

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİCARİ POLİMERİK MEMBRANLAR İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

ASLI ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. HACI ALİ GÜLEÇ

EDİRNE-2022

ASLI ÖZKAN'ın hazırladığı “**TİCARİ POLİMERİK MEMBRANLAR İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ**” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ** Anabilim Dalında bir **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmza

Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ

.....

Prof. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI

.....

Doç Dr. Kevser KAHRAMAN

.....

Tez Savunma Tarihi:
02/06/2022

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ
Tez Danışmanı

.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....
Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

02/06/2022

Aslı ÖZKAN

İmza

Yüksek Lisans Tezi

**Ticari Polimerik Membranlar İçin Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı Ölçümleri
Üzerindeki Etkisinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi**

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

Membran teknolojisinde kirlenme üzerine yüzey hidrofobisitesi önemli bir etki göstermektedir. Kirlenme mekanizmalarının açıklanmasında yüzey enerjisi bileşenlerinin uygun bir temas açısı yöntemi ile doğru bir şekilde tespit edilmesi ve yorumlanması gerekir. Literatür incelendiğinde farklı yüzey özelliklerine sahip membranların yüzey enerjisi hesaplamalarında veri elde etmek için en fazla kullanılan yöntemin asılı damla yöntemi olduğu görülmektedir. Ancak yine bu çalışmalarda membran kompozisyonu, pürüzlülüğü, hidrofilikliği vb. yöntem etkinliğini etkileyebilecek faktörlerin göz ardı edildiği görülmüştür. Bu nedenle, tez çalışmasında farklı yüzey özellikleri ve gözenek büyüklüklerine sahip beş çeşit membranın yüzey enerjisi değerleri iki farklı temas açısı yöntemi (asılı damla ve tutuklanmış kabarcık) ile hesaplanmış; hesaplanan değerler üzerine membran yüzey özelliklerinin (membran meteryali, gözenek büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğü) etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışmada NP030 kodlu membran polietersülfon (PES) yapıda nanofiltrasyon (NF) membranı, UC030 kodlu membran rejenere selüloz yapıda ultrafiltrasyon (UF) membranı, UP150 kodlu membran PES yapıda UF membranı, MP005 kodlu membran PES yapıda mikrofiltrasyon (MF) membranı, MV020 kodlu membran polivinilidenflorid (PVDF) yapıda MF membranı incelenmiştir. Asılı damla yönteminde ultra saf su, formamid ve diiyodometan çözeltileri kullanılmıştır. Yakalanmış kabarcık yönteminde ise ultra saf su içerisinde hava ve oktan kabarcıkları kullanılmıştır. Young, Wenzel denklemleri kurulmuştur. Değerler

yakalanmış kabarcık, Wenzel ve Young denklikleri kurularak karşılaştırılmıştır. Temas açıları Young ve Wenzel yöntemlerinde birbirlerine yakın çıksa da Wenzel yönteminde pürüzlülük katsayısının eklenmesinden kaynaklı olarak daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Yakalanmış kabarcık yönteminde ise diğer yöntemlerin aksine yüksek açı değerleri gözlemlenmiştir. Toplam yüzey enerjileri denklikler kurularak hesaplanmıştır ve Wenzel yönteminde, Young yöntemine göre daha yüksek enerji değerleri gözlemlenmiştir. NP030 PES membran hariç diğer membranlarda yakalanmış kabarcık yönteminde en yüksek enerji değerleri bulunmuştur.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 90

Anahtar Kelimeler : membran, yüzey enerjisi, pürüzlülük, hidrofilisite, gözenek büyüklüğü

Master Thesis

Comparative investigation of the effects of surface characteristics on contact angle measurements for commercial polymeric membranes

Trakya University Institute of Natural and Applied Sciences

Food Engineering Department

ABSTRACT

Surface hydrophobicity has a significant effect on contamination in membrane technology. To explain the fouling mechanisms, the surface energy components must be accurately detected and interpreted with an appropriate contact angle method. When the literature is examined, it is seen that the most used method to obtain data in surface energy calculations of membranes with different surface properties is the hanging drop method. However, in these studies, membrane composition, roughness, hydrophilicity etc. It has been observed that the factors that may effect the effectiveness of the method have been ignored. Therefore, in the thesis study, the surface energy values of five types of membranes with different surface properties and pore sizes were calculated with two different contact angle methods (hanging drop and trapped bubble); The effects of membrane surface properties (membrane material, pore size and surface roughness) on the calculated values were investigated comparatively. In the study, NP030 coded membrane is polyethersulfone (PES) nanofiltration (NF) membrane, UC030 coded membrane is regenerated cellulose structure ultrafiltration (UF) membrane, UP150 coded membrane is PES UF membrane, MP005 coded membrane is PES microfiltration (MF) membrane, MV020 coded polyvinylidene membrane. (PVDF) structure MF membrane was investigated. In the hanging drop method, ultrapure water, formamid and diiodomethane solutions were used. In the caught bubble method, air and octane bubbles in ultrapure water were used. Young, Wenzel equations are established. Values were compared by establishing the caught bubble, Wenzel and Young equations. Although the contact angles were close to each other in the Young and Wenzel methods, lower results

were obtained in the Wenzel method due to the addition of the roughness coefficient. Contrary to other methods, high angle values were observed in the caught bubble method. Total surface energies were calculated by establishing balances and higher energy values were observed in the Wenzel method compared to the Young method. Except for the NP030 PES membrane, the highest energy values were found in the trapped bubble method on the other membranes.

Year : 2022

Number of Pages : 90

Keywords : membrane, surface energy, roughness, hydrophilicity, pore size

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince kazandırdığı bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her zaman yanımda olduğunu hissettiren ve emeğini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ'e,

Bu tezin yürütülmesi için 2019-164 numaralı yüksek lisans projesine maddi destek veren Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Fonuna,

Yüzey karakterizasyonu çalışmalarından Trakya Üniversitesi (T.Ü.) Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (TÜTAGEM) bünyesinde gerçekleştirilen SEM-EDX çekimlerindeki destekleri için T.Ü. Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Şaban AKTAŞ'a, FTIR-ATR çekimlerindeki destekleri için Gıda Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ufuk BAĞCI 'ya, Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı NABİLTEM bünyesinde gerçekleştirilen AFM çekimlerindeki destekleri için merkez laboratuvarı çalışanlarına,

Hayatımın her anında bana destek olan annem Neslihan ÖZKAN'a, babam Muhammet ÖZKAN'a ve kardeşim Ayça ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Aslı ÖZKAN

Edirne 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Temas Açısı.....	3
2.1.1. Statik (Durağan) Temas Açısı	4
2.1.2. İlerleyen Temas Açısı	4
2.1.3. Gerileyen Temas Açısı	4
2.1.4. Temas Açısı Karmaşası	5
2.2 Katı Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümlerinde Kullanılan Yöntemler.....	5
2.2.1. Asılı Damla Yöntemi.....	6
2.2.2. Yakalanmış Kabarcık Yöntemi.....	7
2.3. Yüzey Gerilimi, Yüzey Enerjisi ve Islanabilirlik.....	8
2.4. Hidrofobiklik-Hidrofiliklik-Süperhidrofobiklik.....	10
2.5. Yüzey Özelliklerinin Temas Açısına Etkisi.....	11
2.6. Yüzey Enerjisinin Hesaplanmasında Kullanılan Modeller.....	11
2.6.1. Young Laplace Denklemi.....	11
2.6.2. Wenzel Denklemi.....	12
2.6.3. Cassie Baxter Denklemi.....	13
2.6.4. xDVLO Denklemi.....	14
2.7. Membranlar.....	15
2.7.1. Membranların Çalışma Prensipleri	16
2.7.2 Membranların sınıflandırılması	16
2.7.3. Polietersülfon (PES) Membranlar.....	17
2.7.4. Poliviniliden Florür (PVDF) Membranlar	18

2.7.5. Rejenere Selüloz Membranlar	19
2.8. Yüzey Gerilimi	19
2.8.1. Katıların Yüzey Gerilimi	19
2.8.2. Sıvıların Yüzey Gerilimi.....	20
BÖLÜM 3.....	21
MATERYAL METOD.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.2.Yöntem	21
3.2.1. Temas Açısı Ölçümleri	21
3.2.1.1. Asılı Damla Yöntemi.....	22
3.2.1.2. Yakalanmış Kabarcık Yöntemi.....	23
3.2.2. Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması.....	23
3.2.3. Fourier Dönüşümlü (FTIR) Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) Analizi	26
3.2.4.Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) -Enerji Dağılımlı X ışını Spektrometresi (EDX) Analizi.....	27
3.2.5. AFM Analizi.....	28
BÖLÜM 4.....	30
DENEYSSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Membran Karakterizasyonu	30
4.1.1. Ticari polietersülfon (PES) yapıda nanofiltrasyon NP030 membranı	31
4.1.1.1. NP030 PES Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları.....	31
4.1.1.2. NP030 PES Membranın AFM Görüntüleri.....	32
4.1.1.3. NP030 PES Membran İçin SEM Görüntüleri.....	33
4.1.1.4. NP030 PES Membran İçin EDX Sonuçları.....	34
4.1.1.5. NP030 PES Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları.....	35
4.1.2. Ticari Polietersülfon Yapıda Mikrofiltrasyon Membranı (MP005 PES)	36
4.1.2.1. MP005 PES Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları.....	36
4.1.2.2. MP005 PES Membranın AFM Görüntüleri.....	38
4.1.2.3. MP005 PES Membran İçin SEM Görüntüleri.....	39
4.1.2.4.MP005 PES Membran İçin EDX Sonuçları.....	40
4.1.2.5.MP005 PES Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları.....	41

4.1.3. Ticari Polietersülfon Yapıda Ultrafiltrasyon Membranı(UP150 PES).....	41
4.1.3.1. UP150 PES Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları.....	42
4.1.3.2. UP150 PES Membranın AFM Görüntüleri.....	45
4.1.3.3. UP150 PES Membran İçin SEM Görüntüleri.....	45
4.1.3.4. UP150 PES Membran İçin EDX Sonuçları.....	46
4.1.3.5.MP005 PES Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları.....	47
4.1.4. Ticari Rejenere SelülozYapıda Ultrafiltrasyon Membranı (UC030 RC).....	48
4.1.4.1. UC030 RC Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları.....	48
4.1.4.2. UC030 RC Membranın AFM Görüntüleri.....	51
4.1.4.3. UC030 RC Membran İçin SEM Görüntüleri.....	52
4.1.4.4. UC030 RC Membran İçin EDX Sonuçları.....	52
4.1.4.5.UC030 RC Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları.....	54
4.1.5. Ticari Polivinildenflorür Yapıda Mikrofiltrasyon Membranı (MV020 PVDF)....	54
4.1.5.1. PVDF Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Sonuçları.....	54
4.1.5.2. PVDF Membranın AFM Görüntüleri.....	57
4.1.5.3. PVDF Membran İçin SEM Görüntüleri.....	57
4.1.5.4. PVDF Membran İçin EDX Sonuçları.....	58
4.1.5.5. PVDF Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları.....	59
BÖLÜM 5	61
SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER DİZİNİ

θ	: Temas Açısı
\emptyset	: Kontak Açısı
γ	: Yüzey gerilimi
γ_{sv}, γ_{sg}	: Katı-gaz arası yüzey gerilimi
γ_{sl}	: Katı-sıvı arası yüzey gerilimi
γ_{lv}, γ_{lg}	: Sıvı- gaz arası yüzey gerilimi
γ^d	: Yüzey enerjisinin dağılım bileşeni
γ^p	: Yüzey enerjisinin polar bileşeni
γ^{tot}	: Toplam yüzey enerjisi
θ_F	: Formamid temas açısı
θ_D	: Diiyodometan temas açısı
θ_U	: Ultrasafsu temas açısı
θ_H	: Hava temas açısı
θ_H	: Oktan temas açısı
γ_{sw}	: Katı-sıvı arasında arayüzey serbest yüzey enerjisi
γ_{sv}^p	: Katı yüzey enerjisinin polar bileşeni
γ_{sv}^d	: Katı yüzey enerjisinin dağılım (dispersiv) bileşeni
γ_{sv}	: Toplam katı yüzey enerjisi
γ_{sv}^{LW}	: Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz Van Der Waals (Dispers) bileşeni
γ_{sv}^{AB}	: Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit baz (AB) bileşeni
γ_{sv}^{top}	: Toplam serbest yüzey enerjisi
γ_{sv}^+	: Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni
γ_{sv}^-	: Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni
ΔG_{iwi}^{top}	: Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi
T	: Sıcaklık
C	: Her madde için karakteristik bir sabit
D	: Sıvının t sıcaklıkta yoğunluğu
d	: Buharın t sıcaklıkta yoğunluğu
x	: Sıvının genleşme katsayısı
r	: Yüzey pürüzlülüğü
θ_Y	: Young temas açısı

θ_C : Cassie Baxter temas açısı
t : Levhanın kalınlığı
Ra : Pürüzlülük değeri

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopisi
EDX	: Enerji dağılımlı X ışını analizi
ES	: Equation of state
FTIR/ATR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi-Attenuated Total Reflection
MF	: Mikrofiltrasyon
PES	: Polietersülfon
PVDF	: Polivinildenflorür
RC	: Reverse selüloz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SFE,SYE	: Serbest yüzey enerjisi
T _c	: Kritik sıcaklık
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
xDVLO	: Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek teorisi
ZP	: Zisman Plot

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Test meteryali olarak kullanılacak sıvılar için yüzey gerilimi değerleri	22
Çizelge 4.1. Membranlara Ait Pürüzlülük Katsayıları	30
Çizelge 4.2. NP030 PES Membran İçin Young , Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları	31
Çizelge 4.3. MP005 PES Membran İçin Young , Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları	37
Çizelge 4.4. UP150 PES Membran İçin Young , Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları	43
Çizelge 4.5. UC030 Membran İçin Young , Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları	49
Çizelge 4.6. PVDF Membran İçin Young , Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Temas Açılarının Şematik Gösterimi	3
Şekil 2.2. İlerleyen ve Gerileyen Temas Açısı Oluşumlarının Görseli	4
Şekil 2.3. Gonyometre Cihazının Çalışma Prensibinin Şematik Gösterimi	6
Şekil 2.4. Yakalanmış Kabarcık Yönteminin Esasının Şematik Gösterimi	7
Şekil 2.5. Temas Açısı, Yüzey Enerjisi ve Islanabilirlik İlişkisi	9
Şekil 2.6. Yakalanmış Kabarcık Yönteminin Mekanizması ve Oluşan Yüzey Enerjisi Bileşenleri	11
Şekil 2.7. Suyun Oluşturduğu Damla, Temas Açısı Hesaplama Yöntemi ve Young Denklemi Formülü Gösterimi	12
Şekil 2.8. Wenzel Modeli	13
Şekil 2.9. Cassie Baxter Denklemi	14
Şekil 2.10. xDVLO Modeli	14
Şekil 2.11. Membranların İki Faz Ayırma Mekanizmaları	16
Şekil 2.12. Basınç Sürücü Kuvveti Altında Çalışan Membranların Proseslerdeki Fonksiyon Dağılımı	17
Şekil 2.13. PES'e Ait Kimyasal Formül	17
Şekil 2.14. PVDF'ye Ait Kimyasal Formül	19
Şekil 3.1. Temas Açısı Analizinde Kullanılan Cihazın Görseli	22
Şekil 3.2. FTIR/ATR Cihazı	27

Şekil 3.3. SEM Cihazı	27
Şekil 3.4. Agar Sputter Coater Cihazı	28
Şekil 3.5. AFM Cihazı	29
Şekil 4.1. (a) NP030 PES membranın 2 boyutlu AFM görüntüsü	32
(b) NP030 PES membranın 3 boyutlu AFM görüntüsü	
Şekil 4.2. (a) 60x büyütülen NP030 PES membranın SEM görüntüsü	34
(b)10.00 kx büyütülen NP030 PES membranın SEM görüntüsü	
Şekil 4.3. NP030 PES membranın EDX spektrumları	35
Şekil 4.4. NP030 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu	36
Şekil 4.5. (a) MP005 PES membranın 2 boyutlu AFM görüntüsü	39
(b) MP005 PES membranın 3 boyutlu AFM görüntüsü	
Şekil 4.6. (a) 60x büyütülen MP005 PES membranın SEM görüntüsü	40
(b) 10.00 kx büyütülen MP005 PES membranın SEM görüntüsü	
Şekil 4.7. MP005 PES membranın EDX spektrumları	41
Şekil 4.8. MP005 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu	42
Şekil 4.9. (a) UP150 PES membran için 2 boyutlu AFM görüntüleri	45
(b) UP150 PES membran için 3 boyutlu AFM görüntüleri	
Şekil 4.10. (a) 60x büyütülen UP150 PES membranın SEM görüntüsü	46
(b) 10.00 kx büyütülen UP150 PES membranın SEM görüntüsü	
Şekil 4.11. UP150 PES membranın EDX spektrumları	47
Şekil 4.12. UP150 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu	48
Şekil 4.13. (a) UC030 membran için 2 boyutlu AFM görüntüleri	51
(b) RC membran için 3 boyutlu AFM görüntüleri	
Şekil 4.14. (a) 60x büyütülen UC030 membranın SEM görüntüsü	52
(b) 10.00 kx büyütülen UC030 membranın SEM görüntüsü	

Şekil 4.15. UC030 membranın EDX spektrumları	53
Şekil 4.16. UC030 membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumları	54
Şekil 4.17. (a) MV020 PVDF membran için 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) MV020 PVDF membran için 3 boyutlu AFM görüntüsü	57
Şekil 4.18. (a) 60x büyütülen PVDF membranın SEM görüntüsü (b) 10.00 kx büyütülen PVDF membranın SEM görüntüsü	58
Şekil 4.19. PVDF membranın EDX spektrumları	59
Şekil 4.20. PVDF membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrum	60

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Membran ayırma teknolojisinde en önemli problem membran kirlenmesi olarak bilinmektedir (Palacio vd., 1999). Kirlenme düzeyinin boyutu membranın temas ettiği çözeltinin karakteristik özellikleri ve mevcut kuvvetler yanında ayrıca membran materyali ve membranın yüzey özellikleri ile ilişkilidir. Kirlenme ile ilişkili membran yüzey özellikleri membranın yüzey yükü, pürüzlülüğü, gözenekli veya gözeneksiz olması ve yüzey hidrofobitesidir. Genellikle kirlenmenin engellenebilmesi için membranların hidrofilik bir meteryalden üretilmesi tercih edilmektedir. Ancak hidrofilik membranların dayanım özellikleri hidrofobik membranlar kadar iyi değildir (Cornelissen vd., 1998). Bu nedenle membran üretiminde yüzey hidrofobitesinin belirlenmesi membranların kullanım alanlarının saptanması için çok önemlidir.

Pek çok yüzeyde olduğu gibi membran yüzeylerinin hidrofobik karakterinin ortaya koyulması için temas açısı ölçümlerinden yararlanılır. Literatür incelendiğinde gözenekli polimerik membranlarda temas açısı ölçümleri için genellikle asılı damla yönteminin tercih edildiği görülmektedir. Ancak polimerik membranlarda asılı damla yöntemiyle gerçekleştirilen yöntemlerde elde edilen sonuçlar tekrarlanabilir değildir. Bunun temel nedeni özellikle hidrofilik özellikteki membranlarda suyun membran gözeneklerinden içeri nüfuz etmesidir. Bu nedenle alternatif olarak özellikle hidrofilik yüzeyleri temas açısı ölçümlerinde yakalanmış kabarcık yöntemi geliştirilmiştir.

Düzgün, pürüzsüz, homojen olan ve herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde çözünmeyen katı yüzeylerde, sıvı damlasının oluşturduğu temas açısı farklı yaklaşımlar

kullanılarak yüzey serbest enerjisinin hesaplanması için kullanılan bir yöntemdir. Yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında genellikle Young Laplace denklemi kullanılır. Ancak bu denklem yüzeyi pürüzlü ve heterojen nitelikte katılar için geçerli olmamaktadır. Bunun için temas açıları ölçümünde alternatif yöntem ve modellerin kullanımı yoluna gidilmiştir (Gulec, 2004).

Yüzey özellikleri birbirlerinden farklı olan polietersülfon (PES) yapıda nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları ile rejenere selüloz yapıda ultrafiltrasyon ve polivinilidenflorid (PVDF) yapıda mikrofiltrasyon membranları kullanılarak yüzey özelliklerinin temas açısı ölçümleri üzerine etkileri incelenmiştir. Membran polimerik yapısı, gözenek büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğünün açı ölçümleri üzerine etkisi hem asılı damla yöntemi hem de yakalanmış kabarcık yönteminde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yüzey enerjisi, asılı damla yöntemiyle elde edilen temas açısı değerleri ve bu temas açısı değerlerinin pürüzlülük faktörü dikkate alınarak (Wenzel yaklaşımı) düzeltilmiş temas açısı değerleri kullanılarak, asit-baz yöntemiyle hesaplanmış; karşılaştırmalı olarak ise, yakalanmış kabarcık yöntemiyle elde edilen temas açısı değerleri kullanılarak, geometrik ortalama eşitliği yöntemiyle hesaplanmıştır.

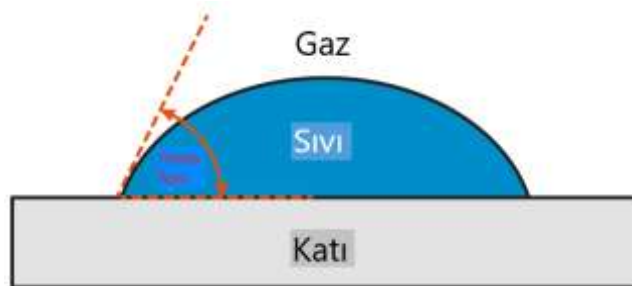
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Temas Açısı

Temas açısı ölçümü kolay, kullanışlı ve duyarlı bir yöntemdir ve ilk kez 1805 yılında katı, sıvı ve gaz arasındaki denge göz önüne alınarak Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (Hüner & Güleç, 2016).

Temas açısı kavramı sıvı ile katı yüzey arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Katı haldeki yüzey ile sıvı temas ettiğinde denge oluşur ve sıvı damlası ile katı yüzeyin temas ettiği bölgede temas açısı (θ) oluşur (Şekil 2.1). Temas açısı kavramını ilk araştıran ve bir sıvının katı bir yüzeyi ıslatması sonucunda yüzey üzerine yayılmasını ve temas açısı ile ilişkisini tanımlayan ilk bilim insanı Thomas Young olmuştur (Pulat, 1990).



Şekil 2.1. Temas açısının şematik gösterimi.

2.1.1. Statik (Durağan) Temas Açısı

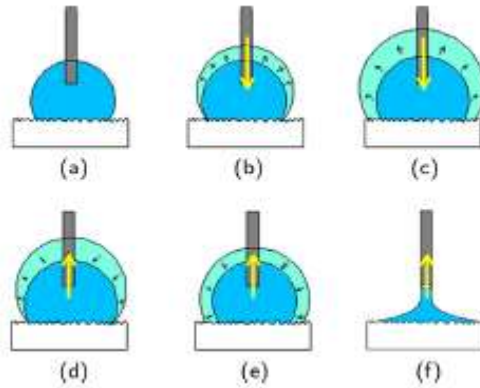
Pürüzsüz katı yüzey üzerine sıvı damlasının yerleştirilmesiyle ve durgun damlanın temas açısı kamera ile gonyometre cihazında kullanılarak ölçülmesi en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemin aslı damlanın profilini belirlemektir. Durgun damlanın temas açısı mikroskop kullanılarak çekilen resimde kullanılan analiz yazılımı sayesinde tanjant değeri belirlenir. Bu bilgisayarda kullanılan video- kamera ile ölçülmektedir (Çiftçi, 2018).

2.1.2. İlerleyen Temas Açısı

Sıvı damlası katı yüzeye bırakıldığı anda katının, sıvı ile temas ettiği bölgede, katının gözenekleri içinde bulunan hava ve girintinin engellenmesi, yayılmaya çalışan damlanın ise katı ile temas ettiği anda yüzey geriliminde değişiklik olduğundan dolayı damla hızlı bir şekilde yayılamaz. Damlanın şekli yarım yuvarlak olur. Bu anda temas açısı ölçülür ve buna ilerleyen temas açısı (advancing contact angle) denir (İnan, 2007).

2.1.3. Gerileyen Temas Açısı

Bir süre sonra sıvının yayılması biter, termodinamik dengeye ulaşan sıvı damlası enjektöre sıvı çekildiği zaman ya da katı yüzeye eğim verildiğinde, yüzeyin üzerinde bulunan sıvı damlası, katı ile sıvının arasında bulunan boşluklara dolar. Yüzey gerilimi değişmiş olur. Böylelikle katı yüzey üzerindeki sıvı daha iyi bir şekilde yayılma gösterir. Temas ağısında küçülme meydana gelir. Bu anda temas açısı ölçülür ve buna gerileyen temas açısı (receding contact angle) adı verilir (İnan, 2007).



Şekil 2.2. İlerleyen ve gerileyen temas açısı oluşumlarının görseli (Sarkar, 2020).

Şekil 2.2’de, (a) Sabit damlacık hacmi sabit temas açısı (b) temas hattı ilerlemesinden önce damlacığın hacmi artışı (c) sıvı hacminin artışıyla sıvının temas ettiği alanın genişlemesi (d) durgunluğun başlamasından önce sıvı artışında azalma (sabitlenmiş sıvı hattı) (e) gerileyen temas hattı ile hacimde azalma (f) sabitlenmiş temas hattı ile sıvı hacminde azalmayı temsil etmektedir (Sarkar, 2020).

2.1.4. Temas Açısı Karmaşası

Young eşitliğinin uygulanabilmesi için ideal bir yüzey olması gerekir. Yani yüzeyin düz, pürüzsüz, sıvı ya da buhar absorpsiyonu ile bozulmamış olmalıdır. Eğer bu şartlar sağlanmışsa temas açısı tektir. Gerçek yüzeylerde (pürüzlü, heterojen) ise sıvı damlası temas ettiği noktalarda farklı açılar verebilmektedir. Bu durumda Young açısına eşit değildir. İdeal olmayan yüzeydeki damla, yüzeye eğim verecek olursa temas açısı ilerleyen noktada maximum, gerileyen noktada ise minimum değere ulaşır. Bu yüzden maximum değer ilerleyen temas açısı, minimum değer ise gerileyen temas açısı olarak adlandırılır. İlerleyen ve gerileyen temas açısındaki farka ‘*Temas açısı karmaşası*’ denir (Cansoy, 2011).

Termodinamik ve kinetik olmak üzere iki tür temas açısı karmaşası vardır. Yüzeyin karakteristik bir özelliği olan, yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik termodinamik temas açısı karmaşasına sebep olur (Pogorzelski, 2013).

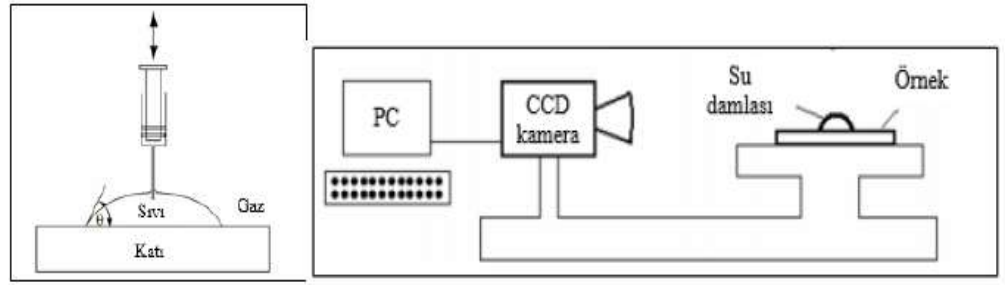
2.2. Katı Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümlerinde Kullanılan Yöntemler

Temas açısını belirlemenin birçok yöntemi vardır. Bunlardan birincisi; Du Nouy Ring ve Wilhelmy Plate metodudur. Bu yöntemde numune ve sıvı arasındaki kuvvete dayalı kuvvet ölçümüdür. İkincisi ise Young - Laplace kullanarak basınç ölçümüdür. Bu yöntemde her iki ara yüzün arasındaki basınç farkına dayalı temas açısını hesaplamak için kullanılan bir denklem vardır. Üçüncü yöntem ise gonyometri yöntemidir. Test yüzeyindeki sıvı veya gazın denge durumuna bağlı olarak bir kamera tarafından çekilerek belirlenmesidir. Bir kamera tarafından yakalanan su ya da hava kabarcığının görüntüsünden kabarcığın temas açısı doğrudan okunur. Literatürde de en çok kullanılan yöntem üçüncü yöntem olmuştur (Xue, 2014). Tez kapsamında literatürde en çok

kullanılan “asılı damla yöntemi”, göreceli olarak daha az kullanılan “tutuklanmış kabarcık yöntemi” ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2.2.1. Asılı Damla Yöntemi

Bu yöntem sıvının, katı ile temas ettiği bölgede denge haline geldiği anda temas açısını ölçmek için kullanılır. Literatürde oldukça fazla tercih edilmektedir. Bu yöntemin temeli Şekil 2.3’de görüldüğü üzere katı, sıvı ve gaz faz dengesine dayanmaktadır (Güleç, 2004; Gün, 2017).



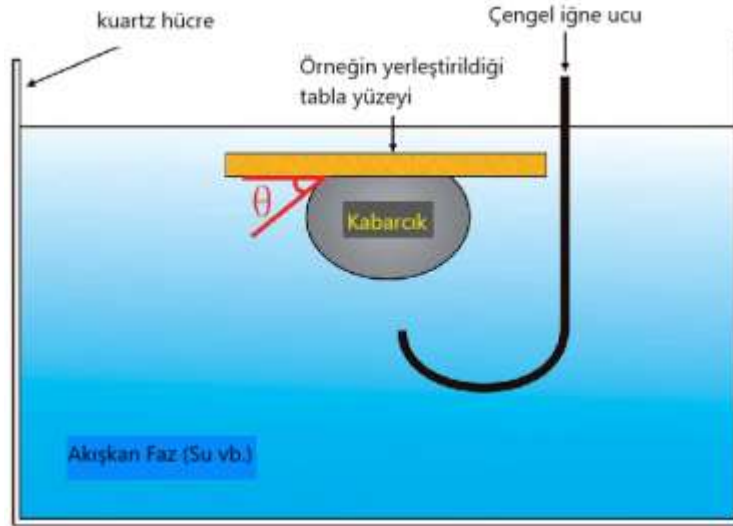
Şekil 2.3. Gonyometre cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi (Gün, 2017).

Bu yöntemde gonyometre adı verilen cihaz kullanılır (Gün, 2017). Temas açısı belirlenmek istenen sıvı, cihazda bulunan mikro şırınga ile katı olan yüzeye bırakılır. Oluşan damla görüntü netliği yüksek bir kamera ile çekilir. Damlanın hareketi ve özelliklerinin izlenebilmesi amacıyla bilgisayara kaydedilir. Çekilen fotoğraf sayesinde sayesinde sıvının temas açıları ölçülür. Young Laplace denklemi kullanılarak yüzey enerjileri hesaplanır (Cansever, 2016).

Kullanım kolaylığı nedeniyle heterojen yüzeylerin ıslanabilirliğini belirlemek için en çok tercih edilen yöntemdir. Yakalanmış kabarcık yöntemi ise asılı damla yöntemine göre daha nadir kullanılmaktadır. Teorik olarak iki yöntemde eşdeğer sonuçlar sağlamalıdır. Yakalanmış kabarcık yöntemi daha büyük ilerleyen temas açıları için kullanılır. Asılı damla yöntemi ise büyük gerileyen temas açıları için kullanılır (Guo, 2021).

2.2.2. Yakalanmış Kabarcık Yöntemi

Yakalanmış kabarcık yöntemi katı, sıvı, gaz veya katı, sıvı, sıvı arasında bulunan faz dengesine dayanmaktadır (Güleç, 2007). Taggart vd. (1930)'nın geliştirdiği yöntemde katı sıvının içerisinde bulunmaktadır. Alt yüzeyine hava kabarcığı hapsedilir ve böylelikle temas açısı ölçülür. Oldukça düşük miktardaki hava, sıvı içindeki katının içerisine iğne yardımı ile tutturulur. Temas açısı oluşturulur. Katı yüzeyin yatay olması oldukça önemlidir. Kullanılan sıvı miktarı da oldukça önem arz etmektedir. Fazla sıvı kullanımı, katının sıvı içerisinde şişmesine ve dağılmasına sebep olabilir (Düzyol, 2016). Katı ve sıvı yüzey arasında bulunan kabarcığın şekli, yüzeyin hidrofobikliği ve hidrofilitliği konusunda bilgi verir (İnan, 2007).



Şekil 2.4. Yakalanmış kabarcık yönteminin esasının şematik gösterimi (θ : temas açısı).

Yakalanmış kabarcık yönteminin diğer tekniklere göre bir avantajı yüzeyin tamamen ıslanmasıdır. Böylelikle ölçüm esnasında su ile özellikle polimerik membran gibi yüzeyler arasındaki etkileşimden kaynaklı herhangi bir değişim meydana gelmez (Tur, 2009). Yakalanmış kabarcık yönteminde yüzeyin sıvı ortamda bulunması sebebiyle kabarcığın geri çekilme açısını gözlemek için yeterli bir zaman olması da bu yöntemin diğer bir önemli avantajıdır (Zhang, 1989).

2.3. Yüzey Gerilimi, Yüzey Enerjisi ve Islanabilirlik

Yüzeyi 1 cm² arttırabilmek amacıyla birim uzunluğa kuvvet uygulanmasına yüzey gerilimi denir. Yüzey geriliminin birimi, Uluslararası Birimler Sisteminde mN.m⁻¹'dir. İntermoleküler kuvvet arttıkça yüzey gerilimi de artmaktadır (Aydar & Bağdatlıoğlu, 2014). Yüzey gerilimi katı ve sıvı maddelerde bulunmaktadır. Serbest yüzey enerjisi (γ) ise, yeni yüzey oluşturmak amacıyla sabit belirli bir sıcaklık ve basınçta birim alanda molekülleri yoğun olan fazdan yüzey alana getirmek amacıyla yapılması gereken işe denir (Eşitlik 2.1). Uluslararası Birimler Sisteminde birimi j.m⁻² dir (Cansoy, 2011).

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad [2.1]$$

Sıvılar söz konusu olduğunda yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında sayısal olarak bir fark görülmemiştir. Fakat birimleri farklıdır. Sıvı yüzeyler dışında katı yüzeyler veya çeşitli fazlar için de yüzey gerilimi söz konusudur. Sıvıların yüzey gerilimleri doğrudan ölçülebilmektedir. Statik ölçüm ve dinamik ölçüm olmak üzere 2 çeşit ölçüm yöntemi vardır. Belirli zaman aralığında değişmeyen yüzeylerin yüzey gerilimini ölçen yöntem statik ölçüm yöntemidir. Dengeye ulaşmamış yüzeylerin yüzey gerilimini ölçmek için kullanılan yöntem ise dinamik ölçüm yöntemi olarak adlandırılır (Uçar, 2012). Katı yüzeylerde sıvı yüzeylerde olduğu gibi bir hareketlilik söz konusu olmadığından dolayı yüzey enerjisi doğrudan yöntemler kullanılarak tespit edilemez. Bunun için temas açısı ölçümlerinden faydalanılır (Uçar, 2012).

Hemen hemen tüm saf sıvıların yüzey gerilimi sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi sıcaklığın artmasıyla moleküller arasındaki çekim gücünün azalmasıdır. Van der Waals kuvvetlerinin neden olduğu çekim kuvvetlerinin faz değişimine benzer bir olay olmadığı sürece sıcaklıkla çok fazla bir değişim göstermez (Güleç, 2007). Buharıyla dengede olan herhangi bir sıvının yüzey geriliminin yoğunlukla değişimi Eşitlik (2.2.)'deki bağıntıyla tanımlanmıştır.

$$c = \frac{\gamma}{(D-d)^4} \quad [2.2]$$

Bu eşitlikte c: Her saf madde için karakteristik bir sabit, D:Sıvının t sıcaklığındaki yoğunluğu d:Buharın t sıcaklığındaki yoğunluğunu ifade eder.

Bir sıvı damlasının katı bir yüzeyde yayılma derecesine ıslanabilirlik adı verilmektedir. Temas açısı kavramı ıslanabilirliğin derecesi hakkında bize bilgi verir. 0° temas açısı tam ıslanmayı ifade eder. 90° ve üstü açılar ise zayıf ıslanabilirliği ifade eder. ıslanabilirlik ölçümlerinde önemli olan faktörler; yüzey şekli, ortam sıcaklığı, yüzey kontaminasyonu, yüzeyin kimyasal ve fiziksel özellikleri, sıvının viskozitesi ve kimyasal uygunluğudur (Aslan, 2012). Temas açısı küçüldükçe yüzey enerjisi, yapışkanlık ve ıslanılabilirlik artış gösterir.



Şekil 2.5. Temas açısı, yüzey enerjisi ve ıslanabilirlik ilişkisi (Cansever 2016'dan adapte edilmiştir).

Bu süreçte hem sıvı moleküller arasındaki kohezyon kuvveti, hem de sıvı ve katı moleküller arasındaki adezyon kuvvetinden etkilenir. ıslanabilirlik terimi oldukça fazla kullanılmaktadır. Fakat onu tamamen ölçebilecek fiziksel bir ölçüm mevcut değildir. Buna rağmen katı bir yüzeyin ıslatma özelliklerini araştırmak için temas açısı analizi en çok kullanılan yöntemdir (Read, 2009).

ıslanılabilirlikle ilgili çalışmalar hızlı bir şekilde gelişmiştir. ıslatma özelliği gösteren binlerce yüzey geliştirilmiştir. Bu yüzeylerin ıslanılabilirliğini ifade edebilmek amacıyla pek çok terim kullanılmıştır. Su sevmeyen (Hidrofobik), su seven (hidrofilik), yağ sevmeyen (oleofobik), yağ seven (oleofilik) gibi tanımların araştırma alanı oldukça geniştir. Bu durumların oldukça fazla olduğunu ifade etmek amacıyla 'süper' kelimesi bu terimlerin başına ilave edilmiştir (Aygül, 2019).

2.4. Hidrofobiklik-Hidrofiliklik-Süperhidrofobiklik

Süperhidrofobik özelliklere sahip yüzeyler temel olarak mikro veya nano ölçekli ve düşük yüzey enerjili malzemelerden uygun morfolojinin kombinasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu özelliklerin elde edilebilmesi için yüzey enerjisinin azalması veya yüzey pürüzlülüğünün artırılması gerekmektedir. Yüzey enerjisi düştükçe katının sıvı

itme özelliği artmakta ve bu sayede hidrofobik özellik kazanmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü bazen katının doğal yapısında olsada laboratuvar ortamında da yapılan çalışmalarıda elde edilebilmekte ve bu şekilde hidrofillik özellikten hidrofobikliğe geçiş sağlanabilmektedir (Mark, 2013). Membranların yüzey pürüzlülüğü, geçirgenlik, tıkanma gibi durumlarla yakından ilgilidir (Esra, 2018).

$\theta < 90^\circ$ ise hidrofilik

$90^\circ < \theta < 150^\circ$ ise hidrofobik

$\theta > 150^\circ$ ise süperhidrofobik

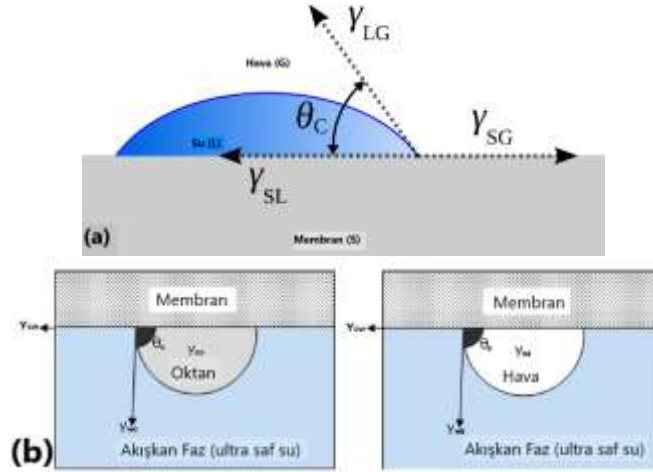
Katı yüzeylerin hidrofobikliği yüzeyin hem kimyasal bileşimi hem de geometrik mikro veya nano yapısıyla belirlenir (Yang, 2006).

Katı yüzeyin ıslanabilirliği birçok durumda önemli rol oynamaktadır. Örnek olarak yapay organlar gibi geniş kapsamlı uygulamalarda, kontak lenslerde, biyo malzemeler, biyofilm üretilmesi, süperhidrofobik yüzeyler, yapışkan olmayan ve kendi kendini temizleyen kaplamalar vb. verilebilir (Xue, 2014).

Herhangi bir yüzeyin ıslanabilirliğinin genel bir değerlendirmesi in-vitro olarak ölçülebilir. Bir yüzeyin ıslanabilirliği bir dizi faktöre bağlıdır. Sıvının gerilimi bunlardan bir tanesidir. Yalnız sıvının özelliği değil sıvı-katı kombinasyonunun etkileşimi ıslanabilirliği etkilemektedir (Maldonado & Morgan, 2007). Katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisi ile temas açısı arasındaki ilişki Young Eşitliği ile tanımlanmıştır (Eşitlik 2.3).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad [2.3]$$

Bu eşitlikte temas açısı değerini θ , katı ile gaz arasındaki yüzey gerilimi γ_{SG} , katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimi γ_{SL} ve sıvı ile gaz arasındaki yüzey gerilimi γ_{LG} şeklinde ifade edilmiştir. Bu gerilim değerlerinin hem durgun damla hem de yakalanmış kabarcık yöntemlerinde ortaya çıkış biçimleri şekil 2.6'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.6. Yakalanmış kabarcık yönteminin mekanizması ve oluşan yüzey enerjisi bileşenleri. γ_{sg} : katı-gaz ara yüzey enerjisi, γ_{sl} : katı-sıvı ara yüzey enerjisi, γ_{gl} : gaz-sıvı ara yüzey enerjisi, θ : temas açısı (Wang vd., 2009)

Young denkleminin kurulabilmesi için katının yüzeyinin düzgün olması, yüzeyinde herhangi bir pürüz bulunmaması, homojen olması ve ölçüm yapılacak sıvıyla herhangi bir etkileşime girmemesi gerekmektedir. Bu özellikte olan katı yüzeylerde Young denklemi uygulanabilir (Gün, 2017). Young denklemi için, sıvı damlası hareket haline geçene kadar katı, sıvı ve gaz fazının toplam yüzey gerilimleri 0 olur (Cansever, 2016). Sıvılardaki iç kısım ve yüzeyi arasında bir denge söz konusudur. Bundan dolayı yüzey serbest enerjisi her yerde aynıdır. Ancak katı yüzeylerde, yüzey serbest enerjisi her yerde aynı değildir.

2.5. Yüzey Özelliklerinin Temas Açısına Etkisi

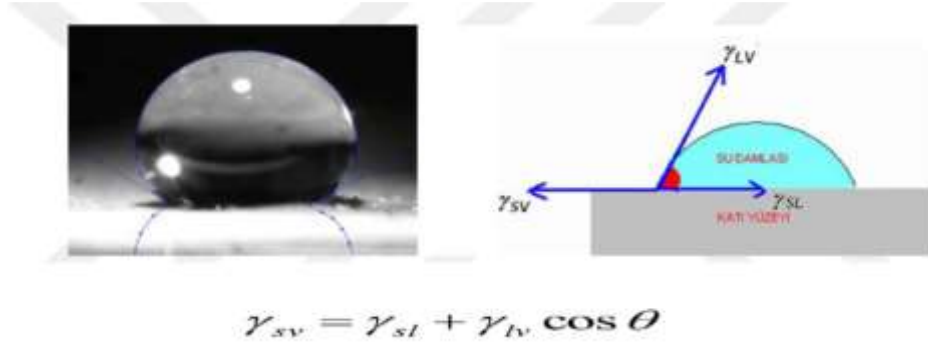
Temas açısı yüzeyin özelliklerine göre değişim gösterebilmektedir.

2.6. Yüzey Enerjisinin Hesaplanmasında kullanılan Modeller

2.6.1. Young Laplace Denklemi

“İdeal bir katı yüzeyin yani atomik olarak düz, kimyasal olarak homojen, izotropik, çözünmez, tepkimeye girmeyen ve deforme olmamış katı yüzey olduğunda dengesizlikteki ıslanabilirliği, statik denklem açısının Young denklemi θ katı-gaz, katı-

sıvı ve sıvı-gaz arasındaki yüzey gerilimi ile ilgilidir” (Demir, 2019). Temas açısı ve hesaplama yöntemi Şekil 2.7’ de verilmiştir.



Şekil 2.7. Suyun oluşturduğu damla, temas açısı hesaplama yöntemi ve Young denklemi formülü gösterimi (Demir, 2019).

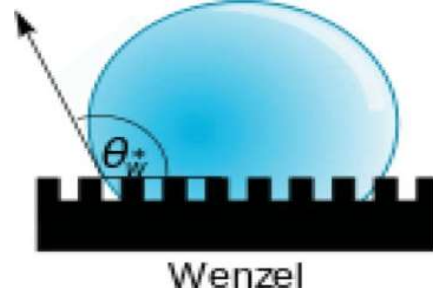
Young denklemi ideal bir katı yüzey için olan bir denklemdir. Gerçek yüzeyler pürüzlü ve kimyasal olarak homojen değildir. Bu durumda Young denklemi uygulanabilir değildir. Bunun için iki denklem geliştirilmiştir. Bu yöntemler Cassie Baxter ve Wenzel denklemlerinin kullanımı ile ilgilidir (Demir 2019).

2.6.2. Wenzel Denklemi

Tekstil yüzeylerinde yapılan çalışmalarda suya itici özellik kazandırmak için (Wenzel,1936) yüzey pürüzlülüğünün su temas açısını önemli ölçüde değiştirebileceğini ileri sürmüştür. Wenzel denkleminde (Eşitlik 2.4) göre su, Şekil 2.8 'de olduğu gibi yüzeydeki tüm alanları takip ederek ilerlemektedir. Wenzel'in denklemi homojen (aynı derece ıslanma) olarak isimlendirilir. Denklemde düz olmayan yüzeylerde su temas açısını bulmak için Young denkleminin temas açısıyla (θ_Y) yüzey pürüzlülüğü (r) kullanılmaktadır.

$$\cos\theta_W = r \cdot \cos\theta_Y \quad [2.4]$$

Bu eşitlikte θ_W : Wenzel temas açısı, θ_Y : Young temas açısı ve r : pürüzlülük katsayısını ifade etmektedir.



Şekil 2.8. Wenzel Modeli

Wenzel'in geliştirdiği formül Young denkleminin geliştirilmiş halidir. θ değeri Young denkleminde tanımlanan temas açısı ile ilgilidir. Pürüzlülük faktörü (r) ise temas eden katı ve sıvı yüzeyin gerçek alanı ile yansıtılan yüzey alanı arasındaki oran ile ilgilidir (Demir, 2019).

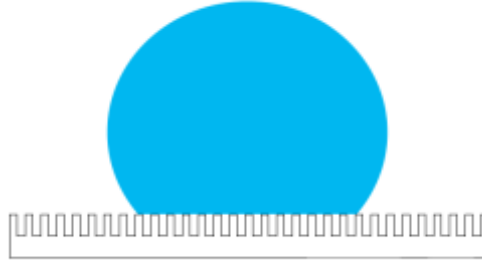
Wenzel tarafından tahmin edilen temas açısı θ_W deneylerde nadiren gözlemlenir. θ_W tipik olarak bir ara değer olan ve deneysel olarak değerlendirmesi çok zor olan en kararlı temas açısıdır. Ayrıca Wenzel denklemi, damla boyutlarından çok daha düşük boyutta topografik kusurları olan yüzeylerle sınırlıdır. Wenzel denklemi sıvının yüzey boyunca tamamen nüfuz ettiğini varsayar (Morilla, 2019).

2.6.3. Cassie-Baxter Denklemi

Cassie-Baxter (1944) pürüzlülüğün, katı yüzey üzerinde bulunan damlanın hareketinde meydana getirdiği değişikliği, pürüzlülüğün etkisini açıklamak amacıyla başka bir model (Eşitlik 2.5) ortaya koymuştur. Wenzel'den farklı olarak Şekil 2.9 'da gösterilen bu modelde, ıslanmanın heterojen (yani ıslanmanın aynı derecede olmadığı) olduğu varsayılır; sıvı içerisinde bulunan boşluklara hava hapsedilir. Bu durumda sıvı ile katı arasındaki temas alanı en alt düzeye düşürülürken sıvı ile hava arasındaki alan en üst düzeye ulaşmış olur. Böylece sıvı küresel damlalar oluşturmaya zorlanır. Bu denklemde, Young temas açısı (θ_Y) ve katı-sıvı temas alanının su damlasının geometrik izdüşüm alanına oranı (f) kullanılmaktadır.

$$\cos\theta_C = f \cdot \cos\theta_Y + f - 1 \quad [2.5]$$

Bu eşitlikte θ_C : Cassie-Baxter temas açısı, θ_Y : Young temas açısı ve f : Katı-sıvı temas alanının su damlasının geometrik izdüşüm alanına oranını ifade eder.

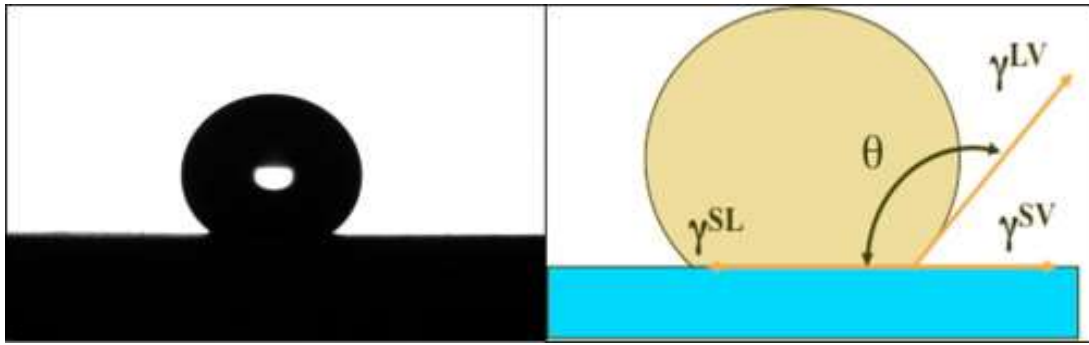


Şekil 2.9. Cassie-Baxter Denklemi

Cassie Baxter durumu için; Damlacıklar sadece mikro/nano yapıların uçlarına dokunur ve havayı altta hapseder. Böylece pürüzlü yüzeylerde asılı kalır (Zhang, 2021)

2.6.4. xDVLO Denklemi

Yüzey hidrofiliğinin değişimini belirtmek için xDVLO teorisi kullanılır. Pozitif bir G_{wi} değeri hidrofilik yüzey özelliklerini gösterirken, negatif G_{wi} değeri hidrofobik yüzey özelliklerini ifade eder (Hüner & Güleç, 2017).



Şekil 2.10. xDVLO Modeli

Klasik xDVLO yönteminde temas halindeki iki yüzey arasında toplam etkileşim enerjisi çekici, itici elektrostatik enerjiler Van Der Waals toplamı ile tahmin edilir. Daha sonra Oss ve ark. xDVLO teorisinde sıvı ortam ile temas halindeki yüksek enerjili yüzeyler için Lewis asit baz (polar) etkileşimlerinin eklenmesini önermişlerdir (Eşitlik 2.6).

$$W_{vdw} = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{l^2} + \frac{1}{t_2+l+t_1} - \frac{1}{(l+t_1)^2} - \frac{1}{(l+t_2)^2} \right) \quad [2.6]$$

Burada t levhanın kalınlığı ve l ayırma mesafesidir (Mypati, 2021).

2.7. Membranlar

İlk olarak membran difüzyon deneyi Fransız Abbe Nollet tarafından 1748 yılında gerçekleştirilmiştir. Şarap fiçisi ağzına hayvan derisi geren Nollet su dolu fiçiyi şarap fiçisini batırarak suyun deriden geçerek şarap fiçisine geçtiğini ama şarabın deriyi geçemediğini görmüştür. Böylelikle ozmoz keşfedilmiştir. 19. ve 20. Yüzyıl başlarında membran sistemler laboratuvar ölçekli çalışılmıştır. 1960' dan itibaren ise büyük ölçekli sistemlere geçilmiştir. Günümüzde ise su ve atık su arıtımında alternatif olarak kullanımı ön plandadır. Membran proseslerde kullanılan membranlar özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır (Demirkol, 2014).

Farklı yapılarda ve özelliklerde olan membranların üretilmesiyle ve membran teknolojilerinde ortaya çıkan gelişmelerle birlikte membran teknolojileri; içme suyu arıtımı, atık su arıtımı, tuz giderimi, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin ayrılması, endüstrilerin ihtiyaç duyduğu proses suyu temini, mevcut su kaynaklarının korunması ve yeni kaliteli su kaynaklarının oluşturulması alanlarında kullanılmaktadır (Acarer, 2020).

Membranlarda yaşanan en büyük problem kirlenmedir. Bu membran uygulamaları esnasında karşılaşılan ciddi kirlenme sorunları sebebiyle son yıllarda yüzey modifikasyonu için büyük çabalar harcanmıştır. Bu sorunu azaltmak için MF ve UF membranlar gerçekleştirilmiştir. Kirlenmenin biyomakromoleküller ile geleneksel membranların hidrofobik yüzeyleri arasındaki 'hidrofobik etkileşimlerden' kaynaklandığı düşünülmektedir (Wang, 2002).

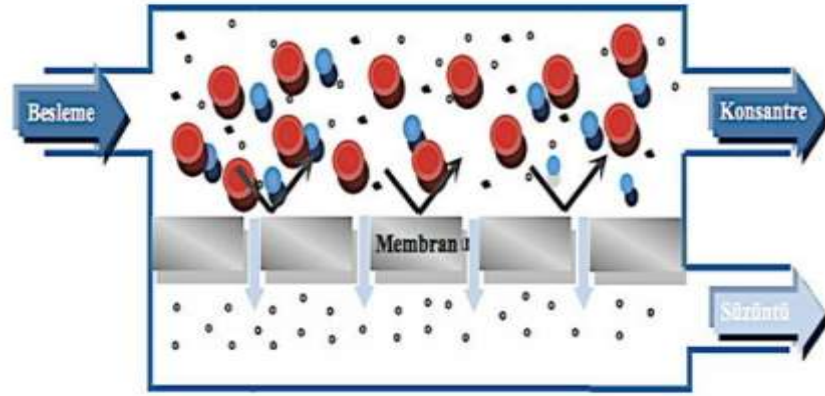
Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon gibi pek çok membran prosesi için, protein absorpsiyonundan kaynaklanan akı düşüşü, konsantrasyon polarizasyonu, gözenek tıkanması, jel tabakası oluşumu vb., büyük ölçüde itici bir sorundur. Sulu çözelti işleme ve biyolojik ayırmada membran ayırma işlemlerinin geniş ölçekli uygulamalarını engeller (Liu, 2015).

Daha hidrofilik, daha yumuşak ve nötr yüklü membranlar düşük kirlenme potansiyeline sahiptir (Baek, 2012).

2.7.1. Membranların Çalışma Prensipleri

Membranlar iki fazı ya da iki ortamı birbirinden ayırmak amacıyla kullanılır. Maddelerin bir ortamdan diğer ortama geçişini sağlayan metal, organik polimer veya inorganik polimer yapıda geçirgen ya da yarı geçirgen malzemeye membran denir (Akarçay, 2019).

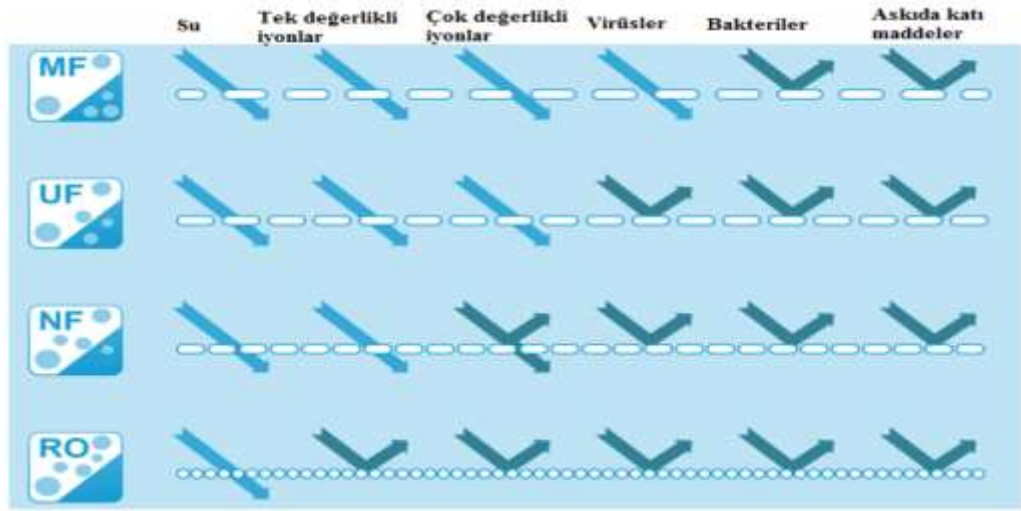
Membranların birbirinden farklı iki fazı ayırma mekanizmaları Şekil 2.11' de verilmiştir.



Şekil 2.11. Membranların iki fazı ayırma mekanizmaları (Akarçay, 2019).

2.7.2 Membranların Sınıflandırılması

Sürücü kuvveti basınç olan membran uygulamalarında kullanılan membranlar gözenek büyüklüklerine göre ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranları şeklinde sınıflandırılır (Şekil 2.12).

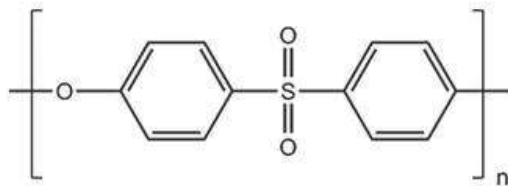


Şekil 2.12. Basınç sürücü kuvveti altında çalışan membran proseslerdeki fonksiyon dağılımı (Demirkol, 2014).

2.7.3. Polietersülfon (PES) Membranlar

Polietersülfon (PES) yüksek performanslı, düşük maliyetli ve modifikasyon çalışmalarında fazla kullanılan bir membrandır. Bu özellikleri sayesinde oldukça popüler membran üretim malzemesi haline gelmiştir. PES membranlar yüksek sıcaklıkta ve geniş pH aralığında (1-12) kullanılabilir. Ayrıca iyi kimyasal dayanım özelliğine de sahiptir. Ancak bunların yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Hidrofobik özellikte olduklarından dolayı tıkanmaya karşı dirençleri oldukça düşüktür. PES membranların kimyasal olarak modifiye edilmeleri de oldukça zordur. Polietersülfona ait kimyasal formül Şekil 2.13’de gösterilmiştir (Acarer, 2020).

Literatür incelendiğinde PES polimerinden üretilmiş membranların dayanımının diğer polimerlere göre oldukça fazla olduğu ancak bu membranlarda en sık karşılan problemin hidrofobik karakterleri nedeniyle kirlenme eğilimlerinin yüksek olması olduğu görülmektedir (Paşaoğlu, 2015).



Şekil 2.13. PES’a ait Kimyasal Formül (Acarer, 2020).

PES membranlar birçok iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için önemli bir membran ayırma malzemesidir. Isıl direnci yüksektir. Çevresel dayanıklılığının yanı sıra kolay işlenebilmektedir. PES membranların hidrofobikliği, düşük membran akısına zayıf kirlenme önleyici özelliklere sebep olmaktadır (Maximous, 2009).

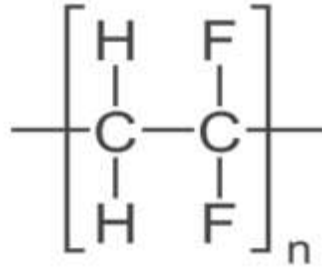
Membranlar her zaman asimetric yapı gösterirler ve faz ters çevirme yöntemleriyle hazırlanırlar. Yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kullanım alanları arasında tıp ve biyomedikal vardır. Yapay organlarda ve kan saflaştırmada kullanılabilirler. PES membranlar suda stabil ve inert yapıdadırlar (Zhao, 2013).

2.7.4. Poliviniliden Florür (PVDF) Membranlar

PVDF membran ilk olarak Kawai tarafından keşfedilmiş ve çok çeşitli askeri, endüstriyel, biyomedikal alanda ve sensör geliştirme alanlarında yaygın olarak kullanılmıştır. PVDF, bakteri ve biyofilm oluşumuna karşı dirençli olduğundan ilaç ve gıda endüstrisinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Ayrıca su arıtma, membran damıtma, gaz ayrıştırma, kirletici maddelerin uzaklaştırılması, biyoetanol geri kazanımı, kompozit membranların hazırlanması gibi kullanım alanları mevcuttur. Birçok çözücüye, asite ve hidrokarbona karşı yüksek dayanıma sahiptir. Mükemmel mekanik mukavemet ve sağlamlık, yüksek sıcaklık kapasitesi (150 °C ye kadar), yüksek saflık, UV ve nükleer radyasyona karşı direnç, sert ve esnek çeşitlerinin mevcut olması gibi özelliklere sahiptir (Turalı, 2019).

PVDF membranlar mükemmel kimyasal dirençleri, iyi kontrol edilen gözenekleri ve iyi termal özellikleri sayesinde MF ve UF 'da yaygın olarak kullanılır. Ortalama bir mikro gözenekli PVDF membranları 0.65 µm, gözenek boyutuna 125 µm kalınlığa ve 47 mm çapında milipora sahiptir (Wang, 2002).

PES membranlar gibi hidrofobik özellik gösteren PVDF membranların mekanik özellikleri çok iyidir. Ayrıca yüksek gerilim özelliklerine sahiptir. Yüksek gerilme kuvvetleri nedeniyle süperfiberler olarak adlandırılırlar. PVDF membranlar aşındırıcı bileşenlere karşı dirençlidirler. Yüksek sıcaklıklarda (90 °C gibi) işletilebilirler. PVDF' nin kimyasal formülü Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. PVDF'ye ait Kimyasal Formül (Acarer, 2020).

Flor içeren polimerlerin yüzey enerjisi oldukça düşüktür. Bu durum süperhidrofobik yüzey üretmek için uygundur. Ayrıca çoğu flor içeren polimere göre daha sert ve dayanıklıdır (Başaran, 2015).

PVDF süperhidrofobik, süperoleofik, lifli, düşük maliyetli, su ve yağ ayırımında yüksek verimli olduğundan dolayı kullanılan elektroçirime tekniği ile hazırlanmış membranlardır. Ultra ince lifli PVDF membranlardan yüksek 153° ye kadar su temas açısı ve neredeyse 0° yağ temas açısı gösterirler. Bu membranlar su içerisindeki yağ emülsiyonlarının ayrılmasında mükemmel performans gösterirler (Zhou vd., 2015).

2.7.5. Rejenere Selüloz Membranlar

Doğada en çok bulunan polimer selülozdur. Oldukça farklı, merak uyandıran bir membran malzemesidir. Polimerin yapısında bulunan hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik özellik gösterir. Bu durum kirlenmeye karşı direnç oluşturmalarına sebep olur. Moleküller içinde ve moleküller aralarında hidrojen bağları bulunur. Bu bağlar sayesinde çözücülere karşı dayanıklı olmasını sağlar. Organik çözücüde filtrasyon uygulamaları için uygundur. Selüloz kolay çözünmeyen bir maddedir her çözücüde çözünmezler. Fakat iyonik sıvılar selülozu çözebilir (İmir, 2019).

2.8. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi katılarda ve sıvılarda görülmektedir.

2.8.1. Katıların Yüzey Gerilimi

Katıların yüzeyinde bulunan moleküller sıvıların aksine hareketsizdirler. Atomlar, moleküller sadece kendi aralarında titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketler genellikle içeri doğru çekme hareketidir. Oluşan bu hareket sıvılarınkinden hareketinden oldukça

farklıdır. Aralarında bulunan bu farklılığa rağmen katılarda yüzey gerilimi oluşmadığı anlamına gelmez. Katı maddesinin üst tabakasının yüzeyi incelendiğinde bu maddenin yüzey özellikleride belirlenmiş olur. Bu yüzeylerin tabakaları eğer aynı kimyasal gruplardan oluşmuşsa ‘*homojen*’, farklı kimyasal yapılardan oluşmuşsa ‘*heterojen*’ yüzey denir. Bir maddenin homojenliği ve heterojenliği ıslanma, yapışma, absorpsiyon, biouyumluluk vb. gibi birçok özellikte rol oynamaktadır (Demir, 2019).

2.8.2. Sıvıların Yüzey Gerilimi

Bütün sıvılarda sıvının türüne göre farklılık gösteren moleküler arasında çekim vardır. Buna kohezyon kuvvetleri denir. Sıvılarda bulunan moleküller etrafındaki diğer moleküller tarafından her açıdan eşit bir şekilde yani küresel simetrik olarak çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Sıvıyı oluşturan molekülleri etkileyen kuvvetler birbirini dengelemektedir. Fakat sıvının yüzey kısmında bulunan bir molekül buhar fazdaki yoğunluk, sıvı fazdan daha düşük olmasından kaynaklı olarak yalnızca yüzeyin altındaki moleküller tarafından iç kısma doğru ilerlerler. Sıvıyı oluşturan moleküllerin potansiyel enerjisi, sıvı yüzeyindeki moleküllerin potansiyel enerjisinden düşüktür (Ertaş, 2010).

BÖLÜM 3

MATERYAL METOD

3.1. Materyal

Çalışmada ticari olarak Mycrodyn-Nadir GmbH (Wiesbaden, Almanya) firmasından temin edilmiş polimerik yapıda beş farklı membran kullanılmıştır. NP030 kodlu membran ince film özellikte ve polietersülfon (PES) yapıda nanofiltrasyon (NF) membranı, UC030 kodlu membran rejenere selüloz yapıda 30 kDa gözenek büyüklüğüne sahip ultrafiltrasyon (UF) membranı, UP150 kodlu membran PES yapıda 150 kDa gözenek büyüklüğüne sahip UF membranı, MP005 kodlu membran PES yapıda 0,05 mikron gözenek büyüklüğüne sahip mikrofiltrasyon (MF) membranı, MV020 kodlu membran polivinilidenflorid (PVDF) yapıda MF membranıdır. Test materyali olarak durağan damla yöntemi için ultra saf su, formamid ve diiyodometan; yakalanmış kabarcık yönteminde ise hava ve n-oktan kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Temas Açısı ölçümleri

Hem yakalanmış kabarcık yönteminde hem de durağan damla yönteminde temas açısı ölçümleri Şekil 3.1’de gösterilen cihaz Theta Lite Optical Tensiometer (KSV Attension Instruments, Helsinki, Finlandiya) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda x,y,z düzleminde hareket edebilen bir gövde, 60 fps hızında çekim yapabilen bir

dijital kamera, otomatik sıvı dispenser ve bilgisayar ve One Attention yazılım bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Temas açısı analizinde kullanılan cihazın görseli

3.2.1.1. Asılı Damla Yöntemi

Bu yöntemde 2 cm x 2 cm ölçülerinde kesilen membran yüzeyleri cihazda bulunan tablaya cam lam yüzeyine çift taraflı bant ile sabitlenmiştir ve otomatik dispenser yardımıyla 2,5 μ L hacminde test sıvıları (ultra saf su, diiyodometan ve formamid) damlatılmıştır. Oluşan açı değerleri bilgisayar yardımıyla kaydedilmiştir. Test sıvılarının damlatma hızı saniyede 2 mikrolitre olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir test sıvısı için membran yüzeyinden beş farklı noktadan ölçüm alınmıştır ve bu ölçümlerin aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları alınarak, temas açısı değeri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan test sıvılarının yüzey gerilimleri ile ilgili teknik bilgi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Test materyali olarak kullanılacak sıvılar için yüzey gerilimi değerleri (Güleç, 2004 ve Hüner, 2016’den adapte edilmiştir.)

Standart Sıvı	$\gamma^d (\gamma^{LW})$ $mJ.m^{-2}$	$\gamma^p (\gamma^{AB})$ $mJ.m^{-2}$	γ^{Total} $mJ.m^{-2}$	$\gamma^+ (mN/m)$	$\gamma^- (mN/m)$
Su	21,8	51,0	72,8	25,5	25,5
Formamid	39,0	19,0	58,0	2,28	39,6
n-oktan	21,8	0	21,8	-	-
Diiodometan	50,8	~0	50,8	0	0

γ^d : yüzey enerjisinin dağılım bileşeni; γ^p : yüzey enerjisinin polar bileşeni; γ^{total} : toplam yüzey enerjisi

3.2.1.2. Yakalanmış Kabarcık Yöntemi

Yöntemde membran yüzeyleri katı cam materyal olan küvet kapağına tutturularak küvet içerisindeki ultra saf su içerisine daldırılmıştır. Yüzeyin su içerisinde şartlanması sağlandıktan sonra yüzeye özel bir şırınga yardımıyla 2,5 µL hacminde hava ve n-oktan kabarcığı yollanarak yüzeyde oluşan açı değeri kaydedilmiştir. Yakalanmış kabarcık yönteminin esası katı/sıvı/gaz ve katı/sıvı/sıvı üçlü faz dengesine dayanmaktadır (Güleç, 2004).

Yakalanmış kabarcık yönteminde, yüzey enerjisi hesaplaması için kullanılacak olan denklemde hava ve oktanın dağılım, polar ve toplam yüzey enerjilerinin bilinmesi gerekmektedir. Literatür araştırıldığında hava ve oktan için gerekli bilgiler Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

3.2.2. Yüzey Enerjilerinin Hesaplanması

Yüzey enerjisi hesaplamalarında Young Laplace denklemi modifiye edilerek uygulanmıştır. Yakalanmış kabarcık yönteminde geometrik ortalama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için gerekli veriler Çizelge 3.1'e bakılarak yerleştirilmiştir. Yüzey enerjisi deneysel bir yöntemle hesaplanamaz. Deneysel yöntemlerden yararlanılarak hesaplama yapılması gerekir. Temas açısı, ıslanma ısısı vb. gibi değerler kullanılarak bazı hesaplamalar yapılır. Bu şekilde yüzey enerjisi hesaplanır (Evcin, 2018). Katı yüzey enerjisi hesaplanırken dispersive ve polar olmak üzere iki bileşen olarak ayrılmıştır. Dispersive γ^d şeklinde sembolize edilmiştir. Polar bileşen ise γ^p şeklinde gösterilmektedir. Hava ve oktan kabarcığı denemelerinden elde edilen temas açısı değerleri yüzey enerjisinin polar ve dağılım bileşenlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır (Roudman vd., 2000).

γ_{sv}^d : Katı yüzey enerjisinin dağılım bileşeni

γ_{sv}^p : Katı yüzey enerjisinin polar bileşeni

γ_{sv} : Toplam katı yüzey enerjisi

γ_{sw} : Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisini ifade etmektedir.

Yüzey enerjisi hesaplamasında kullanılan formüller Eşitlik 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de gösterilmiştir.

$$\gamma_{sv}^p = \frac{(\gamma_{wv} - \gamma_{ov} + \gamma_{wo} \cos\theta_o)^2}{4\gamma_{wv}^p} \quad [3.1]$$

$$\gamma_{sv}^p = 12,75 (1 + \cos\theta_o)^2 \quad [3.2]$$

$$\gamma_{sv}^d = \frac{[\gamma_{wv}(1 + \cos\theta_a) - 2\sqrt{51\gamma_{sv}^p}]^2}{4\gamma_{wv}^d} \quad [3.3]$$

$$\gamma_{sw} = 72,8 + \gamma_{sv} - 9,3381\sqrt{\gamma_{sv}^d} - 14,2829\sqrt{\gamma_{sv}^p} \quad [3.4]$$

İlk olarak γ_{sv}^p değeri hesaplanmıştır. Eşitlik 3.2’de oktan temas açısı ölçümündeki θ değeri kullanılmıştır. Membran için γ_{sv}^p değeri hesaplaması yapıldıktan sonra Eşitlik 3.3’te γ_{sv}^d değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamada hava temas açısı ölçümünde bulunan θ değeri, ilk aşamada hesaplanan γ_{sv}^p değeri formülde yerine koyulmuştur (Eşitlik 3.1). γ_{wv} , γ_{wv}^d değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelgeden bakılarak değerler yerleştirildikten sonra denklem çözülmüştür. γ_{sv}^p γ_{sv}^d değerleri bulunduktan sonra γ_{sv} değeri γ_{sv}^p γ_{sv}^d değerleri toplanarak hesaplanmıştır. γ_{sw} (katı-su arayüzey serbest enerjisi) formülünde önceki aşamalarda hesaplanan γ_{sv}^d , γ_{sv}^p , γ_{sv} değerleri Eşitlik 3.4’deki formülde hesaplanmıştır.

Asılı damla yöntemi için Van Oss Asit Baz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için gerekli veriler Çizelge 3.1’e göre Eşitlik 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8 ‘de kullanılmıştır.

$$\gamma_{sv}^{total} = \gamma_{sv}^{LW} + \gamma_{sv}^{AB} \quad [3.5]$$

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad [3.6]$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{sv} + \gamma_{LV} - 2[\sqrt{\gamma_{LV}^{LW} \gamma_{sv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{LV}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{LV}^+}] \quad [3.7]$$

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta) = 2 [\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{LV}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{LV}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{LV}^+}] \quad [3.8]$$

Asılı damla yönteminde Van Oss yaklaşımı kullanılarak Asit-Baz denkliği ile yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Elektron alışverişine göre hesaplamalar yapılmaktadır. Bu yöntemde katının toplam yüzey gerilimi kuvvetlerinin (polar olmayan) ve Lewis asit-baz (polar) kuvvetlerinin etkileşimlerinin toplamıdır. Apolar etkileşimleri London, dispersiyon (dağılım) kuvvetleri temsil etmektedir. Polar etkileşimler ise temsil eden asit- baz etkileşimleri (AB)'dir (Akbaş, 2018).

Van Oss Asit Baz yaklaşımı arayüzey etkileşimlerini açıklayan en iyi yaklaşımdır. Ara yüzey etkileşimleri toplam yüzey enerjisi analizini kullanarak karakterize edilir. Toplam yüzey enerjisi iki bileşenden oluşmaktadır. AB etkileşimleri ve LW etkileşimleri. AB etkileşimlerinde iki bileşenden oluşmaktadır. Elektron alan γ^+ ve elektron veren γ^- bileşenlerdir (Dikiciler, 2011).

Asılı damla yönteminde 3 farklı test sıvısı kullanılmıştır. Diiyodometan, formamid, ultrasaf su için kullanılacak bilgiler Çizelge 3.1' de verilmiştir. İlk olarak diiyodometana göre çözüm yapılması gerekmektedir. Eşitlik 3.8' de γ_{LV} değeri çizelgeden yararlanılarak yerleştirilmiştir. θ değerleri asılı damla yöntemi ile temas açılarının ölçümüdür. γ_{LV}^{LW} , γ_{LV} , γ_{LV}^+ değerleri için Çizelge 3.1'den yararlanılmıştır ve değerler formülde yerine koyulmuştur. 3 tane bilinmeyen vardır bunlar; γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ , γ_{sv}^- dir. Diiyodometan için γ_{sv}^+ , γ_{sv}^- değerleri Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi 0 olduğu için Eşitlik 3.8' de yerine yazıldığında γ_{sv}^{LW} değeri elde edilmiştir. 3 bilinmeyenli denklem 2 bilinmeyenli denkleme dönüşmüştür. Formamid ve ultrasafsu sıvıları içinde aynı işlemler yapıldığında γ_{sv}^+ , γ_{sv}^- değerleri bulunmuştur. Daha sonra γ_{sv}^{AB} değeri Eşitlik 3.6 'ya göre hesaplanmıştır. En son olarak γ_{sv}^{total} Eşitlik 3.5'e göre elde edilmiştir.

Kutupsal etkileşimler toplam yüzey enerjisinin önemli bir parçasıdır. Eşitlik 3.9 'da verilen G_{wi} değeri apolar Lifshitz Van Der Waals ve apolar asit baz (AB) kuvvetlerinin toplamıdır (Subhi, 2012).

$$\Delta G_{wi}^{tot} = \Delta G_{wi}^{LW} + \Delta G_{wi}^{AB} \quad [3.9]$$

Malzeme suya daldırıldığında iki varlık arasında etkileşiminin serbest enerjisi hidrofobiklik enerjisi olarak tanımlanır. $\Delta G_{wi} < 0$ olduğunda malzeme hidrofobik olarak

kabul edilir. Tam tersi olduğunda ise $\Delta G_{wi} > 0$ hidrofilik olarak kabul edilir. G_{wi} Eşitlik 3.10'da verilen formüle göre hesaplanmaktadır (Soumya, 2013):

$$\Delta G_{wi}^{Tot} = -2[(\gamma_i^{LW})^{1/2} - (\gamma_w^{LW})^{1/2}]^2 + 2((\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2} + (\gamma_w^+ \gamma_w^-)^{1/2} - (\gamma_i^+ \gamma_w^-)^{1/2} - (\gamma_w^+ \gamma_i^-)^{1/2}) \quad [3.10]$$

Asılı damla yönteminde, asit baz denkliği birde Wenzel denklemine göre hesaplanmıştır. Young denkleminde kullanılan açı değerleri, membranların Wenzel pürüzlülük katsayısı (r) ile çarpılarak Wenzel açıları elde edilmiştir (Eşitlik 3.11). Daha sonra aynı işlemler asit baz denkliğinde tekrardan hesaplanmıştır.

$$\cos(\theta_w) = r \cos(\theta_y) \quad [3.11]$$

Wenzel yönteminde kullanılan r katsayısı Eşitlik 3.12'de gösterilen formülle hesaplanmaktadır (Meiron, 2004).

$$r = \frac{2}{a} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + c^2} \quad [3.12]$$

Burada bilinmeyen 2 değer vardır. Bunlar a ve c 'dir. Burada a ile ifade edilen değer dalga boyudur (λ) bu değer Membranların AFM görüntülerinden elde edilmektedir. c ile ifade edilen değer ise AFM sonuçlarından elde edilen pürüzlülük faktörü olan R_a değeridir. Her membran için formüle göre r yani pürüzlülük katsayısı hesaplanır. Wenzel denkleminde hesaplama yapılırken hesaplanan r değeri yani pürüzlülük katsayısı kullanılır.

3.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) / Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) Analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile membranlardaki kimyasal grupların değişimleri TÛTAGEM bünyesinde mevcut olan ve Şekil 3.2'de gösterilen cihaz (Perkin-Elmer spectrum BX, Perkin-Elmer, Massachusetts, ABD) kullanılarak gözlemlenmiştir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır.



Şekil 3.2. FTIR/ATR Cihazı

FTIR / ATR analizinde 2cm x 2cm olarak hazırlanmış olan membranların aktif olan yüzeyleri cihazın kristal yüzeyine denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Işığın geliş açısı 90° olacak şekilde ayarlanmıştır. 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle, 20 tarama yapılmıştır.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) – Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) Analizi

Membran örneklerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron spektroskopisinde (Zeiss EVO LS10, Almanya) incelenmiştir (Şekil 3.3). Analizler Trakya Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (TÜTAGEM) bünyesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil. 3.3. SEM Cihazı

İlk olarak çalışmada kullanılan membranlar yüzeylerinin inceleme esnasında deforme olmasını engellemek için altınla kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Altın kaplamada agar sputter coater cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Agar Sputter Coater Cihazı

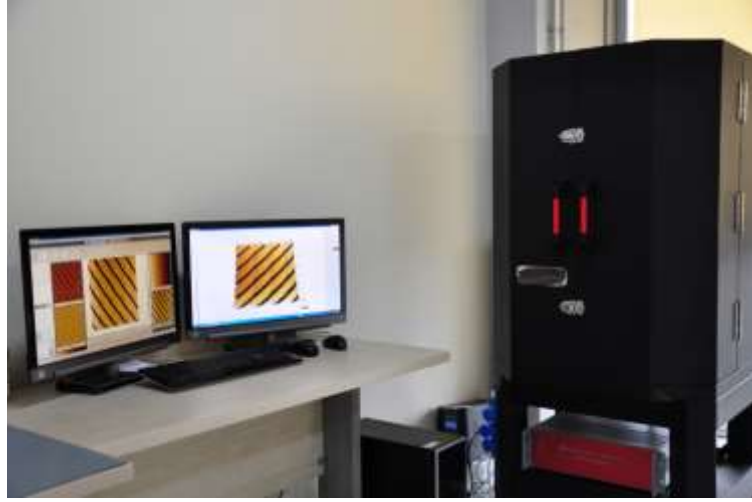
Örnekler yüksek vakum altında ve 2.5 kV voltaj altında direkt olarak incelenmiştir. Büyütme oranı olarak 60x, 500x, 1000x, 2500x, 5000x ve 10000x kullanılmıştır. Aynı zamanda EDX analizi gerçekleştirilebilmesi için kaplama yapılmayan membran örnekleri de ayrıca cihaza yerleştirilmiştir. EDX cihazında elementlerin kalitatif analizleri yapılabilmektedir.

3.2.5. AFM Analizi

Yüzey pürüzlülüğünün tespiti için Namık Kemal Üniversitesi NABİLTEM merkezindeki AFM cihazında (Şekil 3.5) gerçekleştirilmiştir. Yöntemde AFM (AFM Plus+, Nano Magnetics Instruments, Ankara, Türkiye) cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucunda membranın yüzeysel özellikleri yükseltisi, pürüzlülüğü, eğikliği, yamukluğu gibi özellikleri belirlenmiştir. Membranların 2 ve 3 boyutlu olarak görüntüleri alınmıştır.

AFM Sisteminde; algılayıcı prob, piezoelektrik seramikler, elektronik devre geri beslemesi ve bilgisayar bulunmaktadır. Cihazda bulunan silikon ya da silikon nitrürden yapılan iğne-yay sistemi atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir uca sahiptir. Bu iğne yayın ucundan dedektöre yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçüm yapılır. Bu analizde ön hazırlığa gerek duyulmaz. Yüksek çözünürlüğe sahip olan cihaz üç boyutlu olarak görüntüleme sağlar. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü hesaplanmasında kullanılacak parametreleri de verir (NABİLTEM).

Cihazın görüş alanı 1.25 mm-0.25 mm aralığındadır. 4 farklı şekilde tarama moduna sahiptir. Bu çalışmada yapılan AFM analizi için contact mode (temaslı yöntem) tercih edilmiştir.



Şekil 3.5. AFM Cihazı (NABİLTEM)

Seçilen tarama boyutu, membran pürüzlülüğünün doğru bir karakterizasyonunu elde etmek için tümsekler ve yeterli çözünürlük açısından incelenmiştir. Parametreler incelendiğinde R_a ortalama pürüzlülüğü, R_q kare pürüzlülüğü membran yüzey özelliklerini ifade etmektedir. R_a mutlak değerlerin aritmetik ortalamasıdır. Yüzeyde görülen yükseklikteki değişimler ve R_q değeri belirli bölgedeki yükseltinin standart sapmasıdır (Pereira vd., 2020).

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Membran Karakterizasyonu

Membranların yüzey enerjisi hesaplamalarında 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Young denklemine göre, Wenzel denklemine göre ve yakalanmış kabarcık yöntemine göre hesaplamalar yapılmıştır. Çalışmada Wenzel denkleminde, Young denkleminde farklı olarak pürüzlülük katsayısı katılmıştır. Pürüzlülük katsayıları AFM ölçümlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı Membranlara Ait Pürüzlülük Katsayıları

Membran Kodu	Ra (μm)	λ (μm)	r
NP030	0,006	0,037	1,13
MP005	0,01	0,12	1,01
UP150	0,032	0,216	1,04
UC030	0,058	0,446	1,03
PVDF	0,036	0,357	1,01

4.1.1. Ticari Polietersülfon (PES) Yapıda Nanofiltrasyon NP030 Membranı

4.1.1.1. NP030 PES membran için temas açısı ve yüzey enerjisi

NP030 PES membran için temas açısı sonuçlarından yararlanılarak 3 farklı yöntemde yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de bu yöntemler için kullanılacak değerler verilmiştir.

Çizelge 4.2. NP030 PES Membran İçin Young, Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları

Değer	Asit-Baz Yöntemi (Young)	Asit-Baz Yöntemi (Wenzel)	Yakalanmış Kabarcık Yöntemi
θ_{ssu}	69,2 ± 5,9	66,42± 6,71	-
θ_{fa}	53,2 ± 5,5	47,93± 5,67	-
θ_{dim}	21,5 ± 2,4	0±0	-
θ_{hava}	-	-	130,3±5,12
θ_{oktan}	-	-	113±0
γ_{sv}^{LW}	48,0±2,15	54,29±4,12	-
γ_{sv}^{AB}	3,0 ±0,2	3,61±0,2	-
γ_{sv}^{+}	0,16±0,03	0,23±0,03	-
γ_{sv}^{-}	14,21±2,3	14,22±2,12	-
γ_{sv}	51,0 ±5,2	57,90±5,33	52,14±3,6
G_{iwi}	-34,0 ±2,3	-37,64±2,4	-
γ_{sv}^P	-	-	24,66±3,5
γ_{sv}^d	-	-	27,48±2,2
γ_{sw}	-	-	5,07±0,2

θ_{ssu} : Ultrsafsu temas açısı θ_{fa} : Formamid temas açısı θ_{dim} : Diiodometan temas açısı θ_{Hava} : Hava temas açısı θ_{oktan} :Oktan temas açısı γ_{sv}^P = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz-van der Waals (Dispers) bileşeni γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni γ_{sv}^{+} = Toplam serbest yüzey enerjisi γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi

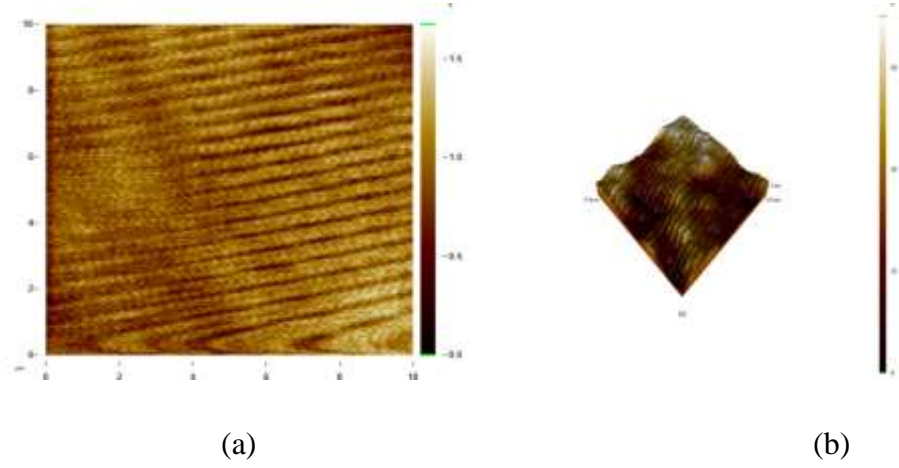
NP030 PES membran için enerji değerleri 3 farklı yöntemle hesaplanmıştır. θ Temas açılarına bakıldığında asit baz yönteminde kullanılan sıvılar formamid, ultrasaf su ve diiodometandır. Açı değerlerinin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha düşük açı değerleri görülmektedir. Buna göre Asit-baz (Young) için γ_{sv}^{LW} = 48 , γ_{sv}^{AB} = 3 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 51 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,16, γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 14,21 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -34

bulunmuştur. Aynı yöntem Wenzel pürüzlülük değerinin katılmasıyla hesaplanmıştır. NP030 PES membran için pürüzlülük değeri 1,13 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değerlerde çok büyük farklılık görünmese de Young hesaplamalarından farklı değerler gözlemlenmiştir. Asit baz yöntemi (Wenzel) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 54,29 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 3,61 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 57,90 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,23 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 14,22 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{wi}^{Top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi -37,64 bulunmuştur. Diğer bir yöntem olan yakalanmış kabarcığa göre ise γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni 24,66 γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni 27,48 γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi 52,14 γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi 5,07 olduğu görülmektedir. 3 yöntem kıyaslandığında dağılım bileşenlerine bakıldığında en yüksek değer Wenzel Asit Baz yöntemi olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklindedir. Polar bileşenlere bakıldığında en yüksek değer yakalanmış kabarcık yönteminde olduğu görülmektedir. Değerlere bakıldığında Wenzel Asit Baz ve Young Asit baz sonuçlarının birbirine yakın olduğu fakat yakalanmış kabarcık yöntemi ile aralarında önemli fark olduğu görülmektedir. Polar bileşenler için kıyaslama yapıldığında yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi şeklindedir. Young ve Wenzel yöntemleri serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ve serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni için kıyaslandığında Wenzel'e göre hesaplanan yöntemde çok farklı değerler olmasa da daha yüksek değerler hesaplanmıştır. Toplam katı yüzey enerjilerine bakıldığında ise en yüksek enerji değerinin Wenzel Asit Baz yönteminde hesaplandığı görülmektedir. Yüzey enerjileri için kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz > Young Asit Baz > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklinde sıralanabilir.

4.1.1.2. NP030 PES Membranın AFM görüntüleri

NP030 PES membranın 2 boyutlu yapıları incelendiğinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen çizgiler oluşmuştur (Şekil 4.1-a). 2 boyutlu inceleme yapılan

membranların alanı 10x10 μm 'dir.NP030 PES membranının 3 boyutlu incelemesi sonucunda (Şekil 4.1-b) çukur derinliklerinin 35,1 nm olduğu görülmüştür.

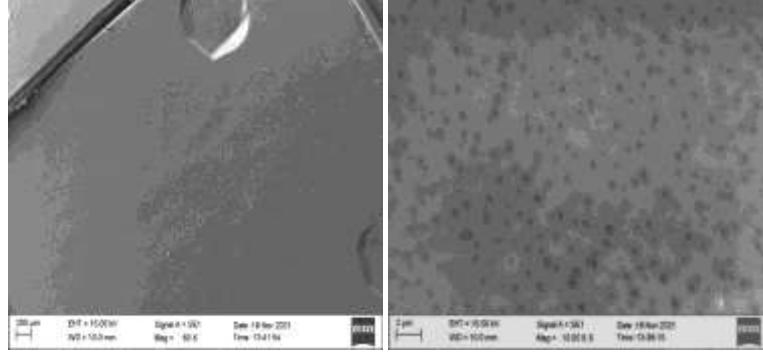


Şekil 4.1. (a) NP030 membranının 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) NP030 membranının 3 boyutlu AFM görüntüsü

Membranın AFM görüntüsünden elde edilen pürüzlülük değeri (R_a) 5,88 nm' dir. Karekök ortalama pürüzlülük değeri ise (R_q) 7,05 nm' dir. Membranın eğiklik yamukluk değeri (R_{sk}) değeri 0,172, membranın basıklık değeri ise 2,272 olarak analiz edilmiştir. Maximum (R_p) değeri 37,35 olarak görülürken minimum (R_v) değeri 0 nm olarak analiz edilmiştir.

4.1.1.3. NP030 PES membran için SEM görüntüleri

NP030 PES membranının SEM görüntüsü incelendiğinde, büyütme oranı artması ile membran gözenekleri görülmektedir (Şekil 4.2-b). Ayrıca Şekil 4.2-b'den membranda bazı deformasyonların olduğu görülmekte ve bunun analize hazırlık aşamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Görüntülerde bulunan beyaz renkli kısımların membran yüzeyinde bulunan tozlardır. Gözeneklerin net bir şekilde görünememesinin sebebi ticari membranın ince filmle kaplı olmasıdır.



(a)

(b)

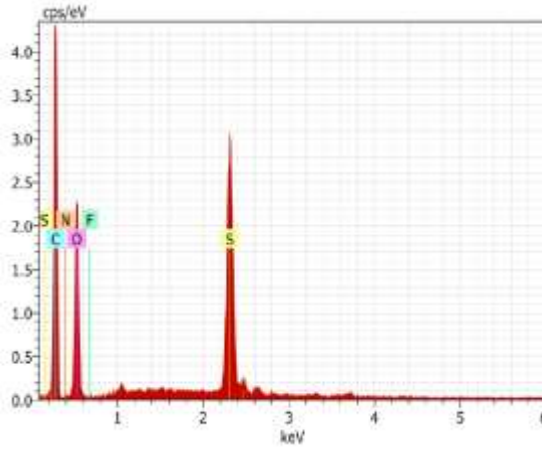
Şekil 4.2. (a) 60x büyütülen NP030 PES membranın SEM görüntüsü (b) 10.00 kx büyütülen NP030 PES membranın SEM görüntüsü

4.1.1.4. NP030 PES Membran için EDX Sonuçları

EDX sonuçlarına bakıldığında en yüksek oranda karbon içerdiği görülmüştür. Karbon miktarı % 54.04 oranda bulunmaktadır. 2. Sırada en yüksek oranda bulunan atom oksijendir ve % 36,16 oranında bulunmaktadır. Kükürt miktarı %7,73 oranda bulunmaktadır. Azot % 2 ve flor % 0,07 oranda bulunmaktadır. Flor atomu yok denilecek kadar az bulunmaktadır (Şekil 4.3).

Spectrum: c. metal 3083

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Aton.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	9528	54.04	54.04	62.95
O	8	K-series	5771	36.16	36.16	31.62
S	16	K-series	13096	7.73	7.73	3.37
N	7	K-series	108	2.00	2.00	1.00
F	9	K-series	12	0.07	0.07	0.05
Total:			100.00	100.00	100.00	



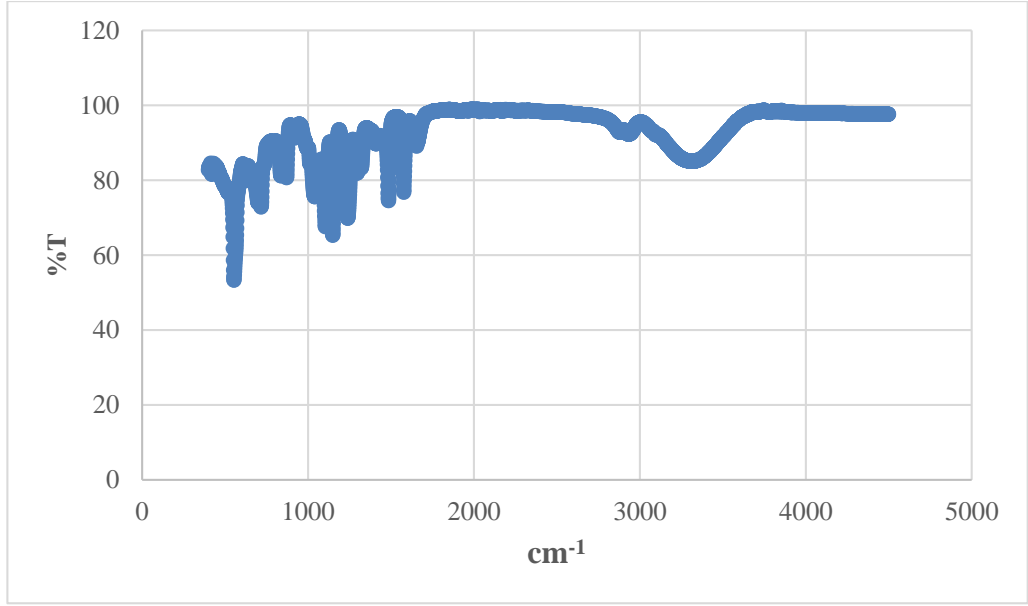
Şekil 4.3. NP030 PES membranının EDX spektrumları

4.1.1.5. NP030 PES Membran için FTIR/ATR Sonuçları

FTIR spektroskopisi farklı malzemelerin gerilmesini, bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan bir tekniktir (Can, 2019).

Membranın FTIR/ATR spektrumuna bakıldığında $452-1655\text{ cm}^{-1}$ deki bölgede daha yüksek frekans gösterdiği görülmektedir. Dalgalara bakıldığında en yüksek genlik 555 cm^{-1} deki bölgede görülmektedir.

$1200-1600\text{ cm}^{-1}$ deki bölgede sülfonik gruplar ($-S=O$, $-O=S=O-$) polieter ve polieter sülfon yapıya ait olduğu görüşmüştür. Membran içinde polimer ile ek olarak CO_2 ile etkileşime girebilir ve şu şekilde hareket eder: Küçük bileşiklerin hatta membranın yüzey katmanına geçerek şişme oluşumuna sebep olur. CO_2 'i yüksek dalga boylarında 4 tepe noktası ile tespit etmek mümkündür (2300 ; 3590 ; 3695 ; 4950 cm^{-1}) ya da daha düşük dalga boylarında (665 ; 1340 ; 2350 cm^{-1}) (Rezzadori, 2017).



Şekil 4.4. NP030 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu

Membran FTIR/ATR incelendiğinde, 2957-2925 cm^{-1} arasındaki bölgede 3323 cm^{-1} bandında görülen piklerin CO_2 için karakteristik pikler olduğu gözlemlenmiştir.

PES ile ilgili spektrumlara bakıldığında 1294 cm^{-1} 'te absorpsiyon bantlarını gösterir ve 1149 cm^{-1} 'de sırasıyla sülfon grubunun asimetrik ve simetrik titreşimlerine atfedilir. Absorpsiyon bantları 1010 ve 1240 cm^{-1} 'de PES polimerindeki C-O-C germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1480 ve 1580 cm^{-1} 'deki güçlü absorpsiyonlar benzen halkasındaki gerilme ile ilişkilidir (Jalali, 2016).

4.1.2. Ticari Polietersülfon Yapıda Mikrofiltrasyon Membranı (MP005 PES)

4.1.2.1. MP005 PES Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi

MP005 PES membran için temas açısı sonuçlarından yararlanılarak 3 farklı yöntemde yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3'te bu yöntemlerde kullanılacak değerler verilmiştir.

Çizelge 4.3. MP005 PES Membran İçin Young, Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları

Değer	Asit-Baz Yöntemi (Young)	Asit-Baz Yöntemi (Wenzel)	Yakalanmış Kabarcık Yöntemi
θ_{ssu}	62,8±5,82	62,61±5,88	-
θ_{fa}	40,3±9,04	39,64±8,93	-
θ_{dim}	47,1±1,96	46,36 ± 1,98	-
θ_{hava}	-	-	143±4,69
θ_{oktan}	-	-	119,8±3,37
γ_{sv}^{LW}	36,46±4,13	36,74±4,22	-
γ_{sv}^{AB}	9,25±2,3	9,30±2,1	-
γ_{sv}^{+}	1,58±0,14	1,60±0,18	-
γ_{sv}^{-}	13,55±1,08	13,54±1,09	-
γ_{sv}	45,71±5,5	46,04±5,2	59,45±6,8
G_{iwi}	-24,6±1,2	-24,4±1,2	-
γ_{sv}^p	-	-	28,57±3,1
γ_{sv}^d	-	-	23,38±3,3
γ_{sw}	-	-	10,76±1,03

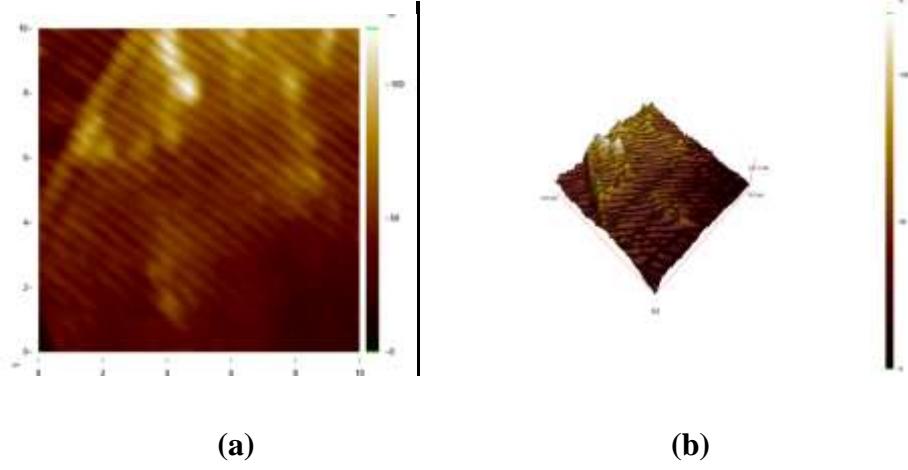
θ_{ssu} : Ultrasafsu temas açısı θ_{fa} : Formamid temas açısı θ_{dim} : Diiodometan temas açısı θ_{Hava} : Hava temas açısı θ_{oktan} : Oktan temas açısı γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz-van der Waals (Dispers) bileşeni γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni γ_{sv}^{top} = Toplam serbest yüzey enerjisi γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi

MP005 PES membran için enerji değerleri 3 farklı yöntemle hesaplanmıştır. θ Temas açılarına bakıldığında asit baz yönteminde kullanılan sıvılar formamid, ultrasaf su ve diiodometandır. Açı değerlerinin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha düşük açı değerleri görülmektedir. Buna göre Asit-baz (Young) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 36,46 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 9,25 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 45,74 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 1,58 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 13,55 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -24,6 bulunmuştur. Aynı yöntem Wenzel pürüzlülük değerinin katılmasıyla hesaplanmıştır. MP005 PES membran için pürüzlülük değeri 1,01 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değerlerde çok büyük farklılık görünmese de Young hesaplamalarından farklı değerler gözlemlenmiştir. Asit baz yöntemi (Wenzel) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 36,74 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 9,30 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 46,04 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} =

Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 1,60 , γ_{sv}^- = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 13,54 olarak hesaplanmıştır. $\Delta G_{iwi}^{Top} =$ Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -24,4 bulunmuştur. Diğer bir yöntem olan yakalanmış kabarcığa göre ise $\gamma_{sv}^p =$ Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni 28,57 $\gamma_{sv}^d =$ Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni 23,38 $\gamma_{sv} =$ Toplam katı yüzey enerjisi 59,45 $\gamma_{sw} =$ Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi 10,76 olduğu görülmektedir. 3 yöntem kıyaslandığında dağılım bileşenlerine bakıldığında en yüksek değer Wenzel Asit Baz yöntemi olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklindedir. Polar bileşenlere bakıldığında en yüksek değer yakalanmış kabarcık yönteminde olduğu görülmektedir. Değerlere bakıldığında Wenzel Asit Baz ve Young Asit baz sonuçlarının birbirine yakın olduğu fakat yakalanmış kabarcık yöntemi ile aralarında önemli fark olduğu görülmektedir. Polar bileşenler için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi şeklindedir. Young ve Wenzel yöntemleri serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ve serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni için kıyaslandığında Wenzel'e göre hesaplanan yöntemde çok farklı değerler olmasa da daha yüksek değerler hesaplanmıştır. Toplam katı yüzey enerjilerine bakıldığında ise en yüksek enerji değerinin Yakalanmış kabarcık yönteminde hesaplandığı görülmektedir. Yüzey enerjileri için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz > Young Asit Baz şeklinde sıralanabilir.

4.1.2.2. MP005 PES Membran İçin AFM Sonuçları

MP005 PES membran 2 boyutlu yapıları incelendiğinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen çizgiler oluşmuştur. 2 boyutlu inceleme yapılan membranların alanı 10x10 μm 'dir. MP005 PES membranın 3 boyutlu incelemesi sonucunda çukur derinliklerinin 121,1 nm olduğu görülmüştür.

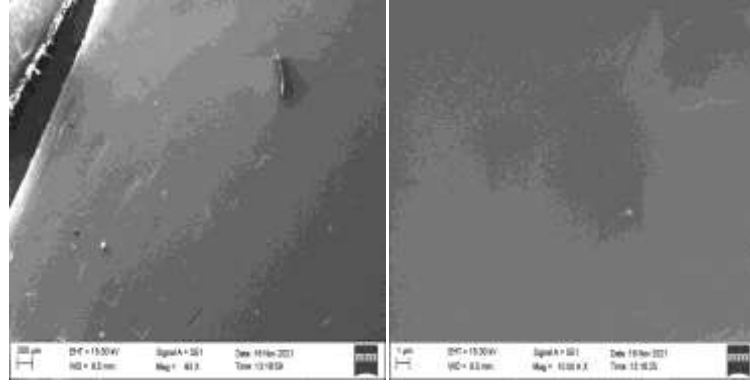


Şekil 4.5. (a) MP005 PES membran için 2 boyutlu AFM görüntüleri **(b)** MP005 PES membran için 3 boyutlu AFM görüntüleri

Membranın pürüzlülük değeri (R_a), 12,71 nm'dir. Karekök pürüzlülük değeri (R_q) ise 16,25 nm dir. Membranın eğiklik yamukluk değeri (R_{sk}) değeri 0,684 , membranın basıklık değeri ise 3,600 olarak analiz edilmiştir. Maximum (R_p) değeri 121,05 olarak görülürken minimum (R_v) değeri 0 nm larak analiz edilmiştir. Literatüre bakıldığında (Kaya vd., 2013) yaptığı çalışmada MP005 PES membranın pürüzlülük değerine bakılmıştır. Karşılaştırma yapıldığında sonuçların uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.2.3.MP005 PES Membran İçin SEM Görüntüleri

MP005 PES membran için SEM görüntüleri incelendiğinde membranın düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ayrıca bazı küçük deformasyonların, çizgilerin olması analize hazırlık aşamasından ve uygulanan plazma işleminden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



(a)

(b)

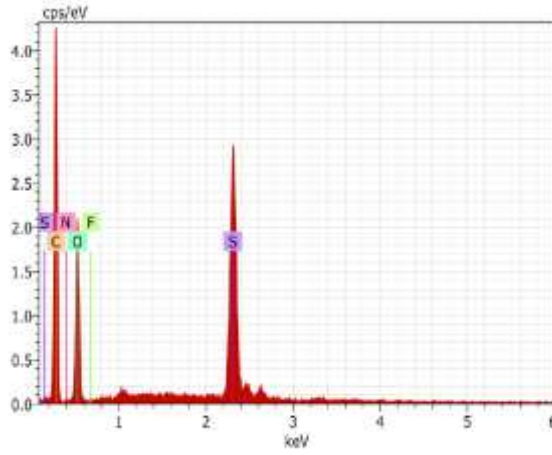
Şekil 4.6. (a) 60x büyütülen MP005 PES membranının SEM görüntüsü (b) 10.00 kx büyütülen MP005 PES membranının SEM görüntüsü

4.1.2.4. MP005 PES Membran İçin EDX Sonuçları

EDX sonuçlarına bakıldığında en yüksek miktarda karbon içerdiği görülmektedir. Karbon miktarı % 56,03'dir. Oksijen miktarı % 34,15, kükürt miktarı % 7,98 azot miktarı % 1,84 oranda bulunmaktadır. Flor ise membranda bulunmamaktadır. PES membranların yapısı gereği C,O,S atomları MP005 PES membranda daha yüksek oranda görülmektedir.

Spectrum: c. metal 3081

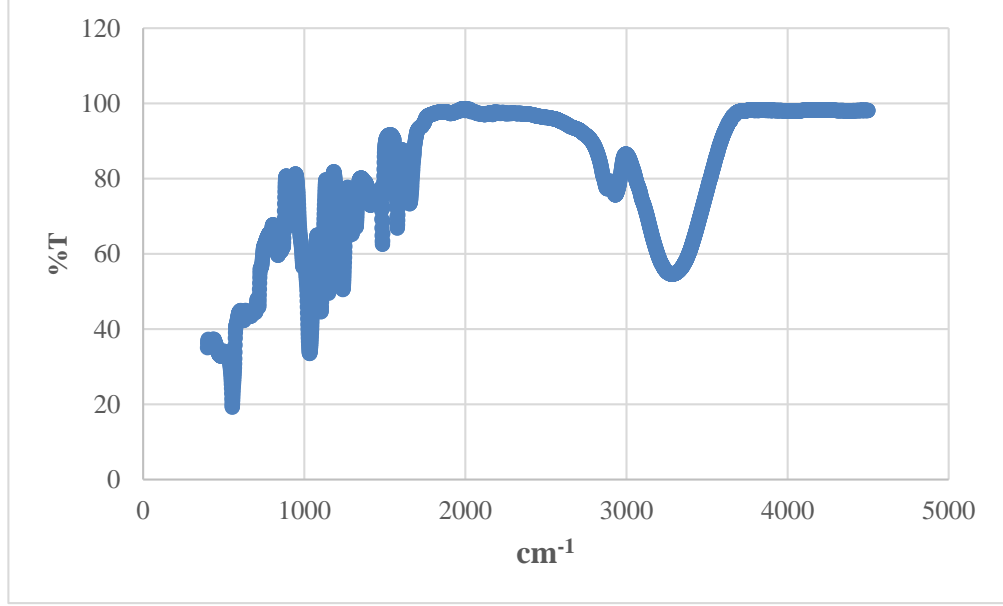
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	9843	56.03	56.03	64.97
O	8	K-series	5299	34.15	34.15	29.73
S	16	K-series	13600	7.98	7.98	3.47
N	7	K-series	96	1.84	1.84	1.83
F	9	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	



Şekil 4.7. MP005 PES membranının EDX spektrumları

4.1.2.5. MP005 Membran için FTIR/ATR Sonuçları

Temiz MP005 PES membranının FTIR spektrumunda 3294 cm^{-1} 'deki bant $-\text{OH}$ grubunun karakteristik bandıdır. Bu membran malzemesinin polisakkarit absorsiyon zirvesini göstermektedir. $1578\text{-}1486\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik bantlar bulunması PES membranının karakteristik özelliğidir. 1034 cm^{-1} deki gerilme temiz membranda sülfon grubunu ($\text{S}=\text{O}$) temsil etmektedir (Kaya vd., 2013).



Şekil 4.8. MP005 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu

2800-3000 cm^{-1} arasındaki küçük tepe noktaları alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ birimlerini ifade etmektedir. 3000-3100 cm^{-1} deki gerilmeler aromatik C-H gerilmesini ifade eder. 1700 cm^{-1} den küçük dalgalanmalarda (1500-1700 cm^{-1}) arasındaki bantta karboksilat iyonlarının germe titreşimlerine atfedilir. K-H gerilmesi 1500-1571 cm^{-1} de (amid I), 1650-1690 cm^{-1} de C=O germe (amid II) 1500-1520 ve 1600-1660 cm^{-1} bantları aralarında C=C aromatik halka titreşim grubunu ifade etmektedir. Aromatik grup varlığı ayrıca 725-875 cm^{-1} bantlar arasında da görülmektedir (Van, 2011).

4.1.3. Ticari Polietersülfon Yapıda Ultrafiltrasyon Membranı (UP150 PES)

4.1.3.1. UP150 PES Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi

UP150 PES membran için temas açısı sonuçlarından yararlanılarak 3 farklı yöntemde yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4'de yüzey enerji değerleri ve temas açıları verilmiştir.

UP150 PES membran için enerji değerleri 3 farklı yöntemle hesaplanmıştır. θ Temas açılarına bakıldığında asit baz yönteminde kullanılan sıvılar formamid, ultrasaf su ve diiyodometandır. Açık değerlerinin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha düşük açı değerleri görülmektedir. Buna göre Asit-baz (Young) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey

enerjisinin dağılım bileşeni 40,35 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 6,45 olarak hesaplamıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 46,84 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,52 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 20,25 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -15,24 bulunmuştur.

Çizelge 4.4. UP150 PES Membran İçin Young, Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları

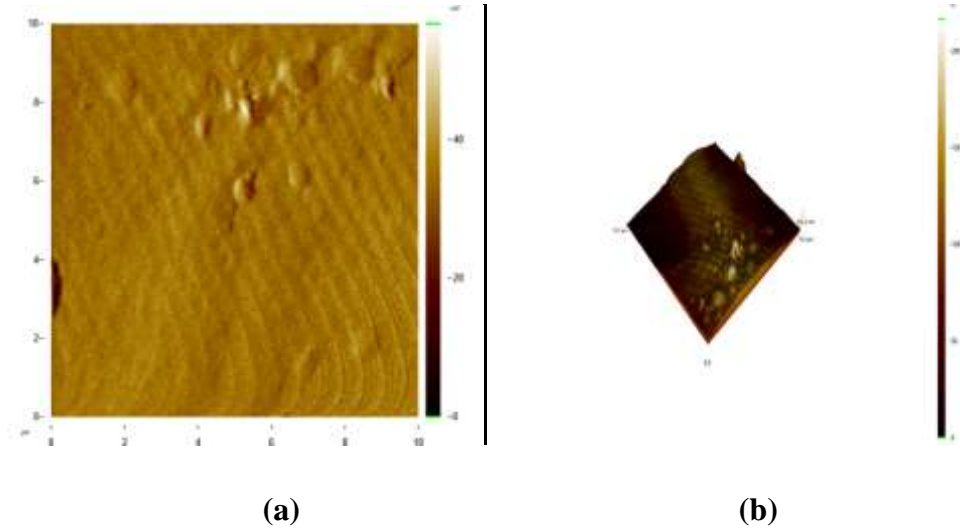
Değer	Asit-Baz Yöntemi (Young)	Asit-Baz Yöntemi (Wenzel)	Yakalanmış Kabarcık Yöntemi
θ_{ssu}	57,6±5,12	55,94 ±5,33	-
θ_{fa}	40,9±7,18	37,81 ±7,47	-
θ_{dim}	39,8±1,47	36,86 ±1,53	-
θ_{hava}	-	-	145,8±14,71
θ_{oktan}	-	-	133±4,81
γ_{sv}^{LW}	40,35±4,15	41,76±4,53	-
γ_{sv}^{AB}	6,45±1,05	6,42±1,06	-
γ_{sv}^{+}	0,52±0,02	0,55±0,02	-
γ_{sv}^{-}	20,25±2,15	18,72±2,20	-
γ_{sv}^{top}	46,84±5,8	48,17±5,83	61,65±7,3
G_{iwi}	-15,24±0,4	-18,66±0,44	-
γ_{sv}^p	-	-	36,07±2,22
γ_{sv}^d	-	-	25,58±2,00
γ_{sv}	-	-	1,45±0,4

θ_{ssu} : Ultrasafsu temas açısı θ_{fa} : Formamid temas açısı θ_{dim} : Diiyodometan temas açısı θ_{hava} : Hava temas açısı θ_{oktan} :Oktan temas açısı γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz–van der Waals (Dispers) bileşeni γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni γ_{sv}^{top} = Toplam serbest yüzey enerjisi γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi

Aynı yöntem Wenzel pürüzlülük değerinin katılmasıyla hesaplanmıştır. UP150 PES membran için pürüzlülük değeri 1,04 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değerlerde çok büyük farklılık görünmese de Young hesaplamalarından farklı değerler gözlemlenmiştir. Asit baz yöntemi (Wenzel) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 41,76 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 6,42 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 48,17 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,55 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 18,72 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{TOP} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam serbest yüzey enerjisi -18,66 bulunmuştur. Diğer bir yöntem olan yakalanmış kabarcığa göre ise γ_{sv}^P = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni 36,07 γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni 25,58 γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi 61,65 γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi 1,45 olduğu görülmektedir. 3 yöntem kıyaslandığında dağılım bileşenlerine bakıldığında en yüksek değer Wenzel Asit Baz yöntemi olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklindedir. Polar bileşenlere bakıldığında en yüksek değer yakalanmış kabarcık yönteminde olduğu görülmektedir. Değerlere bakıldığında Wenzel Asit Baz ve Young Asit baz sonuçlarının birbirine yakın olduğu fakat yakalanmış kabarcık yöntemi ile aralarında önemli fark olduğu görülmektedir. Polar bileşenler için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi şeklindedir. Young ve Wenzel yöntemleri serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ve serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni için kıyaslandığında elektron alıcı bileşenin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha yüksek değer hesaplanmıştır. Elektron verici bileşen için kıyaslama yapıldığında ise Young yönteminde Wenzel yöntemine göre daha yüksek değer hesaplanmıştır. Toplam katı yüzey enerjilerine bakıldığında ise en yüksek enerji değerinin Yakalanmış kabarcık yönteminde hesaplandığı görülmektedir. Yüzey enerjileri için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz > Young Asit Baz şeklinde sıralanabilir.

4.1.3.2. UP150 PES Membran İçin AFM Sonuçları

UP150 PES membran 2 boyutlu yapıları incelendiğinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen çizgiler oluşmuştur. 2 boyutlu inceleme yapılan membranların alanı $10 \times 10 \mu\text{m}$ 'dir. Membranda görülen kabarcıklar mevcuttur. Bunun analize hazırlık esnasında oluşmuş olabileceği ya da nemden kaynaklı bir deformasyon olabileceği düşünülmektedir.

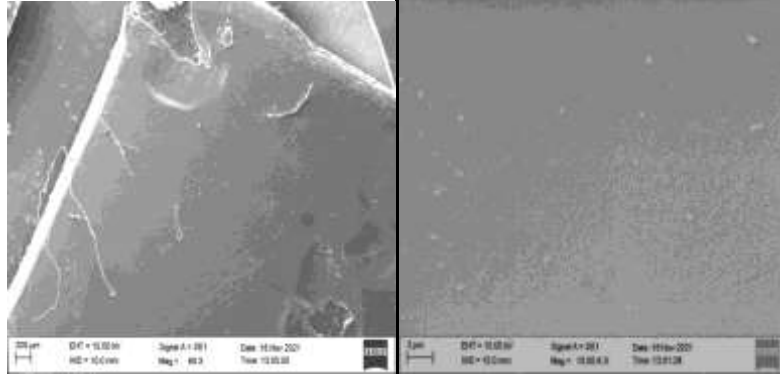


Şekil 4.9. (a) UP150 PES membran için 2 boyutlu AFM görüntüleri **(b)** UP150 PES membran için 3 boyutlu AFM görüntüleri

UP150 PES membranın 3 boyutlu incelemesi sonucunda çukur derinliklerinin 216,3 nm olduğu görülmüştür. Membranın AFM görüntüsünden elde edilen pürüzlülük faktörü 32,48 nm'dir. Karekök pürüzlülük değeri (R_q) ise 37,95 nm'dir. Membranın eğiklik yamukluk değeri (R_{sk}) değeri -0,195, membranın basıklık değeri ise 2,167 olarak analiz edilmiştir. Maximum (R_p) değeri 216,34 olarak görülürken minimum (R_v) değeri 0 nm larak analiz edilmiştir.

4.1.3.3. UP150 PES Membran İçin SEM Görüntüleri

UP150 PES membranın SEM görüntüleri incelendiğinde membranın düz, pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ayrıca görüntüde görülen beyaz renkli kısımların, membran yüzeyinde bulunan tozlar olduğu düşünülmektedir. Plazma işleminden kaynaklı olarak membranda deformasyon oluşmaya başlamıştır.



(a)

(b)

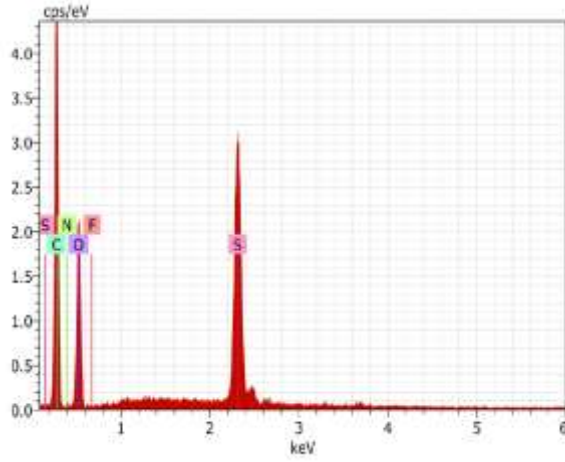
Şekil 4.10. (a) 60x büyütülen UP150 PES membranının SEM görüntüsü (b) 10.00 kx büyütülen UP150 PES membranının SEM görüntüsü

4.1.3.4. UP150 PES Membran İçin EDX Sonuçları

EDX sonuçlarına bakıldığında en yüksek oranda karbon içerdiği görülmüştür. Karbon miktarı % 55,59 oranda bulunmaktadır. 2. Sırada en yüksek oranda bulunan atom oksijendir ve % 33,57 oranında bulunmaktadır. Kükürt miktarı % 8,04 oranda, azot miktarı % 2,61 oranda ve flor % 0,19 oranında membranda bulunmaktadır. PES membranların yapısına bakıldığında C,O,S miktarının en yüksek oranda bulunduğu görülmektedir.

Spectrum: c. metal 3004

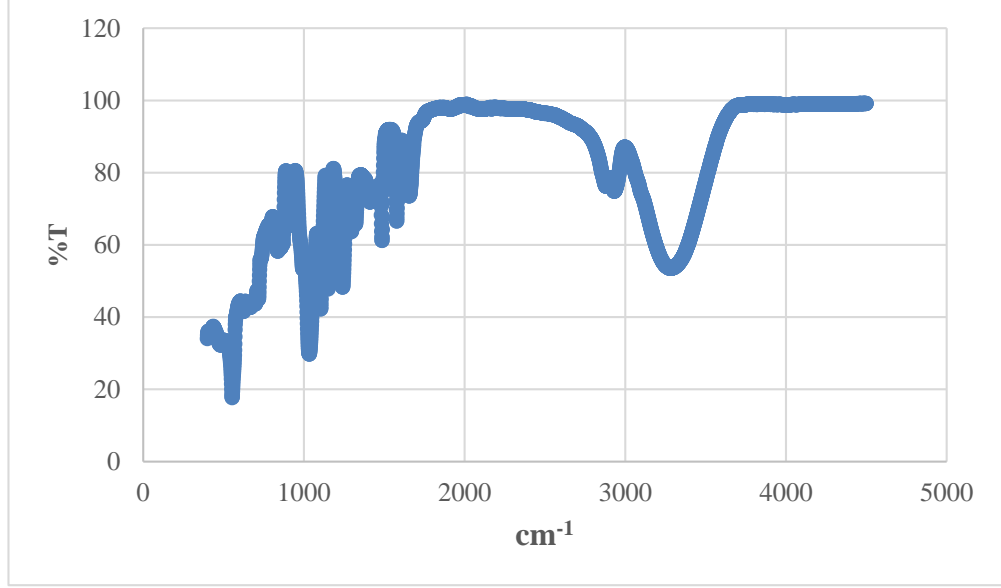
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	
C	6	K-series	9757	55.59	55.59	64.52	7.84
O	8	K-series	5170	33.57	33.57	29.25	5.25
S	16	K-series	13726	8.04	8.04	3.49	0.33
N	7	K-series	137	2.61	2.61	2.60	1.18
F	9	K-series	33	0.19	0.19	0.14	0.17
Total:			100.00	100.00	100.00		



Şekil 4.11. UP150 PES membranın EDX spektrumları

4.1.3.5. UP150 PES Membran İçin FTIR/ATR Sonuçları

UP150 PES membran için spektrumda 554-3672 spektrumları arasında pikler olduğu analiz sonucunda görülmüştür. En yoğun piklerin 890 ile 1742 bandı arasında olduğu gözlemlenmiştir. 1742 cm^{-1} ile 2930 cm^{-1} arasında herhangi bir pik görülmemiştir. 3042 cm^{-1} ve 3296 cm^{-1} ' de pikler görülmektedir. 3688 cm^{-1} 'den sonra spektrum sabit bir şekilde devam edip herhangi bir pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.12. UP150 PES membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu

UP150 PES membran için spektrumda 2850 ve 3000 cm^{-1} deki karakteristik tepe noktaları asimetrik $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ 2 ve 3'lü bandın germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1500-1600 cm^{-1} deki piklerin $\text{C}=\text{C}$ 'ye germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Polat, 2020).

Lu vd. (2017) UP150 PES membranla yaptığı bir çalışmada, 1663 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} ve 928 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir. Bu gerilmeler sekonder amid grubunun $\text{C}=\text{O}$ bağının gerilmesine karşılık gelen sülfonik grupların varlığı ve kuarterner aminlere karşılık gelir. 1044 cm^{-1} ve 928 cm^{-1} 'deki gerilmeler sülfonik varlığını gösterir.

4.1.4. Ticari Rejenere Selüloz Yapıda Ultrafiltrasyon Membranı (UC030 RC)

4.1.4.1. UC030 RC Membran İçin Temas Açısı Ve Yüzey Enerjisi

UC030 RC membran için temas açısı sonuçlarından yararlanılarak 3 farklı yöntemde yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.5.'de yüzey enerji değerleri ve temas açıları verilmiştir.

Çizelge 4.5. UC030 Membran İçin Young, Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları

Değer	Asit-Baz Yöntemi (Young)	Asit-Baz Yöntemi (Wenzel)	Yakalanmış Kabarcık Yöntemi
θ_{ssu}	26,7±4,73	23,07±4,88	-
θ_{fa}	11,4±1,64	0±0	-
θ_{dim}	15,5±3,02	8,11 ±3,11	-
θ_{hava}	-	-	139±4,04
θ_{oktan}	-	-	0±0
γ_{sv}^{LW}	49,76±4,23	51,22±4,4	-
γ_{sv}^{AB}	4,78±1,3	5,12±1,33	-
γ_{sv}^{+}	0,10±0,03	0,11±0,03	-
γ_{sv}^{-}	57,20±4,15	59,59±4,17	-
γ_{sv}^{top}	54,54±5,3	56,34±5,4	187,12
G_{iwi}	42,82±3,7	37,6±3,78	-
γ_{sv}^p	-	-	0
γ_{sv}^d	-	-	187,12
γ_{sw}	-	-	132,19

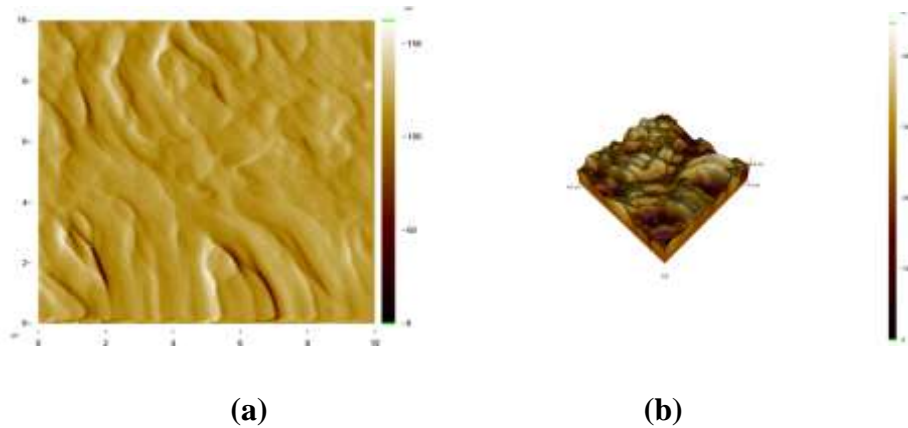
θ_{ssu} : Ultrasafsu temas açısı θ_{fa} : Formamid temas açısı θ_{dim} : Diiyodometan temas açısı θ_{Hava} : Hava temas açısı
 θ_{oktan} :Oktan temas açısı γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz–van der Waals (Dispers) bileşeni γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni γ_{sv}^{top} = Toplam serbest yüzey enerjisi γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ΔG_{iwi}^{top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi

UC030 membran için enerji değerleri 3 farklı yöntemle hesaplanmıştır. θ Temas açılarında bakıldığında asit baz yönteminde kullanılan sıvılar formamid, ultrasaf su ve diiyodometandır. Açık değerlerinin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha düşük açık değerleri görülmektedir. Buna göre Asit-baz (Young) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 49,76 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 4,78 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 54,54 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^+ = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,10 , γ_{sv}^- = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 57,20 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam serbest yüzey enerjisi 42,82 bulunmuştur. Aynı yöntem Wenzel pürüzlülük değerinin katılmasıyla hesaplanmıştır. UC030 membran için pürüzlülük değeri 1,03 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değerlerde çok büyük farklılık görünmese de Young hesaplamalarından farklı değerler gözlemlenmiştir. Asit baz yöntemi (Wenzel) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 51,22 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 5,12 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 56,34 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^+ = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,11 , γ_{sv}^- = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 59,59 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam serbest yüzey enerjisi 37,6 bulunmuştur. Diğer bir yöntem olan yakalanmış kabarcığa göre ise γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni 0 γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni 187,12 γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi 187,12 γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi 132,19 olduğu görülmektedir. 3 yöntem kıyaslandığında dağılım bileşenlerine bakıldığında en yüksek değer yakalanmış kabarcık yöntemi olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi şeklindedir. Polar bileşenlere bakıldığında en yüksek değer Wenzel yönteminde olduğu görülmektedir. Değerlere bakıldığında Wenzel Asit Baz ve Young Asit baz sonuçlarının birbirine yakın olduğu fakat yakalanmış kabarcık yöntemi ile aralarında önemli fark olduğu görülmektedir. Polar bileşenler için kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklindedir. Young ve Wenzel yöntemleri serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ve serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni için kıyaslandığında Wenzel'e göre hesaplanan yöntemde çok farklı değerler olmasa da daha

yüksek değerler hesaplanmıştır. Toplam katı yüzey enerjilerine bakıldığında ise en yüksek enerji değerinin Yakalanmış kabarcık yönteminde hesaplandığı görülmektedir. Yüzey enerjileri için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz > Young Asit Baz şeklinde sıralanabilir.

4.1.4.2. UC030 Membran İçin AFM Sonuçları

UC030 membran 2 boyutlu yapıları incelendiğinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen çizgiler oluşmuştur. 2 boyutlu inceleme yapılan membranların alanı 10x10 μm 'dir. Membranda görülen kabarcıklar mevcuttur. Bunun analize hazırlık esnasında oluşmuş olabileceği ya da nemden kaynaklı bir deformasyon olabileceği düşünülmektedir.

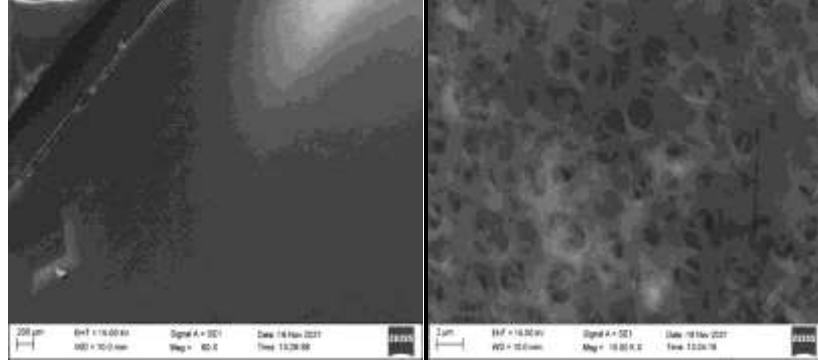


Şekil 4.13. (a) UC030 membran için 2 boyutlu AFM görüntüleri **(b)** UC030 membran için 3 boyutlu AFM görüntüleri

3 boyutlu şekle bakıldığında siyah yerler en alçak kısımları, parlak yüzeyler ise yüksek noktaları göstermektedir. UC030 membranın 3 boyutlu incelemesi sonucunda çukur derinliklerinin 446 nm olduğu görülmüştür. Membranın AFM görüntülerinden elde edilen pürüzlülük değeri 58,69 nm'dir. Membranın karekök pürüzlülük değeri (R_q) ise 72,07 nm'dir. Membranın eğiklik yamukluk değeri (R_{sk}) değeri -0,530 , membranın basıklık değeri ise 2,911 olarak analiz edilmiştir. Maximum (R_p) değeri 446,03 nm olarak görülürken minimum (R_v) değeri 0 nm olarak analiz edilmiştir.

4.1.4.3. UC030 membran için SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelenen UC030 membranın düz, pürüzsüz bir membran olduğu görülmüştür. Büyütme oranı arttıkça membranın gözenekleri net bir şekilde görülmektedir. Diğer membranlara kıyasla en pürüzlü membranın UC030 olduğu görülmektedir. Membranda görülen beyaz kısımların toz olduğu düşünülmektedir.



(a)

(b)

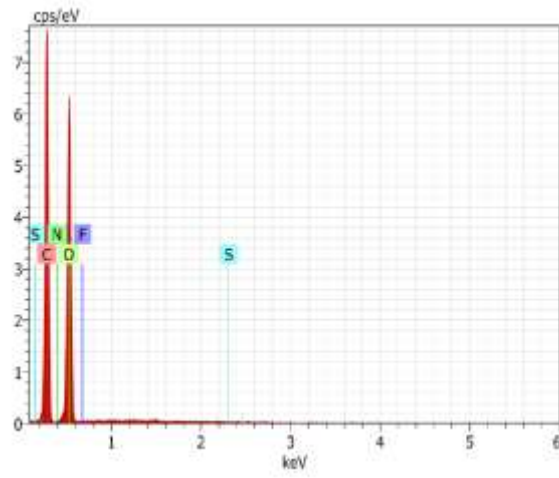
Şekil 4.14. (a) 60x büyütülen UC030 membranın SEM görüntüsü (b) 10.kx büyütülen UC030 membranın SEM görüntüsü

4.1.4.4. UC030 Membran için EDX Sonuçları

EDX sonuçlarına bakıldığında en yüksek oranda oksijen içerdiği görülmüştür. Oksijen miktarı % 54.92 oranda bulunmaktadır. 2. Sırada en yüksek oranda bulunan atom karbondur ve % 44.18 oranında bulunmaktadır. Azot miktarı % 0,89 iken membranda flor ve kükürt bulunmamaktadır. Selüloz membranların yapısında C,O,H atomları bulunmaktadır. Analizde de karbon ve oksijen miktarının en yüksek oranda olduğu görülmektedir.

Spectrum: c. metal 3082

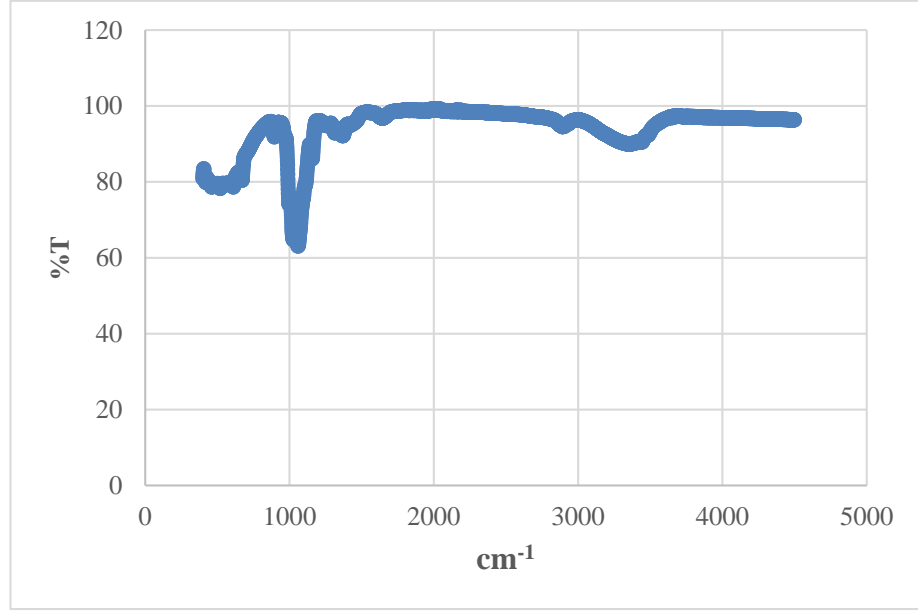
El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
O	8	K-series	18738	54.92	54.92	47.84	7.12
C	6	K-series	20536	44.18	44.18	51.27	5.68
N	7	K-series	99	0.89	0.89	0.89	0.47
F	9	K-series	1	0.00	0.00	0.00	0.04
S	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00		



Şekil 4.15. UC030 membranın EDX spektrumları

4.1.4.5. UC030 Membran için FTIR/ATR Sonuçları

UC030 membranda 406 cm^{-1} ile 3619 cm^{-1} bantları arasında pikler gözlemlenmiştir. Piklerin tepe noktalarına bakıldığında 1060 cm^{-1} ' de ve 3400 cm^{-1} ' de pikler görülmektedir. 3400 cm^{-1} ' de görülen pik hidroksil grubunu ifade eder.



Şekil 4.16. UC030 membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumları

4.1.5. Ticari Polivinildenflorür Yapıda Mikrofiltrasyon Membranı (Mv020 PvdF)

4.1.5.1. MV020 PVDF Membran İçin Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi

UP150 PES membran için temas açısı sonuçlarından yararlanılarak 3 farklı yöntemde yüzey enerji değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.6' de yüzey enerji değerleri ve temas açıları verilmiştir.

PVDF membran için enerji değerleri 3 farklı yöntemle hesaplanmıştır. θ Temas açılarına bakıldığında asit baz yönteminde kullanılan sıvılar formamid, ultrasaf su ve diiyodometandır. Açı değerlerinin Wenzel yönteminde Young yöntemine göre daha düşük açı değerleri görülmektedir. Buna göre Asit-baz (Young) için γ_{svLW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 49,21 , γ_{svAB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 4,44 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 53,65 olduğu görülmektedir.

γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,41 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 12 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. PVDF Membran İçin Young, Wenzel, Yakalanmış Kabarcık Yöntemine Göre Enerji Hesaplamaları

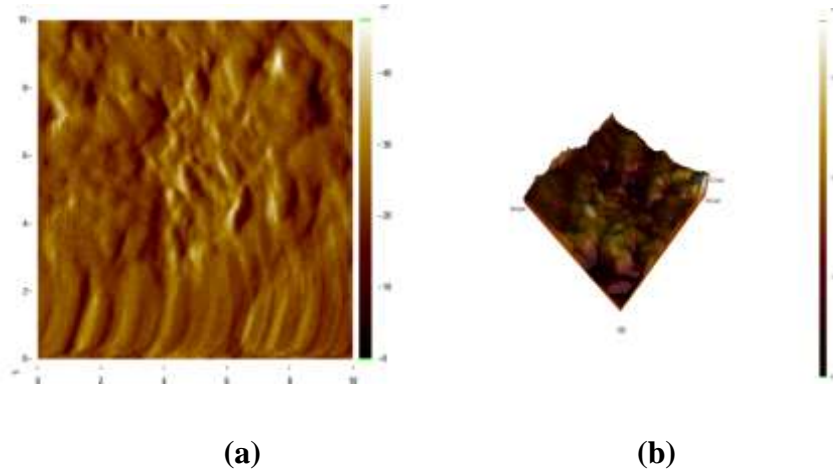
Değer	Asit-Baz Yöntemi (Young)	Asit-Baz Yöntemi (Wenzel)	Yakalanmış Kabarcık Yöntemi
θ_{ssu}	62,1±4,97	61,97 ±,5,02	-
θ_{fa}	34,1±7,66	32,85 ±7,73	-
θ_{dim}	17,7±4,16	16,26 ±4,21	-
θ_{hava}	-	-	153,5±3,72
θ_{oktan}	-	-	169±3,93
γ_{sv}^{LW}	49,21±4,10	49,68±4,2	-
γ_{sv}^{AB}	4,44±1,03	4,44±1,1	-
γ_{sv}^{+}	0,41±0,05	0,41±0,05	-
γ_{sv}^{-}	12±1,6	12,01±1,8	-
γ_{sv}^{top}	53,65±4,5	54,12±4,5	65,68±7,8
ΔG_{iwi}	-38,68±1,02	-38,98±1,01	-
γ_{sv}^P	-	-	50,15±6,7
γ_{sv}^d	-	-	15,53±4,1
γ_{sw}	-	-	0,54±0,03

θ_{ssu} : Ultrasafsu temas açısı θ_{fa} : Formamid temas açısı θ_{dim} : Diiyodometan temas açısı θ_{Hava} : Hava temas açısı θ_{oktan} :Oktan temas açısı γ_{sv}^P = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin Lifshitz–van der Waals (Dispers) bileşeni γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin Lewis asit-baz (AB) bileşeni γ_{sv}^{top} = Toplam serbest yüzey enerjisi γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasındaki toplam adezyon serbest enerjisi

ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -38,68 bulunmuştur. Aynı yöntem Wenzel pürüzlülük değerinin katılmasıyla hesaplanmıştır. PVDF membran için pürüzlülük değeri 1,01 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değerlerde çok büyük farklılık görünmese de Young hesaplamalarından farklı değerler gözlemlenmiştir. Asit baz yöntemi (Wenzel) için γ_{sv}^{LW} = Serbest yüzey enerjisinin dağılım bileşeni 49,68 , γ_{sv}^{AB} = Serbest yüzey enerjisinin polar bileşeni 4,44 olarak hesaplanmıştır. γ_{sv} toplam yüzey enerjisinin de 54,12 olduğu görülmektedir. γ_{sv}^{+} = Serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni 0,41 , γ_{sv}^{-} = Serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni 12,01 olarak hesaplanmıştır. ΔG_{iwi}^{Top} = Membran ve su arasında oluşan yapışmadan kaynaklı olarak oluşan toplam yüzey serbest enerjisi -38,99 bulunmuştur. Diğer bir yöntem olan yakalanmış kabarcığa göre ise γ_{sv}^p = Katı yüzey serbest enerjisinin polar bileşeni 50,15 γ_{sv}^d = Katı yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni 15,53 γ_{sv} = Toplam katı yüzey enerjisi 65,68 γ_{sw} = Katı-su arasındaki ara yüzey serbest enerjisi 0,54 olduğu görülmektedir. 3 yöntem kıyaslandığında dağılım bileşenlerine bakıldığında en yüksek değer Wenzel Asit Baz yöntemi olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapıldığında Wenzel Asit Baz yöntemi > Young Asit Baz yöntemi > Yakalanmış kabarcık yöntemi şeklindedir. Polar bileşenlere bakıldığında en yüksek değer yakalanmış kabarcık yönteminde olduğu görülmektedir. Değerlere bakıldığında Wenzel Asit Baz ve Young Asit baz sonuçlarının aynı olduğu görülmektedir.. Polar bileşenler için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz yöntemi = Young Asit Baz yöntemi şeklindedir. Young ve Wenzel yöntemleri serbest yüzey enerjisinin elektron verici (baz) bileşeni ve serbest yüzey enerjisinin elektron alıcı (asit) bileşeni için kıyaslandığında elektron alıcı bileşenin aynı olduğu fakat elektron verici değer az farkla da olsa Wenzel yönteminde daha yüksek olduğu görülmektedir. Toplam katı yüzey enerjilerine bakıldığında ise en yüksek enerji değerinin Yakalanmış kabarcık yönteminde hesaplandığı görülmektedir. Yüzey enerjileri için kıyaslama yapıldığında Yakalanmış kabarcık yöntemi > Wenzel Asit Baz > Young Asit Baz şeklinde sıralanabilir.

4.1.5.2. MV020 PVDF Membran İçin AFM Sonuçları

MV020 PVDF membran 2 boyutlu yapıları incelendiğinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen çizgiler oluşmuştur. 2 boyutlu inceleme yapılan membranların alanı $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 'dir. Membranda görülen kabarcıklar mevcuttur. Bunun analize hazırlık esnasında oluşmuş olabileceği ya da nemden kaynaklı bir deformasyon olabileceği düşünülmektedir.

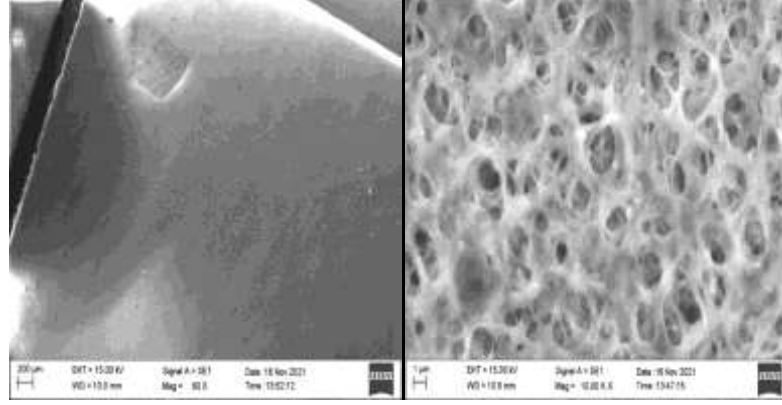


Şekil 4.17. (a) MV020 PVDF membran için 2 boyutlu AFM görüntüsü (b) MV020 PVDF membranlar için 3 boyutlu AFM görüntüsü

MV020 PVDF membranın 3 boyutlu incelemesi sonucunda çukur derinliklerinin $352,2 \text{ nm}$ olduğu görülmüştür. Membranın AFM görüntülerinden elde edilen pürüzlülük değeri $36,59 \text{ nm}$ 'dir. Membranın karekök pürüzlülük değeri (R_q) ise $47,50 \text{ nm}$ 'dir. Membranın eğiklik yamukluk değeri (R_{sk}) değeri $0,124$, membranın basıklık değeri ise $3,641$ olarak analiz edilmiştir. Maximum (R_p) değeri $357,22 \text{ nm}$ olarak görülürken minimum (R_v) değeri 0 nm olarak analiz edilmiştir.

4.1.5.3. PVDF Membran İçin SEM Görüntüleri

Analiz sırasında her ne kadar plazma işlemi yapılmış olsa dahi yanmalar başlamıştır. SEM görüntüsü incelendiğinde membranın düz pürüzsüz olduğu görülmektedir. Membranda görülen çukur kısmın analize hazırlık aşamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.18. (a) 60x büyütülen PVDF membranın SEM görüntüsü (b) 10.00 kx büyütülen PVDF membranın SEM görüntüsü

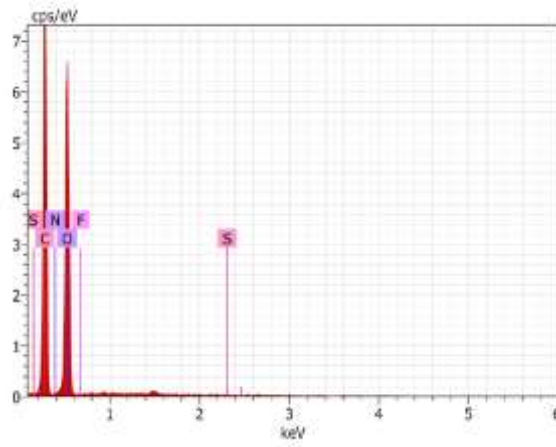
4.1.5.4. PVDF Membran İçin EDX Sonuçları

EDX sonuçlarına bakıldığında membranda en yüksek oranda oksijen bulunduğu görülmüştür. Oksijen miktarı % 54,60 oranındadır. 2. Sırada ise karbon atomu vardır. Membranda % 43,51 oranında bulunmaktadır. Azot % 1,40 oranda, flor % 0,49 oranda, kükürt ise % 0,01 oranda membranda bulunmaktadır. Şekil 4.19' a bakıldığında PVDF membran yapısında hidrojen, karbon, flor olduğu görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında karbon atomu en yüksek 2. olarak görülmüştür. Flor miktarı beklenenden daha az miktarda olduğu görülmüştür.

Spectrum: c. metal 3080

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	54.60	54.60	47.66	7.09
C	6	K-series	43.51	43.51	50.59	5.61
N	7	K-series	1.40	1.40	1.39	0.61
F	9	K-series	0.49	0.49	0.36	0.26
S	16	K-series	0.01	0.01	0.01	0.03

Total: 100.00 100.00 100.00



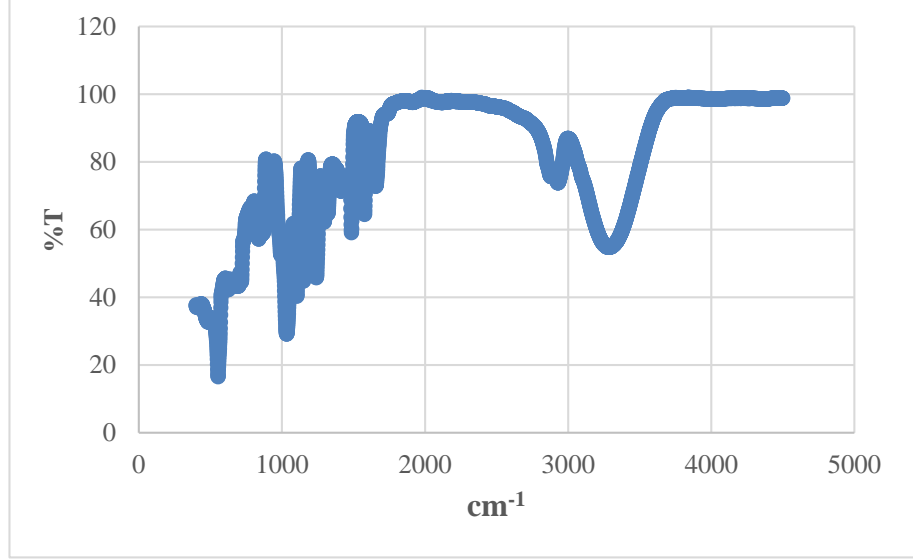
Şekil 4.19. PVDF membranın EDX spektrumları

4.1.5.5. PVDF Membran için FTIR/ATR Sonuçları

PVDF membranın FTIR/ATR spektrumuna bakıldığında 503 cm^{-1} ile 3713 cm^{-1} bantları arasında pikler görülmüştür. 503 cm^{-1} ile 1899 cm^{-1} bantları arasında yoğun pikler görülürken 1899 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} bantları arasında herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Daha sonrasında 2 pik gözlemlenmiştir. Bu piklerin tepe noktaları 3042 cm^{-1} ve 3294 cm^{-1} olarak görülmektedir.

Puspitasari vd. (2010) yapmış olduğu bir çalışmada PVDF membranın FTIR/ATR spektrumlarına bakılmıştır. Analiz sonucunda 764 cm^{-1} de gözlenen pikin PVDF membranın iskeletinde bükülmeden kaynaklı olduğu, 796 cm^{-1} 'de ve 839 cm^{-1} görülen pikin CH_2 grubunun varlığından kaynaklı olduğu, 975 cm^{-1} ve 1069 cm^{-1} görülen piklerin parmak izlerinden kaynaklandığı, 1401 cm^{-1} de gözlemlenen pikinde CH_2 grubundan

kaynaklı olduğu gör÷lmektedir. En son olarak 1729 cm^{-1} de gör÷len pikde karbonil (C=O) tepedir.



Şekil 4.20.PVDF membran yüzeyine ait FTIR/ATR spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Membranlar için yapılmış olan analiz sonuçlarında elde edilen bulgulara bakıldığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

NP030 PES membrana bakıldığında Wenzel denkleminde hesaplanan pürüzlülük değerinin en yüksek olduğu hesaplanmıştır. Hesaplanan pürüzlülük değerinin membranların gözenek büyüklüğü ile ilişkili olduğu gözenek boyutunun artması ile pürüzlülük değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. EDX spektrumlarından elde edilen değerlerde NP030 PES membranın diğer PES yapıdaki membranlardan daha yüksek oranda O atomu içerdiği ve diğer PES yapıdaki membranlardan daha az oranda C atomu içerdiği analiz edilmiş ve bu durumda hidrofobiklik özelliğini arttırdığı gözlemlenmiştir.

MP005 PES membrana bakıldığında ise Wenzel denkleminde hesaplanan pürüzlülük değerinin diğer membranlara kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum gözenek boyutuyla ilgilidir. Ayrıca pürüzlülük değerinin düşük olması yüzey enerjisi değerinin düşük çıkmasına sebep olmuştur.

UP150 PES membranda PES membranlar içerisinde hidrofobiklik özelliğinin daha düşük olduğu görülmüştür. EDX spektrumunda membran yapısı incelendiğinde ve diğer PES membranlarla karşılaştırıldığında O atomunun diğer membranlara göre daha düşük oranda olması ve C atomunun diğer PES membranlara kıyasla daha yüksek oranda

bulunması hidrofobiklik deęerini dűşürműştür. Membran yapısında bulunan elementlerin ve miktarlarının hidrofilitik-hidrofobiklik özelliklerini etkiledięi gözlemlenmiřtir. UP150 PES membranın FTIR analizine bakıldıęında 3590-3655 cm⁻¹ arasında görűlen pikin CO₂'in karakteristik piki olduęu görűlműştür ve AFM görüntülerinde gözlemlenen kabarcıkların membranla etkileřime giren CO₂ 'ten kaynaklandıęı düşünűlmektedir. SEM görüntülerine bakıldıęında en fazla deformasyona uęramıř membran olduęu görűlmektedir. Membranda yanmalar meydana gelmiřtir. Bunun nedeni en son görüntű alınan, analiz edilen membran olmasından kaynaklanmaktadır. Membranların SEM görüntűleri incelendięinde görűlen bazı deformasyonlar membranların üretim prosesinden ve analize hazırlık ařamasından kaynaklanmaktadır. PES membranlarda dięer membranlara kıyasla net görüntű alınamamasının sebebi ise ince filmle kaplı olmalarından kaynaklanmaktadır.

UC030 membranın süperhidrofilik yapıda bir membran olduğu analiz edilmiştir. Bunun nedeni yüksek oranda hidroksil grubu içermesinden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumunda 3400 cm⁻¹'de görűlen pik -OH grubunu temsil etmekte ve bu durumu kanıtlamaktadır. Yüzey enerjisi değerlerine bakıldığında yakalanmış kabarcık yönteminde çok yüksek bir değer hesaplanmıştır. Bunun nedeni yüzeyin süperhidrofilik yapıda olmasından kaynaklı olarak oktan temas açısının ölçűlememesi ve 0 olarak kaydedilmesinden kaynaklanmaktadır.

PVDF membrana bakıldıęında en hidrofobik membran olduęu görűlmekte ve bu durum yüzey enerjisine etki etmektedir. Ayrıca EDX spektrumunda görűlen Flor miktarının yüksek olması, yüzey enerjisinde azaltıcı bir etki göstermiřtir. EDX spektrumu incelendięinde PVDF membranın en yüksek oranda O atomu içerdigi görűlműştür fakat kimyasal yapısı incelendięinde ise O atomu içermedięi bilinmektedir. Membranın su ile uzun süre temas etmesinden kaynaklı olarak O ile baę kurması bu durumu açıklamaktadır. FTIR spektrumunda -OH pikinin görűlmesi bunu kanıtlamaktadır. SEM görüntűleri incelendięinde en net görüntű alınan membran olmuřtur.

Membranlarda pürüzlűlük katsayısı, yüzey enerjilerinde artışa neden olurken, temas açısı üzerinde azaltıcı bir etki göstermiştir. Membranların yapısında bulunan elementler, elementlerin miktarları, gözenek büyüklükleri, kimyasal yapısı, ortamın

özellikleri pürüzlülüğü ve hidrofilik-hidrofobiklik özelliklerini etkilemektedir. NP030 PES membran dışındaki diğer membranlarda en yüksek enerji değeri yakalanmış kabarcık yönteminde elde edilmiştir. NP030 PES membranda ise Wenzel yönteminde en yüksek enerji değeri gözlemlenmiştir. Bu membran için Wenzel denklemine göre yüzey enerjisi hesaplanması pürüzlülük değeri yüksek olmasından kaynaklı olarak daha doğru sonuç vermektedir. Yapılacak sonraki çalışmalar için bu yöntemlerin tercih edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Acarer, S. (2020). *Polimerik Nanokompozit Membran Üretimi Ve Modellemesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi/Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Akarçay Demir, S. (2019). *İçme Sularında Demir ve Mangan Gideriminde Farklı Membranların Kullanılması Ve Membranların Kirlenme Karakterizasyonu*. İstanbul Üniversitesi/Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Akbaş, M. (2018). *Ticari Ters Ozmoz Membranlarının Plazma Teknolojisi İle Yüzey Modifikasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Aslan, Y.U. (2012). *Farklı Ölçü Maddelerinin Boyutsal Stabilité Ve Doğruluk, Yüzey Detayı, Değme Açısı Ve Islanabilirlik Açısından Değerlendirilmesi*. Doktora Tezi. Marmara Üniversitesi/Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aydar, A. Y., & Bağdatlıoğlu, N. (2014). Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler. *Akademik Gıda*, 12(1), 108-114.

Aygül, E. (2019). *Yeni Nesil Süperhidrofobik Kaplamaların Hazırlanması Ve Yağ/Su Ayırma İşlemlerindeki Kullanımları*. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Baek, Y., Kang, J., Theato, P., & Yoon, J. (2012). Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. *Desalination*, 303, 23-28.

Başaran, N. (2015). *Pencere Cam Yüzeyi Üzerine Uygulanacak Buzlanmayı Engelleyici Kaplamaların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Can, A.O. (2019). *Manyetik Nano Parçacık Katkılı Kompozit Membranların Eldesi Ve Özelliklerinin İncelenmesi*.Yüksek Lisans Tezi. Necmettin Erbakan Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Cansever, T. (2016). *Katkısız Ve Modifiye Edilmiş Bitümlü Bağlayıcıların Yüzey Enerji Bileşenlerinin Durgun Damla Yöntemiyle Değerlendirilmesi*.Doktora Tezi. Bozok Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.

Cansoy, C.E.Ö. (2011). *Mikrodesenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü İle Su Temas Açısı İlişkisi*. Doktora Tezi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü/ Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Çiftçi, C. (2018). *Muğla Yöresine Ait Mermerlerin Pürüzlü Yüzeylerde Serbest Yüzey Enerjisinin Tespiti*.Yüksek Lisans Tezi.Afyon Kocatepe Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Damar Hüner, İ. (2016). *Peynir Altı Suyunun Saflaştırılmasında Kullanılan Plazma Modifiye Membranlarının Kirlenme Karakteristiklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Trakya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Demir, Z. (2019). *Kimyasal Yapı Ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Polimerik Yüzeylerin İslanabilme Davranışlarının İncelenmesi*.Yüksek Lisans Tezi.İstanbul Üniverstesesi/Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Demirkol,G. (2014). *Plazma Tekniği İle Membran Yüzeyinin Modifikasyonu Ve Membran Biyoreaktörlerde Uygulanması*. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Dikicier, E., & Murat, Ş. E. N. (2011). Effects of Conformation and Molecular Weight on The Surface Energy and Mucoadhesion Properties of Calcium Alginate Gels. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 39(4), 371-378.

Düzyol, S. (2016). Cevher Hazırlama İşlemlerinde Yüzey Gerilimi Ve Temas Açısı Ölçümünün Genel Bir Değerlendirmesi. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2(22), 21-31.

Ertaş, A. (2010). *Toprak hidrolik özellikleri ve toprak suyu yüzey gerilimi ilişkileri*. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

Esra, A. G., şengr-Taşdemir, R., rper, G. M., Türken, T., & Koyuncu, İ. Nanoparçacık Katkılı İnce Boşluklu Fiber Ultrafiltrasyon Membranların retimi ve Performans Açısından Değerlendirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(1), 208-221.

Evcin, A., Ersoy, B., Uygunoğlu, T., & Güneş, İ. (2018). Farklı mineral katkıların epoksi zemin kaplama malzemesinin ıslanmazlığına ve yüzey enerjisine etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(2), 599-610.

Guo, Z., Hakkou, R., Yang, J. G., & Wang, Y. (2021). Effects of surface heterogeneities on wetting and contact line dynamics as observed with the captive bubble technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615, 126041.

Güleç, G. (2007). *Sentetik Katı Koloidal Yüzeylerin Farklı Ortamlardaki Adsorbsiyon Parametrelerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Güleç, H. A., Sarıoğlu, K., & Mutlu, M. (2006). Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method. *Journal of Food Engineering*, 75(2), 187–195.

Güleç, H.A. (2004). *Plazma Polimerizasyonu İle Modifiye Yüzeylerde Islanabilirlik Ve Yüzey Enerji Seviyesinin lm*. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Gün, T. (2017). *Nanopartikül temelli süperhidrofobik yüzeyin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[http://merkezlab.nku.edu.tr/AtomikKuvvetMikroskobu\(AFM\)/0/s/5472/5924](http://merkezlab.nku.edu.tr/AtomikKuvvetMikroskobu(AFM)/0/s/5472/5924)

Hüner, I.D., ve Güleç, H. A., (2017). Atmosferik Basınç Plazma Modifiye Polimerik Ultrafiltrasyon Membranın Yüzey Karakteristiklerinin Temas Açısı Ölçümleri İle Belirlenmesi. *Çevrimiçi Bilim ve Teknoloji Dergisi* , 7 (1), 47.

Hüner, İ. D., & Güleç, H. A. (2016). Gıda Endüstrisinde Kullanılan Polimerik Yapıda Ultrafiltrasyon Membranlarının Serbest Yüzey Enerjisi Analizinde Farklı Yaklaşımların Karşılaştırılması. *Gıda*, 41(2), 77-84.

İmir, Z. (2019). *Cellulose Membranes Via Alkaline Hydrolysis Of Cellulose Acetate Membranes And Their Application In Organic Solvents*. Yüksek Lisans.Orta Doğu Teknik Üniversitesi/Kimya Mühendisliği, Ankara.

İnan, H. (2007). *Tam Protezlerde Kullanılan Farklı Kaide Meteryallerinin Yüzey Pürüzlülüğü, Yüzey Islanabilirliği Ve Mikroorganizma Tutunması Yönünden İn Vitro İncelenmesi*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi/Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Jalali, A., Shockravi, A., Vatanpour, V., & Hajibeygi, M. (2016). Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 1-13.

Kaya, Y., Ersan, G., Vergili, I., Gönder, Z. B., Yılmaz, G., Dizge, N., & Aydiner, C. (2013). The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *Journal of Membrane Science*, 442, 72-82.

Liu, Z. M., Xu, Z. K., Wan, L. S., Wu, J., & Ulbricht, M. (2005). Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone): a facile plasma approach. *Journal of membrane science*, 249(1-2), 21-31.

Lu, R., Zhang, C., Piatkovsky, M., Ulbricht, M., Herzberg, M., & Nguyen, T. H. (2017). Improvement of virus removal using ultrafiltration membranes modified with grafted zwitterionic polymer hydrogels. *Water Research*, 116, 86–94.

Maldonado- Codina , C., & Morgan, P. B. (2007). In vitro water wettability of silicone hydrogel contact lenses determined using the sessile drop and captive bubble techniques. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 83A (2), 496-502.

Mark, H. F. (2013). *Encyclopedia of polymer science and technology, concise*. John Wiley & Sons.

Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., & Wong, K. J. J. O. M. S. (2009). Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration. *Journal of Membrane Science*, 341(1-2), 67-75.

Moraila, CL, Montes Ruiz-Cabello, FJ, Cabrerizo-Vílchez, M., & Rodríguez-Valverde, M. Á. (2019). *Tutsak kabarcık deneyleri ile ortaya çıkarılan pürüzlü yüzeylerde ıslatma geçişleri. Yüzey enerjisinin rolü. Kolloid ve Arayüz Bilimi Dergisi*, 539, 448-456.

Mypati, S., Sellathurai, A., Kontopoulou, M., Docoslis, A., & Barz, D. P. (2021). High concentration graphene nanoplatelet dispersions in water stabilized by graphene oxide. *Carbon*, 174, 581-593.

Paşaoğlu, M. E. (2015). *Polietersülfon (pes) Ve Poliakrilonitril (pan) Polimerleri Kullanılarak Düz-plaka Membranların Üretimi Ve Uygulamaları*. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pogorzelski, S. J., Mazurek, A. Z., & Szczepanska, A. (2013). In-situ surface wettability parameters of submerged in brackish water surfaces derived from captive bubble contact angle studies as indicators of surface condition level. *Journal of Marine Systems*, 119-120, 50-60.

Polat, B., Ozay, Y., Bilici, Z., Kucukkara, İ., & Dizge, N. (2020). Membrane modification with semiconductor diode laser to reduce membrane biofouling for external MBR system and modelling study. *Separation and Purification Technology*, 241, 116747.

Pulat, M. (1990). *Poliüretan Membranların Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Biyolojik Ulaşılabilirliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Marmara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Puspitasari, V., Granville, A., Le-Clech, P., & Chen, V. (2010). Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 301-308.

Read, M. L., Morgan, P. B., & Maldonado-Codina, C. (2009). Measurement errors related to contact angle analysis of hydrogel and silicone hydrogel contact lenses. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 91(2), 662-668.

Rezzadori, K., Penha, F. M., Prando, L. T., Zin, G., Friedrich, M. T., Luccio, M. D., & Petrus, J. C. C. (2017). Characterization and performance of reverse osmosis and nanofiltration membranes submitted to subcritical and supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 39–46.

Roudman, A. R., & DiGiano, F. A. (2000). Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science*, 175(1), 61-73.

Sarkar, S., Roy, T., Roy, A., Moitra, S., Ganguly, R., & Megaridis, C. M. (2021). Revisiting the supplementary relationship of dynamic contact angles measured by sessile-droplet and captive-bubble methods: Role of surface roughness. *Journal of Colloid and Interface Science*, 581, 690-697.

Soumya, E., Saad, I. K., Abdellah, H., & Hassan, L. (2013). Experimental and theoretical investigations of the adhesion time of Penicillium spores to cedar wood surface. *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), 1276-1281.

Subhi, N., Verliefe, A. R., Chen, V., & Le-Clech, P. (2012). Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis. *Journal of Membrane Science*, 403, 32-40.

Pereira, D. T. V., Marson, G. V., Barbero, G. F., Tarone, A. G., Cazarin, C. B. B., Hubinger, M. D., & Martinez, J. (2020). Concentration of bioactive compounds from grape marc using pressurized liquid extraction followed by integrated membrane processes. *Separation and Purification Technology*, 250, 117206.

Meiron, T. S., Marmur, A., & Saguy, I. S. (2004). Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 274(2), 637-644.

Tekin, N., & Cebe, M. (2004). Benzoik Asitin Farklı Çözücü Ortamlarında Kırılma İndisi ve Yüzey Gerilimi Özelliklerinin Karşılaştırılması. *Sigma*, 2.

Tur, E. (2009). *Kullanılmış Ve Atık Kızartma Yağlarının Rejenerasyonu İçin Yeni Bir Yöntem: Plazma Polimerizasyon Tekniği İle Hidrofob Karakterde Kompozit Membranların Hazırlanması Ve Kullanım Olanaklarının Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Turalı, S. (2019). *Pvdf Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Uçar, İ.O. (2012). *Su damlası yoğunlaşmasını hızlandıracak polimerik yüzeylerin sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü/ Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Van Geluwe, S., Vinckier, C., Braeken, L., & Van der Bruggen, B. (2011). *Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry*. *Journal of Membrane Science*, 378(1-2), 128–137.

Wang, J., Zheng, Y., Nie, F. Q., Zhai, J., & Jiang, L. (2009). Air bubble bursting effect of lotus leaf. *Langmuir*, 25(24), 14129-14134.

Wang, P., Tan, K. L., Kang, E. T., & Neoh, K. G. (2002). Plasma-induced immobilization of poly (ethylene glycol) onto poly (vinylidene fluoride) microporous membrane. *Journal of membrane science*, 195(1), 103-114.

Wang, P., Tan, K. L., Kang, E. T., & Neoh, K. G. (2002). Antifouling poly (vinylidene fluoride) microporous membranes prepared via plasma-induced surface grafting of poly (ethylene glycol). *Journal of adhesion science and technology*, 16(2), 111-127.

Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.

Xue, J., Shi, P., Zhu, L., Ding, J., Chen, Q., & Wang, Q. (2014). A modified captive bubble method for determining advancing and receding contact angles. *Applied Surface Science*, 296, 133–139.

Yang, C., Tartaglino, U., & Persson, B. N. J. (2006). Influence of surface roughness on superhydrophobicity. *Physical review letters*, 97(11), 116103.

Zhang, B.-X., Wang, S.-L., Wang, Y.-B., Yang, Y.-R., Wang, X.-D., & Yang, R.-G. (2021). Harnessing Reversible Wetting Transition to Sweep Contaminated Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, *37*(13), 3929–3938.

Zhang, W., Wahlgren, M., & Sivik, B. (1989). Membrane characterization by the contact angle technique: II. Characterization of UF-membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles. *Desalination*, *72*(3), 263-273.

Zhao, C., Xue, J., Ran, F., & Sun, S. (2013). Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Progress in Materials Science*, *58*(1), 76–150.

Zhou, Z., & Wu, X. F. (2015). Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation. *Materials Letters*, *160*, 423-427.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı: Aslı ÖZKAN

Doğum Yeri: Edirne

Medeni Durumu: Bekar

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu:

İlköğretim: Yüksel Yeşil İlköğretim Okulu

Lise: 80. Yıl Cumhuriyet Anadolu Lisesi (2010-2014)

Lisans: Kırklareli Üniversitesi (2014-2018)

Yüksek Lisans: Trakya Üniversitesi (2018-2022)

İş Bilgileri:

Arslanzade (2019-halen)