




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Yüksek Hidrofilik Polietilen İmin Kaplamaların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu

 Aslı BEYLER ÇİĞİL^a,  Emine ARMAN KANDIRMAZ^b,  Hatice BİRTANE^c,  Memet Vezir KAHRAMAN^c

^a *Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Amasya Üniversitesi, Amasya, TÜRKİYE*

^b *Basım Teknolojileri Bölümü, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Marmara Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE*

^c *Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazar e-posta adresi: asli.beyler@amasya.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.467747

ÖZET

Bu çalışmada süperhidrofilik bir kaplama hazırlanması planlanmış ve bu amaçla polietilen imin (PEI), silanlanmış cam yüzey üzerine modifiye edilmiştir; bu cam yüzeyin karakterizasyonları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Geçirgenlik spektrumu ve temas açısı ölçümleri ile yapılmıştır. İlk olarak, cam örnekleri piranha çözeltilisinde (sülfürik asit:hidrojen peroksit, 7:3) temizlenerek hidroksil fonksiyonelleştirilmiş daha sonra 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) kullanılarak silanlanmıştır. Epoksi modifiye cam örnekleri daha sonra polietilen imin (PEI) çözeltilisine daldırılmış ve amin grubu modifiye edilen cam örnekler başarıyla hazırlanmıştır. Sonuç olarak GPTMS'nin cam yüzeyine modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği XPS ile kanıtlanmıştır. Polietilen imin ile cam yüzeyinin modifikasyonundan sonra, XPS ile amino grubu oluşumu belirlenmiştir. Yüzey hidrofilikliği, su temas açısı (WCA) ölçümleriyle belirlenmiştir. Hiç işlem görmemiş cam yüzeyin su temas açısı 73,6° olarak ölçülmüş ve amin grupları ile modifiye edilen cam yüzeyin su temas açısı değeri 11,7° olarak ölçülmüştür. PEI modifiye edilen kaplamanın süperhidrofilik olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Hidrofilite, polietilen imin, temas açısı, süperhidrofilik kaplama*

Preparation And Characterization Of Highly Hydrophilic Polyethyleneimine Coatings

ABSTRACT

In this study, it is planned to prepare a superhydrophilic coating. For this purpose, polyethylene imine (PEI) has been modified on the silanized glass surface. Characterization of the obtained glass surface was done by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmittance spectrum and contact angle measurements. First, the glass samples were hydroxyl-functionalized by cleaning in piranha solution (sulfuric acid: hydrogen peroxide, 7: 3) then silanised with 3-glycidyoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS). Epoxy modified glass samples were

immersed in polyethylene imine (PEI) solution and amine group modified glass samples were prepared successfully. As a result, the modification of GPTMS to the glass surface is illuminated with XPS successfully. After modification of the glass surface with polyethylene imine, amino group formation was determined by XPS. After modification of the glass surface with polyethylene imine, amino group formation was determined by XPS. Surface hydrophilicity was determined by water contact angle (WCA) measurements. The water contact angle of the untreated glass surface was measured as 73.6° and the water contact angle of the glass surface modified with the amine groups was measured as 11.7°. The PEI modified coating was determined to be superhydrophilic.

Keywords: Hydrophilicity, polyethyleneimine, contact angle, superhydrophilic.coating.

I. GİRİŞ

Islanabilirlik, yüzeyin kimyasal bileşimi ve geometrik yapısı tarafından kontrol edilen katı yüzeyin önemli bir özelliğidir [1,2]. Uygulamaya yönelik hazırlanabilen yüzeyler, çok çeşitli pratik uygulamalardaki güçlü potansiyelleri nedeniyle temel araştırmalar için büyük önem taşımaktadırlar [3,4]. Islatma özelliklerinin kontrolü [5], yapışma ve seçici emilim [6], kendi kendini temizleme ve buğulanmayı önleme [7], biyo-medikal materyallerin geliştirilmesi [4] vb. çalışmalar için büyük önem taşımaktadır. Bu uygulamalardan bazıları sıvıların katı yüzeyleri tamamen ıslatmasını gerektirir.

Genel olarak, yüzey ıslanabilirliği, yüzey kimyası, serbest yüzey enerjisi ve morfoloji tarafından yönetilir. Ek olarak, sıvının özellikleri önemli bir rol oynar [8,9]. Bir yüzeyin ıslatma özelliklerini ifade etmenin kolay bir yolu, yüzey üzerinde bulunan su damlacıklarının temas açısı (CA) ile olur. CA (θ) sıvı-katı ara yüz ile eğrinin teğet çizgisi arasındaki katı, sıvı ve gazın temas noktasındaki açıdır [10]. Bir yüzeyin ıslatma davranışı temel olarak, katı ve gaz atmosferi/buharı (γ_{SV}) arasındaki, sıvı ve gaz atmosferi (γ_{LV}) arasındaki ve katı ve sıvı (γ_{SL}) arasındaki ara yüzey enerjilerinin ilişkisi ile belirlenir. (Şekil 1). Bu miktarlar ile yüzeydeki damlacık temas açısı arasındaki ilişki Young denklemiyle açıklanmıştır.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$



Şekil 1. Burada θ temas açısıdır. γ_{SV} , γ_{SL} ve γ_{LV} , sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar yüzey serbest enerjileridir [1].

“Süperhidrofilite” terimi ilk kez Fujishima ve ark. [11] tarafından kullanılmıştır. Bu tarz yüzeylerde su, damlacıklar şeklinde değil, düz bir film gibi bir yüzey üzerinde uzanır [12] ve yüzeydeki kir ve

diğer lekelenme maddeleri, bu süper yayılan su tabakası ile kolayca yıkanabilir. Bu yüzeyin ıslanabilirliği yüzey serbest enerjisine ve yüzey geometrik yapısına bağlıdır [13]. Spesifik olarak, süperhidrofilik yüzeyler, yüzeyleri 10°'den daha düşük su temas açıları (WCA) sergileyen malzemelerdir.

Yüzey modifikasyonunun ana amacı, pürüzlülük, yüzey enerjisi, yüzey yükü, hidrofilite, biyouyumluluk ve işlevsellik gibi yüzey özelliklerini genişleterek performanslarını iyileştirmektir. Süperhidrofilik yüzeylerin üretilmesi için çok çeşitli yöntemler bulunmakta bunlardan bazıları, buhar biriktirme, hidrotermal işlem, ara yüzey polimerizasyonu, elektrokimyasal anodizasyon, elektrospinleme daha önce literatürde bahsedilen yöntemlerdendirler. Buna rağmen her üretim yönteminin kendi avantajları ve dezavantajları vardır. Bununla birlikte, tüm bu yöntemler, kullanılan bileşenlerin ve kullanılan tekniklerin özelliklerine bağlıdır. Tablo 1'de bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiştir.

Tablo 1. Süperhidrofilik yüzeylerin üretim yöntemi, avantajları ve dezavantajları [1].

Üretim yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
UV ışınları ile	<ul style="list-style-type: none"> • Üretim maliyeti düşüktür. • Hafif reaksiyon koşullarında çalışılabilirler. • Basit bir yöntemdir. • Enerji tüketimi açısından daha verimlidir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüzey yanmaya ve bozulmaya daha yatkındır. • Kaplanmış yüzeyin kararsızlığı görülebilmektedir.
Sol-jel işlemi	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük sıcaklıkta sentezlenebilirler. • Geniş alanlı yüzeylerde imalat olanağı sağlar. • Uygulaması basittir. • İnce tozlar oluşturulabilir. • Daha iyi homojenlik sağlanabilmektedir. • Daha az enerji tüketimi olmaktadır. 	<ul style="list-style-type: none"> • Öncülerin yüksek maliyetlidir. • Kurutma sırasında büzülme ve çatlama olabilmektedir. • Kalan gözenekliliği ve OH gruplarını önlemek zordur.
Elektrospining	<ul style="list-style-type: none"> • Mükemmel mekanik özellikler gösterirler. • Basit ve düşük maliyetli ekipman olanağı vardır. • Süreci ölçekleme imkanı bulunmaktadır. • Lif morfolojisini kontrol etme imkanı vardır. 	<ul style="list-style-type: none"> • Süreç birçok değişkene bağlıdır. • 3D yapıların yanı sıra yeterli gözenek büyüklüğü elde etmekte sorun yaşanabilir. • Kullanılan solventler toksik olabilir.
Spreyle kaplama	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük maliyetli ve sade bir yöntemdir. • Ölçeklenebilirlik sağlar. • Kısa sürelidir ve koşullar ekonomiktir. • Büyük üretimlere uyarlanabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Genellikle malzeme israfına yol açar. • Kaplama kalınlığını kontrol etmek zordur. • Aşırı püskürtme ile yüzey hataları (portakal kabuğu gibi) oluşabilir.

Bu çalışmada, kendi kendini temizleyen (süperhidrofilik) bir cam kaplama malzemesi basit sentez süreci ve düşük maliyetle hazırlanmıştır. Bu amaçla, epoksi silan, asit muamele edilmiş cam yüzeyine süperhidrofilik tabakaya bağlı hidrofobik ara tabaka olarak kullanılmıştır; burada etkili bileşen, (3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GPTMS) olarak adlandırılan özel bir silan bağlama maddesidir. Ara tabakanın iki önemli avantajı vardır: ilki, Polietilen imin'in (PEI) sterik engellemesi açık bir şekilde azalacaktır çünkü moleküllerin çoğu ara katman üzerinde düzenli olarak toplanır; ikincisi, epoksi modifikasyonu çok daha fazla aşılama olanağı sağlar, reaksiyon şartları daha kolaydır ve böylece daha fazla amin grubu bağlanır.

İkinci aşamada bu epoksi grupları PEI ile muamele edilmiş ve amin gruplarıyla halka açılma reaksiyonu üzerinden bağlanmıştır. Böylece yüzeyde çok miktarda amin grubu içeren bir kaplama malzemesi hazırlanmıştır. Her iki basamakta da kaplamaların XPS analizleri, geçirgenlik spektrumları ve temas açısı ölçümleri alınmış ve literatürle kıyaslanmıştır. Orijinal camla karşılaştırıldığında şeffaflığın azalmadığı görülmüş, hazırlanan kaplamanın şeffaf olduğu sonucuna varılmıştır.

II. DENEYSEL BÖLÜM

A. MALZEMELER

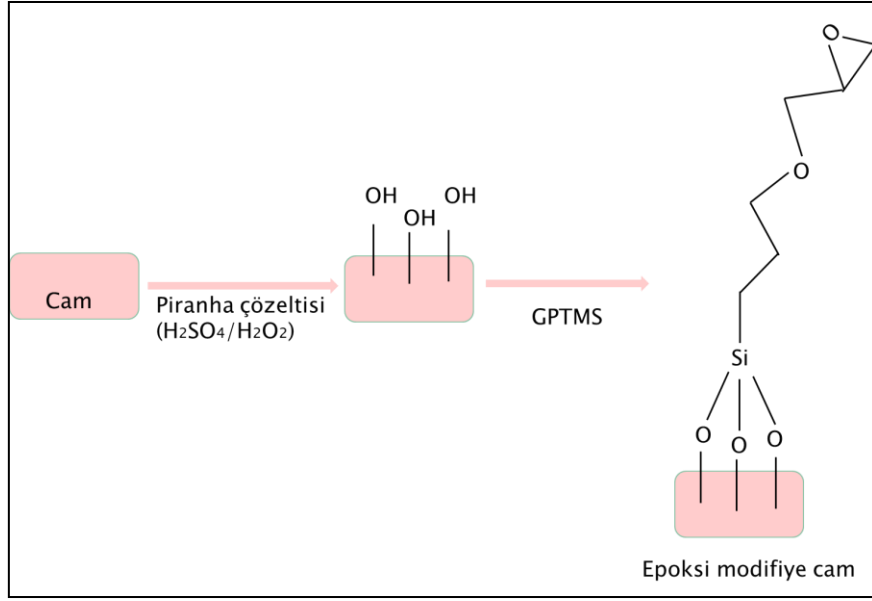
(3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GPTMS), polietilen imin (PEI) ($M_w \sim 10000$ g/mol), potasyum hidroksit (KOH), aseton, sodyum klorür, sülfürik asit ve hidrojen peroksit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

B. CAMLARIN HAZIRLANMASI

Camlar (30 x 30 x 1 mm) kullanılmadan önce tüm inorganik ve organik kalıntıların giderilmesi için ilk önce 30 dakika boyunca 200 mL 1M KOH içinde daha sonra 15 dakika aseton içinde ultrasonikatörde bekletilmiştir. Daha sonra her biri distile suda 10 dakika 4'er kez sonike edilmiş ve son olarak azot gazıyla kurutulmuştur. Temizlenmiş ve kurutulmuş camlar 250 mL'lik behere alınmış ve üzerine 200 mL'lik piranha çözeltisi eklenmiştir. (Kuvvetli sülfürik asit (% 98.08) ile hidrojen peroksit (% 30) 7:3 oranında karıştırılarak hazırlanmıştır.) Patlamaları önlemek için buz banyosu kullanılarak sabit sıcaklık korunmuştur. Daha sonra 1 saat 75 °C sıcaklıkta ultrasonikatörde tutulmuştur. Piranha çözeltisi güçlü bir oksitleyici ajandır; OH grupları oluşturarak camın yüzeyini hidroksiller ve böylece camı hidrofilik hale getirir. Daha sonra camlar bütün sülfürik asit kalıntılarını uzaklaştırmak ve reaktif hidroksil gruplarının homojen dağılımını sağlamak için birkaç kez distile su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

C. EPOKSİ MODİFİYE CAMLARIN HAZIRLANMASI

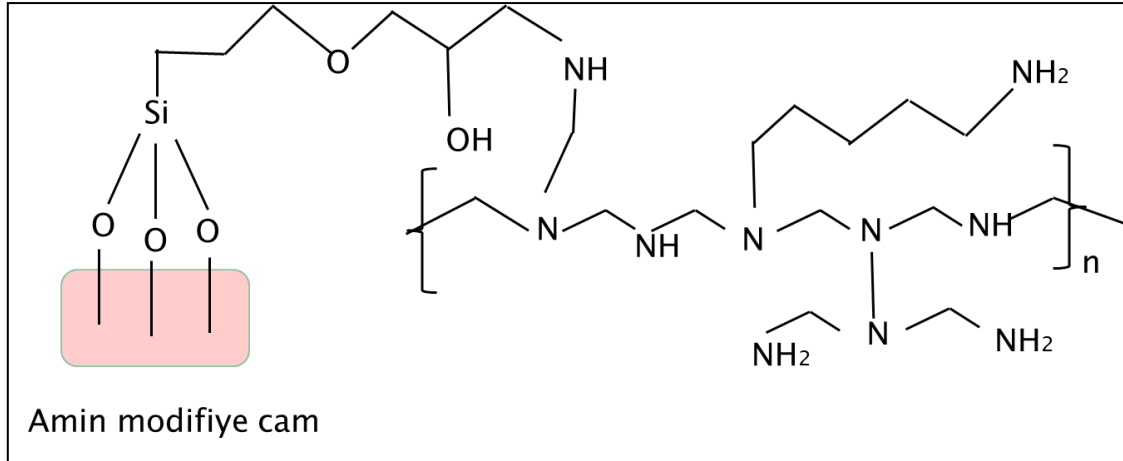
Hazırlanan camlar, 200 mL GPTMS çözeltisi içinde 1 saat 75 °C'de sonike edilmiştir. GPTMS muamelesi ile, camların yüzeyindeki hidroksil gruplarına silisyum üzerinden epoksi grupları bağlanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Epoksi modifiye camların hazırlanması

D. AMİN MODİFİYE CAMLARIN HAZIRLANMASI

Hazırlanan epoksi modifiye edilmiş camlar reaksiyon balonu içerisine alınmış 15 mL su ve 6 g PEI eklenerek 65 °C’de 24 saat çalkalamalı su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra filmler NaCl çözeltisiyle ve pH 5 fosfat tamponu ile yıkanmış ve kuruması için 60 °C’de vakum etüvünde 24 saat bekletilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Amin modifiye camların hazırlanması

E. KARAKTERİZASYON

Cam, piranha çözeltisi ile muamele edilen cam, epoksi modifiye edilen cam ve amin modifiye edilen camların XPS ile yapı analizleri yapılmıştır. XPS analizleri, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkezi’nde bulunan, Thermo Scientific K-Alpha X-ray Fotoelektron Spektrometresi ile yapılmıştır.

Cam, piranha çözeltisi ile muamele edilen, epoksi modifiye edilen ve amin modifiye edilen camların hidrofilitesi temas açısı ölçümleri ile yapılmıştır. Bu amaçla Cep Goniometre Modeli PG-X, (FIBRO

Systems AB, İsveç), zamanın fonksiyonlarını belirlemek için 3.4 program versiyonu ile ıslatma sıvısı olarak distile su kullanılarak yapılmıştır. Herbir örnek için 5 ölçüm yapılmış beşinin ortalaması alınarak sonuçlar belirlenmiştir. Su damlacıklarının görüntüleri daha sonra bir CCD video kamera kullanılarak kaydedilmiştir.

Cam, piranha çözeltisi ile muamele edilen, epoksi modifiye edilen ve amin modifiye edilen camların optik özellikleri, Shimadzu 3100 markalı UV-VIS-NIR spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür.

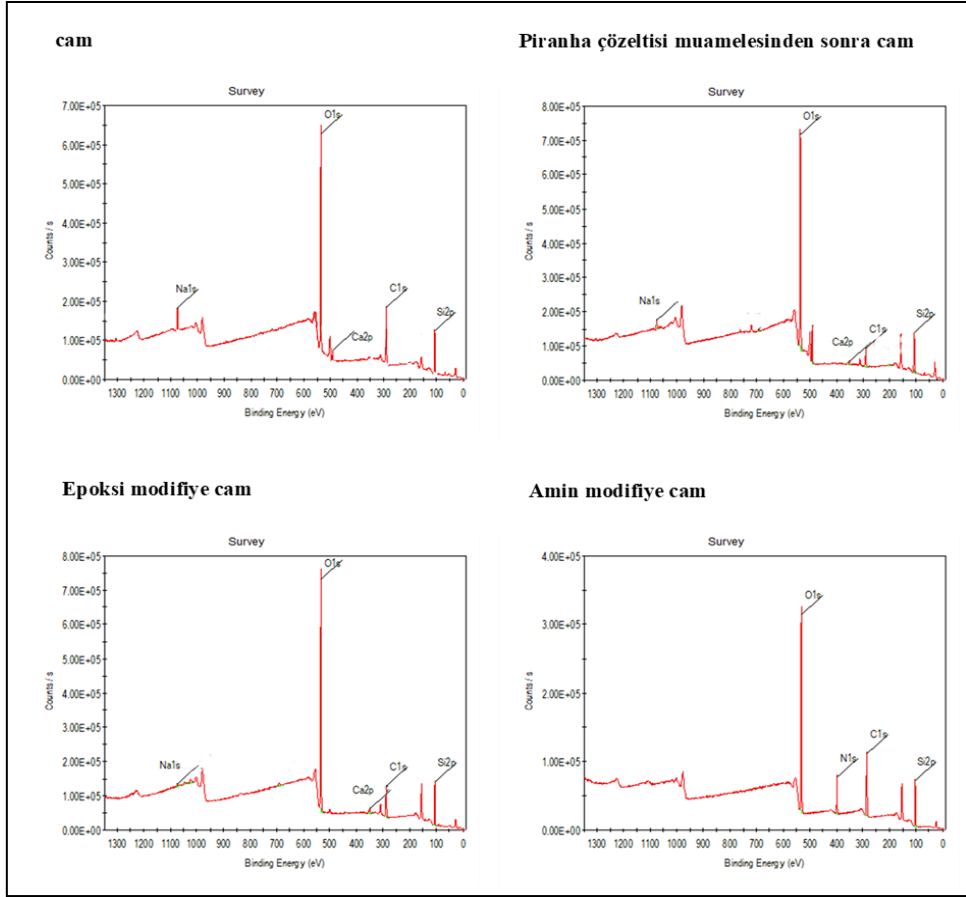
III. SONUÇLAR

A. XPS SONUÇLARI

XPS analizi, önce ve yüzey modifikasyonlarından sonra element kompozisyonlarını belirlemek için kullanılmıştır (Şekil 4). Amin ve epoksi gruplarının cam yüzeyinde tutulumunu değerlendirmek için, yüzey araştırması ve C 1s, N 1s ve O 1s yüksek çözünürlüklü spektrumları incelenmiştir. Tablo 2, herhangi bir işleme maruz kalmamış camın ve yüzeyi değiştirilmiş camların XPS element kompozisyonlarını göstermektedir. Beklendiği gibi, herhangi bir işlem görmemiş camın yüzeyinde silika, kalsiyum, sodyum, oksijen ve karbon tespit edilmiştir. Karbon her yerde bulunur ve atmosfere maruz kalan tüm örneklerde tespit edilir. Bu yüzden karbon C 1s pikinin, 284.6 eV'de referans olarak kullanılması yaygın bir uygulamadır [14,15].

Tablo 2. Camların yüzey modifikasyonlarından önce ve sonra element kompozisyonları.

Örnek	Element kompozisyonu (%)					
	Si	Ca	Na	C	O	N
cam	33.2	1.1	3.3	9.7	52.8	
Piranha muamelesinden sonra cam	28.9	0.8	1.6	7.8	60.3	
Epoksi modifiye cam	26.8	0.9	0.5	21.6	49.9	
Amin modifiye cam	23.1	0.6	0.7	28.6	34.9	12.1



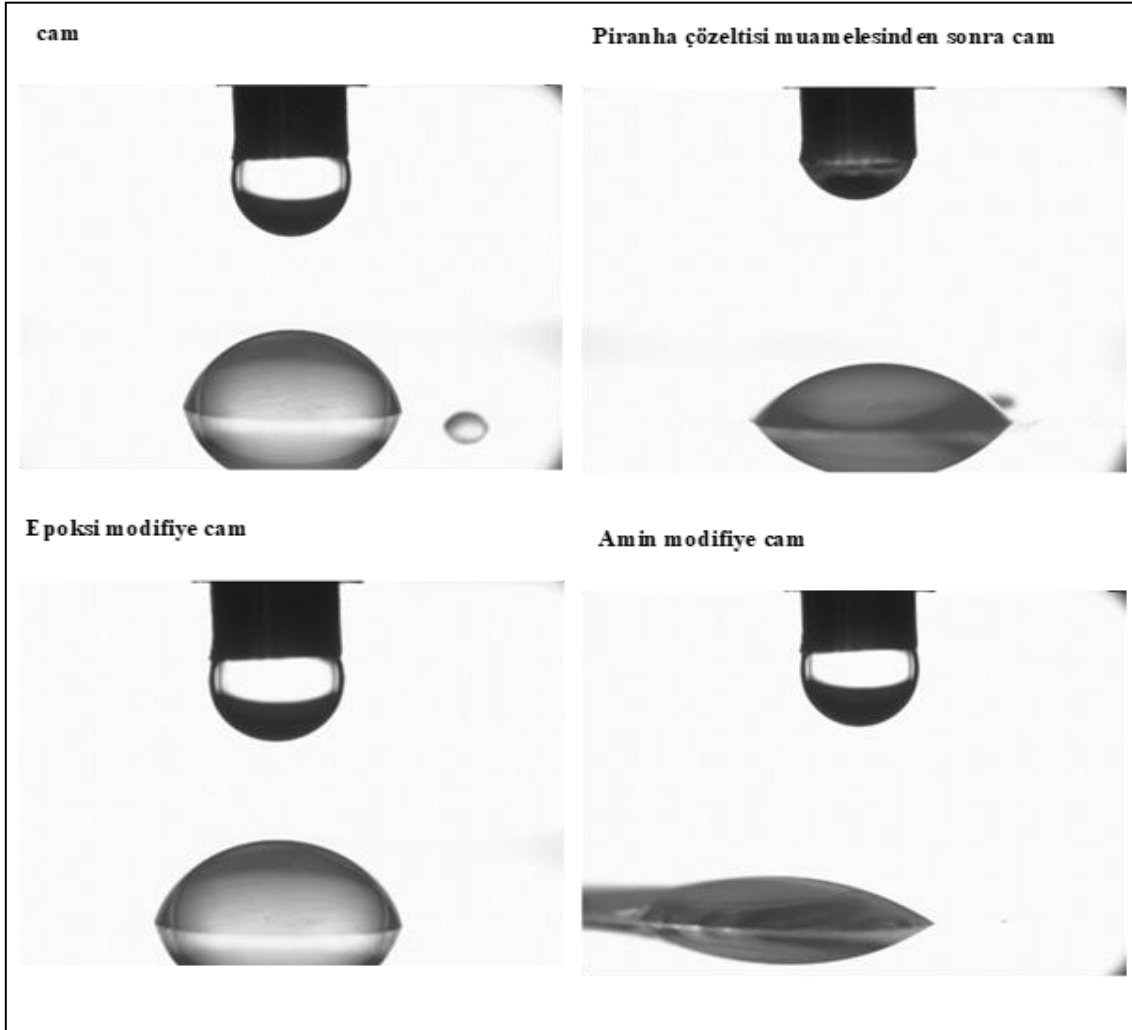
Şekil 4. XPS tarama spektrumları

Şekil 4, hem modifiye edilmemiş cam yüzey hem de yüzeyi modifiye edilmiş cam yüzeyler için XPS spektrumunu göstermektedir. Sonuç, amin modifiye cam yüzeyi için 400 eV'de N1 pikinde düz camdan belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. N/Si oranı, düz camda 0 iken PEI molekülündeki amino grupları nedeniyle amin modifiye camda bu sayı 0.5'e yükselmiştir. He ve arkadaşları bir çalışmada cam yüzeyine dopamin bağlamış ve XPS sonucunda N/Si oranını 0.26 bulmuşlardır. Dopamin molekülünde tek amin grubu bulunması buna karşın PEI molekülünde tekrarlayan her birimde üç amin grubu bulunması aradaki farkı açıklamaktadır [16]. Bir diğer çalışmada Xiang ve arkadaşları cam yüzeyine 3-aminopropiltrioksosilan (APTES) bağlayarak, amin içeren bir yüzey elde etmişlerdir. Elde ettikleri yüzeyin XPS sonucunda herhangi bir işlem görmemiş camın XPS inden farklı olarak azot piki görülmüş ve modifikasyonu bu şekilde ispatlamışlardır [17]. Bir başka çalışmada da Kyaw ve arkadaşları hidroksil modifiye edilmiş cam yüzeyine APTES gruplarını bağlayarak XPS sonuçlarını yorumlamış ve modifikasyon sonucu oluşan N pikinin modifikasyonun başarıyla sonuçlandığını gösterdiğini söylemişlerdir [18]. Tüm modifikasyon basamaklarının başarı ile olduğu XPS analizlerinden görülmektedir.

B. KAPLAMALARIN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Kaplamaların ıslanabilirliği, su temas açısı (WCA) değerlerinin belirlenmesi ile incelenmiştir. Tablo 3'ten görülebileceği gibi herhangi bir işleme maruz kalmamış camın WCA değeri 73.6°'dir. Piranha çözeltisi ile muamele edilen camın temas açısı değeri düşmüştür, bu da yüzeyde oluşan hidroksil gruplarına atfedilebilir, yüzey hidrofiliği artmış ve su temas açısı değeri düşmüştür, bu beklediğimiz bir durumdur ve literatürde de piranha çözeltisiyle muamele edildikten sonra cam yüzeylerin su temas açısının düştüğü görülmüştür, sonuçlar literatür ile uyumludur [19-21]. Daha sonra GPTMS

muamelesinden sonra yüzeyde bol miktarda epoksi grupları bulunduğu için yüzey hidrofobikliğe doğru kaymıştır. Buda beklenen ve literatürle uygun bir sonuçtur [22,23]. PEI ile muamelesinden sonra WCA 11.2° olarak ölçülmüştür. Buda yüzeyin süperhidrofilik olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki yüksek amin yoğunluğunun buna sebep olduğunu söyleyebiliriz. Tong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ticari olarak aldıkları membranın yüzeyini iki farklı molekül ağırlığına sahip PEI ile modifiye etmişlerdir (Mw ~800 g/mol ve ~1300 g/mol). PEI-800 ile gerçekleşen modifikasyon sonucu temas açısı değeri 15° olarak ölçülmüştür, PEI-1300 ile gerçekleşen modifikasyon sonucu bu değer < 10° olarak ölçülmüştür [24]. Buda PEI molekül ağırlığının yükselmesinin temas açısını düşürdüğünü göstermiştir. Bizim kullandığımız PEI (Mw ~10000 g/mol) ile sonuç 11.2 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç literatür ile uyumlu bulunmuştur.

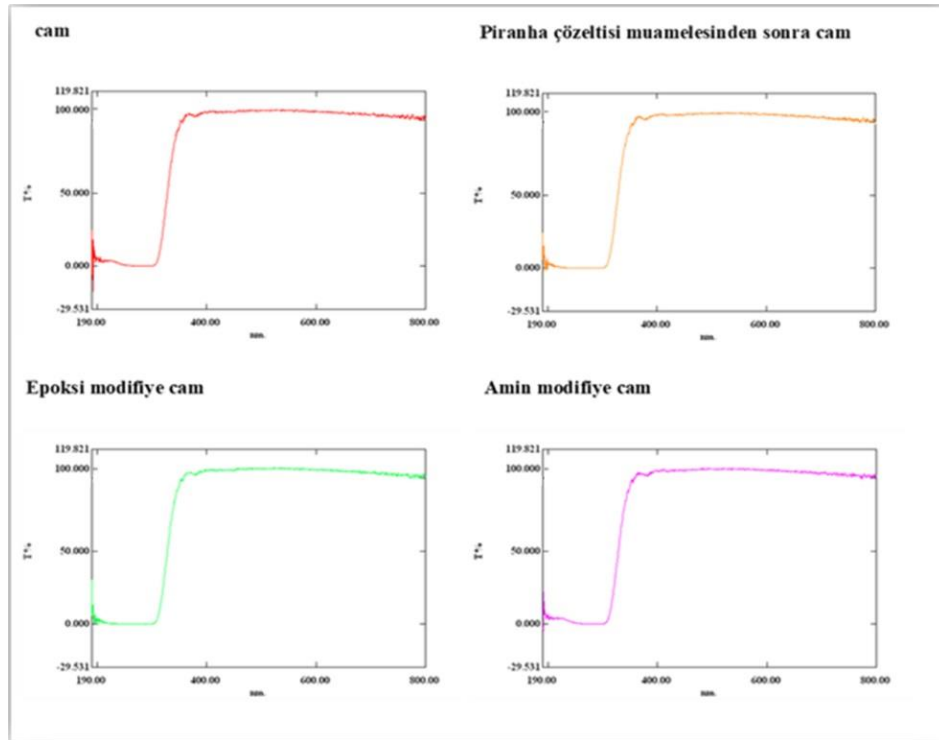


Şekil 5. Temas açısı fotoğrafları

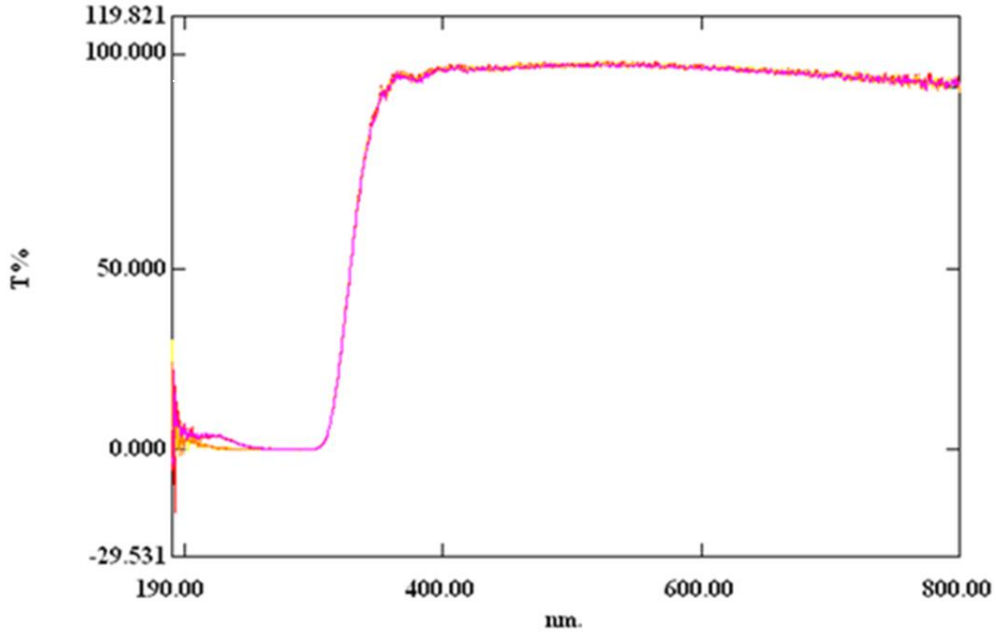
Tablo 3. Temas açısı ölçümleri ve serbest enerji değerleri

	Temas açısı (°)	Serbest enerji (mj/m ²)
Cam	73,6	38,4
Piranha çözeltisi muamelesinden sonra cam	54,3	45,4
Epoksi modifiye cam	79,3	36,4
Amin modifiye cam	11,7	65,1

Kaplamaların optik özellikleri 300-800 nm aralığında geçirgenlik spektrumları alınarak belirlenmiştir. Herhangi bir işlem uygulanmadan önceki cam ve modifikasyonlardan sonraki camların geçirgenlik spektrumları Şekil 6’da, aynı zamanda hepsinin çakıştırılmış spektrumu da Şekil 7’de verilmiştir. Cam bilindiği üzere şeffaftır ve yüzey modifikasyonları esnasında şeffaflığın azalmadığı tümünün çakıştırılmış spektrumundan görülmektedir. Literatürde polikarbonat cam yüzeyine silisyum içeren kaplamaların geçirgenlik özellikleri UV spektroskopisi ile incelenmiş ve kaplamaların UV spektrumlarının çakışmasıyla geçirgenlik özelliklerinin aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer bir sonuç bu çalışmada da elde edilmiştir [25].



Şekil 6. Geçirgenlik spektrumları



Şekil 7. Çakışık olarak geçirgenlik spektrumları

Bizim bu çalışmamızda, süperhidrofilik, şeffaf bir cam kaplama malzemesi basit sentez süreci ve düşük maliyetle hazırlandı. Bunun için ilk önce cam yüzeyi piranha çözeltisiyle yıkanıp, daha sonra GPTMS muamelesi ile yüzeye epoksi grupları oluşturuldu. Son aşamada da PEI ile muamele edilerek yüzeyin yüksek miktarda amin içermesi sağlandı. Yüzeydeki yoğun amin varlığı sayesinde yüzey su seven bir yapı haline geldi ve temas açısı değeri $\sim 10^\circ$ olarak belirlendi. Ayrıca kaplamanın şeffaf olduğu geçirgenlik spektrumu ile ispatlandı. Bu tarz malzemeler kendi kendini temizleyebilen ve buğulanmayı önleyici malzemeler olarak kullanılmaktadır.

IV. KAYNAKLAR

- [1] T. A. Ootoku, A. L. Ahmad ve B. S. Ooi, "Superhydrophilic (Superwetting) surfaces: A review on fabrication and application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 47, pp. 19-40, 2017.
- [2] S. Sorcar, A. Razzaq, H. Tian, C. A. Grimes ve S. In, "Facile electrochemical synthesis of anatase nano-architected titanium dioxide films with reversible superhydrophilic behaviour," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 203-211, 2017.
- [3] R. P. Sahu, S. Sett, A. L. Yarin ve B. Pourdeyhimi, "Impact of aqueous suspension drops onto non-wettable porous membranes: Hydrodynamic focusing and penetration of nanoparticles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 467, pp. 31–45, 2015.
- [4] T. Shimizu, T. Goda, N. Minoura, M. Takai ve K. Ishihara, "Super-hydrophilic silicone hydrogels with interpenetrating poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) networks," *Biomaterials*, vol. 31, pp. 3274–3280, 2010.

- [5] J. Fang, A. Kelarakis, L. Estevez, Y. Wang, R. Rodriguez ve E. P. Giannelis, “Superhydrophilic and solvent resistant coatings on polypropylene fabrics by a simple deposition process,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 1651–1653, 2010.
- [6] J. Yuan, X. Liu, O. Akbulut, J. Hu, S. L. Suib, J. Kong ve F. Stellacci, “Superwetting nanowire membranes for selective absorption,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 332–338, 2008.
- [7] X. J. Feng ve L. Jiang, “Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces,” *Advance Materials*, vol. 18, pp. 3063–3078, 2006.
- [8] K. Liu, M. Cao, A. Fujishima ve L. Jiang, “Bio-Inspired Titanium Dioxide Materials with Special Wettability and Their Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 114 no. 19 pp. 10044–10094, 2014.
- [9] Y. Lai, X. Gao, H. Zhuang, J. Huang, C. Lin ve L. Jiang, “Designing Superhydrophobic Porous Nanostructures with Tunable Water Adhesion,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 3799–3803, 2009.
- [10] H. Yan, W. Yuanhao ve Y. Hongxing, “TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value,” *Applied Energy*, vol. 185, no. 2, pp. 2209–2216, 2017.
- [11] A. Fujishima, T. N. Rao ve D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, pp. 1–21, 2000.
- [12] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Mengb ve K. Terpilowskic, “Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 21, pp. 9804–9828, 2011.
- [13] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.
- [14] R. Michel, S. Pasche, M. Textor ve D. G. Castner, “Influence of PEG architecture on protein adsorption and conformation,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 12327–12332, 2005.
- [15] C. Gruian, E. Vanea, S. Simon ve V. Simon, “FTIR and XPS studies of protein adsorption onto functionalized bioactive glass,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, vol. 1824, pp. 873–881, 2012.
- [16] T. He, Z. L. Shi, N. Fang, K. G. Neoh, E. T. Kang, V. Chan, “The effect of adhesive ligands on bacterial and fibroblast adhesions to surfaces,” *Biomaterials*, vol. 30, pp. 317–326, 2009.
- [17] S. Xiang, G. Xing, W. Xue, C. Lua, J. M. Lin, “Comparison of two different deposition methods of 3-aminopropyltriethoxysilane on glass slides and their application in the Thin Prep cytologic test,” *Analyst*, vol. 137, pp. 1669–1673, 2012.
- [18] H. H. Kyaw¹, S. H. Al-Harhi, A. Sellai, J. Dutta, “Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 2345–2353, 2015.

- [19] Y. Huan, S. J. Park, K. C. Gupta, S. Y. Parka ve I. K. Kang, "Slide cover glass immobilized liquid crystal microdroplets for sensitive detection of an IgG antigen," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 37675-37688, 2017.
- [20] S. Azzouzi, H. K. Patra, M. B. Ali, M. N. Abbas, C. Dridi, A. Errachid ve A.P.F. Turner, "Citrate-selective electrochemical μ -sensor for early stage detection of prostate cancer," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 228, pp. 335-346, 2016.
- [21] N. H. Nordin, Z. Ahmad, "Monitoring Chemical Changes on the Surface of Borosilicate Glass Covers during the Silanisation Process," *Journal of Physical Science*, vol. 26, pp. 11–22, 2015.
- [22] T. Kamra, S. Chaudhary, C. Xu, N. Johansson, L. Montelius, J. Schnadt ve L. Ye, "Covalent immobilization of molecularly imprinted polymer nanoparticles using an epoxy silane," *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 445, pp. 277-284, 2015.
- [23] M. S. Islam, H. Yu, H. G. Lee, S. H. Kang, "Molecular switching fluorescence based high sensitive detection of label-free C-reactive protein on biochip," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp.1028-1035, 2010.
- [24] T. Tong, S. Zhao, C. B, S. M. Hashmi, M. Elimelech, "Relating Silica Scaling in Reverse Osmosis to Membrane Surface Properties," *Environmental Science & Technology*, vol. 51, pp. 4396–4406, 2017.
- [25] J. Gilberts, A. H A. Tinnemans, M.P. Hogerheide , T.P. M. Koster, M. Elimelech, "UV curable hard transparent hybrid coating materials on polycarbonate prepared by the sol-gel method," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 11, pp. 153–159, 1998.