μ m ölçekli SEM görüntüleri



Resim 5.16. B2_s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 μ m, (c) 100 μ m, (d) 20 μ m, (e) 10 μ m, (f) 3 μ m, (g) 1 μ m ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μ m ölçekli SEM görüntüleri



Resim 5.17. B3_s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 μm , (c) 100 μm , (d) 20 μm , (e) 10 μm , (f) 3 μm , (g) 1 μm ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μm ölçekli SEM görüntüleri



Resim 5.18. B4_s numunesine ait (a) 2 mm, (b) 500 μ m, (c) 100 μ m, (d) 20 μ m, (e) 10 μ m, (f) 3 μ m, (g) 1 μ m ölçekli ve (h) liflerin çap değerleri gösterilmiş 1 μ m ölçekli SEM görüntüleri

5.2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü Sonuçları

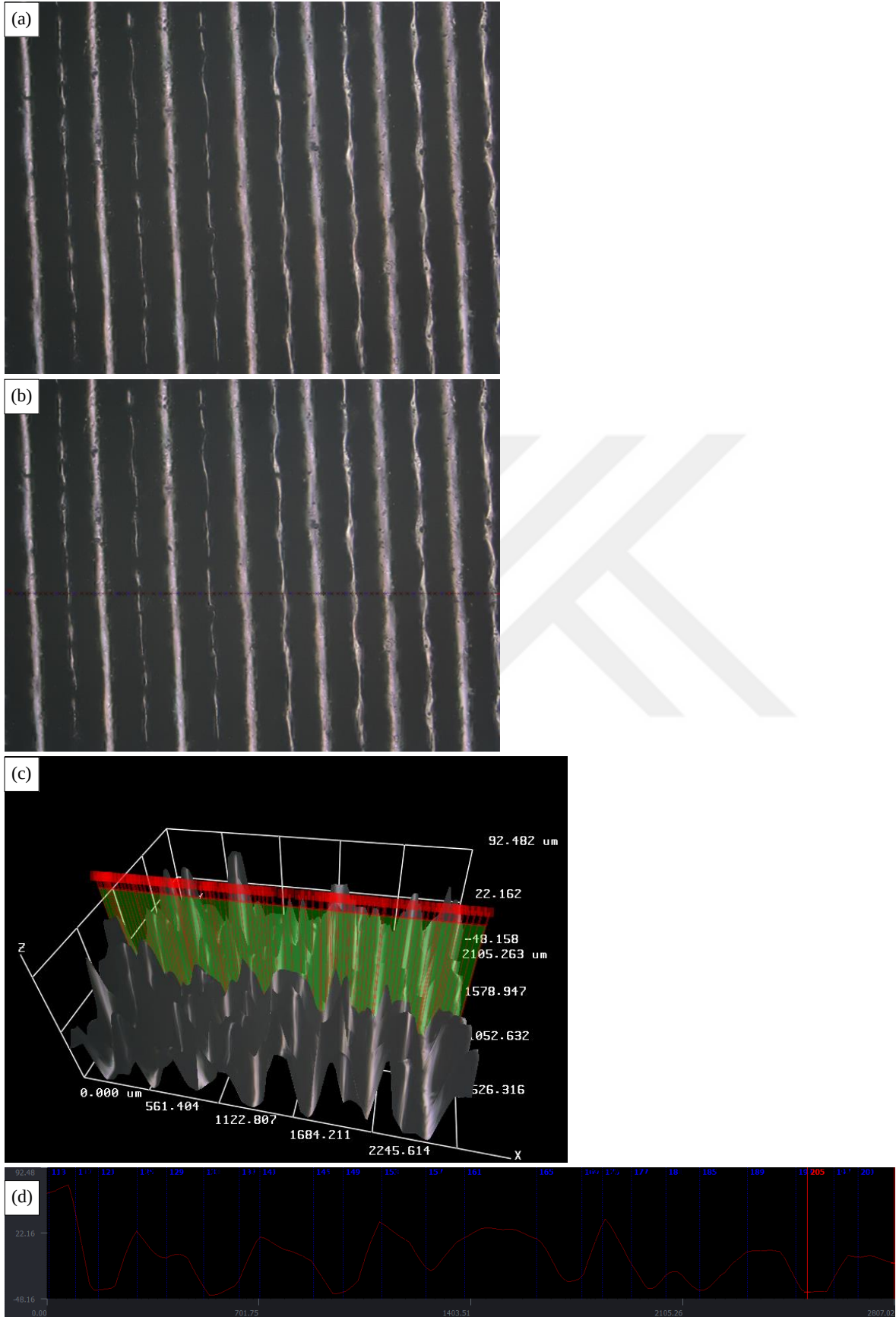
Numunelerde yüzey pürüzlülüğünün değerlendirilebilmesi için çeşitli parametreler kullanılabilmektedir. Bunlardan bir tanesi olan ortalama karekök (RMS) (μm) parametresi genel olarak tercih edilen bir parametredir. Bu çalışmada, yüzey pürüzlülüğünün değerlendirilmesi amacıyla RMS parametresi kullanılmıştır. Burada h (μm) değişkeni pürüzlülük profili yüksekliği, n değişkeni ise pürüzlülük profili yüksekliği adedi olmaktadır. RMS parametresine ait eşitlik, Eş. 5.1 ile verilmiştir.

$$RMS = \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_n^2}{n}} \quad (5.1)$$

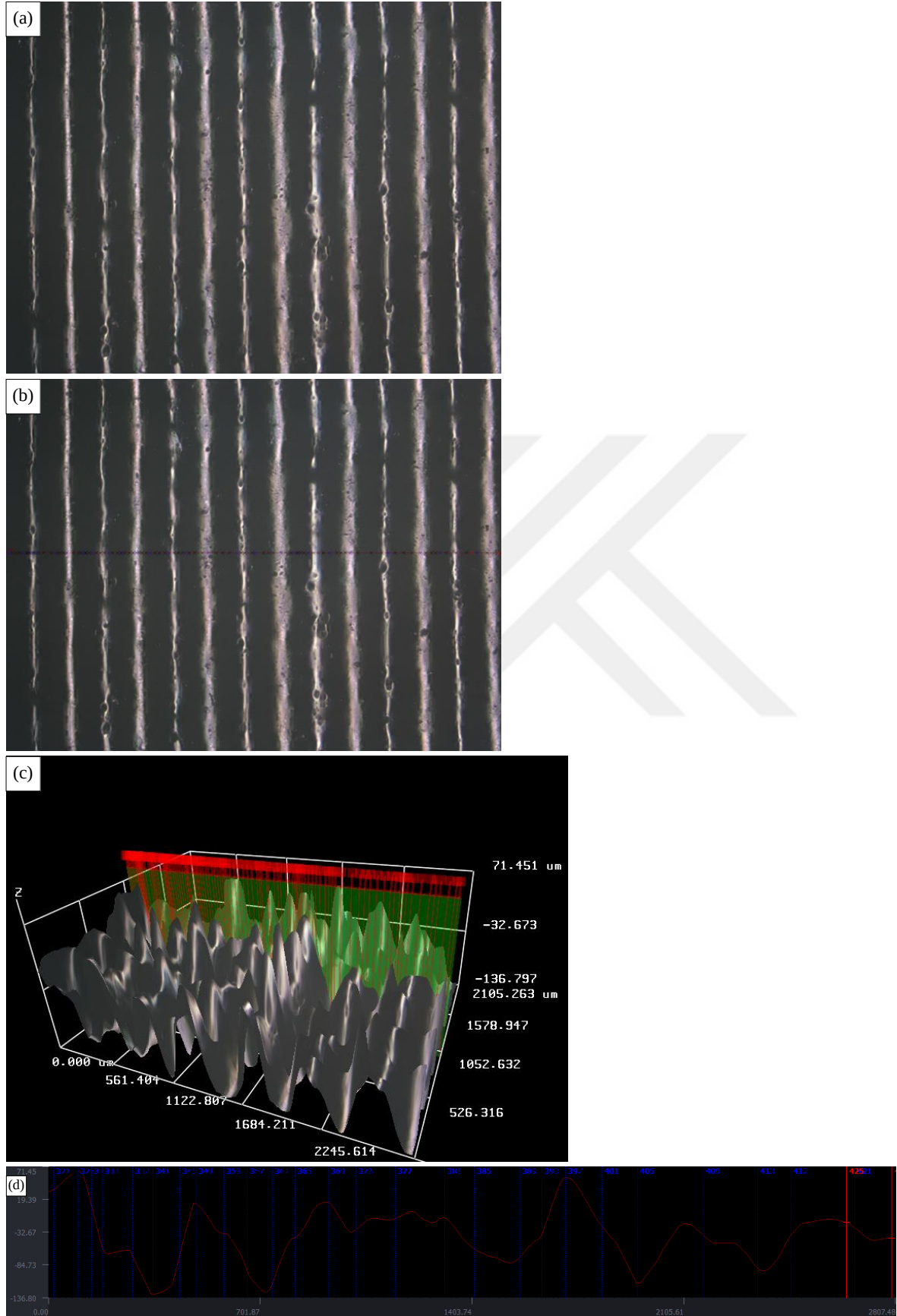
Numunelerde, elektrospinningle kaplama işlemi öncesinde optik profilometre cihazıyla yüzey pürüzlülüğü ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elektrospinning işlemi öncesinde A1_i-RMS=27,22 μm , A2_i-RMS=58,98 μm , A3_i-RMS=37,42 μm , A4_i-RMS=67,81 μm ve B1_i-RMS=41,52 μm , B2_i-RMS=49,5 μm , B3_i-RMS=58,94 μm , B4_i-RMS=83,36 μm olarak bulunmuştur.

A modeline ait olan numunelerden A1_i ve A3_i numunelerinin RMS değerleri birbirine yakındır. Öte yandan, A2_i ve A4_i değerleri ise yine birbirine yakın değerler olmaktadır. B modeline ait olan numunelerden B1_i, B2_i ve B3_i numunelerinin RMS değerleri birbirine göreceli olarak yakın olurken B4_i değeri bu değerlere daha uzaktır. Söz konusu veriler ışığında; A modeline ait eşdeğer numunelerin, aynı 3B yazıcı cihazda aynı anda baskısı gerçekleştirilmiş olmakla beraber numuneler farklı yüzey pürüzlülüğü değerlerine sahiptirler. Benzer şekilde, B modeline ait eşdeğer numunelerin, aynı 3B yazıcı cihazda aynı anda baskısı gerçekleştirilmiş olmakla beraber numuneler farklı yüzey pürüzlülük değerlerine sahip olmaktadır.

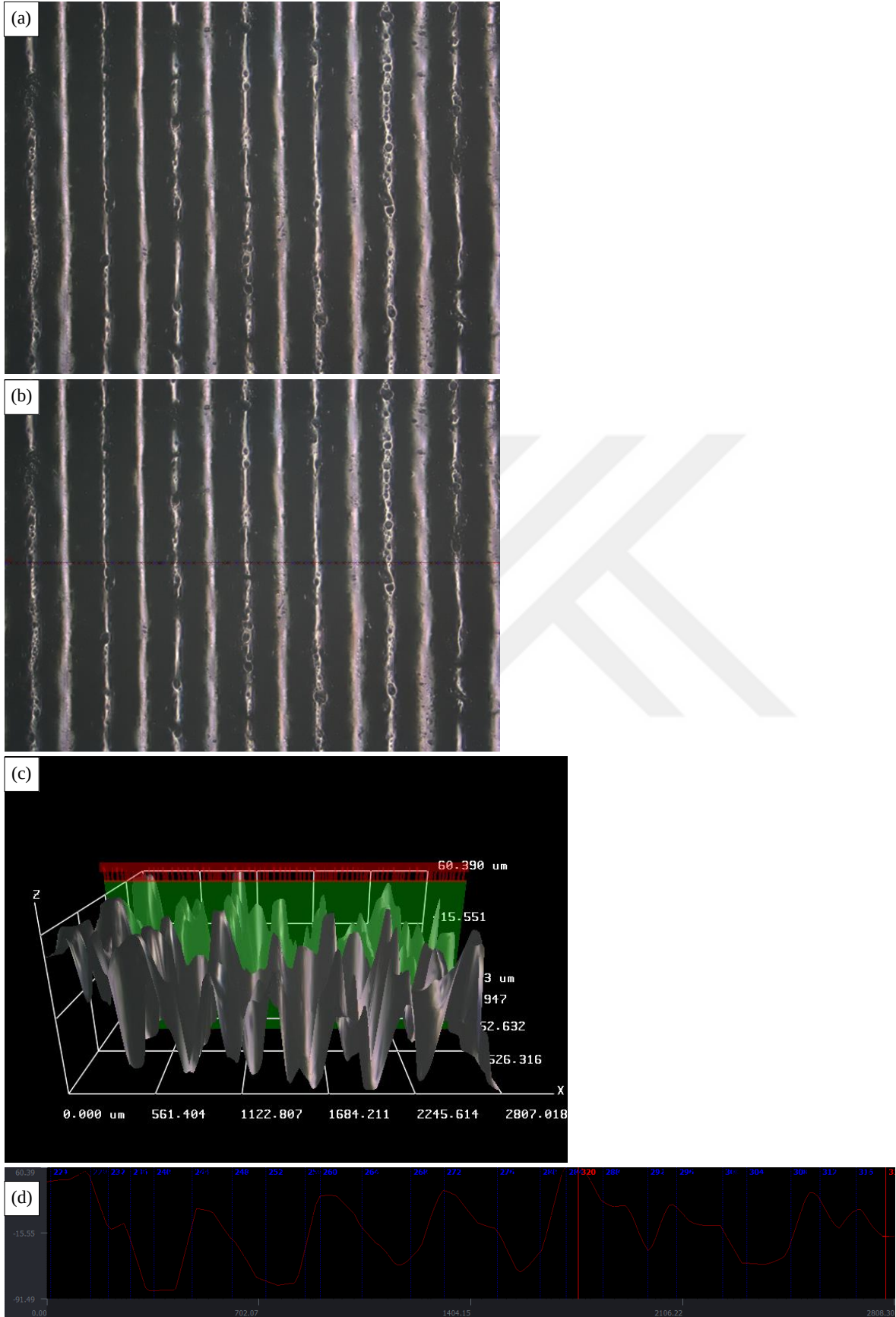
Yüzey pürüzlülüğü ölçümü işlemiyle elde edilen orijinal görüntü, bindirilmiş görüntü, 3B görüntü ve grafik; A1_i, A2_i, A3_i, A4_i ve B1_i, B2_i, B3_i, B4_i numuneleri için Resim 5.19, Resim 5.20, Resim 5.21, Resim 5.22, Resim 5.23, Resim 5.24, Resim 5.25, Resim 5.26 ile verilmiştir.



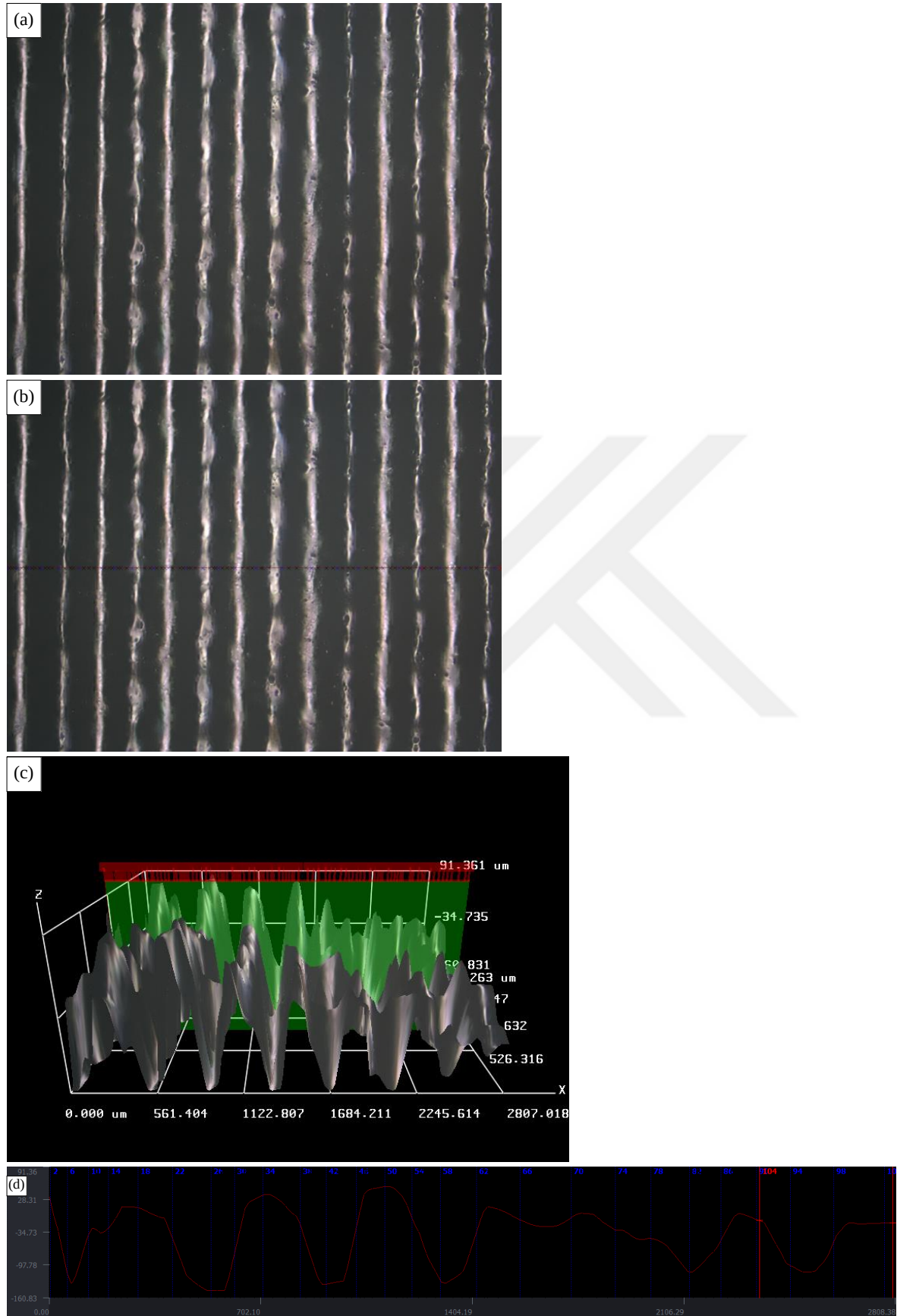
Resim 5.19. A1_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



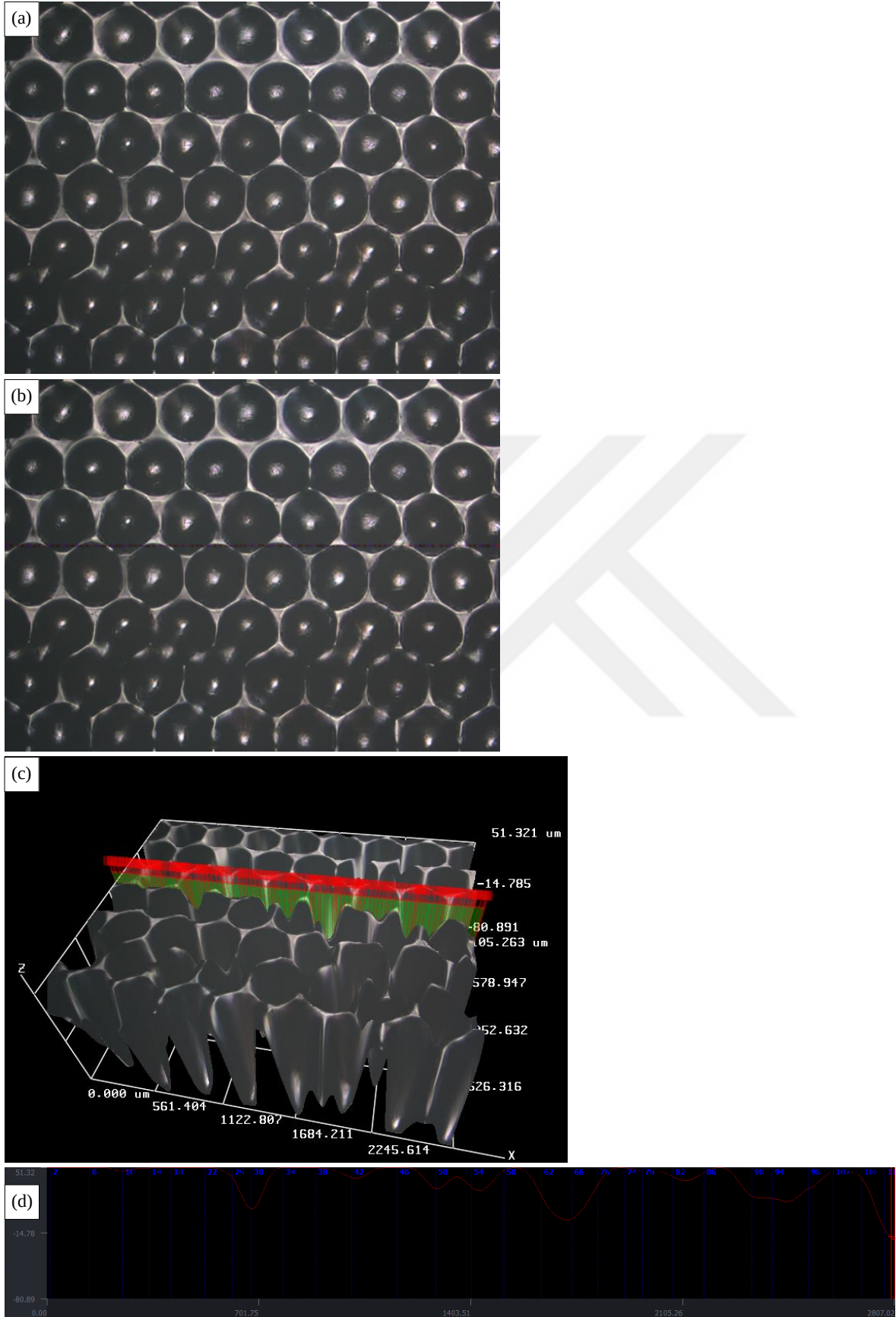
Resim 5.20. A2_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



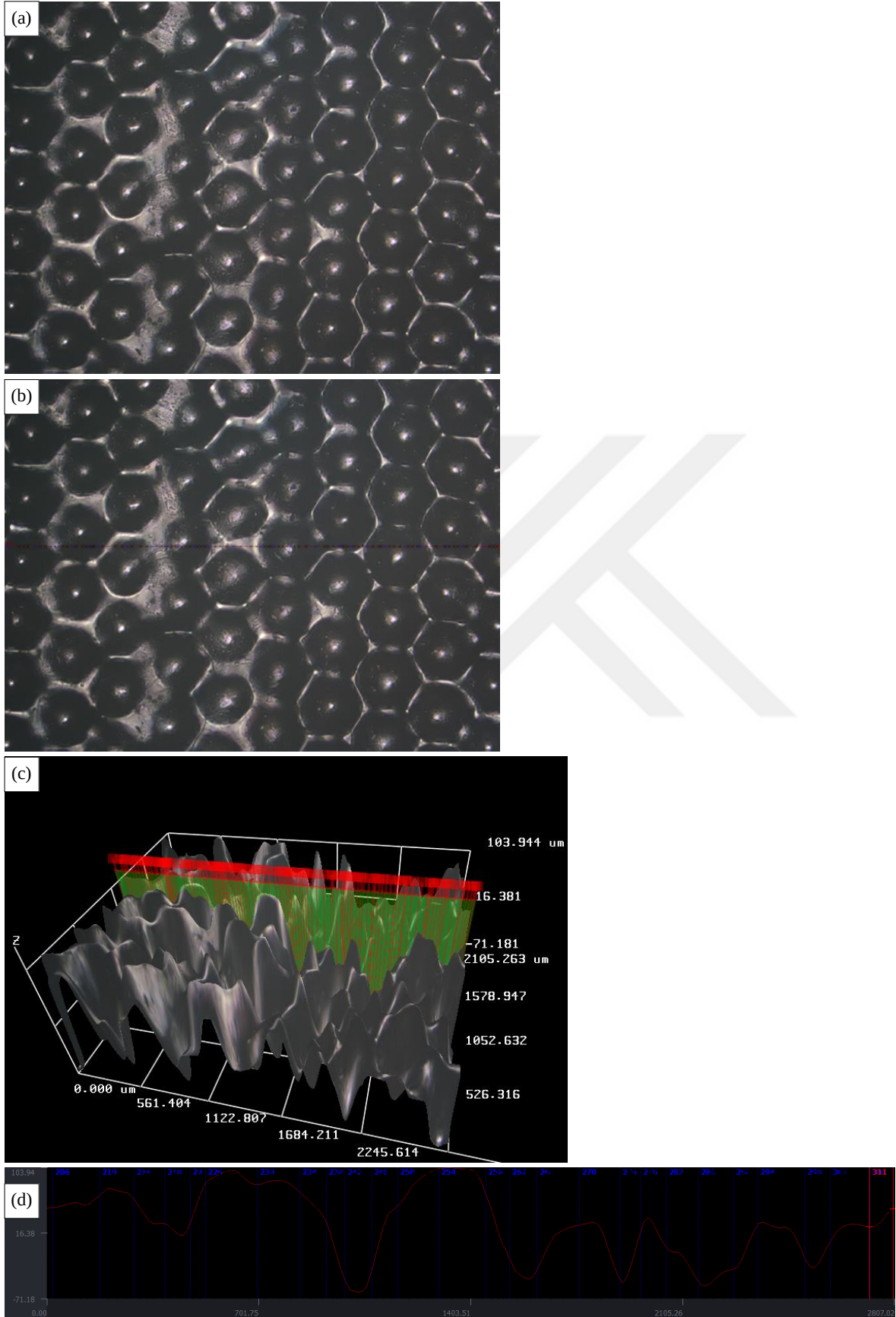
Resim 5.21. A3_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



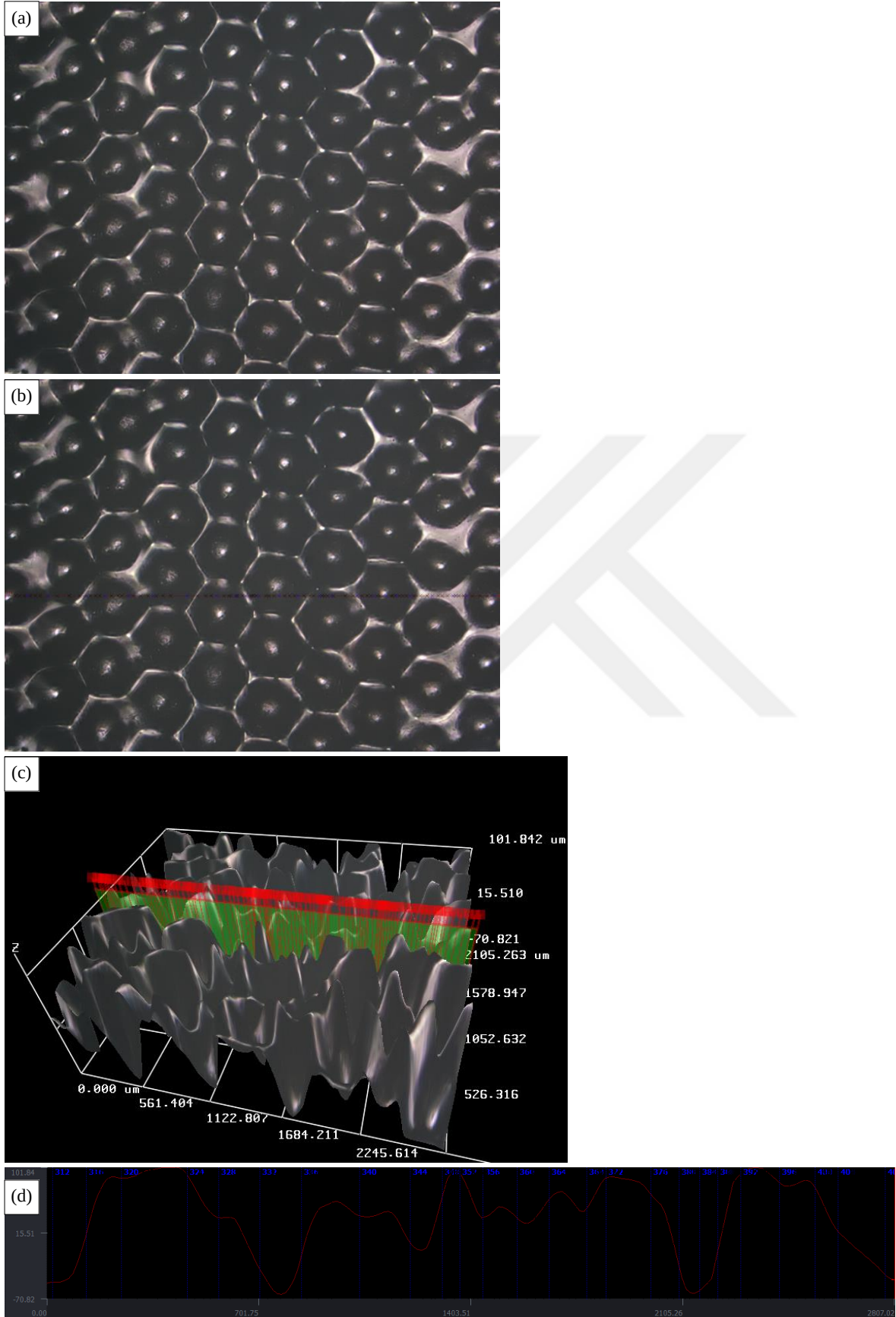
Resim 5.22. A4_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



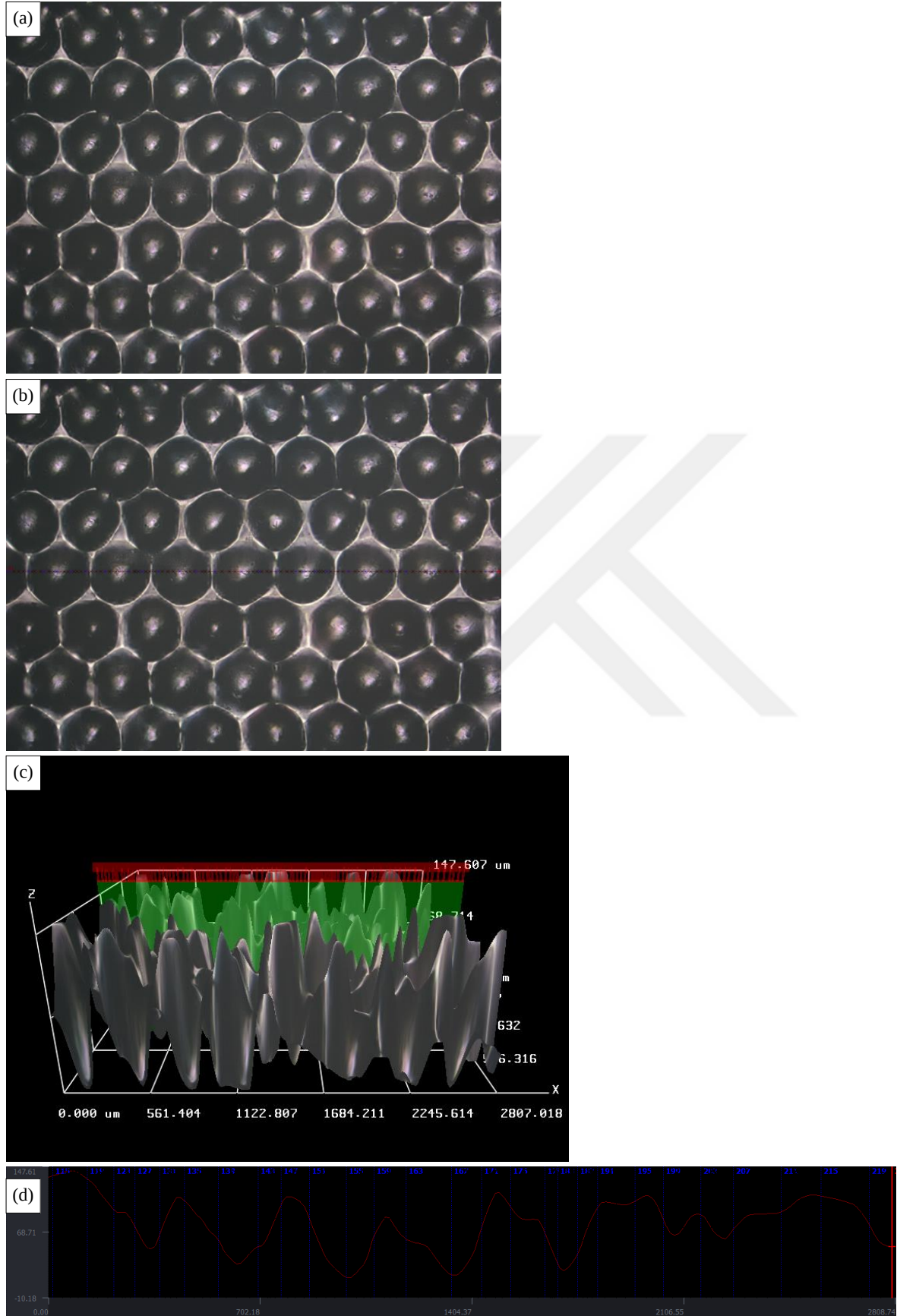
Resim 5.23. B1_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



Resim 5.24. B2_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



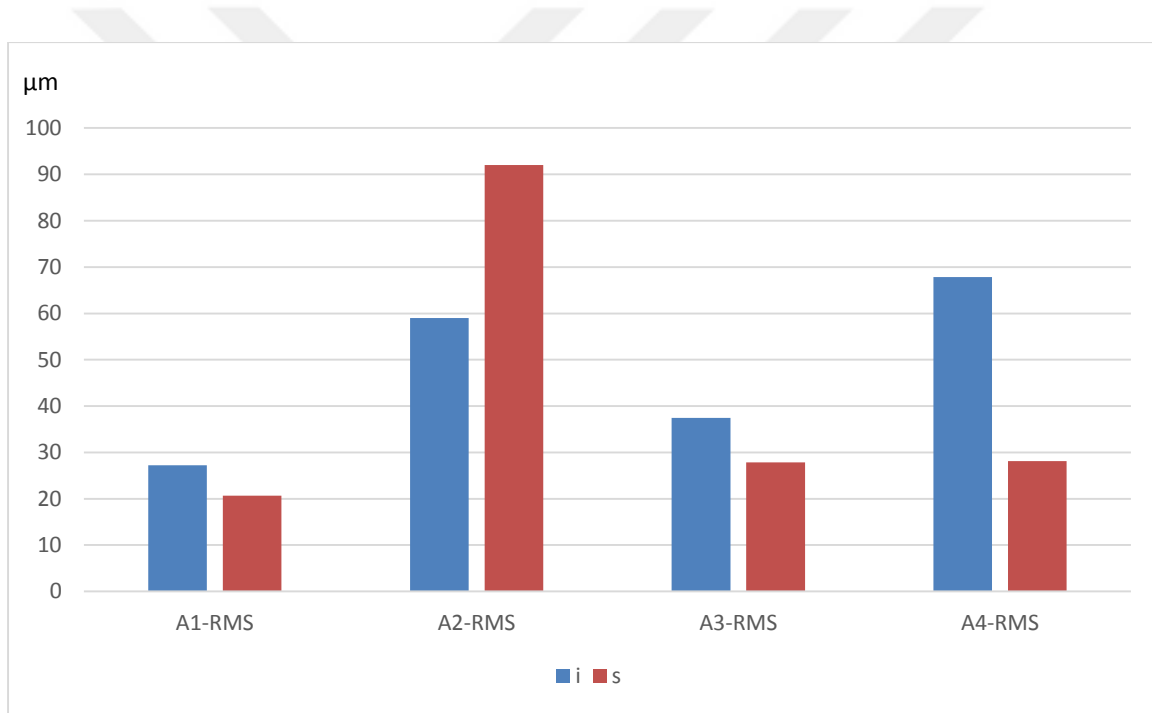
Resim 5.25. B3_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



Resim 5.26. B4_i numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik

Elektrospinning işlemi sonrasında $A1_s$ -RMS=20,66 μm , $A2_s$ -RMS=92,01 μm , $A3_s$ -RMS=27,88 μm , $A4_s$ -RMS=28,13 μm ve $B1_s$ -RMS=19,93 μm , $B2_s$ -RMS=21,48 μm , $B3_s$ -RMS=34,56 μm , $B4_s$ -RMS=56,33 μm olarak bulunmuştur. A modeli değerlendirildiğinde $A1_i$, $A3_i$ ve $A4_i$ numunelerine ait olan RMS değerlerinde düşüş gözlenmiştir. $A2_i$ numunesinde ise elektrospinning işlemiyle kaplama öncesi duruma göre RMS değerinde artış olmuştur.

Şekil 5.1 ile A modeline ait olan numunelerin elektrospinning işlemiyle kaplama öncesi duruma ait RMS değerleri ve kaplama sonrasına ait olan RMS değerleri grafik olarak verilmiştir.

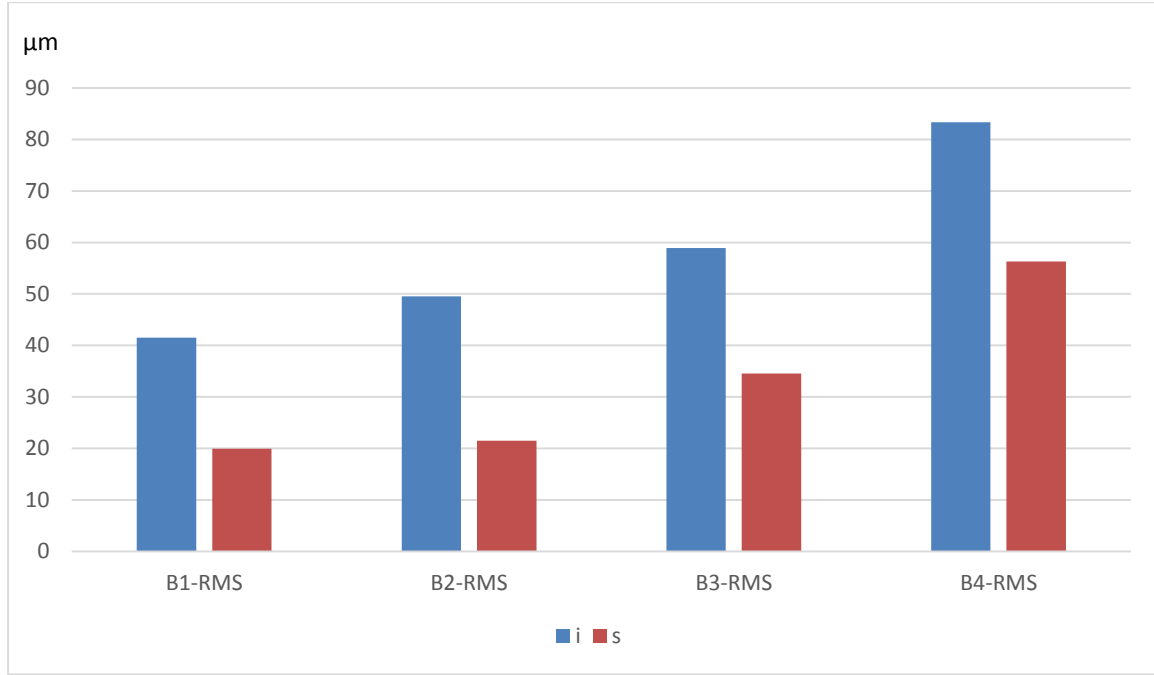


Şekil 5.1. A modeline ait numunelerin elektrospinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait RMS değerleri

B modeli değerlendirildiğinde elektrospinning işlemiyle kaplama öncesi duruma göre $B1_i$, $B2_i$, $B3_i$, $B4_i$ RMS değerlerinde; dolayısıyla tüm değerlerde düşüş gerçekleşmiştir. Sonuç itibariyle, elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında B modelinde $B1_s$, $B2_s$, $B3_s$, $B4_s$ RMS değerleri kaplama işleminde kullanılan MWCNT oranı değerleri ile uyumlu biçimde artış göstermiştir.

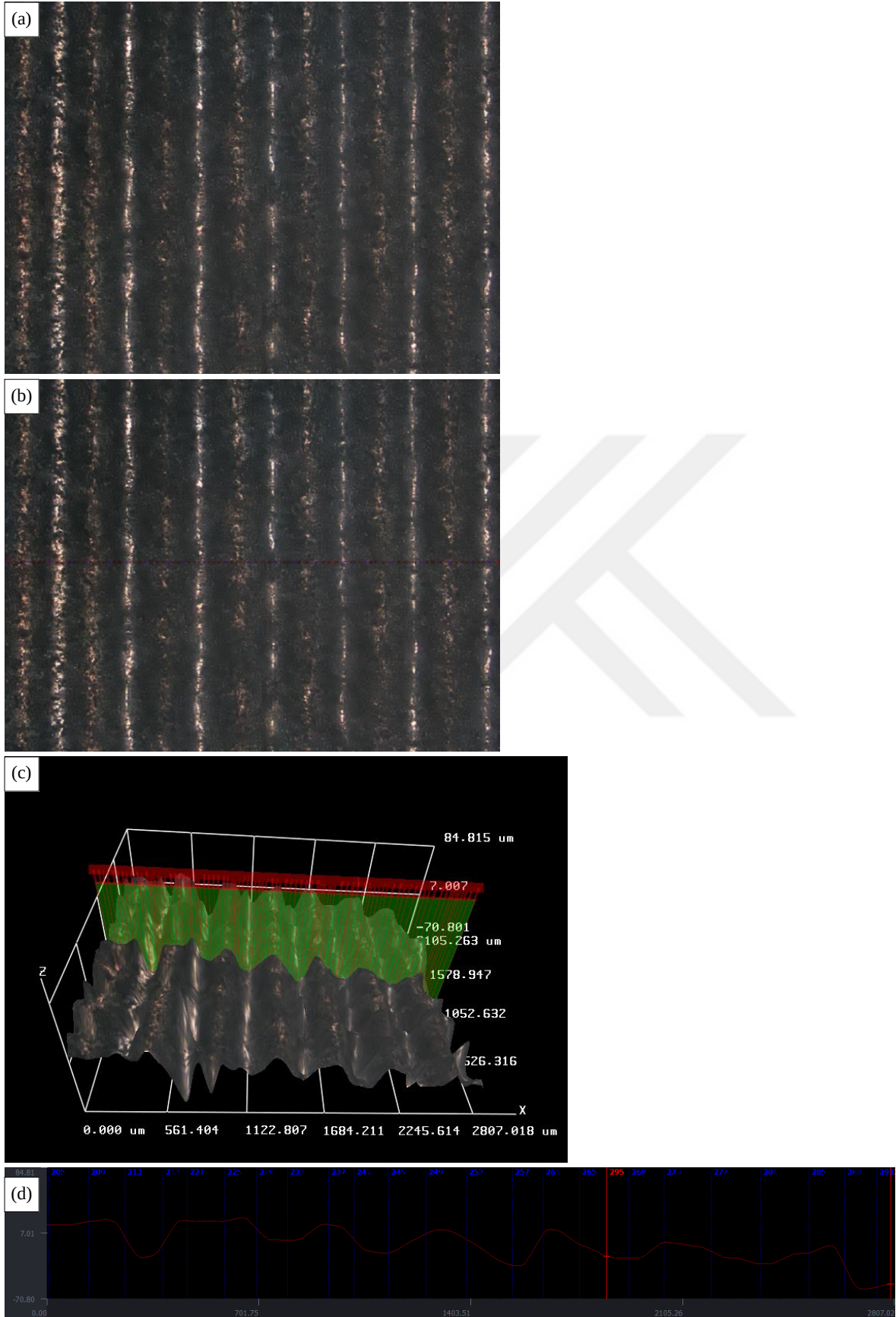
Öte yandan, bu değerlendirmede elektrospinningle kaplama öncesindeki RMS değerlerinin

de sırasıyla numunelerde B1_i, B2_i, B3_i, B4_i olarak artış eğilimine sahip olması dikkate alınması gerekli bir durumdur. Dolayısıyla, diğer bir nokta olarak bu artış eğilimi elektrospringle kaplama işlemi sonrasında da benzer biçimde mevcut olmaktadır. Şekil 5.2 ile B modeline ait olan numunelerin elektrospringle kaplama öncesi duruma ait RMS değerleri ve kaplama sonrası duruma ait RMS değerleri grafik olarak verilmiştir.

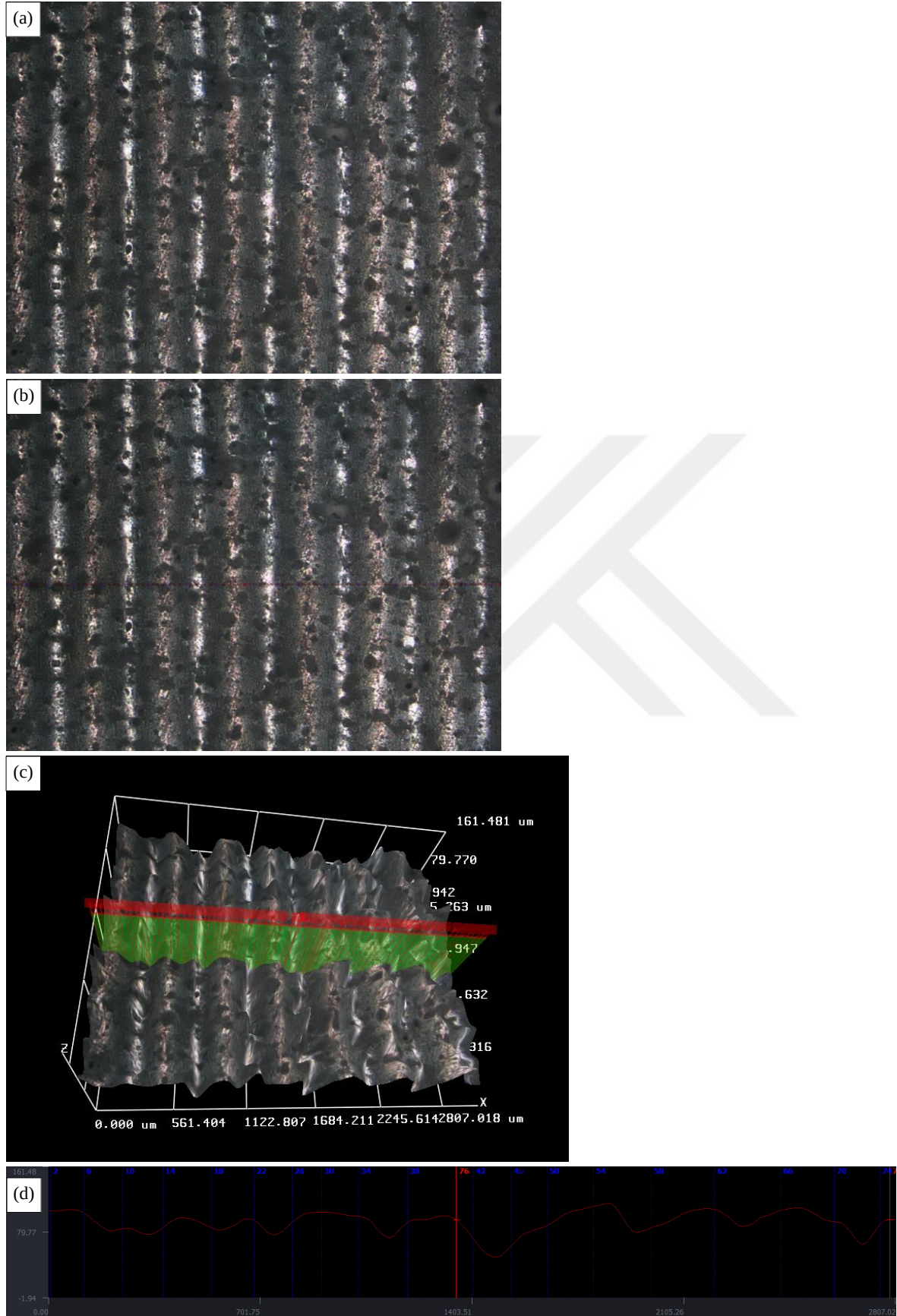


Şekil 5.2. B modeline ait numunelerin elektrospringle kaplama öncesine ve sonrasına ait RMS değerleri

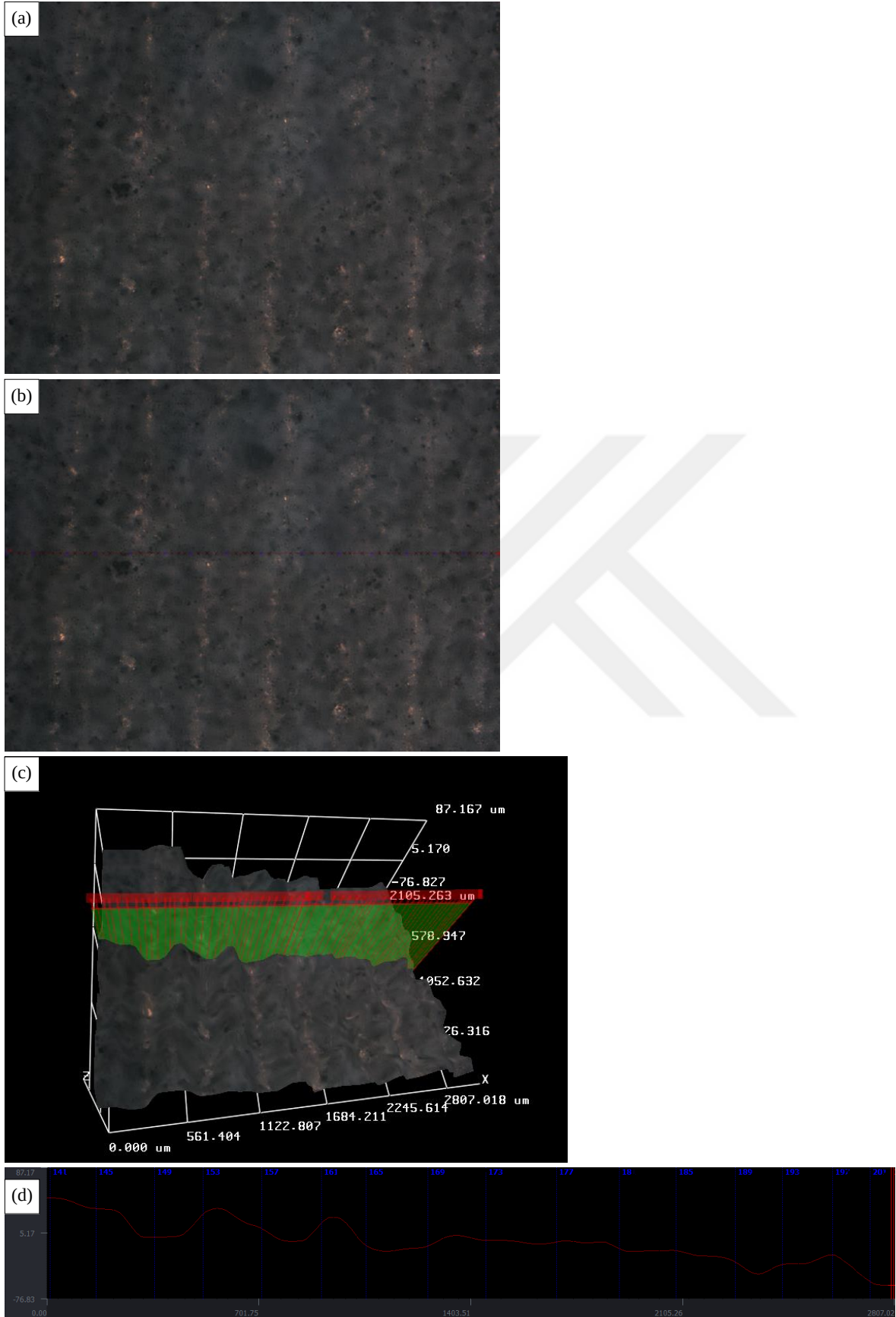
Elektrospring işlemi sonrasında yüzey pürüzlülüğü ölçümü işlemiyle elde edilen orijinal görüntü, bindirilmiş görüntü, 3B görüntü ve grafik; A1_s, A2_s, A3_s, A4_s ve B1_s, B2_s, B3_s, B4_s numuneleri için Resim 5.27, Resim 5.28, Resim 5.29, Resim 5.30, Resim 5.31, Resim 5.32, Resim 5.33, Resim 5.34 ile verilmiştir.



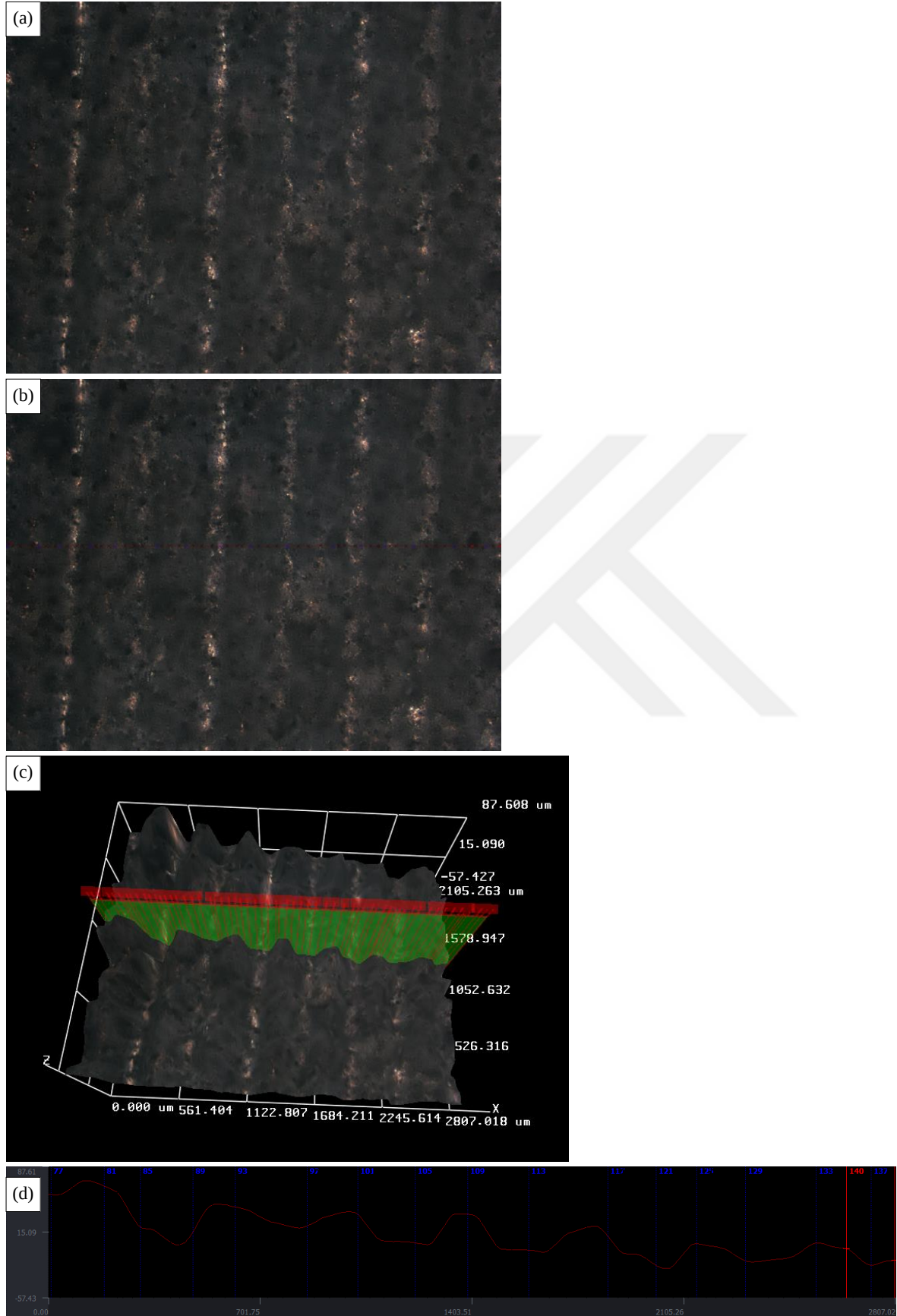
Resim 5.27. A1_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



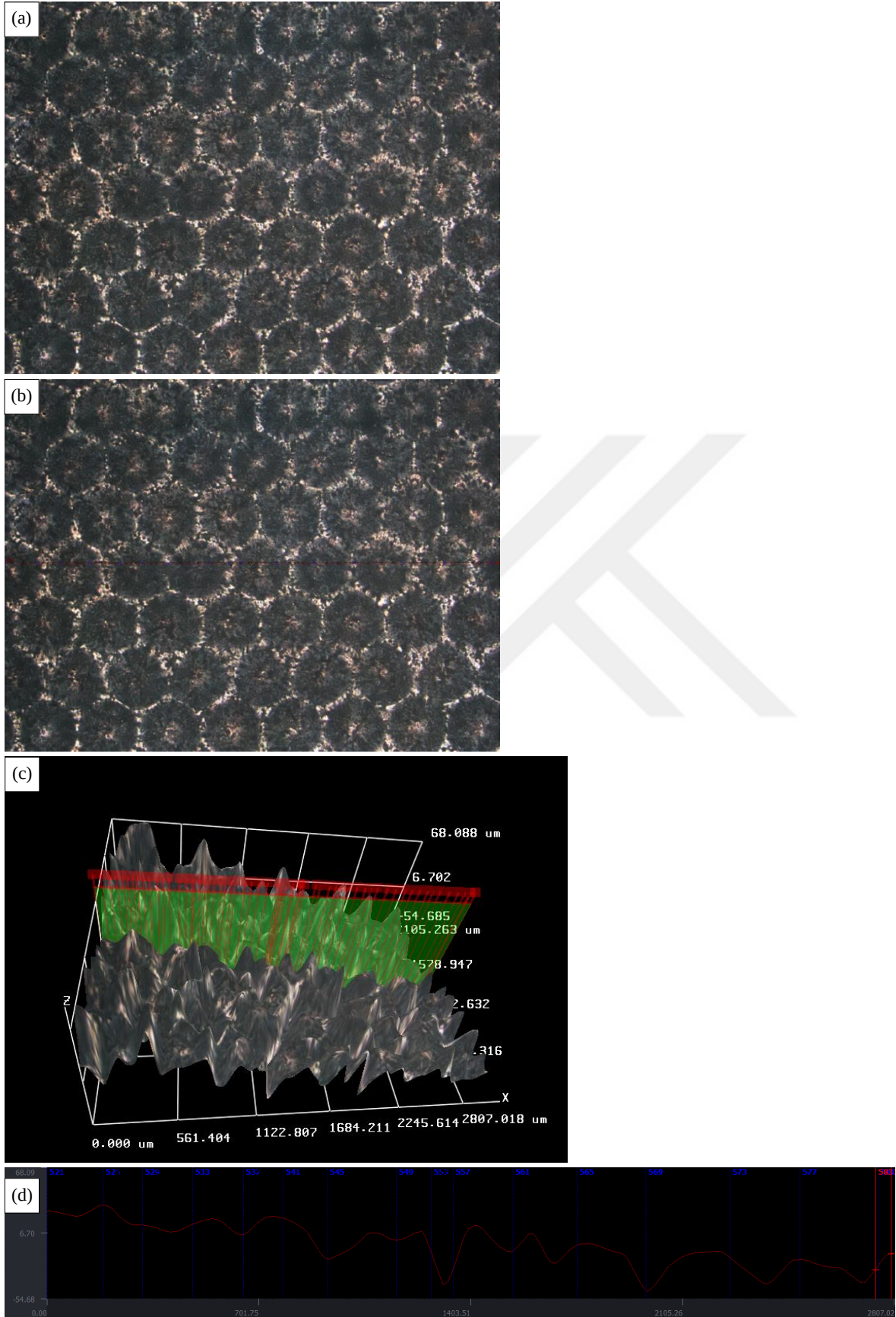
Resim 5.28. A2_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



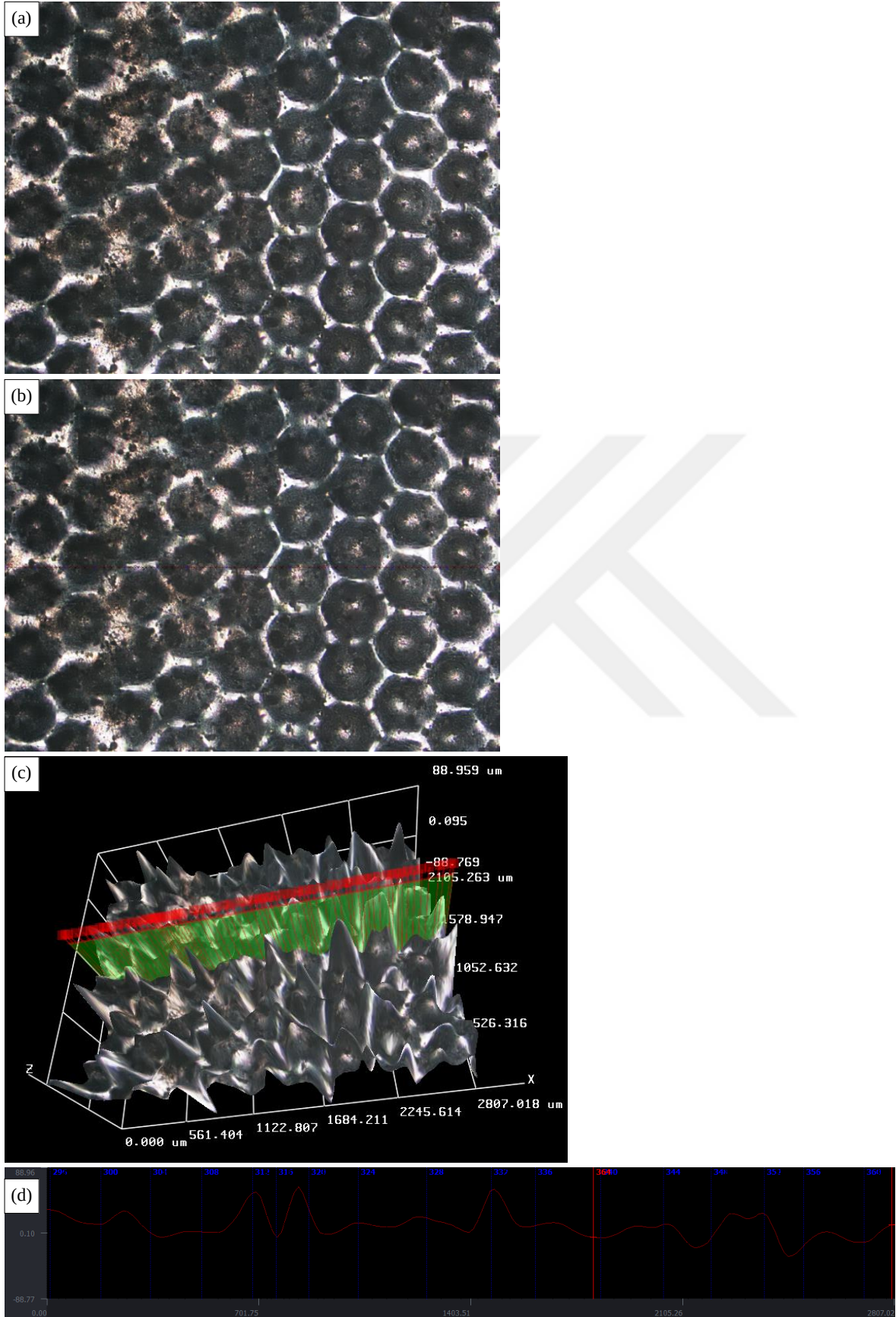
Resim 5.29. A3_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



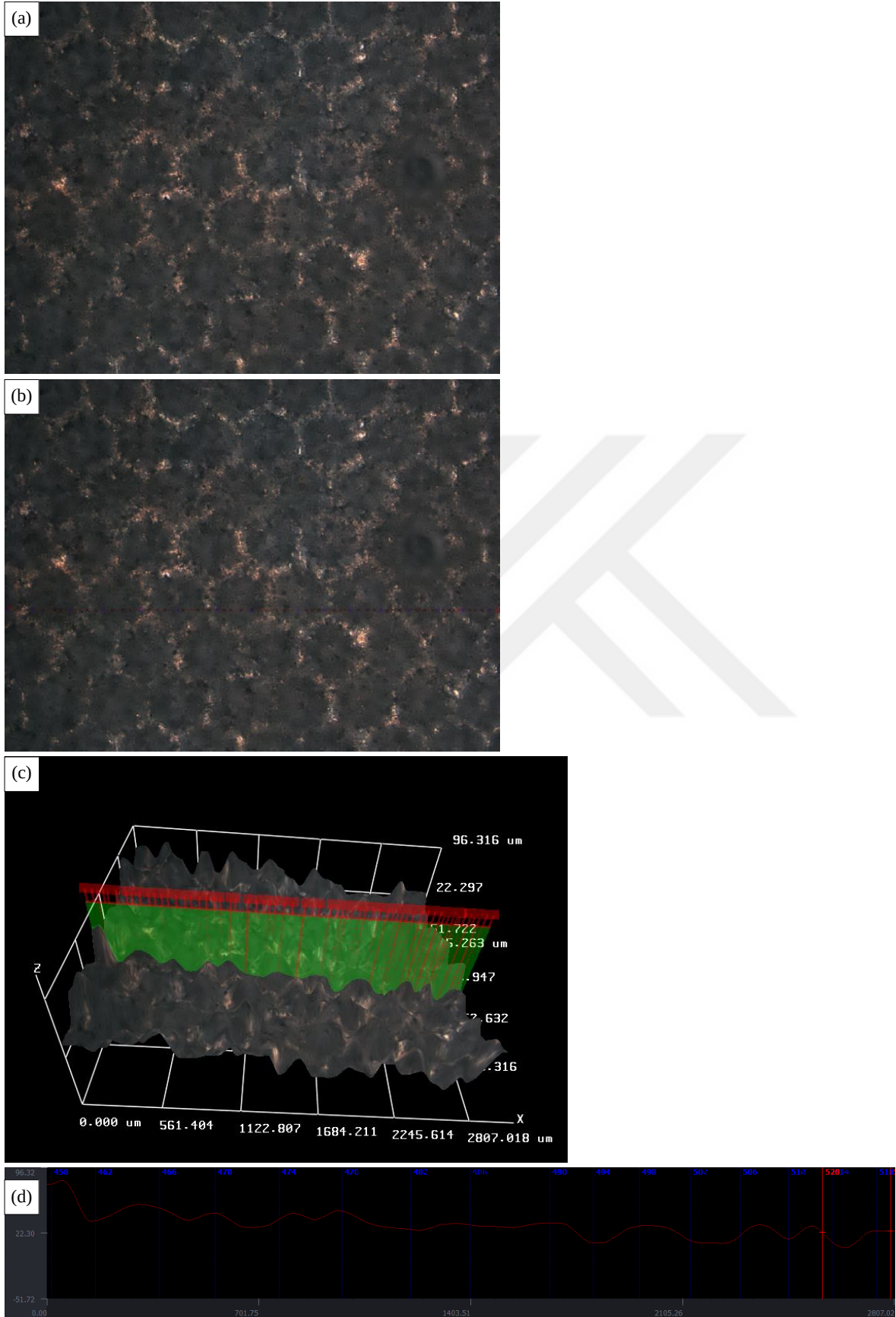
Resim 5.30. A4_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



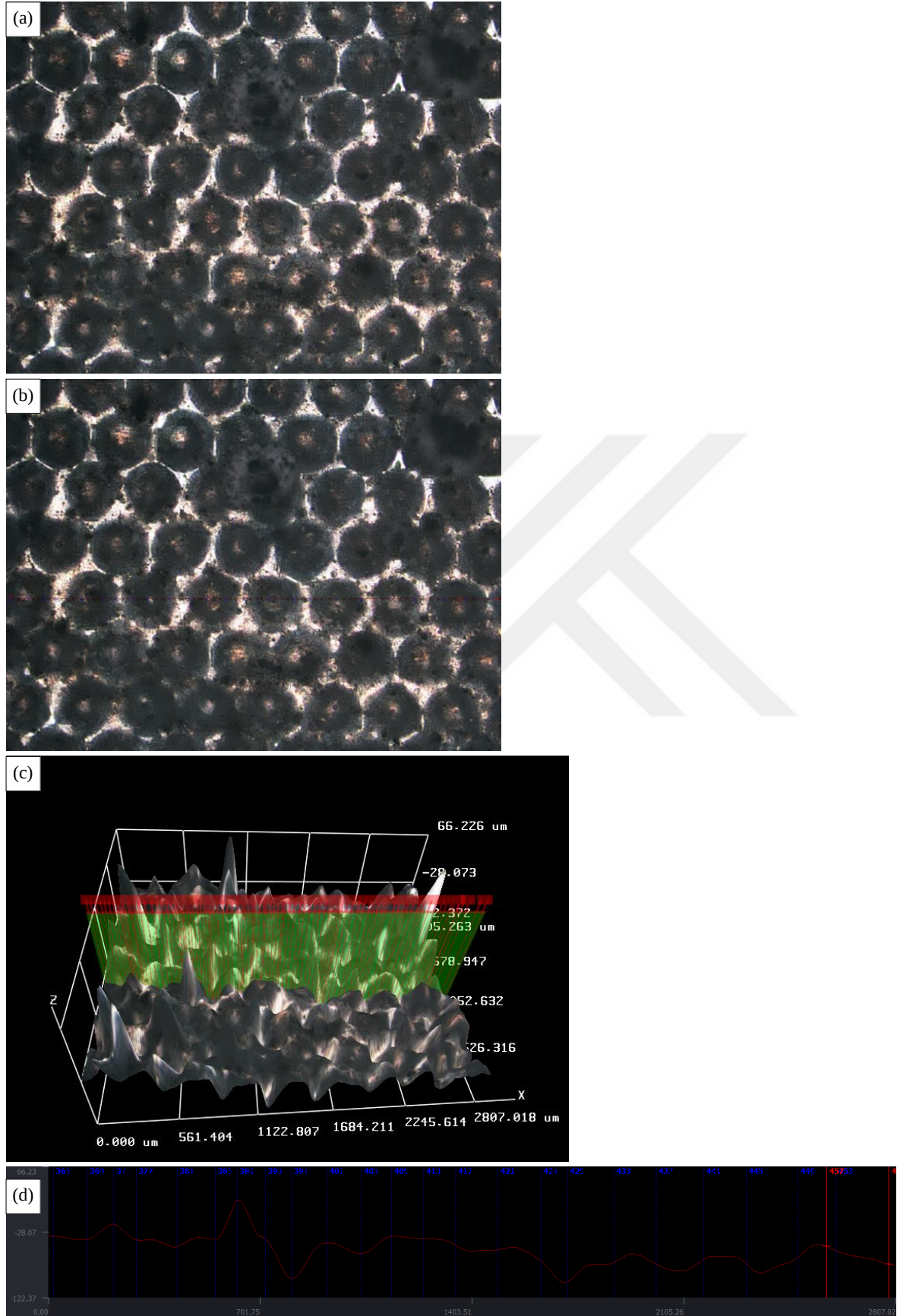
Resim 5.31. B1_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



Resim 5.32. B2_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



Resim 5.33. B3_s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik



Resim 5.34. B₄s numunesine ait optik profilometreyle ölçüm sonuçları: (a) orijinal görüntü, (b) bindirilmiş görüntü, (c) 3B görüntü, (d) grafik

5.3. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

Elektrospinning işlemi öncesinde numunelerde CA değeri ölçümü gerçekleştirilmiştir. Burada, A modeli için anizotropik model olması nedeniyle x ve y eksenlerinde olmak üzere iki ayrı CA ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her bir numunede üç ayrı noktada CA ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerde damla hacmi 2 μ l olarak seçilmiştir.

Elektrospinning işlemi öncesinde ortalama CA değerleri $A1_{i_x}$ -CA=84,33°, $A2_{i_x}$ -CA=93,98°, $A3_{i_x}$ -CA=67,4°, $A4_{i_x}$ -CA=91,03°, $A1_{i_y}$ -CA=81,02°, $A2_{i_y}$ -CA=94,89°, $A3_{i_y}$ -CA=87,49°, $A4_{i_y}$ -CA=95,29° ve $B1_i$ -CA=86,05°, $B2_i$ -CA=67,29°, $B3_i$ -CA=81,9° ve $B4_i$ -CA=84,65° olarak ölçülmüştür.

A modeline ait numunelerde, x eksenini doğrultusunda yapılan ölçüm sonuçlarına göre 84,33° ve 67,4° değerleri (CA)<90° olması itibarıyla ilgili numuneler hidrofilik özellikte olmaktadır. Bu değerlerden 84,33° CA değeri hidrofobisite özelliği sağlamaya yakın bir değerken 67,4° değeri ise bu bakımdan düşük bir değer olmaktadır. 91,03° ve 93,98° değerleri ise 90°<(CA)<150° olduğundan bu numuneler hidrofobik özellikte olmaktadır.

A modelinde ait numunelerde y eksenini doğrultusunda yapılan ölçüm sonuçlarına göre 81,02° ve 87,49° CA değerleri itibarıyla ilgili numuneler hidrofilik özelliktedir. Her iki değer de hidrofobik özellik sağlamaya yakın olan CA değerleri olmaktadır. 94,89° ve 95,29° CA değerlerine sahip olan numuneler ise hidrofobik özelliğe sahip olmaktadır.

B modeline ait numunelerin 67,29°, 81,9°, 84,65°, 86,05° CA değerleri incelendiğinde, bu numunelerin hidrofilik özelliğe sahip oldukları görülmektedir. Bu değerlerden 81,9°, 84,65° ve 86,05° hidrofobisite özelliği için gerekli CA değerine yakinken 67,29° numunesine ait CA değeri ise düşük bir değer olmaktadır. Sonuç itibarıyla, elektrospinning işlemiyle kaplama öncesinde gerek A modeline ait numunelerin gerek B modeline ait numunelerin hiçbirisi süperhidrofobik özelliğe sahip değildir.

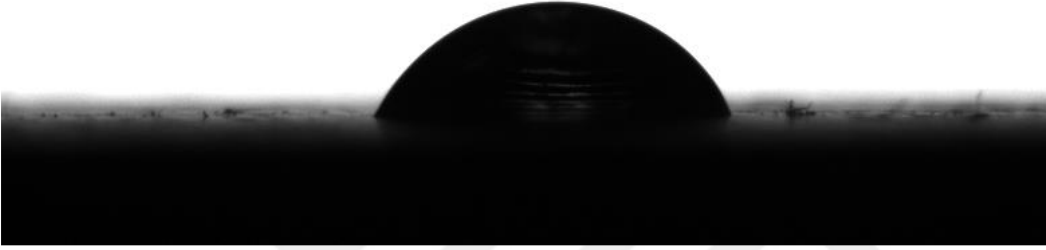
CA ölçümlerine ait olan $A1_{i_x}$, $A2_{i_x}$, $A3_{i_x}$, $A4_{i_x}$, $A1_{i_y}$, $A2_{i_y}$, $A3_{i_y}$, $A4_{i_y}$ ve $B1_i$, $B2_i$, $B3_i$, $B4_i$ görüntüleri Resim 5.35, Resim 5.36, Resim 5.37, Resim 5.38, Resim 5.39, Resim 5.40, Resim 5.41, Resim 5.42, Resim 5.43, Resim 5.44, Resim 5.45, Resim 5.46 ile verilmiştir.



Resim 5.35. $A1_{i,x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



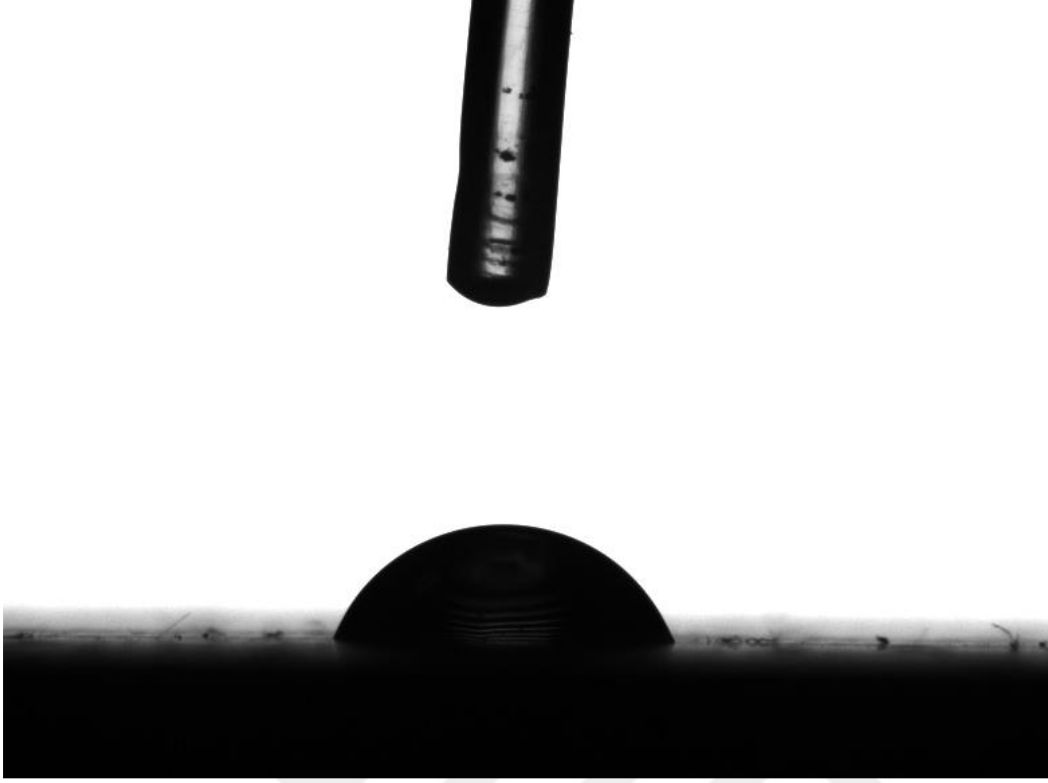
Resim 5.36. $A2_{i,x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



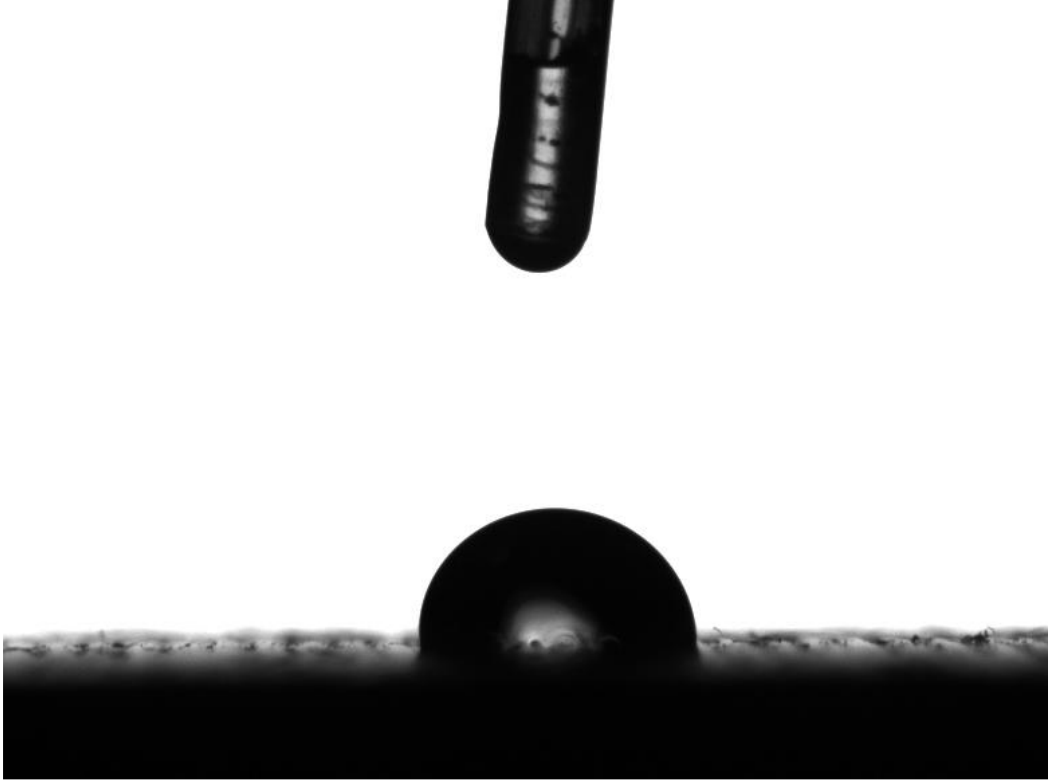
Resim 5.37. $A3_{i_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.38. $A4_{i_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



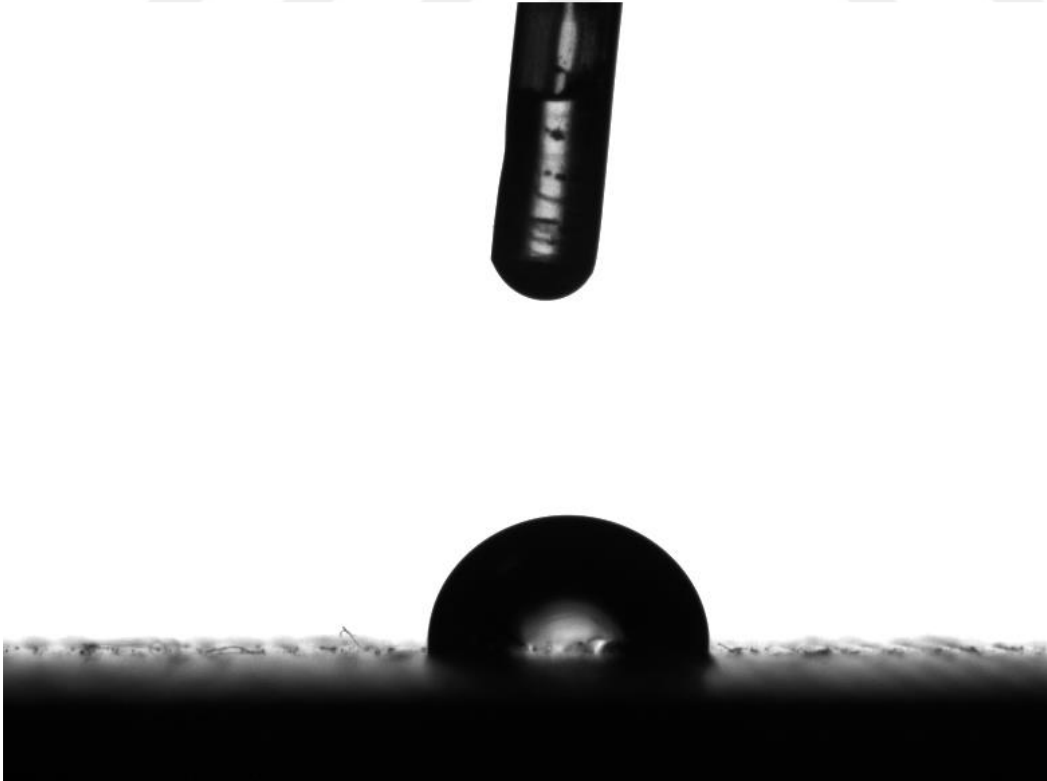
Resim 5.39. $A1_{i,y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.40. $A2_{i,y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.41. $A3_{i,y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.42. $A4_{i,y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.43. B1_i CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.44. B2_i CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.45. B3_i CA ölçümünde damlanın görüntüsü



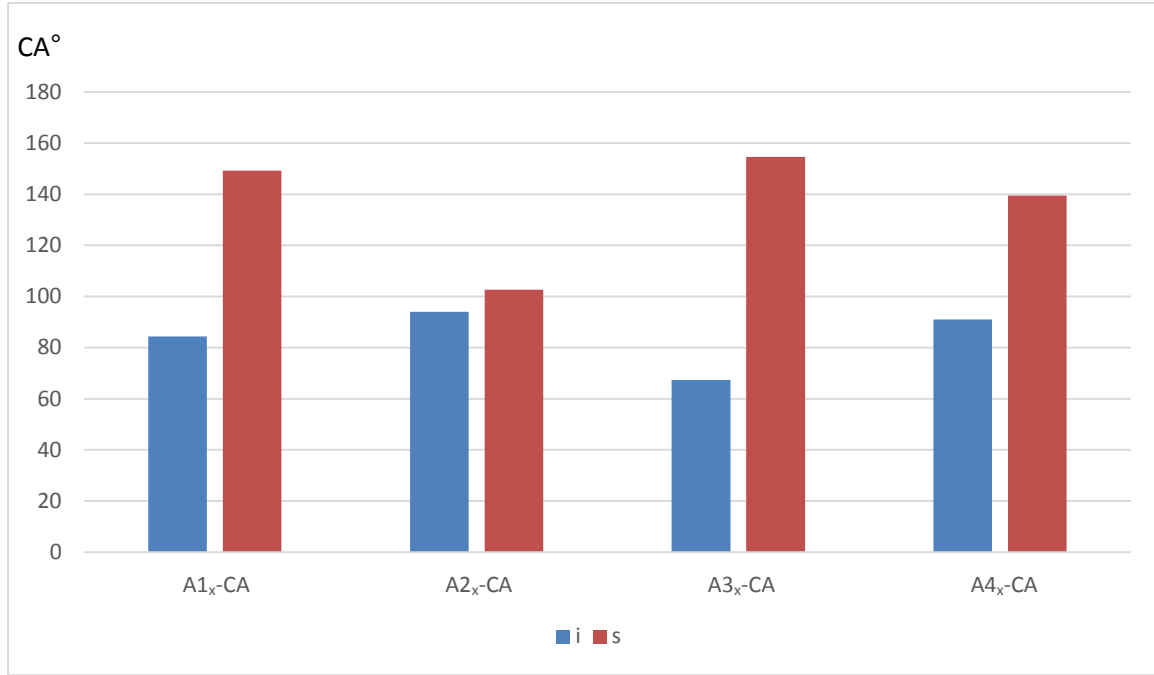
Resim 5.46. B4_i CA ölçümünde damlanın görüntüsü

Elektrospinning işlemi sonrasında ortalama CA değerleri $A1_{s_x}$ -CA=149,25°, $A2_{s_x}$ -CA=102,61°, $A3_{s_x}$ -CA=154,68°, $A4_{s_x}$ -CA=139,43°, $A1_{s_y}$ -CA=141,63°, $A2_{s_y}$ -CA=143,83°, $A3_{s_y}$ -CA=144,17°, $A4_{s_y}$ -CA=145,21° ve $B1_s$ -CA=143,3°, $B2_s$ -CA=130,31°, $B3_s$ -CA=126,69°, $B4_s$ -CA=135,15° olarak ölçülmüştür.

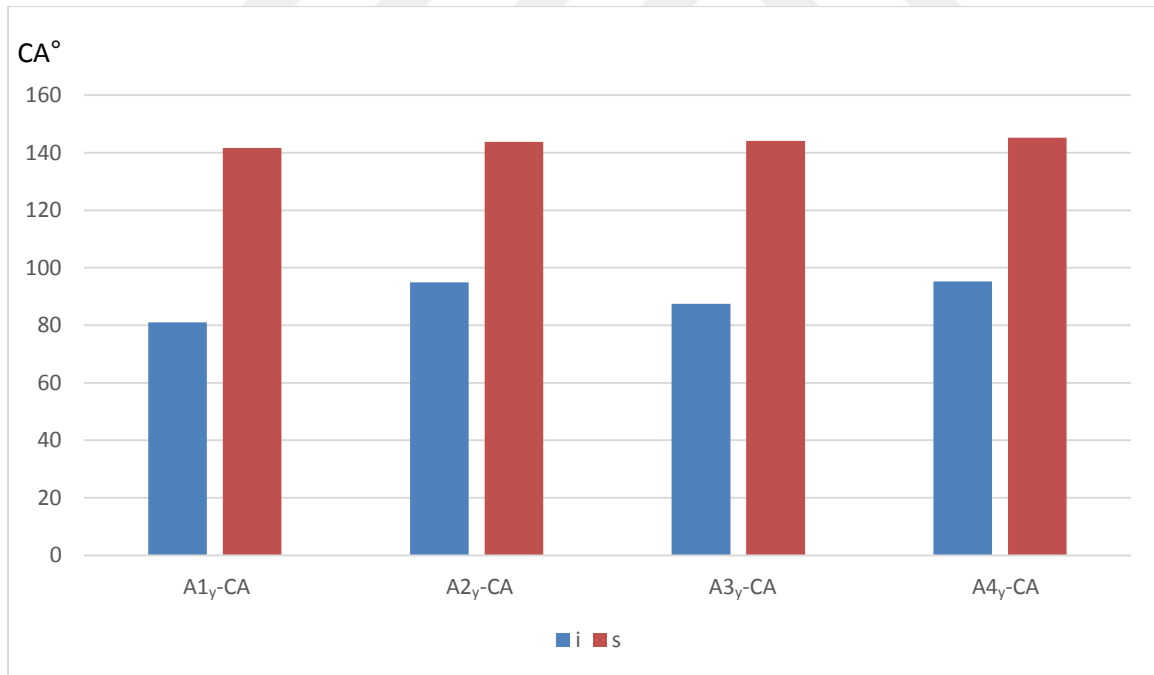
Sonuçlar değerlendirildiğinde, A modeline ait numuneler x ekseninde 149,25° değeriyle yüksek seviyede hidrofobik, 154,68° değeriyle süperhidrofobik ve 102,61° ve 139,43° değerleriyle ise hidrofobik özellik göstermektedir. A modelinde x ekseninde yapılan ölçümler, her numune için elektrospinningle kaplama işlemi sonucunda CA değeri artışı olduğunu göstermektedir. A modeline ait numuneler y ekseninde 141,63°, 143,83°, 144,17°, 145,21° CA değerlerine sahiptir ve dolayısıyla tüm numuneler yüksek seviyede hidrofobisite özelliğine sahiptir. Öte yandan, y eksenini için MWCNT yüzdesindeki artışla uyumlu olarak numunelerin CA değerinin yükseldiği görülmektedir. A modeline ait numunelerde y eksenindeki ölçümler CA değerlerinin, her numune için elektrospinningle kaplama işlemi öncesi değerine kıyasla yükseldiğini göstermektedir.

B modeline ait numunelerden $B1_s$, 143,3° CA değeriyle yüksek seviyede hidrofobik; diğer numuneler ise 126,69°, 130,31° ve 135,15° CA değerleriyle hidrofobik özelliğe sahiptir. B modeline ait numunelerde elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında gerçekleştirilen CA değeri ölçümlerine göre her bir numunede ilk duruma göre CA değeri artışı gerçekleşmiştir.

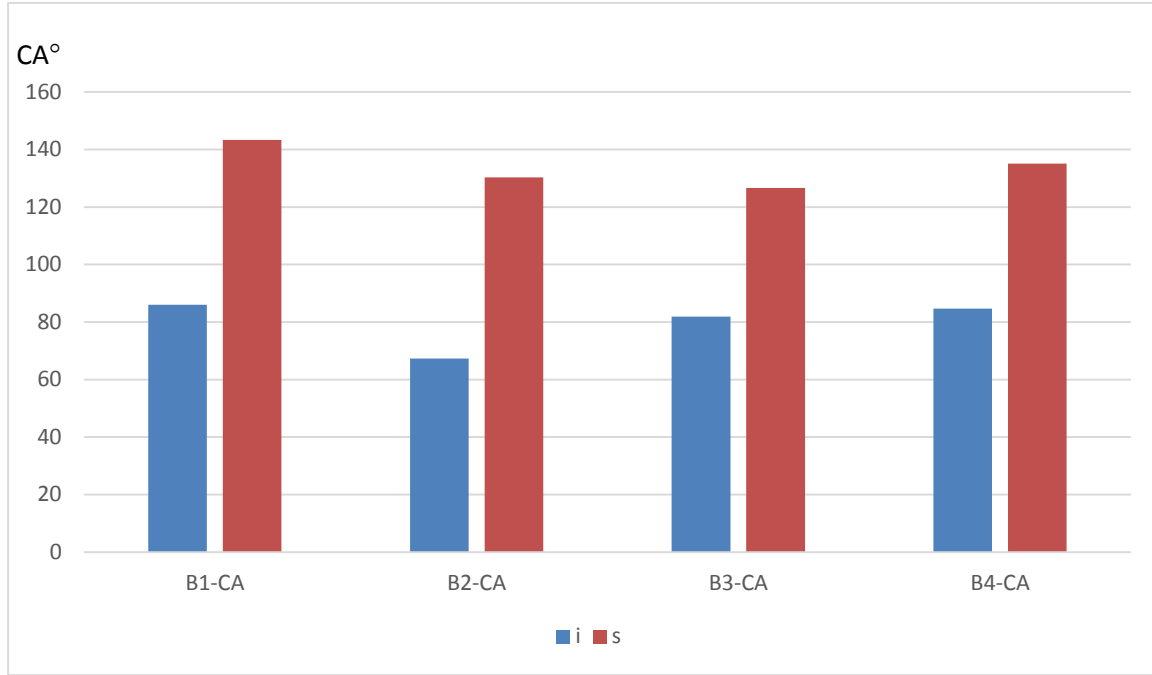
Şekil 5.3 ile A modeline ait olan numunelerin elektrospinningle kaplama işlemi öncesinde x ekseninde ölçülmüş olan CA değerleri ve elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında x ekseninde ölçülmüş olan CA değerleri grafik olarak verilmiştir. Şekil 5.4 ile A modeline ait olan numunelerin elektrospinningle kaplama işlemi öncesinde y ekseninde ölçülmüş olan CA değerleri ve elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında y ekseninde ölçülmüş olan CA değerleri grafik olarak verilmiştir. Şekil 5.5 ile B modeline ait olan numunelerin elektrospinningle kaplama işlemi öncesinde ölçülmüş olan CA değerleri ve elektrospinningle kaplama işlemi sonrasında ölçülmüş olan CA değerleri grafik olarak verilmiştir.



Şekil 5.3. A modeline ait numunelerin elektrospringle kaplama öncesine ve sonrasına ait x eksenindeki CA değerleri

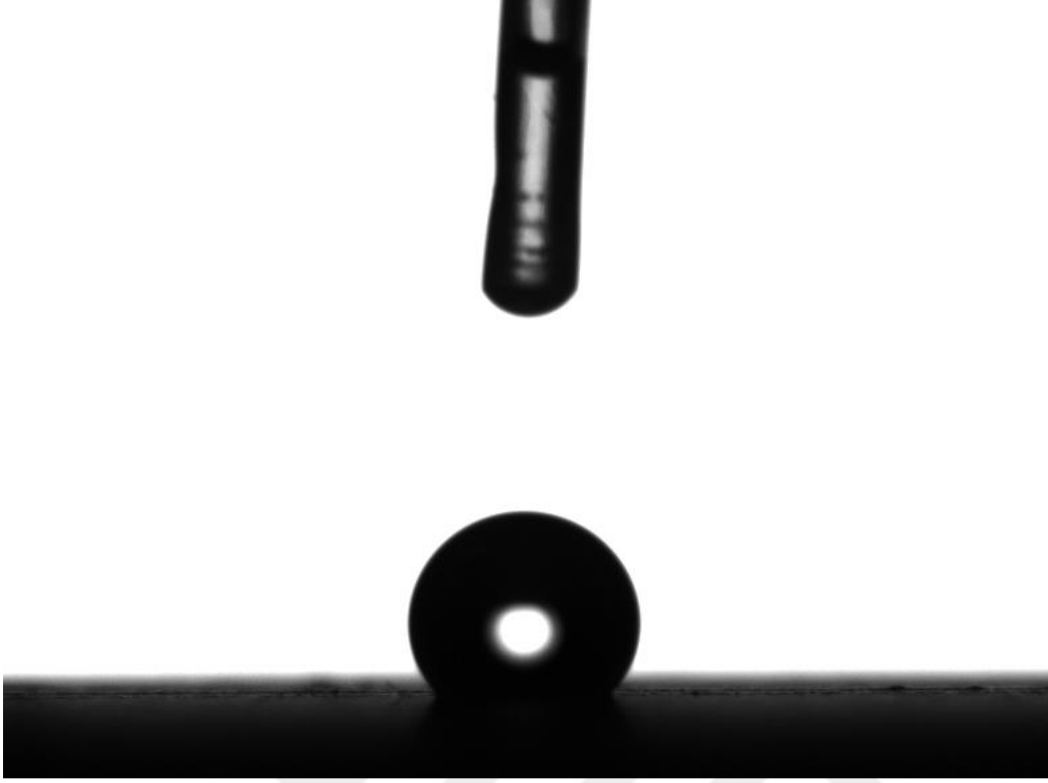


Şekil 5.4. A modeline ait numunelerin elektrospringle kaplama öncesine ve sonrasına ait y eksenindeki CA değerleri



Şekil 5.5. B modeline ait numunelerin elektrospinningle kaplama öncesine ve sonrasına ait CA değerleri

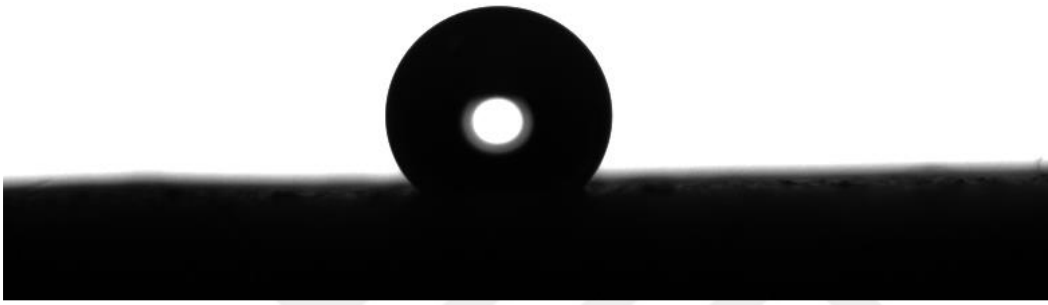
CA ölçümlerine ait olan elektrospinning işlemiyle kaplama sonrasını gösteren $A1_{s_x}$, $A2_{s_x}$, $A3_{s_x}$, $A4_{s_x}$, $A1_{s_y}$, $A2_{s_y}$, $A3_{s_y}$, $A4_{s_y}$ ve $B1_s$, $B2_s$, $B3_s$, $B4_s$ görüntüleri Resim 5.47, Resim 5.48, Resim 5.49, Resim 5.50, Resim 5.51, Resim 5.52, Resim 5.53 Resim 5.54, Resim 5.55, Resim 5.56, Resim 5.57, Resim 5.58 ile verilmiştir.



Resim 5.47. $A1_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



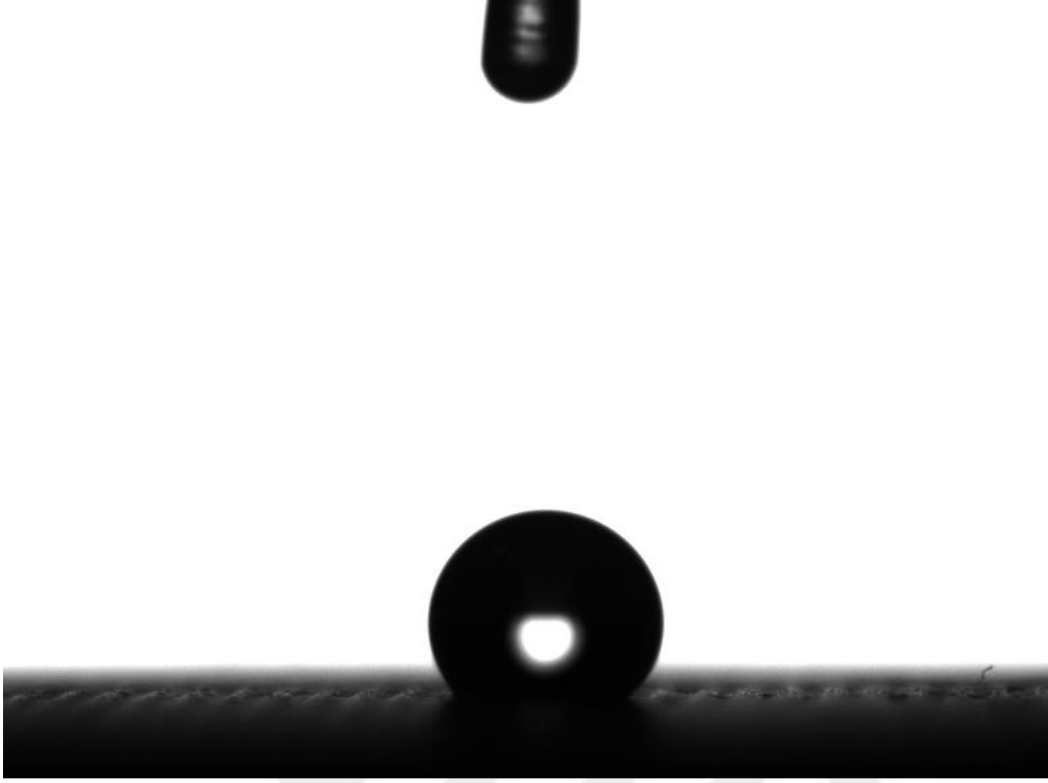
Resim 5.48. $A2_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



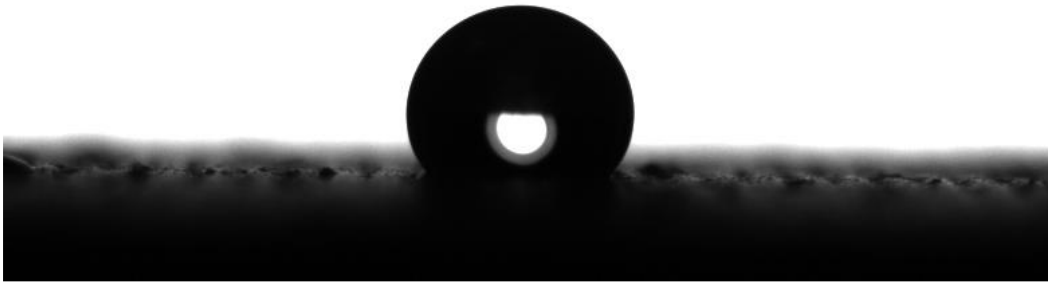
Resim 5.49. $A3_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



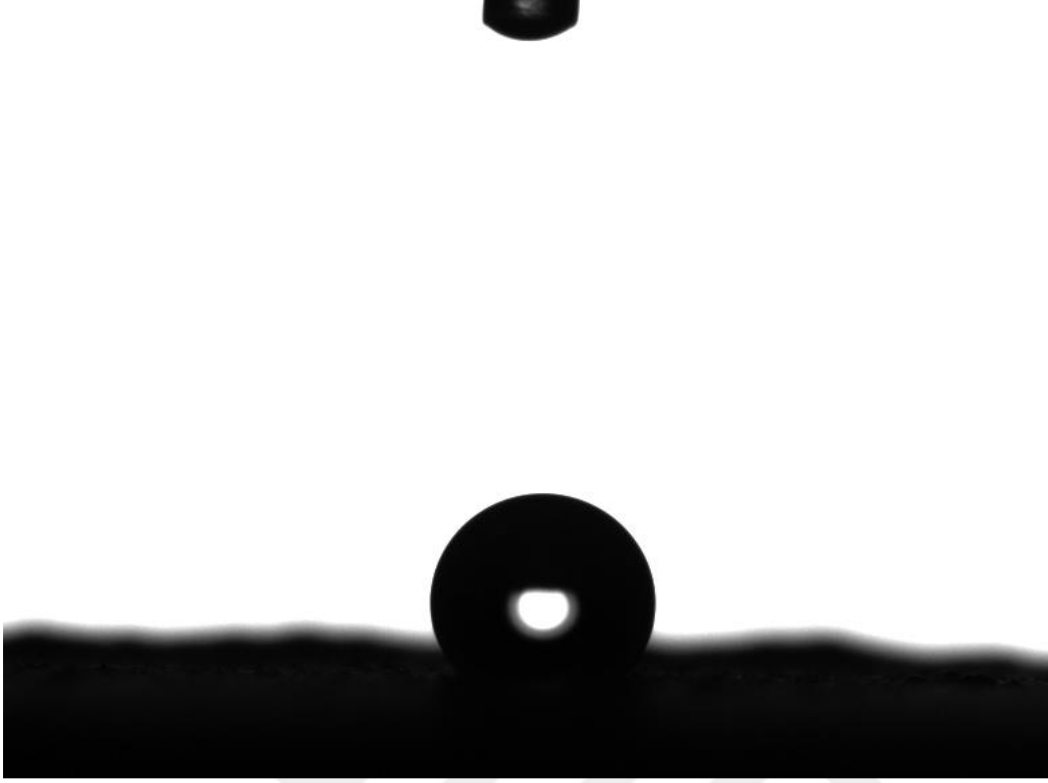
Resim 5.50. $A4_{s_x}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



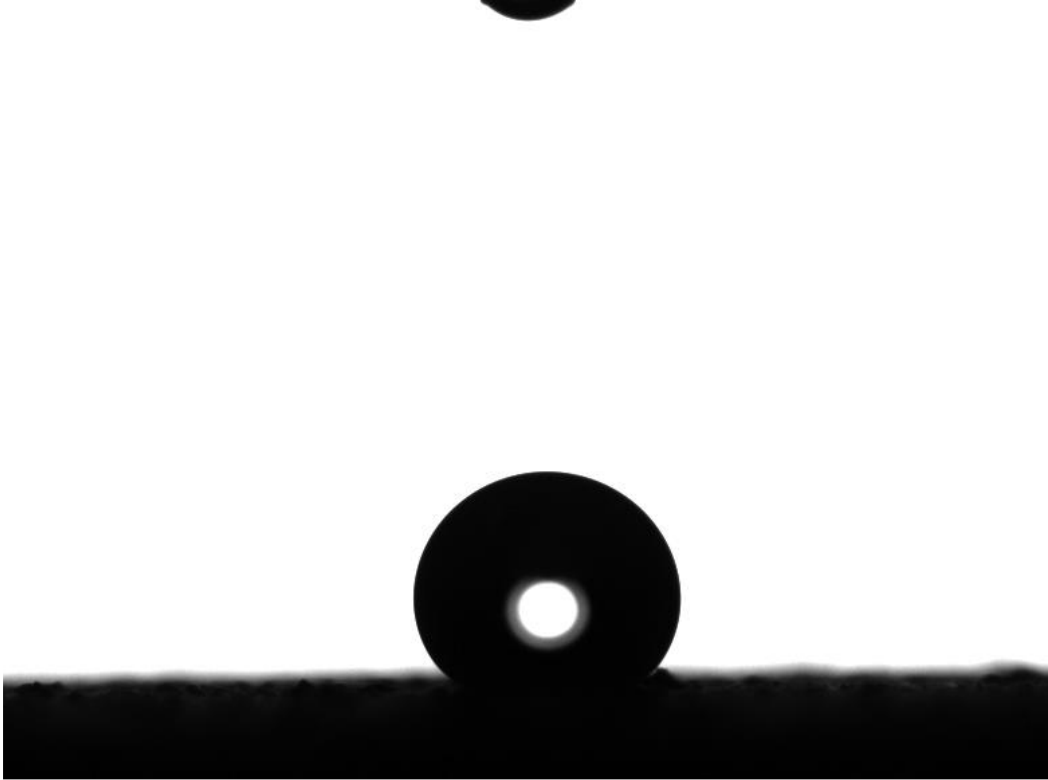
Resim 5.51. $A1_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



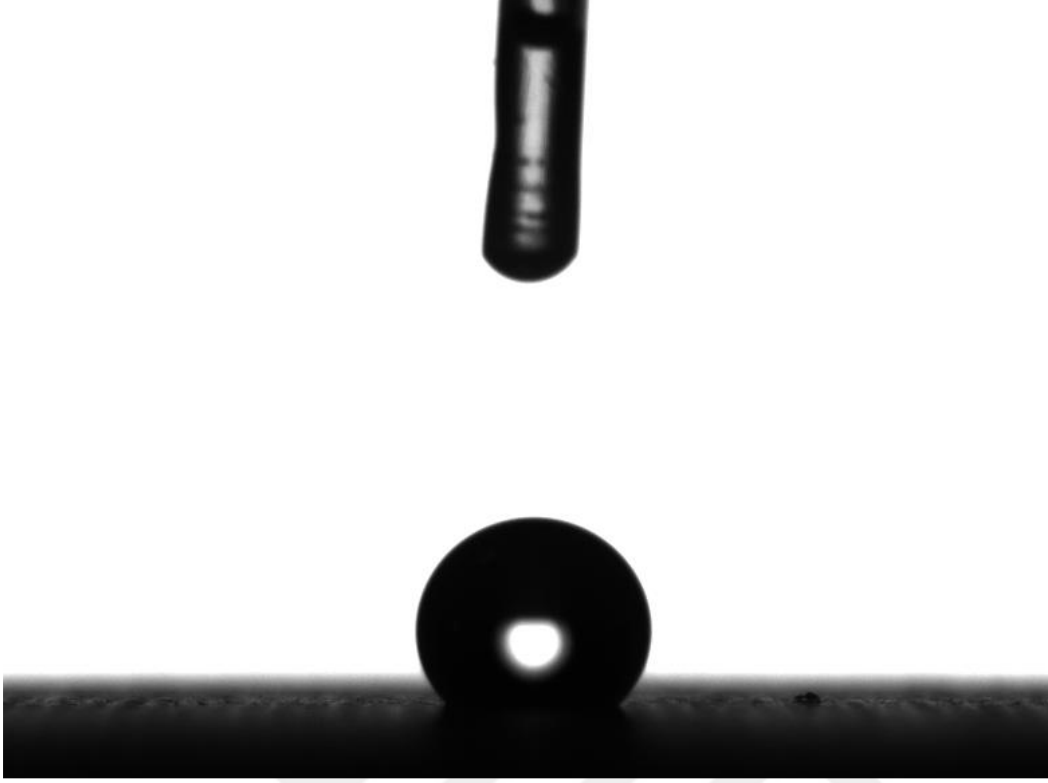
Resim 5.52. $A2_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



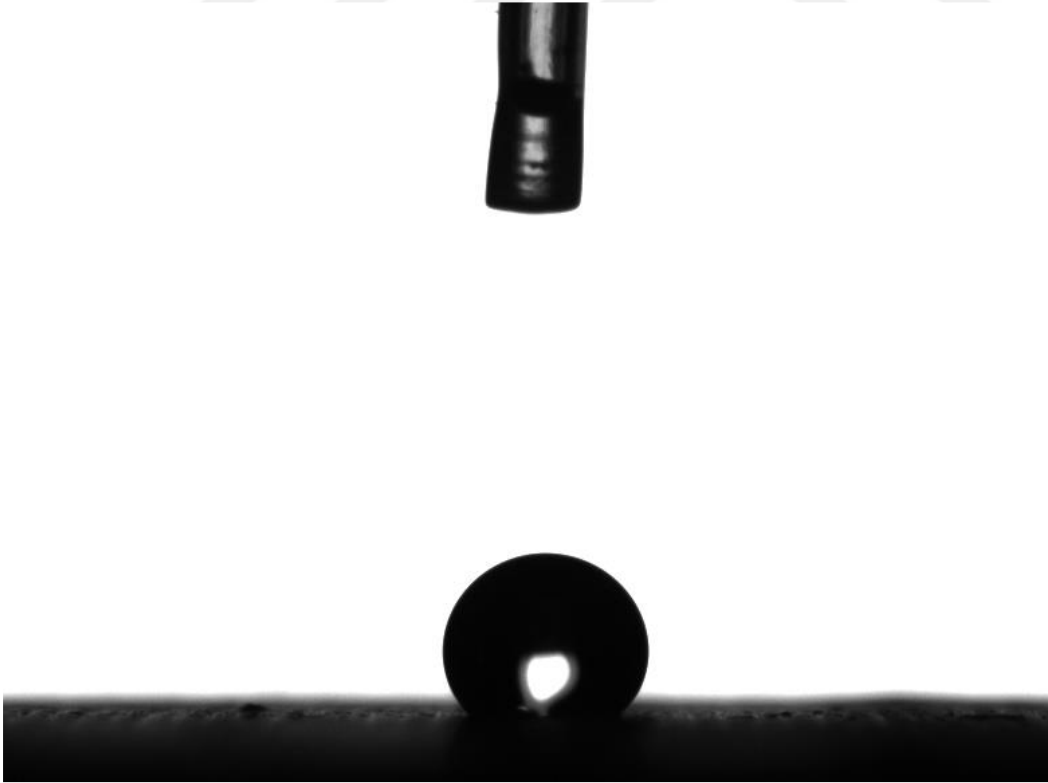
Resim 5.53. $A3_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



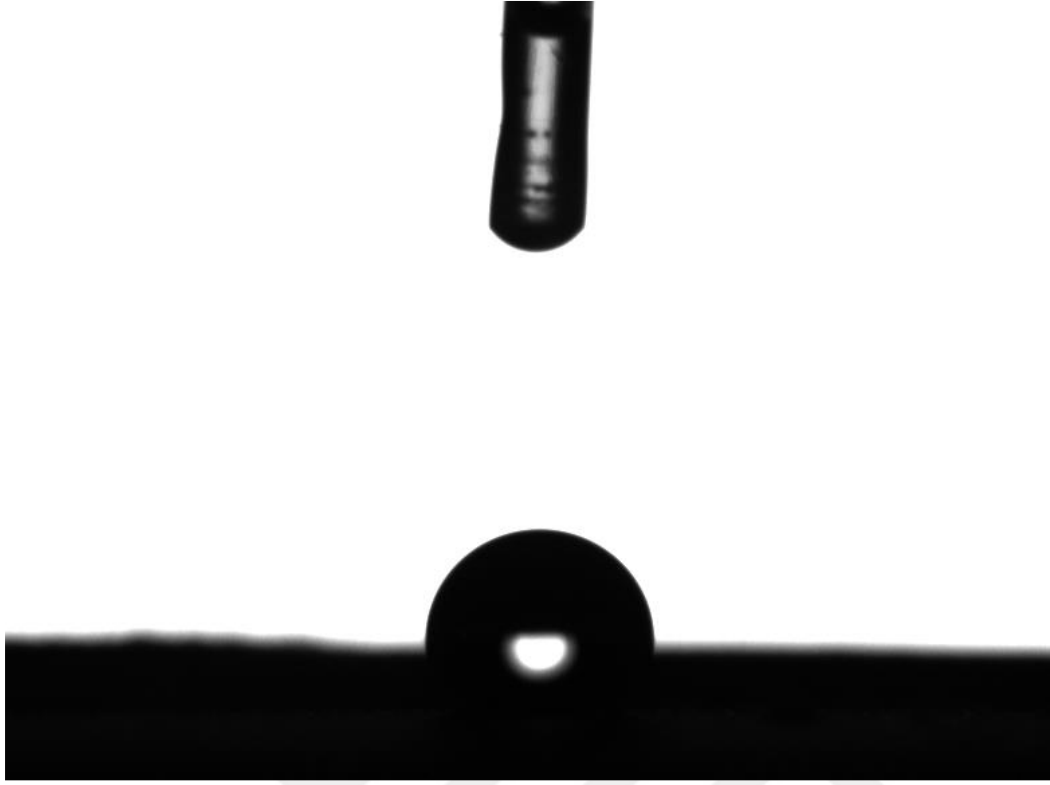
Resim 5.54. $A4_{s_y}$ CA ölçümünde damlanın görüntüsü



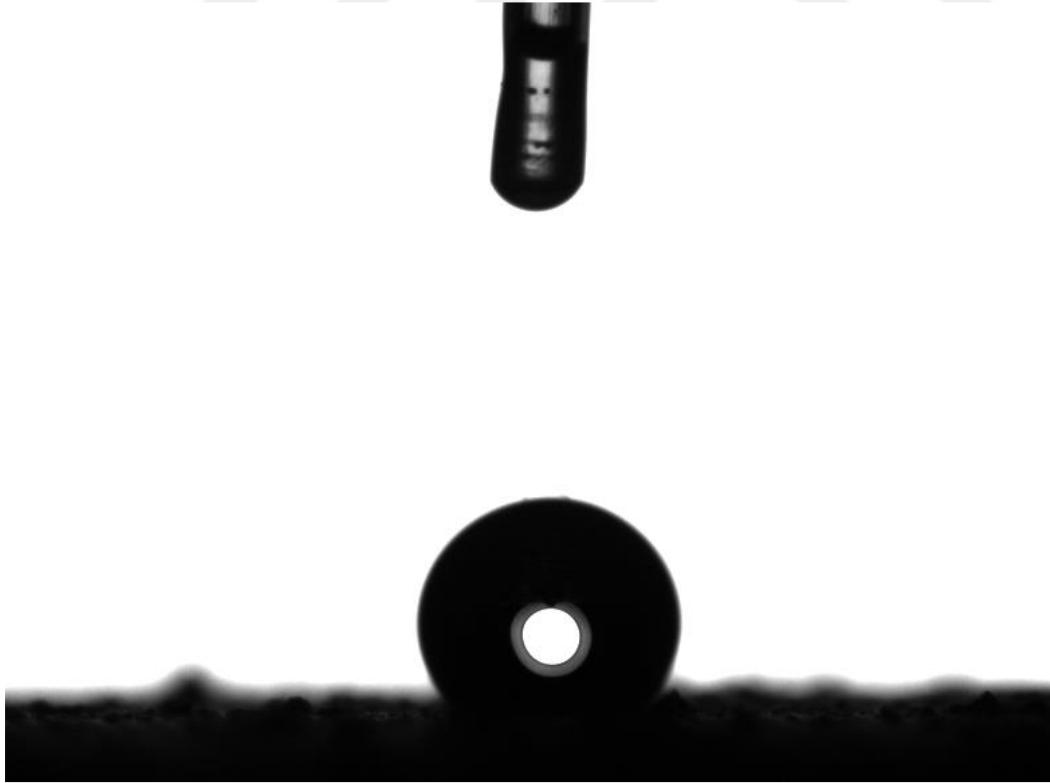
Resim 5.55. B1_s CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.56. B2_s CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.57. B3, CA ölçümünde damlanın görüntüsü



Resim 5.58. B4, CA ölçümünde damlanın görüntüsü

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biomimetik yaklaşım tasarım alanında tercih edilmeye başlanmış olan göreceli olarak yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde öncelikle doğadaki aktarım yapılacak canlılara ait özelliklerin belirlenmesi gerekmektedir. Daha sonra bu özelliklerin tasarımının yapılması ve modele aktarılması, başka bir deyişle imal edilmesi aşamaları gelmektedir.

Öte yandan, biomimetik yaklaşım çerçevesinde canlılarda bulunan kimi özelliklerin modele aktarılması çeşitli zorluklar içerebilmektedir. Bunlardan bir tanesi de süperhidrofobisite/hidrofobisite özelliğidir. Bu özellik ile ilgili temel zorluk özelliğin mikro ve nano ölçekte imalat gerektirmesinin yanı sıra uygun yüzey kimyasının da sağlanmasının gerekli olmasıdır.

Süperhidrofobik yüzeylerin imal edilebilmesi için özgün metotların geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu metotların geliştirilmesinde, geliştirilen yeni teknolojiler önemli bir rol oynayabilir. Endüstri 4.0 ile birlikte 3B baskı teknolojilerinin ve bununla beraber dolaylı olarak nano ölçekli imalatın önemi daha da artmıştır. Süperhidrofobik yüzey tasarımında ve imalatında Endüstri 4.0 ile uyumlu ve böylece güncel endüstriyel konseptte uygun yöntemler seçilmesi bilimsel açıdan önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasının sonuçları kullanılan yöntemler ve ölçüm sonuçları üzerinden değerlendirilebilir. Bu çerçevede öncelikle biomimetik yaklaşım ve tasarım aşaması şu şekilde değerlendirilmektedir. Doğada çeşitli canlılarda hidrofobisite/süperhidrofobisite özelliği bulunmaktadır. Ancak öncelikle bu canlılardaki hidrofobisite/süperhidrofobisite özelliklerinin hangi mekanizmalar sayesinde oluştuğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu bakımdan biomimetik yaklaşımla bu özelliklerin modele aktarılması ve sonrasında deneysel olarak incelenmesi, bu araştırmalar için temel oluşturacaktır. Bu bakımdan, bu çalışmada seçilen, kendine has yüzey geometrisine sahip olan pirinç bitkisi yaprağı yüzeyi ve güve canlısı gözü; süperhidrofobisiteyi sağlayan lotus yaprağı özelliğinin farklı morfolojilerde de sağlanabileceğini göstermiştir. Lotus yaprağında mikro ve nano olmak üzere iki kademeli hiyerarşik yapı bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada, bu hiyerarşik yapılara makro doku da eklenmiş ve böylece üç aşamalı hiyerarşik yüzey yapısı oluşturulmuştur. Dolayısıyla süperhidrofobisite özelliğinin üç aşamalı hiyerarşik yüzey yapısında da sağlanabileceği gösterilmiştir. Buna ilaveten pirinç bitkisi yaprağı

yüzeyindeki geometrik yapı, lotus bitkisinin yaprak yüzeyinden farklı olarak anizotropik özelliktedir ve bu durum da morfolojinin değerlendirilmesinde farklılık oluşturmaktadır. Lotus bitkisi için tek bir CA değeri yeterli olurken pirinç bitkisinin yaprak yüzeyi için hem x hem de y ekseninde CA değeri ölçümü yapılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında tasarlanan modellere ait dörder adet örnek 3B yazıcı ile imal edilmiştir. Paternlerin üzerinde bulunduğu makro boyutlu dikdörtgenler prizmasının, gözle yapılan incelemede uygun geometride imal edildiği belirlenmiştir. 3B yazıcıların düşük boyutsal ölçekteki imalatlar için kullanımı günümüzde sınırlıdır. PolyJet teknolojisi bu imalatlar için kullanım alanına sahip olmakla birlikte bu özelliğin farklı geometrilere sahip olan modeller için denenmesi gereklidir. Bu şekilde tasarlanan modelin aslına en uygun imal edilebildiği boyutlar ve geometrik özellikler belirlenebilir. Bu çalışma çerçevesinde imal edilen 0,4 mm çaplı yarım silindirlere oluşan yüzey dokusuna ve 0,4 mm köşegen uzunluğuna ve 0,16 mm yüksekliğe sahip olan hegzagonal düzende dome geometrik şekline benzer yapılarından oluşan yüzey dokusuna sahip olan yüzeylerin aslına uygun biçimde imal edilebildiği, SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda görülmüştür. Burada 3B yazıcının baskı çözünürlüğünün önemi ortaya çıkmaktadır. İyi seviyede geometrik özelliklere sahip olan 3B baskı sonucu elde edilebilmesi için düşük ölçeklerde hassas olarak baskı işlemi yapılabilecek bir 3B baskı cihazı gerekli olmaktadır. Bu kapsamda, PolyJet 3B yazıcı cihazı için daha düşük boyutlara sahip olan farklı geometrilerdeki yüzey dokularının imal edilebilirlik durumu araştırılabilir ve bu araştırma sonuçları cihazda en başarılı şekilde imal edilebilecek en küçük morfoloji özellikleri hakkında fikir verebilir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında PVDF ve MWCNT nanokompozit malzemesi hazırlanmıştır. PVDF ve MWCNT için kullanılabilir bir solüsyonun hazırlanması önem arz eden bir konudur. Bu noktada, öncelikle seçilen çözücü kimyasal maddenin verimli olması gerekmektedir. Bir başka deyişle, polimer malzemenin seçilen çözücüde tamamıyla çözünmesi, çözeltinin homojen olması ve katılaşmaması gerekmektedir. Seçilen DMF malzemesinde PVDF polimer malzemesi homojen biçimde çözünmüş ve katılaşmamıştır. Çözünme işleminden sonra eklenen MWCNT malzemesi de çözeltide homojen olarak dağılmış ve nanokompozit solüsyonu; %5, %10, %20 (w/w) (MWCNT/PVDF) olmak üzere belirlenen her üç MWCNT oranı için başarıyla hazırlanmıştır. Seçilen malzemelerle nanokompozit oluşturulabilmesi diğer bir önemli konudur. Çünkü seçilen polimer

malzeme ve nanomalzeme çeşitli sebeplerle uyum sağlayamayabilir. Malzemeler uyum sağlasa dahi seçilen malzeme karışım oranları nanokompozit oluşumunu olumsuz yönde etkileyebilir. Dolayısıyla seçilen malzeme oranları, hem nanokompozitin oluşumunu hem de oluşan nanokompozitin elektrospinning işleminde kullanılabilir olmasını etkilemektedir. Örneğin, yeterince viskoz olmayan kompozit bir malzemenin elektrospinning işleminde kullanımı zor olacaktır.

Numuneler, geliştirilen söz konusu nanokompozit malzemelerle elektrospinning yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Elektrospinning yönteminde işlem parametreleri elde edilen sonucu etkilemektedir; sonuç bakımından en önemli faktör ise lif çapıdır. Bu çalışmada seçilen işlem parametreleri ile elektrospinningle kaplama işlemi sonucunda hâlihazırda makro dokuya sahip olan örneklerin üzerinde mikro ve nano ölçekli liflerin olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla lotus özelliği olan hiyerarşik pürüzlülük; mikro ve nano seviyelerde gerçekleşmiş olmaktadır. Bir başka deyişle, mikro ölçekte çap değerine sahip olan nanokompozit lifler mikro yapıları oluştururken nano ölçekte çap değerine sahip olan nanokompozit lifler ise nano ölçekte pürüzlülüğü oluşturmaktadır. Öte yandan, kimi liflerde boncuk yapısı oluşumu da görülmektedir. Dolayısıyla bu kısımlarda lif kalınlığı boncuk yapısı nedeniyle lokal olarak değişebilmektedir. Liflerde boncuk yapısı oluşumu, pürüzlülüğe katkı sağladığından hidrofobisite özelliğinde de artış sağlayabilmektedir. Ayrıca kullanılan MWCNT nanomalzemesinin de hidrofobisitede nano ölçekte artış sağladığı değerlendirilmektedir. Ancak işlem parametrelerinde yapılacak değişiklikler bu durumu etkileyebilmektedir. Örneğin uygulanan voltaj değerinin, kritik voltaj değeri geçildikten sonra farklı bir değer seçilmesi, oluşan lif çaplarını da etkileme potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada farklı oranlarda MWCNT malzemesi içeren kaplama malzemelerinin hem hidrofobisiteye olan etkisi hem de yüzey pürüzlülüğüne olan etkisi araştırılmıştır. Kaplama öncesi duruma ait bulgulardan bir tanesi gerek A modeli gerek B modeline ait numunelerin aynı anda ve aynı şartlar altında 3B baskılarının yapılmasına rağmen farklı pürüzlülük değerlerine sahip olmalarıdır. Bu durum; her ne kadar aynı modele ait olan numunelerin gözle yapılan incelemede makro düzeyde benzer yüzeye sahip olsalar da aslında mikro ölçekte farklı yüzey özelliklerine sahip olabileceklerini göstermektedir. Kaplama öncesi durumla karşılaştırıldığında, kaplama işlemi sonrasında RMS değerinde, numuneler arasında sadece A2 numunesinde artış yönünde bir değişimin olduğu bulunmuştur. Sonuç

olarak A modelinde kaplama sonrasında, nanokompozit içindeki MWCNT miktarındaki artışın anlamlı bir ilişki oluşturacak şekilde yüzey pürüzlülüğü değerini etkilemediği değerlendirilmektedir.

Kaplama öncesi değerlere kıyasla kaplama işlemi sonrasında kaplama malzemesinde artan MWCNT oranı durumunda B modeline ait her numunede RMS değeri azalmış olmakla birlikte; ilk duruma göre düşük olan bu RMS değerleri, kaplama sonrasında kendi içinde artış eğilimi göstermektedir. Öte yandan, bu artış eğilimi kaplama öncesi durumda da B modelinde mevcuttur. Artış oranları değerlendirildiğinde B_{1i} RMS değerine kıyasla B_{2i} %19,22 oranında, B_{3i} %41,96 oranında, B_{4i} %100,77 oranında daha fazla RMS değerine sahiptir. B_{1s} RMS değerine kıyasla B_{2s} %7,78, B_{3s} %73,41, B_{4s} %182,64 oranında daha fazla RMS değerine sahiptir. Dolayısıyla B_{3s} ve B_{4s} değerlerindeki artış oranları, B_{3i} ve B_{4i} artış oranlarına göre fazladır ve MWCNT oranının, genel olarak RMS değerinde düşüş olmasına rağmen numunelerin kendi içinde RMS değerini artış yönünde etkilediği söylenebilir.

Çalışma bulgularına göre 3B PolyJet yazıcı ile alınan çıktılarda gerek A modeline ait numunelerin gerek B modeline ait numunelerin baskı işlemlerinin aynı anda gerçekleştirilmesine rağmen CA değerleri her numune grubundaki numuneler için farklı değerlerdedir. Dolayısıyla gözle yapılan incelemede, makro düzeyde aynı modele ait numunelerin benzer yüzeylere sahip oldukları gözükse de mikro ve nano düzeyde farklılıklara sahip olabilecekleri değerlendirilmektedir. Kaplama öncesi yapılan CA ölçümlerinde numunelerin hidrofilik veya hidrofobik özellikte oldukları belirlenmiştir. Buna göre kullanılan 3B baskı cihazı, 3B malzemesi ve biomimetik olarak aktarımı yapılan paternlerle doğrudan süperhidrofobik yüzey elde edilemeyeceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca CA'ya ait en yüksek değerin 95,29° olarak hidrofobisite alt sınır değeri olan 90° değerine yakın olması bakımından, belirtilen 3B baskı işlemiyle elde edilebilen sonucun, 150° olan süperhidrofobisite değerinin çok altında bir değer olduğu görülmektedir.

CA değerlerinin, elektrospinningle kaplama işleminden sonra 12 adet numunenin tümünde yükseldiği görülmüştür. Dolayısıyla elektrospinning işlemi ve kullanılan kaplama malzemeleri hidrofobisitede istisnasız olarak artış sağlamıştır. Öte yandan, sadece PVDF ile kaplama yapılan A1 (x ve y eksenleri) ve B1 için de CA değerleri kaplama öncesi

duruma göre artış göstermiştir ve tüm değerler 140° değerinin üzerindedir. Bu durum elektrospinning işlemi ile nanomalzeme kullanılmadan da çeşitli parametrelerin değiştirilmesi ile süperhidrofobik yüzey elde edilme ihtimalinin bulunduğunu göstermekte olup bu konu ileride araştırılabilir.

Kaplama malzemesinde artan MWCNT oranı ile sadece A modeline ait numunelere ait y ekseninde ölçülen CA değerinde, kendi içinde artış şeklinde bir değişim tespit edilmiştir. Bununla birlikte, A modeline ait numunelerin y ekseninde kaplama öncesinde yapılan CA ölçümlerinde artış şeklinde bir değişim ise bulunmamaktadır. Bu durum, kaplama malzemesi olan nanokompozitteki MWCNT oranının artışının, A modelinde y ekseninde hidrofobisiteyi arttırdığı biçiminde değerlendirilmektedir. $A1_{s_x}$, $A1_{s_y}$, $A2_{s_y}$, $A3_{s_y}$, $A4_{s_y}$ ve $B1_s$, CA değerleri itibariyle yüksek seviyede hidrofobiktir. $A3_{s_x}$ ise CA değeri itibariyle süperhidrofobiktir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, biomimetik yaklaşımla model tasarımı, PolyJet 3B baskı teknolojisi ile model imalatı ve PVDF ve MWCNT malzemelerinden oluşan nanokompozit malzeme kullanılarak elektrospinning yöntemiyle model kaplaması adımlarından oluşan bir yöntemler bütünü ile süperhidrofobik yüzey geliştirilebildiği gösterilmiştir. Daha sonra yapılacak bilimsel çalışmalarda bu çalışmadaki yöntemler bütünü uygulanarak çeşitli parametre değişikliklerinin süperhidrofobisite üzerindeki etkisi incelenebilir. Bu yaklaşıma örnek olarak elektrospinning işlemine ait bir parametre olan şırınga iğnesi ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe verilebilir. İleride yapılacak çalışmalarda farklı biomimetik modeller araştırılabilir. Farklı bir 3B baskı yöntemi, farklı bir nanokompozit malzeme ya da farklı bir yüzey kaplama yöntemi seçilerek, oluşturulan yöntemler bütününün süperhidrofobik yüzey geliştirilmesi bakımından potansiyeli araştırılabilir.



KAYNAKLAR

1. Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S. and Guittard, F. (2013). Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 1–18.
2. Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L. and Zhu, D. (2002). Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*, 14(24), 1857–1860.
3. Kang, B., Hyeon, J. and So, H. (2020). Facile microfabrication of 3-dimensional (3D) hydrophobic polymer surfaces using 3D printing technology. *Applied Surface Science*, 499, 143733(1-8).
4. Xing, R., Huang, R., Qi, W., Su, R. and He, Z. (2018). Three-dimensionally printed bioinspired superhydrophobic PLA membrane for oil-water separation. *AIChE Journal*, 64(10), 3700–3708.
5. Kang, B., Sung, J. and So, H. (2021). Realization of Superhydrophobic Surfaces Based on Three-Dimensional Printing Technology. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 8(1), 47–55.
6. Sung, J., Lee, H. M., Yoon, G. H., Bae, S. and So, H. (2023). One-Step Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Wettability Gradient Using Three-Dimensional Printing. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 10, 85-96.
7. Credi, C., Levi, M., Turri, S. and Simeone, G. (2017). Stereolithography of perfluoropolyethers for the microfabrication of robust omniphobic surfaces. *Applied Surface Science*, 404, 268–275.
8. Zhang, Y., Yin, M. J., Ouyang, X., Zhang, A. P. and Tam, H. Y. (2020). 3D μ -printing of polytetrafluoroethylene microstructures: A route to superhydrophobic surfaces and devices. *Applied Materials Today*, 19, 100580(1-9).
9. Aldhaleai, A. and Tsai, P. A. (2021). Fabrication of Transparent and Microstructured Superhydrophobic Substrates Using Additive Manufacturing. *Langmuir*, 37(1), 348–356.
10. Bonilla-Cruz, J., Sy, J. A. C., Lara-Ceniceros, T. E., Gaxiola-López, J. C., García, V., Basilia, B. A. and Advincula, R. C. (2021). Superhydrophobic μ -pillars via simple and scalable SLA 3D-printing: the stair-case effect and their wetting models. *Soft Matter*, 17(32), 7524–7531.
11. Mayoussi, F., Doeven, E. H., Kick, A., Goralczyk, A., Thomann, Y., Risch, P., Guijt, R. M., Kotz, F., Helmer, D. and Rapp, B. E. (2021). Facile fabrication of micro-/nanostructured, superhydrophobic membranes with adjustable porosity by 3D printing. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(37), 21379–21386.

12. Wang, X., Cai, X., Guo, Q., Zhang, T., Kobe, B. and Yang, J. (2013). i3DP, a robust 3D printing approach enabling genetic post-printing surface modification. *Chemical Communications*, 49(86), 10064-10066.
13. Yin, Q., Guo, Q., Wang, Z., Chen, Y., Duan, H. and Cheng, P. (2021). 3D-Printed Bioinspired Cassie–Baxter Wettability for Controllable Microdroplet Manipulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1), 1979–1987.
14. Yan, C., Ji, Z., Ma, S., Wang, X. and Zhou, F. (2016). 3D Printing as Feasible Platform for On-Site Building Oil-Skimmer for Oil Collection from Spills. *Advanced Materials Interfaces*, 3(13), 1600015(1-7).
15. Graeber, G., Martin Kieliger, O. B., Schutzius, T. M. and Poulikakos, D. (2018). 3D-Printed Surface Architecture Enhancing Superhydrophobicity and Viscous Droplet Repellency. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49), 43275–43281.
16. Tricinci, O., Terencio, T., Mazzolai, B., Pugno, N. M., Greco, F. and Mattoli, V. (2015). 3D Micropatterned Surface Inspired by *Salvinia molesta* via Direct Laser Lithography. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(46), 25560–25567.
17. Kaur, G., Marmur, A. and Magdassi, S. (2020). Fabrication of superhydrophobic 3D objects by Digital Light Processing. *Additive Manufacturing*, 36, 101669(1-10).
18. Jin, Z., Mei, H., Yan, Y., Pan, L., Liu, H., Xiao, S. and Cheng, L. (2021). 3D-printed controllable gradient pore superwetting structures for high temperature efficient oil-water separation. *Journal of Materiomics*, 7(1), 8–18.
19. Dong, Z., Vuckovac, M., Cui, W., Zhou, Q., Ras, R. H. A. and Levkin, P. A. (2021). 3D Printing of Superhydrophobic Objects with Bulk Nanostructure. *Advanced Materials*, 33(45), 2106068(1-10).
20. Farrell, E. S., Ganonyan, N., Cooperstein, I., Moshkovitz, M. Y., Amouyal, Y., Avnir, D. and Magdassi, S. (2021). 3D-printing of ceramic aerogels by spatial photopolymerization. *Applied Materials Today*, 24, 101083(1-8).
21. Yan, D., Wang, Y., Liu, J., Zhao, D., Ming, P. and Song, J. (2021). Electrochemical 3D printing of superhydrophobic pillars with conical, cylindrical, and inverted conical shapes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, 126869(1-9).
22. Chen, Q., Zhao, J., Ren, J., Rong, L., Cao, P. F. and Advincula, R. C. (2019). 3D Printed Multifunctional, Hyperelastic Silicone Rubber Foam. *Advanced Functional Materials*, 29(23), 1900469(1-9).
23. Yang, Y., Li, X., Zheng, X., Chen, Z., Zhou, Q. and Chen, Y. (2017). 3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil/Water Separation. *Advanced Materials*, 30(9), 1704912(1-11).
24. Lv, J., Gong, Z., He, Z., Yang, J., Chen, Y., Tang, C., Liu, Y., Fan, M. and Lau, W. M. (2017). 3D printing of a mechanically durable superhydrophobic porous membrane for oil–water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(24), 12435–12444.

25. Barahman, M. and Lyons, A. M. (2011). Ratchetlike Slip Angle Anisotropy on Printed Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 27(16), 9902–9909.
26. Zhang, Y., Yin, M., Xia, O., Zhang, A. P. and Tam, H. Y. (2018, 21-25 January). *Optical 3D μ -printing of polytetrafluoroethylene (PTFE) microstructures*. 2018 IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Belfast, UK, 37-40.
27. Yang, J., Zhang, Z., Men, X., Xu, X. and Zhu, X. (2010). Reversible Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Switching of a Carbon Nanotube Film via Alternation of UV Irradiation and Dark Storage. *Langmuir*, 26(12), 10198–10202.
28. Jung, Y. C. and Bhushan, B. (2009). Mechanically Durable Carbon Nanotube–Composite Hierarchical Structures with Superhydrophobicity, Self-Cleaning, and Low-Drag. *ACS Nano*, 3(12), 4155–4163.
29. Song, H. J., Shen, X. Q. and Meng, X. F. (2010). Superhydrophobic Surfaces Produced by Carbon Nanotube Modified Polystyrene Composite Coating. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31(11), 1465–1468.
30. Han, J. T., Kim, S. Y., Woo, J. S. and Lee, G. W. (2008). Transparent, Conductive, and Superhydrophobic Films from Stabilized Carbon Nanotube/Silane Sol Mixture Solution. *Advanced Materials*, 20(19), 3724–3727.
31. Kim, H. K. and Cho, Y. S. (2015). Fabrication of a superhydrophobic surface via spraying with polystyrene and multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465, 77–86.
32. Wang, K., Hu, N. X., Xu, G. and Qi, Y. (2011). Stable superhydrophobic composite coatings made from an aqueous dispersion of carbon nanotubes and a fluoropolymer. *Carbon*, 49(5), 1769–1774.
33. Yang, J., Zhang, Z., Men, X. and Xu, X. (2009). Fabrication of stable, transparent and superhydrophobic nanocomposite films with polystyrene functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 255(22), 9244–9247.
34. Zhang, F., Qian, H., Wang, L., Wang, Z., Du, C., Li, X. and Zhang, D. (2018). Superhydrophobic carbon nanotubes/epoxy nanocomposite coating by facile one-step spraying. *Surface and Coatings Technology*, 341, 15–23.
35. Zhang, H. F., Teo, M. K. and Yang, C. (2015). Superhydrophobic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite coatings. *Materials Science and Technology*, 31(14), 1745–1748.
36. Zhu, X., Zhang, Z., Ge, B., Men, X. and Zhou, X. (2014). Fabrication of a superhydrophobic carbon nanotube coating with good reusability and easy repairability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444, 252–256.
37. Wang, Z., Lopez, C., Hirsa, A. and Koratkar, N. (2007). Impact dynamics and rebound of water droplets on superhydrophobic carbon nanotube arrays. *Applied Physics Letters*, 91(2), 023105(1-3).

38. Chen, C. H., Cai, Q., Tsai, C., Chen, C. L., Xiong, G., Yu, Y. and Ren, Z. (2007). Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness. *Applied Physics Letters*, 90(17), 173108(1-3).
39. Wang, Z., Koratkar, N., Ci, L. and Ajayan, P. M. (2007). Combined micro-/nanoscale surface roughness for enhanced hydrophobic stability in carbon nanotube arrays. *Applied Physics Letters*, 90(14), 143117(1-3).
40. Huang, L., Lau, S. P., Yang, H. Y., Leong, E. S. P., Yu, S. F. and Prawer, S. (2005). Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7746–7748.
41. Lau, K. K. S., Bico, J., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., McKinley, G. H. and Gleason, K. K. (2003). Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *Nano Letters*, 3(12), 1701–1705.
42. Joseph, P., Cottin-Bizonne, C., Benoît, J. M., Ybert, C., Journet, C., Tabeling, P. and Bocquet, L. (2006). Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels. *Physical Review Letters*, 97(15), 156104(1-4).
43. Hong, Y. C. and Uhm, H. S. (2006). Superhydrophobicity of a material made from multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 88(24), 244101(1-3).
44. Li, S., Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Jiang, L. and Zhu, D. (2002). Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(36), 9274–9276.
45. Luo, C., Zuo, X., Wang, L., Wang, E., Song, S., Wang, J., Wang, J., Fan, C. and Cao, Y. (2008). Flexible Carbon Nanotube–Polymer Composite Films with High Conductivity and Superhydrophobicity Made by Solution Process. *Nano Letters*, 8(12), 4454–4458.
46. Meng, L. Y. and Park, S. J. (2010). Effect of fluorination of carbon nanotubes on superhydrophobic properties of fluoro-based films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2), 559–563.
47. Zhao, L., Xu, W. H., Liu, J. Q., Liu, W. L., Yao, J. S., Li, M., Wang, X. Q. and Wu, Y. Z. (2013). Superhydrophobic surface fabricated by modifying silica coated multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69(1), 107–113.
48. Zhu, L., Xiu, Y., Xu, J., Tamirisa, P. A., Hess, D. W. and Wong, C. P. (2005). Superhydrophobicity on Two-Tier Rough Surfaces Fabricated by Controlled Growth of Aligned Carbon Nanotube Arrays Coated with Fluorocarbon. *Langmuir*, 21(24), 11208-11212.
49. Han, Z. J., Tay, B. K., Shakerzadeh, M. and Ostrikov, K. (2009). Superhydrophobic amorphous carbon/carbon nanotube nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 94(22), 223106(1-3).

50. Sunden, E., Moon, J. K., Wong, C. P., King, W. P. and Graham, S. (2006). Microwave assisted patterning of vertically aligned carbon nanotubes onto polymer substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24(4), 1947-1950.
51. Zhou, Z. and Wu, X. F. (2015). Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation. *Materials Letters*, 160, 423–427.
52. Lee, M. S., Lee, T. S. and Park, W. H. (2013). Highly hydrophobic nanofibrous surfaces gearated by poly(vinylidene fluoride). *Fibers and Polymers*, 14(8), 1271–1275.
53. Cui, M., Xu, C., Shen, Y., Tian, H., Feng, H. and Li, J. (2018). Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly(vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance. *Thin Solid Films*, 657, 88–94.
54. Liao, Y., Wang, R. and Fane, A. G. (2013). Engineering superhydrophobic surface on poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 440, 77–87.
55. Wang, S., Li, Y., Fei, X., Sun, M., Zhang, C., Li, Y., Yang, Q. and Hong, X. (2011). Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy–siloxane modified SiO₂ nanoparticles: A possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(2), 380–388.
56. Liu, Z., Wang, H., Wang, E., Zhang, X., Yuan, R. and Zhu, Y. (2016). Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membranes with controllable structure and tunable wettability prepared by one-step electrospinning. *Polymer*, 82, 105–113.
57. Chen, Y. and Kim, H. (2009). Preparation of superhydrophobic membranes by electrospinning of fluorinated silane functionalized poly(vinylidene fluoride). *Applied Surface Science*, 255(15), 7073–7077.
58. Su, C., Li, Y., Dai, Y., Gao, F., Tang, K. and Cao, H. (2016). Fabrication of three-dimensional superhydrophobic membranes with high porosity via simultaneous electrospaying and electrospinning. *Materials Letters*, 170, 67–71.
59. Zhan, N., Li, Y., Zhang, C., Song, Y., Wang, H., Sun, L., Yang, Q. and Hong, X. (2010). A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 491–495.
60. Xue, Y., Wang, H., Yu, D., Feng, L., Dai, L., Wang, X. and Lin, T. (2009). Superhydrophobic electrospun POSS-PMMA copolymer fibres with highly ordered nanofibrillar and surface structures. *Chemical Communications*, 42, 6418-6420.
61. Zhu, Y., Zhang, J., Zheng, Y., Huang, Z., Feng, L. and Jiang, L. (2006). Stable, Superhydrophobic, and Conductive Polyaniline/Polystyrene Films for Corrosive Environments. *Advanced Functional Materials*, 16(4), 568–574.

62. Jiang, L., Zhao, Y. and Zhai, J. (2004). A Lotus-Leaf-like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(33), 4338–4341.
63. Kang, M., Jung, R., Kim, H. S. and Jin, H. J. (2008). Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314, 411–414.
64. Acatay, K., Simsek, E., Ow-Yang, C. and Menciloglu, Y. Z. (2004). Tunable, Superhydrophobically Stable Polymeric Surfaces by Electrospinning. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(39), 5210–5213.
65. Heng, L., Wang, X., Dong, Y., Zhai, J., Tang, B. Z., Wei, T. and Jiang, L. (2008). Bio-Inspired Fabrication of Lotus Leaf Like Membranes as Fluorescent Sensing Materials. *Chemistry – an Asian Journal*, 3(6), 1041–1045.
66. Zhao, F., Wang, X., Ding, B., Lin, J., Hu, J., Si, Y., Yu, J. and Sun, G. (2011). Nanoparticle decorated fibrous silica membranes exhibiting biomimetic superhydrophobicity and highly flexible properties. *RSC Advances*, 1(8), 1482–1488.
67. Wu, H., Zhang, R., Sun, Y., Lin, D., Sun, Z., Pan, W. and Downs, P. (2008). Biomimetic nanofiber patterns with controlled wettability. *Soft Matter*, 4(12), 2429–2433.
68. Lin, J., Cai, Y., Wang, X., Ding, B., Yu, J. and Wang, M. (2011). Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf. *Nanoscale*, 3(3), 1258–1262.
69. Li, X., Ding, B., Lin, J., Yu, J. and Sun, G. (2009). Enhanced Mechanical Properties of Superhydrophobic Microfibrous Polystyrene Mats via Polyamide 6 Nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(47), 20452–20457.
70. Miyauchi, Y., Ding, B. and Shiratori, S. (2006). Fabrication of a silver-ragwort-leaf-like super-hydrophobic micro/nanoporous fibrous mat surface by electrospinning. *Nanotechnology*, 17(20), 5151–5156.
71. Gong, G., Wu, J., Liu, J., Sun, N., Zhao, Y. and Jiang, L. (2012). Bio-inspired adhesive superhydrophobic polyimide mat with high thermal stability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17), 8257–8262.
72. Yoon, H., Park, J. H. and Kim, G. H. (2010). A Superhydrophobic Surface Fabricated by an Electrostatic Process. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(16), 1435–1439.
73. Gao, L., McCarthy, T. J. and Zhang, X. (2009). Wetting and Superhydrophobicity. *Langmuir*, 25(24), 14100–14104.
74. Law, K. Y. (2014). Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4), 686–688.

75. Nosonovsky, M. and Bhushan, B. (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(4), 270–280.
76. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. and Newton, M. I. (2010). An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 161(1–2), 124–138.
77. Young, T. (1805 III). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.
78. Zhu, J. and Dai, X. (2019). A new model for contact angle hysteresis of superhydrophobic surface. *AIP Advances*, 9(6), 065309(1-6).
79. Zhang, X., Wang, L. and Levänen, E. (2013). Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. *RSC Advances*, 3(30), 12003–12020.
80. Marmur, A. (2003). Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?. *Langmuir*, 19(20), 8343–8348.
81. Wenzel, R. N. (1936). Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.
82. Wenzel, R. N. (1949). Surface Roughness and Contact Angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9), 1466–1467.
83. Bico, J., Marzolin, C. and Quéré, D. (1999). Pearl drops. *Europhysics Letters (EPL)*, 47(2), 220–226.
84. Cassie, A. B. D. and Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546–551.
85. Cassie, A. B. D. (1948). Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3, 11–16.
86. Marmur, A. (2006). Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention. *Biofouling*, 22(2), 107–115.
87. Patankar, N. A. (2003). On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. *Langmuir*, 19(4), 1249–1253.
88. Darmanin, T. and Guittard, F. (2015). Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 18(5), 273–285.
89. Ueda, E. and Levkin, P. A. (2013). Emerging Applications of Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns. *Advanced Materials*, 25(9), 1234–1247.
90. Li, W. and Amirfazli, A. (2007). Superhydrophobic Surfaces: Adhesive Strongly to Water?. *Advanced Materials*, 19(21), 3421–3422.
91. Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. and Ueda, Y. (1999). The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment. *Langmuir*, 15(13), 4321–4323.

92. Nosonovsky, M. (2007). Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces. *Langmuir*, 23(6), 3157–3161.
93. Bhushan, B., Jung, Y. C. and Koch, K. (2009). Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1894), 1631–1672.
94. Barthlott, W. and Neinhuis C. (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1), 1–8.
95. Neinhuis, C. and Barthlott, W. (1997). Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*, 79(6), 667–677.
96. Su, Y., Ji, B., Zhang, K., Gao, H., Huang, Y. and Hwang, K. (2010). Nano to Micro Structural Hierarchy Is Crucial for Stable Superhydrophobic and Water-Repellent Surfaces. *Langmuir*, 26(7), 4984–4989.
97. Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F. and Jiang, L. (2008). Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. *Langmuir*, 24(8), 4114–4119.
98. Guo, Z. and Liu, W. (2007). Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Science*, 172(6), 1103–1112.
99. Ko, D. H., Tumbleston, J. R., Henderson, K. J., Euliss, L. E., DeSimone, J. M., Lopez, R. and Samulski, E. T. (2011). Biomimetic microlens array with antireflective “moth-eye” surface. *Soft Matter*, 7(14), 6404–6407.
100. Kuo, W. K., Hsu, J. J., Nien, C. K. and Yu, H. H. (2016). Moth-Eye-Inspired Biophotonic Surfaces with Antireflective and Hydrophobic Characteristics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(46), 32021–32030.
101. Min, W. L., Jiang, B. and Jiang, P. (2008). Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings. *Advanced Materials*, 20(20), 3914–3918.
102. Tseng, P., Murray, C., Kim, D. and Di Carlo, D. (2014). Research highlights: printing the future of microfabrication. *Lab on a Chip*, 14(9), 1491–1495.
103. Bhushan, B. and Caspers, M. (2017). An overview of additive manufacturing (3D printing) for microfabrication. *Microsystem Technologies*, 23(4), 1117–1124.
104. Balakrishnan, H. K., Badar, F., Doeven, E. H., Novak, J. I., Merenda, A., Dumée, L. F., Loy, J. and Guijt, R. M. (2020). 3D Printing: An Alternative Microfabrication Approach with Unprecedented Opportunities in Design. *Analytical Chemistry*, 93(1), 350–366.
105. Lambrecht, J. Th., Berndt, D. C., Schumacher, R. and Zehnder, M. (2008). Generation of three-dimensional prototype models based on cone beam computed tomography. *International Journal of Computer Assisted Radiology and Surgery*, 4(2), 175–180.

106. Jiang, P., Ji, Z., Wang, X. and Zhou, F. (2020). Surface functionalization – a new functional dimension added to 3D printing. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(36), 12380–12411.
107. Kotz, F., Risch, P., Helmer, D. and Rapp, B. E. (2019). High-Performance Materials for 3D Printing in Chemical Synthesis Applications. *Advanced Materials*, 31(26), 1805982(1-7).
108. Wang, S. H., Wan, Y., Sun, B., Liu, L. Z. and Xu, W. (2014). Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 522(1-7).
109. Lin, J., Wang, X., Ding, B., Yu, J., Sun, G. and Wang, M. (2012). Biomimicry via Electrospinning. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 37(2), 94–114.
110. İnternet: High Temperature RGD525 - EN Data Sheet Heat-Resistant PolyJet Material URL: <https://support.stratasys.com/en/materials/polyjet/high-temp>, Son Erişim Tarihi: 12.04.2023.
111. İnternet: SUP706 and SUP706B Support Material - EN PolyJet Best Practice URL: <https://support.stratasys.com/en/Materials/PolyJet/PolyJet-Support>, Son Erişim Tarihi: 12.04.2023.
112. İnternet: KYNAR FLEX® 2801-00 URL: <https://mypolymer.materialdatacenter.com/pds/en/si/kynarflex280100>, Son Erişim Tarihi: 12.04.2023.
113. İnternet: Multi Walled Carbon Nanotubes, Purity: > 96%, Outside Diameter: 48-78 nm URL: <https://nanografi.com/carbon-nanotubes/multi-walled-carbon-nanotubes-purity-96-outside-diameter-48-78-nm/>, Son Erişim Tarihi: 13.04.2023.
114. İnternet: SPECIFICATION SHEET URL: <https://www.interlab.com.tr/tr-tr/kimyasal-urunler/nn-dimethylformamide?IsLab=false>, Son Erişim Tarihi: 12.04.2023.
115. İnternet: FIB-SEM URL: <https://hunitek.hacettepe.edu.tr/fib-sem>, Son Erişim Tarihi: 13.04.2023.
116. İnternet: Elektron Mikroskopi Laboratuvarı URL: <https://aybu.edu.tr/merlab/tr/sayfa/2840>, Son Erişim Tarihi: 13.04.2023.
117. İnternet: Optik Profilometre URL: <https://hunitek.hacettepe.edu.tr/Profilometre>, Son Erişim Tarihi: 13.04.2023.
118. İnternet: Temas Açısı Ölçüm Cihazı URL: <https://hunitek.hacettepe.edu.tr/temas-acisi-olcum-cihazı>, Son Erişim Tarihi: 13.04.2023.





Gazili olmak ayrıcalıktır