

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI SÜPERHİDROFOBİK RENKLİ
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ceren ÖZCAN DİKER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2025

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI SÜPERHİDROFOBİK RENKLİ
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ceren ÖZCAN DİKER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

OCAK 2025

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI SÜPERHİDROFOBİK RENKLİ
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ceren ÖZCAN DİKER

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FDK-2021-5840 nolu proje ile desteklenmiştir.**

OCAK 2025

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI SÜPERHİDROFOBİK RENKLİ
KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ceren ÖZCAN DİKER

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 24 / 01 / 2025 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Osman DUMAN (Danışman)

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ

Doç. Dr. Naciye ERKAN

ÖZET

HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI SÜPERHİDROFOBİK RENKLİ KAPLAMALARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ceren ÖZCAN DİKER

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman DUMAN

Ocak 2025, 149 sayfa

Bu çalışmada, çeşitli endüstriyel uygulamalar için gereksinim duyulan süperhidrofobik renkli yüzeylerin halloysit nanotüp bazlı kaplama formülasyonları ile hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla, Metilen Mavisi (MM) yüklenmiş aktive edilmiş halloysit nanotüp (A-HNT/MM) ve tetraetoksisisilan (TEOS) ve polidimetilsiloksan (PDMS), 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisisilan (PFOTES), metiltrietoksisisilan (MTES), oktiltrietoksisisilan (OTES) ve hegzadesiltrimetoksisisilan (HDTMS) gibi çeşitli silan bileşikleri ile sol-jel reaksiyonu üzerinden farklı kaplama formülasyonları oluşturulmuş ve bu formülasyonlar, püskürtme ile kaplama tekniği uygulanarak cam yüzeylere kaplanmıştır. A-HNT/MM/PFOTES materyali ile kaplanmış cam yüzey için optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) miktarı, optimum sol-jel reaksiyon süresi ve optimum kütleme süresi sırasıyla 5:1, 60 dk ve 120 dk olarak belirlenmiştir. Su itme özelliğine, kimyasal ve çevresel stabiliteye ve kendi kendini temizleme özelliğine sahip renkli cam yüzeylerin ve hazırlanan kaplama formülasyonlarının karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Renkli yüzeylerin yüzey özellikleri üzerinde kaplama formülasyonunda kullanılan silan bileşiklerinin fonksiyonel alkil zincir uzunluğunun ve ayrıca, flor içeren ve içermeyen aynı zincir uzunluğuna sahip silan bileşiklerinin etkisi belirlenmiştir. A-HNT/MM/silan kompozitlerinin veya kaplanmış cam yüzeylerinin karakterizasyon çalışmaları transmisyon elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), haritalama, enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier dönüşümlü infrared (FTIR), X-ışını difraksiyon (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve termal gravimetrik analiz (TGA) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. MM ile renklendirilen cam yüzeyin en yüksek su temas açısı, A-HNT/MM/PFOTES ile kaplanmış yüzey için $163,0 \pm 2,1^\circ$ olarak ölçülmüştür. Kaplama formülasyonunda kullanılan farklı zincir uzunluğuna sahip silan bileşiklerinin fonksiyonel alkil zincir uzunluğunun metil- grubundan oktil- ve hegzadesil- gruplarına doğru artırılmasıyla, yüzeyin su itici özelliğinin iyileştiği ancak, renkli yüzeyin mekanik dayanımının zayıfladığı görülmüştür. Stabilite çalışmalarının sonuçları, renkli yüzeylere uygulanan polidimetilsiloksan (PDMS) tabakasının, kaplamanın mekaniksel, termal, kimyasal ve çevresel dayanımını iyileştirdiği, ancak kaplanmış renkli cam yüzeylerin su itici özelliğini azalttığını göstermiştir. Metilen Mavisi, Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) kullanılarak hazırlanan ve HDTMS ile modifiye edilen farklı renklere sahip A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış çeşitli substrat (cam, filtre kâğıdı, ahşap ve kumaş) yüzeylerinde yüksek su temas açısı ($>150^\circ$) değerleri ölçülmüş ve bu sonuç, A-HNT/MM/silan bazlı kompozit kaplama materyallerinin farklı renklere süperhidrofobik malzemeler üretmek için farklı yüzeyler üzerine kolaylıkla uygulanabilir olduğunu

göstermiştir. Burada hazırlanan A-HNT/boyarmadde/silan kompozit kaplama materyallerinin, farklı endüstrilerde kullanılan fonksiyonel yüzey kaplamalarının tasarımında büyük bir potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Alkil zincir uzunluğu, Halloysit nanotüp, Renkli kaplama, Silan bileşikleri, Sprey kaplama, Stabilite, Süperhidrofobik yüzey.

JÜRİ: Prof. Dr. Osman DUMAN

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ

Doç. Dr. Naciye ERKAN



ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HALLOYSITE NANOTUBE-BASED SUPERHYDROPHOBIC COLORED COATINGS

Ceren ÖZCAN DİKER

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Osman DUMAN

January 2025, 149 pages

In this study, the preparation of superhydrophobic colored surfaces, which are required for various industrial applications, with halloysite nanotube-based coating formulations was investigated. For this purpose, different coating formulations were formed using activated halloysite nanotube loaded with Methylene Blue (A-HNT/MM) and various silane compounds such as tetraethoxysilane (TEOS) and polydimethylsiloxane (PDMS), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES), methyltriethoxysilane (MTES), octyltriethoxysilane (OTES), and hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) through the sol-gel reaction and these formulations were coated onto glass surfaces using the spray coating technique. For the glass surface coated with A-HNT/MM/PFOTES material, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) amount, optimum sol-gel reaction time and optimum curing time were determined to be 5:1, 60 min and 120 min, respectively. Characterization studies were carried out for the fabricated colored glass surfaces having water repellent property, chemical and environmental stability and self-cleaning property and for the prepared coating formulations. The effect of the functional alkyl chain length of the silane compounds used in the coating formulation and also the effect of fluorine-containing and fluorine-free silane compounds with the same chain length on the surface properties of colored surfaces were ascertained. Characterization studies of A-HNT/MM/silane composites or coated glass surfaces were performed by transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), mapping, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermal gravimetric analysis (TGA) measurements. The highest water contact angle of the glass surface colored with MM was measured as $163.0 \pm 2.1^\circ$ for the surface coated with A-HNT/MM/PFOTES. It was observed that the water repellency of surface improved as the functional alkyl chain length of silane compounds with different chain lengths used in coating formulation was increased from methyl- group to octyl- and hexadecyl- groups, but the mechanical strength of colored surface weakened. The results of stability studies showed that the polydimethylsiloxane (PDMS) layer applied to colored surfaces improved the mechanical, thermal, chemical and environmental durability of the coating, but reduced the water repellency of coated colored glass surfaces. High water contact angle ($>150^\circ$) values were measured on various substrates (glass, filter paper, wood and fabric) surfaces coated with A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS and A-HNT/BF/HDTMS

composite materials having different colors prepared using Methylene Blue, Malachite Green (MY) and Basic Fuchsin (BF) and modified with HDTMS and this result displayed that A-HNT/MM/silane composite coating materials were easily applicable for the different substrates to produce superhydrophobic materials in different colors. It is thought that the A-HNT/dye/silane composite coating materials prepared here will have a great potential in the design of functional surface coatings used in different industries.

KEYWORDS: Alkyl chain length, Colorful coating, Halloysite nanotube, Silane compounds, Spray coating, Stability, Superhydrophobic surface.

COMMITTEE: Prof. Dr. Osman DUMAN

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ

Assoc. Prof. Dr. Naciye ERKAN

ÖNSÖZ

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstriyel uygulamalarda fonksiyonel yüzeylere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle, süperhidrofobik yüzeylerin üretimi günümüzde en popüler araştırma konularından birini oluşturmaktadır. Özellikle cam yüzeylere uygulanan süperhidrofobik kaplamalar, çeşitli etkilere karşı yüzeye yüksek bir stabilite ve iyi bir kendi kendini temizleme özelliği sağlar ve yüzeylerin temizlik maliyetlerini azaltır. Bu özelliklere sahip yüzeyler, tekstil, otomotiv, inşaat, tarım, elektronik, dekorasyon gibi sektörlerde ciddi bir uygulama potansiyeli taşımaktadır. Özellikle renkli süperhidrofobik kaplamalar, uygulanan yüzeyin kullanım alanını daha da genişletir. Bu amaçla, mikro/nano ölçekte yüzey pürüzlülüğünün ve düşük yüzey enerjili bileşiklerin bir araya getirilmesi, su itici özellikte yüzeylerin hazırlanmasını mümkün hale getirir. Ayrıca, su itici özelliğe sahip olan bu kaplamalara eklenen renklendirilmiş kil mineralleri ile renkli yüzeyin çevresel koşullara karşı dayanıklılığı artırılarak kullanım alanı daha da genişletilebilir.

Bu tez çalışması, Metilen Mavisi boyarmaddesi yüklenmiş renkli halloysit nanotüp üzerine çeşitli silan bileşikleri ile modifikasyon işlemlerinin uygulanması sonucu, yeni süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin elde edilmesini ve bu materyallerin karakterizasyon çalışmaları ile çeşitli substrat yüzeylerine uygulanan kaplamaların kimyasal, mekaniksel, termal ve çevresel stabilitelerinin belirlenmesi çalışmalarını kapsamaktadır. Bu çalışma, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Halloysit Nanotüp Bazlı Süperhidrofobik Renkli Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlığı ile Doktora Tez Projesi olarak sunulmuş ve aynı birim tarafından FDK-2021-5840 nolu proje ile desteklenmiştir.

Lisansüstü eğitimim süresince, bilgi birikimini, tecrübelerini ve hoşgörüsünü hiç bir zaman esirgemeyen, beni her zaman destekleyen, bana bu konuda çalışma fırsatı tanıyan, çalışmalarım konusunda bana yol gösteren ve ihtiyaç duyduğumda yardımlarını eksik etmeyen, beraber çalışmaktan büyük onur ve mutluluk duyduğum saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), önerileri ve deneyimleri ile bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), kaplama çalışmalarım süresince Sol-Jel Laboratuvarı'nı kullanmama müsaade eden ve tecrübeleriyle beni bilgilendiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ömer KESMEZ'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), önerileriyle çalışmama katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Uğur CENGİZ'e (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi), ihtiyaç duyduğumda yardımcı olan Tuğçe ÜSTÜNDAĞ ve Feride DEMİR'e, manevi destekleriyle güç bulduğum değerli çalışma arkadaşlarıma, FDK-2021-5840 nolu proje ile bu çalışmaya destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı'na ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde, seçtiğim her yolda beni koşulsuz destekleyen, cesaretlendiren ve sevgileriyle güçlendiren çok kıymetli anneme, babama ve kardeşime; sabrı, sevgisi ve desteği ile her zaman yanımda olan değerli eşime ve her zorlu anımda yüzümü güldürmeyi başaran canım kedim Lily'e sonsuz sevgilerimle çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
AKADEMİK BEYAN.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yüzey Bilimi.....	1
1.2. Fonksiyonel Yüzeyler.....	1
1.2.1. Süperhidrofobik yüzeyler.....	2
1.2.2. Kendi kendini temizleyen yüzeyler.....	4
1.2.3. Renkli yüzeyler.....	5
1.3. Cam Yüzeyler.....	6
1.3.1. Cam yüzeylerin yapısı ve özellikleri.....	6
1.3.2. Camın kullanım alanları.....	8
1.4. Materyallerin Yüzey Islanma Davranışları.....	8
1.5. Yüzey Kaplama Teknikleri.....	9
1.6. Yüzey Kaplama Formülasyonlarında Kullanılan Killer ve Kil Mineralleri.....	11
1.7. Boyarmaddeler.....	13
1.8. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği.....	15
1.8.1. Adsorpsiyon.....	15
1.8.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	15
1.8.2.1. Psödo-birinci merteye kinetik model.....	15
1.8.2.2. Psödo-ikinci merteye kinetik model.....	16
1.8.2.3. Elovich kinetik modeli.....	16
1.8.3. Halloysit nanotüp üzerine boyarmadde adsorpsiyonu.....	17
1.9. Silanlar ve Yüzey Kaplamalarında Silanların Kullanımları.....	18
1.10. Yüzey Kaplamada Sol-Jel Tekniğinin Kullanımı.....	19
1.11. Renkli Süperhidrofobik Kaplamalar.....	20
1.12. Çalışmanın Amacı.....	21

2. KAYNAK TARAMASI	22
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Materyal	26
3.2. Metot	26
3.2.1. Halloysit nanotüpün (HNT'nin) saflaştırılması ve aktivasyonu	26
3.2.2. Metilen Mavisi boyarmaddesi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması	27
3.2.3. Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin halloysit nanotüp üzerine adsorpsiyonu.....	28
3.2.3.1. HNT ve A-HNT üzerine MM boyarmaddesinin adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği çalışması, başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarının adsorpsiyon prosesine olan etkisinin incelenmesi ve optimum adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi	28
3.2.3.2. A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanması için optimum boyarmadde konsantrasyon değerinin belirlenmesi	29
3.2.4. A-HNT/MM kompozit materyalinin 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan ile süperhidrofobik bir materyal haline getirilmesi ve substrat yüzeyine kaplanması	30
3.2.4.1. Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı miktarının belirlenmesi.....	30
3.2.4.2. Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi	32
3.2.4.3. Optimum kütleme süresinin belirlenmesi.....	33
3.2.5. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplı cam substrat numunelerinin mekaniksel testleri	34
3.2.6. A-HNT/MM kompozit materyalinin farklı silan ajanlarıyla süperhidrofobik hale getirilmesi, substrat yüzeyine kaplanması ve mekaniksel testlerin gerçekleştirilmesi.....	34
3.2.7. Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) boyarmaddeleri kullanılarak farklı renklerde süperhidrofobik A-HNT/MY/silan ve A-HNT/BF/silan kompozit materyalleri hazırlanması ve farklı substrat yüzeylerine kaplanması	37
3.2.8. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin karakterizasyon çalışmaları	37
3.2.8.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dispersif spektroskopi (EDS), haritalama ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri	37
3.2.8.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri	38
3.2.8.3. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi analizi	38

3.2.8.4. X-ışını difraksiyon (XRD) analizi	38
3.2.8.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi	38
3.2.8.6. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	38
3.2.9. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinde çeşitli stabilite testlerinin gerçekleştirilmesi	38
3.2.9.1. Kimyasal stabilite testleri.....	39
3.2.9.2. Termal stabilite testleri	39
3.2.9.3. Çevresel stabilite testleri.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Metilen Mavisi Boyarmaddesi İçin Kalibrasyon Grafiği.....	41
4.2. Metilen Mavisi Boyarmaddesinin Halloysit Nanotüp Üzerine Adsorpsiyonu: Adsorpsiyon Kinetiği ve Adsorpsiyon Prosesine Temas Süresinin ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	42
4.3. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin Hazırlanması İçin Optimum Boyarmadde Konsantrasyon Değerinin Belirlenmesi	59
4.4. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin 1H,1H,2H,2H-Perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES) ile Süperhidrofobik Bir Kompozit Materyal Haline Getirilmesi ve Bu Materyalden Yola Çıkılarak Süperhidrofobik Substrat Yüzeyinin Elde Edilebilmesi İçin Optimum Reaksiyon ve Proses Koşullarının Belirlenmesi	61
4.4.1. Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının belirlenmesi.....	61
4.4.2. Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi.....	63
4.4.3. Optimum kütleme süresinin belirlenmesi	65
4.5. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS Kompozit Materyalleri ile Kaplanan Renkli Cam Yüzeylerin Mekaniksel Testleri.....	68
4.6. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin Farklı Silan Ajanları ile Süperhidrofobik Hale Getirilmesi ve Cam Substrat Yüzeyine Kaplanması	70
4.7. A-HNT/MM/Silan ve A-HNT/MM/Silan@PDMS Kompozit Materyalleri ile Kaplanan Renkli Cam Yüzeylerin Mekaniksel Testleri.....	74
4.8. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/Silan Kompozit Materyallerinin Karakterizasyon Testleri	75
4.8.1. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/Silan kompozit materyallerinin SEM, EDS, haritalama ve TEM analizleri	76
4.8.2. PDMS, A-HNT/MM@PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyallerinin AFM analizleri	80
4.8.3. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin FTIR analizleri	82

4.8.4. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin XRD analizleri.....	84
4.8.5. A-HNT, A-HNT/MM materyallerinin ve cam yüzeye kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin XPS analizleri	85
4.8.6. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin TGA sonuçları.....	95
4.9. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS Kompozit Kaplama Materyali ile Kaplanmış Renkli Cam Yüzeylerin Süperhidrofobik Davranışı.....	108
4.10. A-HNT/MM, A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS Kompozit Kaplama Materyalleri ile Kaplanmış Cam Yüzeylerinde Çeşitli Stabilite Testi Sonuçları	112
4.10.1. Kimyasal stabilite testleri	113
4.10.2. Çevresel stabilite testleri	124
4.11. Farklı Renklerde Hazırlanan Süperhidrofobik A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS Kompozit Materyallerinin Farklı Substrat Yüzeylerine Kaplanması	127
4.12. A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS Kompozit Kaplama Materyalleri ile Kaplanmış Renkli Cam Yüzeylerin Süperhidrofobik Davranışı	130
5. SONUÇLAR	135
6. KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Halloysit Nanotüp Bazlı Süperhidrofobik Renkli Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu’’ adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

24/01/2025

Ceren ÖZCAN DİKER

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°	: Derece, açı birimi
°C	: Derece Celsius, sıcaklık birimi
A	: Absorbans
bar	: Bar, basınç birimi
C	: Konsantrasyon
C ₀	: Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu
C _e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan denge boyarmadde konsantrasyonu
cm	: Santimetre, uzunluk birimi
cm ³	: Santimetreküp, hacim birimi
C _t	: Herhangi bir t anında çözeltideki boyarmadde konsantrasyonu
dk	: Dakika, zaman birimi
eV	: Elektronvolt, enerji birimi
ε	: Absorptivite (Ekstinksiyon katsayısı)
g	: Gram, kütle birimi
h	: Başlangıç adsorpsiyon hızı
k ₁	: Psödo-birinci mertebe hız sabiti
k ₂	: Psödo-ikinci mertebe hız sabiti
kJ	: Kilo Joule, enerji birimi
l	: Spektrofotometre hücresinin kalınlığı
L	: Litre, hacim birimi
ln	: Doğal logaritma
m	: Adsorbent kütlesi
M	: Molarite, derişim birimi

- m^2 : Metrekare, alan birimi
- mg : Miligram, kütle birimi
- mL : Mililitre, hacim birimi
- mm : Milimetre, uzunluk birimi
- N : Newton, kuvvet birimi
- nm : Nanometre, uzunluk birimi
- pH_{PZC} : Adsorbent yüzeyindeki toplam pozitif yük miktarının toplam negatif yük miktarına eşit olduğu pH değeri
- q_e : Denge anında gram adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı
- q_t : Herhangi bir t anında gram adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı
- r : Regresyon katsayısı
- R_a : Aritmetik ortalama pürüzlülük
- rpm : Dakikadaki devir sayısı
- R_q : Kök ortalama kare pürüzlülük
- sn : Saniye, zaman birimi
- t : Zaman
- V : Hacim
- α : Başlangıç adsorpsiyon hızı ile ilgili Elovich sabiti
- β : Adsorbentin yüzey genişliği ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili Elovich sabiti
- μL : Mikrolitre, hacim birimi
- μm : Mikrometre, uzunluk birimi
- μm^2 : Mikrometrekare, alan birimi

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
A-HNT	: Yüzeyi aktive edilmiş halloysit nanotüp
A-HNT/MM	: Yüzeyi aktive edilmiş ve Metilen Mavisi tutundurulmuş halloysit nanotüp
BF	: Bazik Fuhsin
EDS	: Enerji dispersif spektroskopi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared
HDTMS	: Hekzadesiltrimetoksisilan
HNT	: Halloysit nanotüp
MM	: Metilen Mavisi
MTES	: Metiltrioksisilan
MY	: Malahit Yeşili
OTES	: Oktiltrioksisilan
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PFOTES	: 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrioksisilan
RMS	: Kök ortalama kare pürüzlülük
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TEOS	: Tetraetoksisilan
TGA	: Termal gravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole
UV-Visible	: Ultraviyole-görünür
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğada yer alan bazı bitki ve hayvanların sergilediği süperhidrofobik yüzey davranışına örnekler. a) Lotus yaprağı, b) Pirinç yaprağı, c) Kelebek kanadı, ç) Su böceği bacağı, d) Sivrisinek gözü, e) Kertenkele ayağı, f) Gül yaprağı, g) Salvinia yaprağı, ğ) Kavak yaprağı, h) Yer fıstığı yaprağı (Wang vd. 2015).	3
Şekil 1.2. a) SiO ₄ 'ün tetrahedral yapısı, b) Tetrahedral yapılar arasında Si-O-Si bağının oluşumu, c) Tetrahedral SiO ₄ 'ün ağ yapısı (Kırmızı küreler oksijen atomunu ve beyaz küreler silisyum atomunu göstermektedir.) (http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)	7
Şekil 1.3. Dört temel ıslanma türünün (süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey sistemlerinin) şematik gösterimi.	9
Şekil 1.4. Halloysit nanotüp (HNT) ve kristal yapısı (Kamal vd. 2020).	12
Şekil 1.5. a) Metilen Mavisi, b) Malahit Yeşili, c) Bazik Fuhsin boyarmaddelerinin kimyasal yapıları.	14
Şekil 1.6. Alkoksisilan bileşiği için sol-jel prosesinde gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.	20
Şekil 3.1. Saflaştırılmış HNT'nin NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi sonrasında aktifleştirilmiş A-HNT elde edilmesine ilişkin şematik gösterim	27
Şekil 3.2. Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin A-HNT üzerine adsorpsiyonu işleminin şematik gösterimi	30
Şekil 3.3. A-HNT/MM/silan kaplama materyallerinin sprej kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin ve kullanılan farklı silan bileşiklerinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.4. A-HNT/MM/silan@PDMS kaplama materyallerinin sprej kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin şematik gösterimi.....	36
Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlara sahip MM çözeltilerinin 25°C'de kaydedilen UV-visible absorpsiyon spektrumları	41
Şekil 4.2. MM çözeltileri için 25°C'de ve 664 nm'de kaydedilen absorbans değerlerinin kullanılmasıyla çizilmiş kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 4.3. MM boyarmaddesinin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon prosesine başlangıç MM konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (Düz çizgiler psödo-ikinci merteye kinetik model ile uyumu göstermektedir)	43
Şekil 4.4. MM boyarmaddesinin saflaştırılıp yüzeyi aktive edilen A-HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon prosesine başlangıç MM	

konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)	44
Şekil 4.5. 25°C’de 125 mg/L’lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)	45
Şekil 4.6. 25°C’de 150 mg/L’lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)	45
Şekil 4.7. 25°C’de 175 mg/L’lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)	46
Şekil 4.8. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	47
Şekil 4.9. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	48
Şekil 4.10. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	48
Şekil 4.11. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	49
Şekil 4.12. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	49
Şekil 4.13. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği	50
Şekil 4.14. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.15. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.16. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	52
Şekil 4.17. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	52
Şekil 4.18. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	53
Şekil 4.19. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği.....	53

Şekil 4.20. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	54
Şekil 4.21. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	54
Şekil 4.22. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	55
Şekil 4.23. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	55
Şekil 4.24. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	56
Şekil 4.25. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği	56
Şekil 4.26. MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorplanmış % MM miktarının adsorpsiyon prosesinde kullanılan başlangıç MM konsantrasyon değeriyle değişimi grafiği (MM çözelti hacmi: 50 mL, adsorbent miktarı: 1 g, T: 25°C ve t: 120 dk).....	60
Şekil 4.27. Farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltilerinin A-HNT üzerine adsorplanmalarından sonra çözeltide kalan MM konsantrasyon değerleri ve kaydedilen çözelti fotoğrafları (MM çözelti hacmi: 50 mL, adsorbent miktarı: 1 g, T: 25°C ve t: 120 dk)	60
Şekil 4.28. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimi grafiği	62
Şekil 4.29. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimi grafiği	63
Şekil 4.30. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği	64
Şekil 4.31. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali kaplandıktan sonra bir de PDMS çözeltisi ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği	65

Şekil 4.32. 130°C sıcaklıkta farklı kürleme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürleme süresine bağlı olarak değişimi grafiği	66
Şekil 4.33. 130°C sıcaklıkta farklı kürleme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürleme süresine bağlı olarak değişimi grafiği	67
Şekil 4.34. Farklı silan bileşikleri ile A-HNT/MM kompozit materyali arasında meydana gelen sol-jel reaksiyonun şematik gösterimi.....	68
Şekil 4.35. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan silan ajanıyla değişimi grafiği.....	71
Şekil 4.36. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan silan ajanıyla değişimi grafiği	72
Şekil 4.37. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyallerinin saf sudaki davranışlarını gösteren fotoğraflar.....	75
Şekil 4.38. A-HNT ve A-HNT/MM materyallerinin a) SEM ve b) haritalama görüntüleri.....	76
Şekil 4.39. A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyallerinin a) SEM ve b) haritalama görüntüleri.....	77
Şekil 4.40. A-HNT materyalinin EDS spektrumu	78
Şekil 4.41. A-HNT/MM kompozit materyalinin EDS spektrumu.....	78
Şekil 4.42. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin EDS spektrumu	79
Şekil 4.43. a) A-HNT; b) A-HNT/MM ve c-f) farklı silan ajanları ile hazırlanmış A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin TEM görüntüleri	80
Şekil 4.44. a) PDMS; b) A-HNT/MM/PDMS ve c) A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerin 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	81
Şekil 4.45. A-HNT, MM boyarmaddesi ve A-HNT/MM kompoziti için kaydedilen FTIR spektrumları	82
Şekil 4.46. Farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri için kaydedilen FTIR spektrumları	84

Şekil 4.47. A-HNT, A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS partiküllerinin XRD desenleri.....	85
Şekil 4.48. A-HNT kil mineralinin, A-HNT/MM kompozitinin ve cama kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin XPS spektrumları.....	86
Şekil 4.49. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu.....	89
Şekil 4.50. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu.....	89
Şekil 4.51. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu.....	90
Şekil 4.52. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu.....	90
Şekil 4.53. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu	91
Şekil 4.54. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu	91
Şekil 4.55. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu	92
Şekil 4.56. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu	92
Şekil 4.57. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu	93
Şekil 4.58. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu	93
Şekil 4.59. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES partiküllerinin TGA eğrileri	96
Şekil 4.60. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES partiküllerinin TGA türev kütle eğrileri.....	96
Şekil 4.61. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozitlerinin TGA eğrileri	98
Şekil 4.62. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozitlerinin TGA türev kütle eğrileri	98
Şekil 4.63. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	99

Şekil 4.64. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri	100
Şekil 4.65. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	100
Şekil 4.66. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	101
Şekil 4.67. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	102
Şekil 4.68. A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri	102
Şekil 4.69. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	102
Şekil 4.70. A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	103
Şekil 4.71. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	103
Şekil 4.72. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri.....	103
Şekil 4.73. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	104
Şekil 4.74. A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	104
Şekil 4.75. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	105
Şekil 4.76. A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	105
Şekil 4.77. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	106
Şekil 4.78. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri	106
Şekil 4.79. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyinin su içerisinde göstermiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm	108
Şekil 4.80. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine uygulanan su jeti testi.....	109

Şekil 4.81. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerine yukarıdan bırakılan su damlalarının zıplama davranışları	109
Şekil 4.82. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyinde damlacık kayma görseli.....	110
Şekil 4.83. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerindeki öğütülmüş tebeşir tozunun su damlacığı ile temizlenmesi görselleri (Temizlenme sürecinin aynı anda a) yandan ve b) önden çekilen görselleri).....	110
Şekil 4.84. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyin a) çeşitli kimyasal çözeltiler ve b) çeşitli sıvı gıda maddeleri ile teması sonrasında kaydedilen damlacık fotoğrafları	112
Şekil 4.85. a) A-HNT/MM, b) A-HNT/MM/PFOTES, c) A-HNT/MM/PFOTES@PDMS, ç) A-HNT/MM/MTES, d) A-HNT/MM/MTES@PDMS, e) A-HNT/MM/OTES, f) A-HNT/MM/OTES@PDMS, g) A-HNT/MM/HDTMS ve ğ) A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin %98'lik H ₂ SO ₄ , %60'luk NaOH, 1 M'lık H ₂ SO ₄ ve 1 M'lık NaOH çözeltileri ile muamelesi öncesi ve sonrası çekilen fotoğraf görüntüleri	114
Şekil 4.86. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri.....	117
Şekil 4.87. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri	117
Şekil 4.88. A-HNT/MM/MTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri.....	119
Şekil 4.89. A-HNT/MM/MTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri	119
Şekil 4.90. A-HNT/MM/OTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri.....	120
Şekil 4.91. A-HNT/MM/OTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri	120
Şekil 4.92. A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri.....	121

Şekil 4.93. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri	121
Şekil 4.94. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyallerinin mutlak etil alkol ile 24 saat muamele edilmesi sonrası elde edilen süzüntülerin kaydedilen UV-visible absorpsiyon spektrumları ve fotoğraf görüntüleri	124
Şekil 4.95. A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri	125
Şekil 4.96. A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri	126
Şekil 4.97. A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri	126
Şekil 4.98. A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri	126
Şekil 4.99. Farklı renklere sahip A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleriyle kaplanmamış ve kaplanmış cam, filtre kağıdı, ahşap ve pamuklu kumaş yüzeylerinin fotoğraf görüntüleri, bu yüzeylere damlatılan su damlasının fotoğraf görüntüleri ve ölçülen su temas açısı değerleri	128
Şekil 4.100. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinin su içerisinde göstermiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm.....	130
Şekil 4.101. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinde damlacık kayma görseli.....	132
Şekil 4.102. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeyler üzerindeki öğütülmüş tebeşir tozunun su damlacığı ile temizlenmesi görselleri.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait psödo-birinci merteye kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri.....	57
Çizelge 4.2. 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait psödo-ikinci merteye kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri.....	57
Çizelge 4.3. 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait Elovich kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri.....	58
Çizelge 4.4. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri	69
Çizelge 4.5. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri	69
Çizelge 4.6. 130°C sıcaklıkta farklı kütleme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri	70
Çizelge 4.7. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri	74
Çizelge 4.8. A-HNT kil minerali, A-HNT/MM kompoziti ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan cam yüzeye kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalleri için XPS elementel analiz sonuçları.....	87

1. GİRİŞ

1.1. Yüzey Bilimi

Fonksiyonel özelliklere sahip yeni yüzeylerin geliştirilmesi konusu, geçmişte olduğu gibi günümüzde de popüleritesini sürdürmektedir. Modern yüzey biliminin başlangıcı ve “yüzey bilimi” teriminin kabul görecce yaygın şekilde kullanımı, 1960’ların başlarına kadar uzanmaktadır. Ancak daha eski yıllarda da yüzey konusunda çok sayıda çalışma yapılmış ve birçok temel teorik kavram geliştirilmiştir. Bu alanda gerçekleştirilen araştırmaların sayısındaki asıl yükseliş; vakum teknolojisindeki ilerleme, ileri yüzey analiz tekniklerinin geliştirilmesi ve yüksek hızlı dijital bilgisayarların ortaya çıkışı gibi faktörlerin birleşimiyle birlikte meydana gelmiştir. Geçmişten günümüze büyük bir gelişim gösteren yüzey bilimi, halen bir merak konusudur ve özellikle fonksiyonel yüzeyler konusundaki araştırmalar ve çalışmalar yoğun bir şekilde devam ettirilmektedir (Oura vd. 2003; Low 2014).

Yüzeylere fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla, yüzey üzerine çeşitli materyaller kaplanmaktadır. Bu tip kaplamalarla yüzeyin korozyon, pas, kir, mekanik aşındırıcılar ve termal etkiler karşısında dayanıklı hale getirilmesi amaçlanmaktadır ve ayrıca; yüzeyin renklendirilmesi ve dekoratif amaçlı süslenmesi, yüzeye farklı uygulamalarda kullanım alanı sağlamaktadır (Wicks ve Jones 2013).

1.2. Fonksiyonel Yüzeyler

Çeşitli geleneksel veya ileri teknolojiye sahip ürünlerin üretimi hem üretilen ürünün değerini artırmayı hem de ilgili teknolojiyi ilerletmeyi amaçlayan, belirli gereksinimleri karşılayan, iyi tanımlanmış yüzey özelliklerine sahip malzemelerin kullanılmasına ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle; malzeme yüzeylerine fonksiyonel özellik kazandırmak amacıyla yapılan yüzey kaplama çalışmaları, son yıllarda en çok dikkat çeken araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Fonksiyonel yüzey tasarımı, belirli bir malzemeye yeni özellikler kazandırmak için kullanılan bir yol olarak düşünülmektedir. Günümüzde yüzey mühendisliği, nanoteknoloji ve nanomalzeme alanlarındaki ilerlemeler, malzeme bileşiminin moleküler ölçeğe kadar değiştirilmesine olanak tanıyarak yeni ve yüksek teknolojiye sahip fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesinin önünü açmaktadır (Montemor 2014).

Birçok malzeme, yüzey kaplama işlemi uygulanarak fonksiyonel hale getirilebilir. Bu tür kaplamaların kökeni aslında oldukça eski zamanlara dayanmaktadır. İlk çağlarda yaşayan insanlar özellikle metalik araç gereçleri hayvansal yağ, balmumu, jelatin, bitkisel yağ ve çeşitli kil mineralleriyle kaplayarak araç gereçlerin korunmasını sağlamışlardır. Bu insanların malzeme yüzeylerinde aradığı ilk özellikler arasında parlaklık, korozyona ve aşınmaya karşı dayanıklılık ve su iticilik fonksiyonları yer almaktadır. Fonksiyonel kaplama kavramı oldukça uzun bir evrimsel süreç geçirmiştir. Bilim ve teknolojideki ilerleme ile birlikte bugün bir yüzeye fonksiyonel özellik kazandırılması için uygulanabilecek birçok yol mevcut hale getirilmiştir (Montemor 2014).

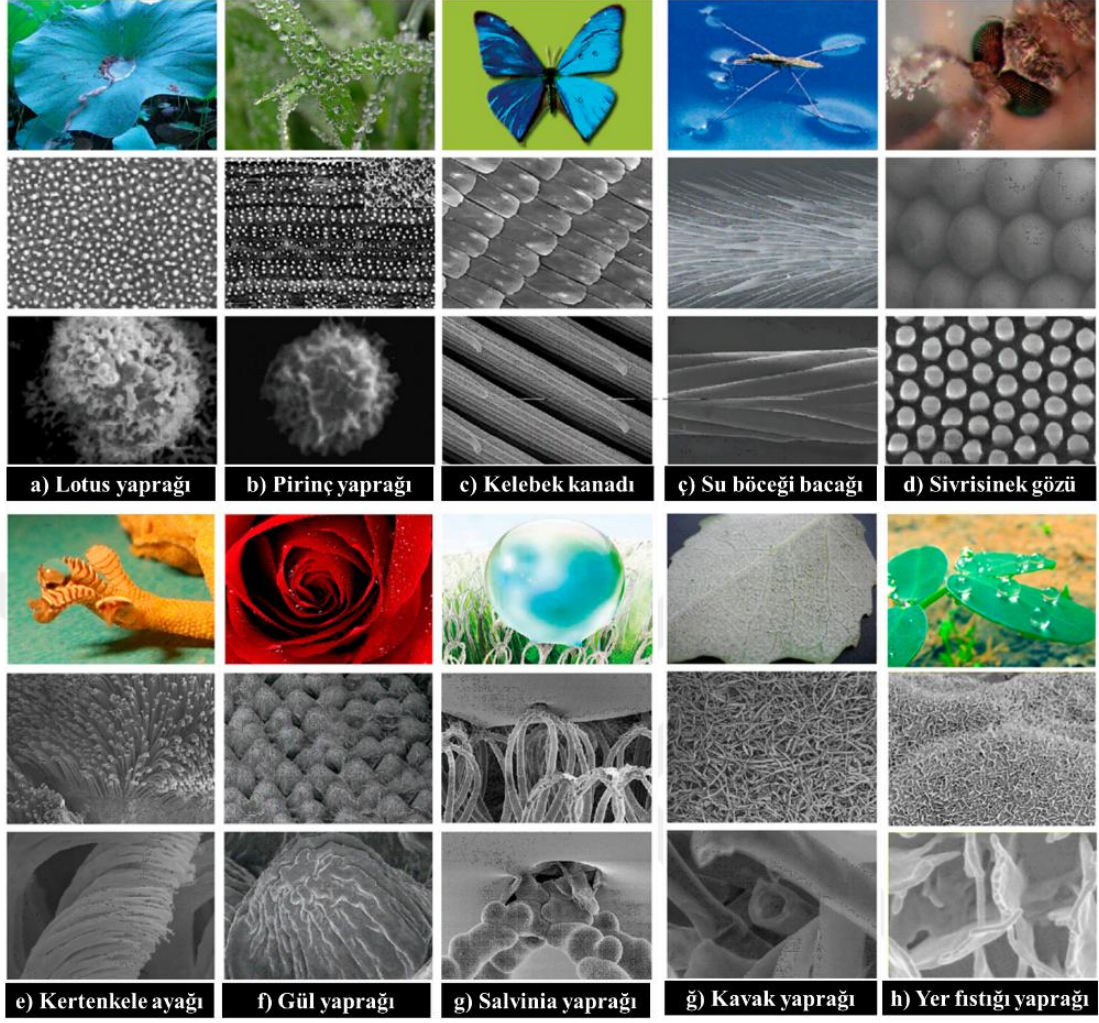
Organik, inorganik veya hibrit olarak tasarlanan fonksiyonel kaplamalar, birçok uygulama için uyarlanabilecek bir malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Günlük hayatımızın bir parçası olan çok sayıda fonksiyonel kaplama yapılmış malzeme yüzeyi, yakın

çevremizde yer almaktadır. Buna örnek olarak; ev mobilyaları, arabalar, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, güneş panelleri, tıbbi cihazlar, ortopedik implantlar, renkli veya görünmez boyalar, radarlar ve uydular gibi pek çok fonksiyonel yüzeye sahip eşya veya malzeme sayılabilir (Montemor 2014). Bu yüzeylerden, özellikle su itici, kendi kendini temizleyen (Dalawai vd. 2020), kirlenmeyi önleyen (Wang vd. 2023), buğulanmayı engelleyen (Sun vd. 2014), donmayı önleyen (Lei vd. 2019) ve buzlanmayı engelleyen (Nguyen vd. 2018), üstün performans özellikleri sergileyen cam yüzeyler son yıllarda çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda büyük ilgi görmektedir (Xu vd. 2019; Runmiao vd. 2024).

1.2.1. Süperhidrofobik yüzeyler

Katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilirliği hem katı yüzeyin kimyasal özelliğiyle hem de katı yüzeyin mikro yapısı ile belirlenmektedir. Süperhidrofobik yüzey kavramı, en basit şekliyle bir yüzeyin su damlalarını itme eğilimi olarak ifade edilir. Süperhidrofobik yüzeyler, statik su temas açıları 150° 'den büyük ve kayma açıları 10° 'den küçük olan ıslanmayan yüzeyler olarak tanımlanmaktadır (Nishimoto ve Bhushan 2013; Zhi ve Zhang 2017). Süperhidrofobik veya ultrahidrofobik yüzeyler olarak adlandırılan, yüksek su temas açlarına sahip ve su damlalarının yüzeyden kolayca kayma davranışı gösterdiği ıslanmayan yüzeyler, oldukça popüler bir konudur (Ma ve Hill 2006; Jeevahan vd. 2018).

Doğada bulunan lotus yaprakları, tavus kuşu tüyleri, gül yaprakları ve kelebek kanatları gibi bazı bitki ve hayvanların suya karşı sergilemiş olduğu dayanıklılığın sırrı 1990'ların sonlarında görüntüleme teknolojilerinde yaşanan gelişmelerle birlikte açığa çıkarılmıştır (Runmiao vd. 2024). Doğada yer alan bazı bitki ve hayvan örneklerinin sahip oldukları süperhidrofobik yüzey davranışı, Şekil 1.1'de gösterilmektedir (Wang vd. 2015). Bu yüzeylerin su itici özelliği, aslında yüzeyin sahip olduğu mikro/nano ölçekli yapıdan ve bu yüzeyin düşük yüzey enerjili malzemeler ile kaplanmış olmasından kaynaklanmaktadır (Runmiao vd. 2024).



Şekil 1.1. Doğada yer alan bazı bitki ve hayvanların sergilediği süperhidrofobik yüzey davranışına örnekler. **a)** Lotus yaprağı, **b)** Pirinç yaprağı, **c)** Kelebek kanadı, **ç)** Su böceği bacağı, **d)** Sivrisinek gözü, **e)** Kertenkele ayağı, **f)** Gül yaprağı, **g)** Salvinia yaprağı, **ğ)** Kavak yaprağı, **h)** Yer fıstığı yaprağı (Wang vd. 2015).

Şekil 1.1 (a)'da görülen lotus yaprağı üzerine dökülen su damlacıkları, yüzeyi ıslatmaz ve yüzeyden kolayca yuvarlanır. Su, yüzeyde hareket ettikçe kir parçacıkları yüzeyden uzaklaşır ve böylece yüzey yıkanmış olur. Lotus yapraklarının bu özelliği, çamurda büyüseler bile lotus yapraklarının her zaman temiz kalmasını sağlar. Bu olaya "lotus etkisi" adı verilir. Lotus etkisine sahip yüzeyler genellikle 150° 'den büyük bir statik su temas açısına ve 10° 'den küçük bir kayma açısına sahiptir ve bu tür yüzeyler, süperhidrofobik yüzey özelliği gösterirler. Böyle bir yüzeyde kirleticilerin yuvarlanan su damlacığı ile giderilebilmesi, yüzeyin kendi kendini temizleme özelliğini ortaya çıkarmaktadır (Barthlott ve Neinhuis 1997; Fei vd. 2020).

Malzeme bilimindeki ve malzeme üretim teknolojilerindeki gelişmeler, süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanmasını mümkün hale getirmiştir. Mikro/nano ölçekli pürüzlülüğe sahip yüzeyler ve düşük yüzey enerjili malzemeler bir araya getirilerek yüzeyde yüksek su temas açısı ve düşük kayma açısı değerleri elde edilebilmektedir. Süperhidrofobik yüzeylerin hazırlanabilmesi için iki tür yöntem vardır. Bunlardan ilki,

düşük yüzey enerjili malzemelerle sonradan modifiye edilmiş mikro/nano ölçekli yüzeyler hazırlamak ve ikincisi de doğrudan düşük yüzey enerjili malzemelerle bir mikro/nano ölçekli pürüzlülük oluşturmaktır (Zhi ve Zhang 2017). Süperhidrofobik yüzeylerin yüksek su temas açısına sahip olmalarının bir sonucu olan, özellikle kuru kalma ve kendi kendini temizleme yeteneği, bu tip yüzeyleri endüstriyel uygulamalar için oldukça önemli hale getirmektedir (Wang vd. 2020). Bununla birlikte, şu anda süperhidrofobik yüzey kaplamaları için, üretim süreçlerinden bağımsız olarak, hâlâ oldukça az sayıda gerçek uygulama bulunmaktadır. Bunun bir nedeni, hazırlanan süperhidrofobik yüzeylerin büyük bir kısmının zorlu dış ortam şartlarında yaygın olarak uygulanabilmesi için yeterli dayanıklılığa, özellikle mekanik dayanıklılığa, sahip olmamasıdır. Bu bakımdan, süperhidrofobik yüzeylerin dayanıklılığının artırılmasına yönelik çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır (Qu vd. 2019).

1.2.2. Kendi kendini temizleyen yüzeyler

Kendi kendini temizleme, süperhidrofobik bir yüzeyin çeşitli uygulamaları ve işlevleri arasında göze çarpan bir özellik olup, bu özelliğe sahip bir kaplama materyalinin geliştirilmesi kritik bir öneme sahiptir. Bu tür kendi kendini temizleyen kaplamalar; tekstil, araba gövdeleri ve aynalar gibi otomotiv parçaları, cam pencereler, kapılar ve plastik çatılar gibi bina parçaları, tarımda sera örtüleri, evlerde; banyo/mutfak armatürleri, yapışmaz tavalar, besin ambalajları, kameralar, cep telefonları, lensler, optik sensörler gibi optik uygulamalarda, denizcilik uygulamalarında korozyon önleyici koruma ve havacılıkta yapışmaz ve buz tutmaz yüzey alanlarında muazzam potansiyel uygulamalara sahiptir (Sethi ve Manik 2018).

Kendi kendini temizleyen yüzey kaplamaları genel olarak hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Her iki kategori de suyun etkisiyle kendilerini temizler. Hidrofilik bir kaplamada, suyun yüzey üzerinde tabakalar halinde yayılmasıyla, hidrofobik bir kaplamada ise su damlacıklarının yüzey üzerinde yuvarlanmasıyla kir ve yabancı maddeler yüzeyden temizlenir (Ganesh vd. 2011). Süperhidrofobik bir yüzey üzerinde bulunan su damlacıkları, hemen hemen küresel bir görünüme sahiptir ve yüzeyin mükemmel su iticiliği sayesinde substrat yüzeyinden küçük bir eğim açısıyla yuvarlanır. Su damlacıkları yüzeyde yuvarlanmaya devam ederken, yüzeye yapışan kir ve yabancı maddeleri de yerlerinden çıkararak kendisiyle birlikte yüzeyden uzaklaştırır. Bu nedenle, süperhidrofobik yüzeyler genellikle yüksek bir kir toplama direnci ve kendi kendini temizleme performansı sergiler (Liu vd. 2023).

Bir yüzeyin kendi kendini temizleme özelliği, esas olarak yağı seven ve suyu iten doğası ile yönetilir. Yapılan araştırmalarda bu durumu tespit etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleriyle katı yüzeyin (i) yüzey enerjisi, (ii) yüzey pürüzlülüğü ve (iii) sıvı temas açısı ölçülür ve ölçülen bu özellikler, yüzeyin kendi kendini temizleme etkisi ile ilişkilendirilir. Ölçülen yüzey enerjisi değeri değerlendirildiğinde genellikle, daha yüksek bir yüzey serbest enerjisi, yüzeyin su ile etkileşimini artırır. Bu durum, hidrofobik veya süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi için istenmemektedir. Bu nedenle, kendi kendini temizleyen yüzeylerin hazırlanması için substrat yüzeyinin düşük yüzey enerjili kimyasal ajanlarla veya polimerlerle kaplanarak hidrofobik davranış göstermesi amaçlanır (Sethi ve Manik 2018). Bir diğer önemli faktör olan yüzey pürüzlülüğü; yüzeyin sahip olduğu mikro/nano yapı özelliği ile artarken, bu pürüzlü dokunun içerisinde barındırdığı kararlı hava tabakası sayesinde su ve benzeri sıvılara

karşı ıslanmadan kendi kendini temizleme davranışında oldukça önemli bir rol oynar (Luo vd. 2010; Zhang vd. 2016; Yang vd. 2021). Mikro/nano gibi çift ölçekli pürüzlülüğe sahip süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyen yüzeylerin hazırlandığı pek çok araştırmada, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için yüzey pürüzlülüğünün oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır (Li vd. 2010; Rahmawan vd. 2010; Simsek vd. 2012). Temas açısı, bir yüzeyin ıslanabilirlik özelliğini doğrudan ölçen tek büyüklük olduğundan, süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyen yüzey kaplamaları alanında oldukça önemlidir. Bu değer, yüzeyde duran veya yüzeyden kayan sıvı damlacığının yüzey ile temas ettiği noktadaki açı büyüklüğünün ölçülmesi ile tespit edilir (Sethi ve Manik 2018). Sıvı damlacığı katı substrat yüzeyine yerleştirilip temas ettirildiğinde üç fazlı (katı/sıvı/gaz) ara yüz modeli oluşturulur, burada katı yüzey ile hava/sıvı ara yüzünün teğeti arasındaki açı temas açısı olarak tanımlanır (Liu vd. 2023). Bir yüzeye ait temas açısı değeri ne kadar büyükse, yüzeyin uygulanan sıvıya karşı ıslanma direnci o kadar yüksektir.

Kendi kendini temizleyen yüzey kaplamaları; otomobil camları, yansıma önleyici güneş panelleri, leke tutmayan tekstiller, toz tutmayan mimari kaplamalar, teknelerde biyolojik kirlenme önleyici boyalar, konut cephesi gibi dış mekân uygulamalarında vb. pek çok endüstriyel uygulamada oldukça önemlidir (Sethi ve Manik 2018).

1.2.3. Renkli yüzeyler

Fonksiyonel yüzeylere renk özelliğinin kazandırılması, bu yüzeylerin pratik uygulamalar açısından daha kıymetli hale gelmesini sağlamaktadır. Temelde bu yüzeyler boya ve pigmentler gibi renklendirici türler kullanılarak renkli hale getirilebilir. Renkli yüzeylerin kullanım alanlarını sınırlandıran ve sıklıkla karşılaşılan iki sorun, solma ve kirlenmedir. Renkli yüzey kaplamalarının stabilitesi artırılırsa solmaya karşı daha dayanıklı yüzeyler elde edilebilir ve ayrıca, bu yüzeylere kazandırılacak su itici özellik sayesinde kirlenme sorununun da önüne geçilebilir (Dong vd. 2017).

Renkli kaplamaların stabilitesi; renklendirici türlerin polimerler ve inorganik malzemeler gibi sert materyallere dahil edilmesiyle artırılabilir, böylece renklendirici türlerin hareketliliği ve oksijenin difüzyonu kısıtlanır. Öte yandan, renkli kaplamaların stabilitesi yüzeye süperhidrofobik bir tabaka eklenerek de artırılabilir. Süperhidrofobik bir yüzeyde, kaplama yüzeyinde bulunan sıvı damlacıkları ile katı-sıvı arayüzünde ince bir hava yastığı tabakası hapsedilir. Bu durum, yüzey ile sıvı damlacığı arasındaki doğrudan teması etkili bir şekilde önleyebilir ve kaplamaların özellikle aşındırıcı sıvılara karşı stabilitesini artırabilir (Dong vd. 2017).

Pratik uygulamalar açısından bakıldığında renkli süperhidrofobik yüzeylerin farklı renklerdeki görünüşleri, diğer fonksiyonel özellikler kadar önemsenmekte ve son yıllarda daha çok dikkat çekmektedir. Özellikle dış mekanlarda kullanılan cam, ahşap, metal ve plastik gibi yüzeylerin fonksiyonel özellikler kazandırılması amacıyla kaplanmasının yanı sıra malzemelerin çeşitli renklerle donatılması, bu yüzeylerin kullanım alanlarını büyük ölçüde genişletecektir (Jiang vd. 2020).

1.3. Cam Yüzeyler

Temelde silisyum dioksitten (SiO_2 'den) oluşan cam yüzeyler; mimari yapılarda, otomotiv uygulamalarında, teknolojik cihaz ekranlarında ve daha pek çok endüstriyel uygulamada kullanım alanı bulmaktadır. Bu uygulama alanlarında kullanım için benzersiz bir şeffaflığa sahip olan cam yüzeyler, aynı zamanda sıvı ve gazlara karşı da tam sızdırmazlık özelliği gösterir. Öte yandan; düz, kavisli veya gözenekli yapıda olabilen cam yüzeyler çeşitli toz, kir, yağ vb. maddelerle sık sık kirlenir ve bunun neticesinde, zamanla cam yüzeyinde yıpranmış bir görünüm oluşur (Schmidt 1994; Dey ve Naughton 2016).

Fonksiyonel hale getirme, bir malzemenin yüzey kimyasını değiştirerek yeni bir özellik, işlev veya yetenek kazandırma işlemidir. Cam yüzeyler için zaman zaman ışık geçirgenliğinin kontrolünün sağlanabileceği veya nem, toz gibi çevreden gelen etkilere karşı yüzey kimyasını kontrol etmek için yüzeye kazandırılacak ek özellikler gerekebilir. Bu nedenle, cam yüzeyin özelliklerini istenilen amaç doğrultusunda değiştirmek için fonksiyonel kaplamalar geliştirilmektedir. Bu kaplamaların yüzeye tutunması, türler arasında meydana gelen etkileşimlerden kimyasal veya fiziksel ya da her ikisinin bir kombinasyonu ile sağlanabilir. Geliştirilen çeşitli fonksiyonel kaplamalar ile hidrofilik cam yüzeyin hidrofobik davranış göstermesi, yüzey zeta potansiyelinin değiştirilmesi, yüzeye antifungal özellik kazandırılması, renk değişikliği ve hatta yüzeyin dekoratif amaçlı belirli desenlerle süslenmesi sağlanabilir (Schmidt 1994; Dey ve Naughton 2016).

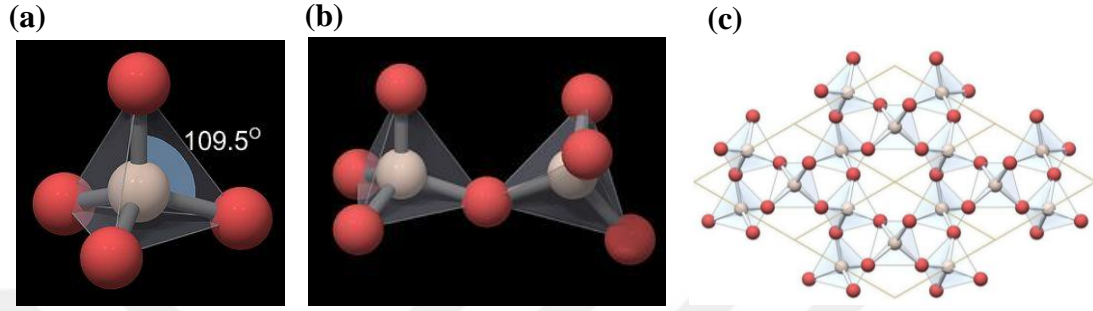
1.3.1. Cam yüzeylerin yapısı ve özellikleri

Kristal katılarının aksine cam, amorf bir yapıdadır ve atomik düzeyde herhangi bir düzen veya önemli bir simetri göstermez. Ancak periyodik bir düzenin yokluğu, camların hiçbir yapıya sahip olmadığı anlamına gelmez; aksine camı oluşturan atomlar, camın bileşimine bağlı olarak kısa da olsa belirli bir mesafede düzenlenir (Brauer ve Möncke 2016). Cam, amorf yapısı nedeniyle sahip olduğu çeşitli özellikler sayesinde farklı kullanım amaçları için oldukça uygun bir malzemedir. Temelde geleneksel camlar; alkali, toprak alkali, alüminyum, bor, silisyum vb. oksitlerin homojen karışımlarından oluşur. Düz cam, içi boş cam ve fiber cam da dahil olmak üzere soda-kireç camı olarak adlandırılan bu camların modern kullanımalarının çoğu, camların sahip olduğu ışığa karşı geçirgenlik, iyi bir mekaniksel mukavemet, yeterli kimyasal dayanıklılık ve elektriksel direnç gibi özelliklere dayanmaktadır (Navarro ve Villegas 2013).

Camsı halde oluşabilen farklı kimyasal yapıya sahip çok çeşitli maddeler vardır. Genel ismi camsı ağlar olarak adlandırılan bu maddelerin ana bileşeninden türeyen birçok cam grubu ortaya çıkmıştır. Her cam grubu içerisinde çok farklı kompozisyona sahip çeşitli camlar hazırlamak mümkündür. En büyük cam grubu, oksit camlardır. Oksit camlar arasında geçmişten günümüze en önemli ve en yaygın olanı ise silikat camlar ve özellikle soda-kireç silikat camlarıdır (Navarro ve Villegas 2013).

Cam yapısında bulunan atomlar uzun mesafeli periyodik bir düzende olmasalar da aslında kısa mesafeli bir düzen içerisinde yer alırlar. Oksit camlar grubunda yer alan en basit cam, yalnızca SiO_2 'den oluşur. Bu yapıda, Şekil 1.2 (a)'da gösterildiği gibi her bir silisyum atomu dört adet oksijen atomuna bağlıdır ve her oksijen atomu, iki adet

silisyum atomu tarafından paylaşılır. Yapı, sürekli bir tetrahedral SiO_4 ağ yapısından oluşur. SiO_4 'teki dört adet köşe, dört ayrı komşu tetrahedral SiO_4 ile paylaşılır. Tetrahedral yapılar arasındaki kovalent bağlar (Si-O-Si) (Bkz. Şekil 1.2 (b)), köprü oluşturan oksijen atomları olarak adlandırılır (Brauer ve Möncke 2016). Oksijen iyonları (O^{2-}), tetrahedral yapılar arasındaki bu köprüleri oluşturarak ağın devamlılığını sağlar (Bkz. Şekil 1.2c) (Navarro ve Villegas 2013).



Şekil 1.2. a) SiO_4 'ün tetrahedral yapısı, b) Tetrahedral yapılar arasında Si-O-Si bağının oluşumu, c) Tetrahedral SiO_4 'ün ağ yapısı (Kırmızı küreler oksijen atomunu ve beyaz küreler silisyum atomunu göstermektedir.) (http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)

Cam yüzeylerin yapısı, camın iç yapısından biraz daha farklıdır. Yüzeyde bulunan atomların bir tarafında yakın komşu atomların olmaması, iç kısımdakinden farklı bir bağlanma durumu meydana getirir ve bu durum; camın mekaniksel mukavemeti, kimyasal dayanıklılığı ve elektriksel iletkenliği gibi özellikleri üzerinde etkilidir. Bu farklılığın neden olduğu etkiler, cam yüzeylerin fiziksel ve kimyasal davranışlarının yüzey modifikasyonu için aslında ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Cam yapısında en fazla polarize edilebilirliğe sahip iyonların yüzeyde bulunduğu varsayılır, çünkü bunlar daha kolay deformasyona uğrayabilir. Oksit camlarda bu iyonlar yüksek reaktif özellikteki O^{2-} iyonları olup, eser miktarda su buharı ile bile reaksiyona girerek $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ yapısından iki tane $\equiv \text{Si-OH}$ grubu oluşmasını sağlar. Si-OH grupları, aynı zamanda silanol grupları olarak da adlandırılır ve normal şartlarda cam yüzeyler Si-OH gruplarından meydana gelmektedir (Scholze 1991).

Cam yüzeyler düz bir yapıya sahip olmasına rağmen, aslında değişen miktarlarda fonksiyonel $-\text{OH}$ grubuna sahip birçok mikro oyuktan ve yapıdan oluşur. Bu nedenle; cam, yüzeyine damlatılan su ile yüzeyinin ıslatılmasına izin verir, bu da toz ve kir parçacıklarını çeker ve bunlar, sonunda camın mikro yapılarındaki oluklara ve çatlaklara sıkışır. Zamanla, yüzeyin temizliği her tekrarda daha da zorlaşır ve temizleme işlemi, çoğu zaman kostik gibi kimyasallarla mekaniksel aşındırmayı gerektirir (Maharjan vd. 2020). Bu nedenle, özellikle her an çevreyle temas halindeki dış mekanlarda kullanılan cam yüzeylerin, kirlenme ve güneş ışınlarına karşı dayanıklılığını artıran, renk özelliklerinin korumasını sağlayan ve mekaniksel dayanımını artıran materyaller ile kaplanarak yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesi, cam yüzey kullanımında zorluk yaşanan uygulamalar için oldukça iyi bir çözüm oluşturmaktadır.

1.3.2. Camın kullanım alanları

Toplam cam üretiminin %90'ını oluşturan en ucuz ve en yaygın ticari cam, soda-kireç camıdır. Bu camın yaygın kullanımının temelini kimyasal ve fiziksel özellikleri oluşturur. Yaklaşık %60-75 silika, %12-18 soda ve %5-12 kireç içerdiği bilinen soda-kireç camı yüksek sıcaklıklara, ani termal değişimlere ve aşındırıcı kimyasallara karşı dayanıklıdır (Abenojar vd. 2013).

Camlar günlük yaşantımızda; tabak, bardak gibi mutfak malzemeleri, saksı, vazo gibi dekoratif objeler, mobilya uygulamaları, çeşitli optik özelliklere sahip gözlükler, televizyon ve bilgisayar monitörleri, kamera lensleri, pencereler, bina cepheleri, otomotiv parçaları, aynalar, tarımsal arazilerdeki seralar, güneş panelleri, elektronik cihaz tasarımları ve daha pek çok endüstriyel uygulamada kullanım alanı bulur (Abenojar vd. 2013; Dey ve Naughton 2016).

Cam yüzeylere, kullanıldığı ürünlerdeki performansını artırmak amacıyla çeşitli kaplama teknikleriyle fonksiyonel kaplama işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle süperhidrofobik kaplamalar ile su itici davranış gösteren camların, transparan ve dayanıklı araç ön camları için otomotiv sektöründe (Hua 2018), kendi kendini temizleyebilen fotovoltaik güneş panelleri için enerji sektöründe (Polizos vd. 2018), kirlenme ve korozyon önleyici yüzey özelliğine sahip deniz araçlarında (Ferrari vd. 2019) kullanımını her geçen gün artış göstermektedir. Ayrıca, su itici yüzeylerin hazırlanması ve bu yüzeylerin farklı alanlarda kullanımları konusunda bugüne kadar yapılmış çok sayıda bilimsel araştırma mevcuttur ve bu konudaki araştırmalar günden güne artarak devam etmektedir (Boyd 2017).

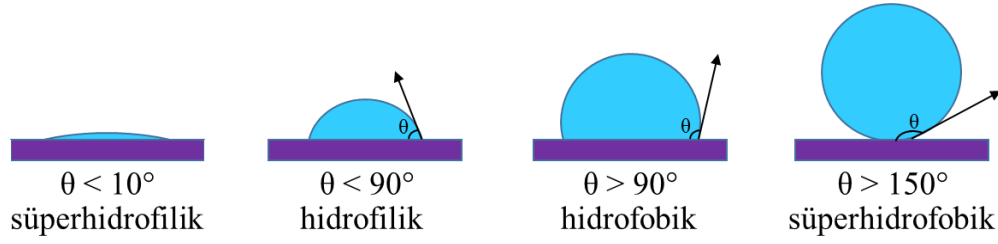
1.4. Materyallerin Yüzey İslanma Davranışları

Bir sıvı damlacığının bir yüzey üzerinde durması veya yayılarak yüzeyi ıslatması, basit bir olay gibi görünse de yüzeylerin ıslanması kimyanın, yüzey biliminin, akışkanlar mekaniğinin ve termodinamiğin rol oynadığı karmaşık bir fizikokimyasal sistemdir (Bayer 2020). Katı-sıvı-hava ara yüzünün üç fazlı temas noktası, temas açısı olarak tanımlanır. Temas açısının değeri, çeşitli yüzey özelliklerinden etkilenen bir yüzey malzemesinden diğerine değişebilir (Prakash ve Prasanth 2021).

İslanma davranışı, katı ve sıvı fazların kimyasal yapısına bağlı olarak değişebilir. Doğada bitkiler ve hayvanlar, farklı özellikler geliştirerek çevrelerine uyum sağlarlar. Bu canlıların ıslanmaya karşı geliştirdikleri özellikler arasında hidrofilik ve hidrofobik özellikler yer almaktadır. Hidrofilik bir yüzeyin suya karşı güçlü bir afinitesi vardır ve su, bu tür yüzeylerde yayılarak yüzeyi ıslatır. Yüzeyin hidrofiliklik derecesini sınıflandırmak için kullanılan birincil gösterge temas açısının ölçümüdür. Sıvı-katı ve sıvı-buhar arayüzünün kesişiminde oluşan temas açısı değeri ne kadar yüksekse, sıvı-sıvı etkileşiminin gücü o kadar büyük olur ve bu da malzemeyi daha hidrofobik hale getirir (Ahmad vd. 2018).

Su damlacığının yüzeyin mikro/nano yapısına nüfuz etme derecesine bağlı olarak dört temel yüzey ıslanma türü vardır. Bunlar; tamamen ıslanabilen süperhidrofilik, orta derecede ıslanabilen hidrofilik, düşük derecede ıslanabilen hidrofobik ve neredeyse hiç

ıslanmayan süperhidrofobik yüzeylerdir (Gulfam ve Chen 2022). Bu dört temel yüzey ıslanma türü, Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Dört temel ıslanma türünün (süperhidrofilik, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey sistemlerinin) şematik gösterimi.

a) Süperhidrofilik sistem: Süperhidrofilik sistem, suyun yüzey üzerinde tamamen yayıldığı bir yüzey sistemidir. Süperhidrofilik yüzeyler, 10° 'den daha düşük su temas açısına sahiptir. Su, bu yüzeylerde hızla yayılarak yüzeyde aşırı ıslanmaya yol açar (Darmanin ve Guittard 2014; Guo ve Guo 2016).

b) Hidrofilik sistem: Genellikle 90° 'den düşük su temas açısına sahip yüzey sistemleridir. Bir yüzeyin hidrofilik olması, ıslanma eğiliminin veya yüzey üzerinde ince bir hidrasyon filmi oluşma eğiliminin mevcut olduğu anlamına gelir (Hebbar vd. 2017).

c) Hidrofobik sistem: Su temas açısının 90° 'den yüksek olması, yüzeyin ıslanmama özelliğini veya suya karşı daha az afinite gösteriyor olmasını temsil eder. Bu tür sistemler, hidrofobik sistemler olarak adlandırılır. Hidrofobik bir sistemde yüzeyin su molekülleriyle arasında herhangi bir çekim olmaması, yani suyu reddetmesi nedeniyle, su damlaları küresel formunu nispeten koruma eğilimindedir (Hebbar vd. 2017).

d) Süperhidrofobik sistem: Süperhidrofobisite, suyun bir yüzeyde yayılmamasıyla karakterize edilir. 150° 'den yüksek statik su temas açısına ve 10° 'den düşük kayma açısına sahip olan süperhidrofobik yüzeyler, pek çok avantaja sahiptir ve farklı stratejilerle çeşitli ortamlara ve hava koşullarına karşı direnç gerektiren yüzeylerin elde edilmesine olanak tanımaktadır (Darmanin ve Guittard 2014; Guo ve Guo 2016).

1.5. Yüzey Kaplama Teknikleri

Kullanım alanına göre farklı özelliklere sahip olarak hazırlanan kaplamalar, yüzey üzerine yapışan bir film tabakası oluşturacak şekilde tek veya çok katlı olarak uygulanır (Wicks ve Jones 2013). Yüzeyleri çeşitli dış etkenlere karşı koruma, dayanıklı hale getirme ve dekore etme amacıyla pek çok kaplama tekniği kullanılmaktadır. Bunlardan; daldırma, döndürme ve püskürtme ile kaplama teknikleri en çok kullanılanlarıdır.

Daldırma ile kaplama (dip-coating) tekniği; ucuz, ölçeklendirilmesi kolay ve yüzeyde kontrol edilebilir bir film kalınlığı sağladığı için fonksiyonel kaplamalar oluşturmak üzere sıklıkla başvurulan bir tekniktir. Bu teknikte, yüzeyi kaplanmak istenen substrat, kaplama çözeltisinin veya dispersiyonunun bulunduğu bir tanka tamamen daldırılır ve ardından tanktan çıkarılan substrat, havayla kurutma veya termal olarak kütleme işlemi sonrasında yüzeyin kaplanması işlemi tamamlanır. Bu teknik, farklı şekil

ve büyüklüklerdeki substratlara kolayca uygulanabilmektedir (Wang vd. 2021). Substrat yüzeyinde düzgün bir kaplama kalınlığı elde edilmesi, substratın tank içine sabit bir hızda daldırılması ve geri çıkarılması ile sağlanırken, oluşan kaplama kalınlığı kullanılan kaplama çözeltisindeki reaktiflerin konsantrasyonuna ve çözeltinin viskozitesine bağlıdır. Ayrıca, bir dispersiyon kaplaması gerçekleştirilirken dispersiyonda bulunan parçacıkların çapı da kaplama kalınlığı için önemlidir (Boinovich ve Emelyanenko 2008). Bu teknikte elde edilen kaplamaların kalitesi, kaplama tankında oluşabilecek titreşimlerden olumsuz olarak etkilenmektedir ve bu nedenle, kaplama sırasında titreşimi minimum düzeye düşürmek için ekstra özen göstermek gerekir. Uygulama için fazla miktarda çözücü ve kaplama çözeltisi gerekliliği, bu yöntemin dezavantajları arasında sayılmaktadır.

Döndürme ile kaplama (spin-coating) tekniği, çapı 30 cm ve daha fazla olabilen geniş bir alan üzerinde, düzlemsel substrat yüzeylerinde kontrol edilebilir kalınlıkta ve homojen bir film oluşturulabilen oldukça iyi ve basit bir kaplama tekniğidir (Wang vd. 2021). Bu yöntemde, hazırlanan kaplama çözeltisinden birkaç damla alınarak substrat yüzeyine damlatılır ve substrat, dönebilen bir aks üzerine yerleştirilir. Daha sonra; aksın dönme hızı ayarlanarak oldukça yüksek bir hızda substratın belirli bir süre dönmesi sağlanır, bu sırada merkezkaç kuvveti sayesinde kaplama sıvısı substrat yüzeyine yayılır ve yüzeyde ince bir kaplama tabakası oluşur (Sönmezoğlu vd. 2012). Ardından, döndürme düzeneğinden alınan kaplanmış substrat, uygun koşullarda kurutulur ve böylelikle, kaplama işlemi tamamlanmış olur. Burada homojen kalınlıkta bir kaplamanın elde edilmesi, aksın dönme hızına ve kaplama çözeltisinin viskozitesine bağlıdır (Manoharan ve Bhattacharya 2019). Ayrıca, kaplamanın dengeli bir kalınlıkta olmasını ve kimyasal bileşim açısından homojenliğini belirleyen çözücünün veya dispersiyon ortamının uçuculuğu, bu teknik için oldukça önemlidir (Boinovich ve Emelyanenko 2008). Döndürme ile kaplama tekniğinde istenilen incelikte bir kaplama tabakasının elde edilebilmesi için uzun döndürme sürelerine ve yüksek bir dönme hızına ihtiyaç duyulmaktadır ve ayrıca, kaplama prosesi esnasında döndürme ile kaplama cihazının yüzeyinden çevreye sıçrayan kaplama çözeltisi tekrar kullanılamamaktadır. Bunlar, döndürme ile kaplama tekniğinin önemli dezavantajları arasındadır.

Püskürtme ile kaplama veya sprey kaplama (spray-coating) tekniği, büyük ölçekli üretim için mümkün olan ve çeşitli yüzeylere uygulanabilen oldukça basit, ucuz ve hızlı bir kaplama tekniğidir. Sprey kaplama tekniğinde, kaplama formülasyonunun homojen bir biçimde hazırlanması son derece önemlidir (Wang vd. 2021). Sprey kaplama tekniğinde, kaplama formülasyonu bir sprey tabancaya doldurulur ve basınçlı hava kullanılarak sprey tabanca ile kaplama formülasyonu kaplanmak istenen substrat yüzeyine püskürtülür. Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra, kaplanan yüzeylerin uygun bir ortamda kurutulmasıyla veya termal olarak kurlenmesiyle kaplama prosesi tamamlanır. Püskürtme ile kaplama tekniğiyle, yüzeyde oldukça ince kaplamalar oluşturulabilir (Manoharan ve Bhattacharya 2019). Daldırma ve döndürme ile kaplama tekniklerine kıyasla, sprey kaplama tekniğinin son derece basit olması, ekonomik olması, kolayca uygulanabilmesi, substrat yüzeyinin kaplanması sürecinde tüm işlemin direkt olarak takip edilebilmesi ve herhangi bir olumsuzlukta işleme müdahale etme imkânı bulunması, bu tekniği fonksiyonel yüzeylerin hazırlanmasında kullanılabilecek çeşitli yüzey kaplama teknikleri arasında öncelikli kılmaktadır. Bu teknikte; püskürtme işleminin yapıldığı sprey tabancasının ucu ile kaplanacak numune arasındaki mesafe, tabancanın uç çapı, püskürtülen kaplama formülasyonu damlacığının büyüklüğü ve

kaplama yapılan substrat yüzeyinin sıcaklığı, kaplamanın kalınlığını ve kalitesini etkileyen temel faktörlerdir (Sönmezoğlu vd. 2012).

1.6. Yüzey Kaplama Formülasyonlarında Kullanılan Killer ve Kil Mineralleri

Son yıllarda yeni yüzey kaplama formülasyonları veya materyalleri, özellikle cam gibi dayanıksız ve kırılğan substrat yüzeylerini fiziksel hasarlardan ve çevresel bozulmalardan korumanın yanında, yüzeyin işlevselliğini veya mekaniksel ve termal özelliklerini iyileştirme amacıyla geliştirilmektedir (Buruga ve Kalathi 2018).

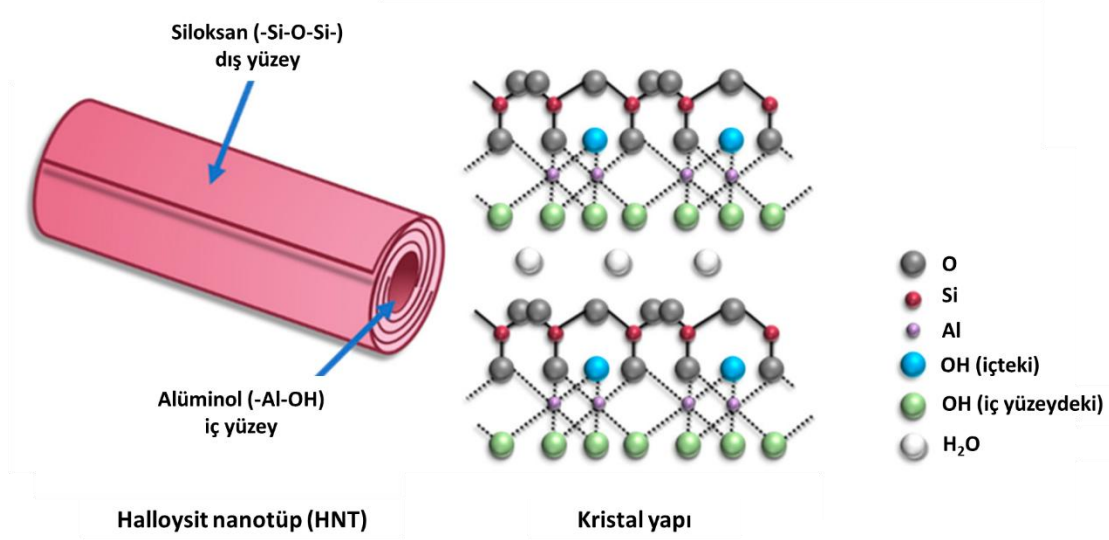
Kaplama işlemi ile birlikte substrat yüzeyinde oluşan fonksiyonel film tabakası, genellikle inorganik katmanlı kil veya kil minerallerinin ve bazı metal oksitlerin selüloz, poliamid veya polietilen gibi çeşitli organik bileşiklerle birleştirilmesi ile hazırlanır. Özellikle kil içeren kompozit kaplamalar, sahip olduğu nano ölçekli katmanlı yapıları, kolloidal özellikleri, jelleşmeleri ve kil minerallerinin doğada bol miktarda bulunmasıyla birlikte kolay modifiye edilebilir materyaller olması nedeniyle, fonksiyonel yüzey kaplama çalışmalarının odağında yer almaktadır. Mevcut çok sayıda kaplama malzemesi arasında, kil-polimer kompozitleri, yüzeye iyi bir mekaniksel mukavemet (Leite vd. 2010), sertlik, aşınma direnci, termal dayanım (Malas ve Das 2017), yağlama ve sürtünme kontrolü gibi avantajlar sağlarlar ve dolayısıyla, çeşitli amaçlara hizmet etmek üzere kaplama olarak uygulanabilirler (Zhou vd. 2011; Buruga ve Kalathi 2018).

Doğanın kil mineralleri bakımından son derece zengin olması, bu önemli temel kaynağın eldesini kolay ve ucuz bir hale getirmektedir. Killer; genellikle 2 µm'den daha küçük parçacık büyüklüğüne sahip olan, yoğurulabilir, adsorpsiyona elverişli, suda şişme davranışı sergileyen, termal olarak dayanıklı ve sinterlenebilirlik gibi oldukça önemli özelliklere sahip alüminosilikat malzemelerdir. Kil mineralleri; kristal tabaka yapısındaki farklılıklara göre; illit, montmorillonit ve kaolin gibi sınıflara ayrılırken bunlar düz bir tabaka, çubuk veya tübüler şekilde parçacık yapısına sahip olabilmektedir. Kaolin, smektit, paligorskit ve sepiyolit doğada en çok bulunan kil minerallerini oluşturmaktadır. Kaolinlerin, smektitlerin ve paligorskit-sepiyolitinin her biri temelde tetrahedral silika oksit ve oktahedral alüminyum, demir veya magnezyum oksitten meydana gelen katmanlardan oluşmasına rağmen, bunların herbirinin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve endüstriyel uygulama alanları çeşitlilik göstermektedir (Murray 2000; Lvov vd. 2016). Farklı morfolojik yapısı, çeşitli özellikleri ve kolay ulaşılabilirliği kil minerallerine yüksek bir uygulama değeri kazandırır ve kağıt, seramik, adsorbent malzeme, çimento gibi sayısız alanda kil minerallerinin kullanımını yaygınlaştırır. Özellikle kil mineralleri kullanılarak yapılan fonksiyonel yüzey hazırlama çalışmalarında (seçimli yağ-su karışımı ayırabilen sorbent materyallerinin hazırlanması, korozyon önleyici kaplamaların hazırlanması, kendi kendini temizleyebilen yüzey kaplamalarının hazırlanması, buğu veya buzlanma önleyici yüzey kaplamalarının hazırlanması ve antibakteriyel yüzeylerin elde edilmesi konularında gerçekleştirilen araştırmalarda) çeşitli süperhidrofobik kaplama materyalleri tasarlanmıştır (Li vd. 2015; Chen vd. 2019).

Halloysit nanotüp (HNT); kimyasal formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ olan, içi boş tübüler nanoyapıya sahip kaolin sınıfı hidratlanmış bir tür kil mineralidir. HNT; geniş en-boy oranı, yüksek spesifik yüzey alanı, güçlü mekaniksel dayanım, benzersiz biyoyumluluk, suda yüksek dispersiyon ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi değerli özelliklere sahip doğal bir nanomateryal olarak bilinmektedir (Kamble vd. 2012; Liu vd.

2014; Wang vd. 2020). Bu kil minerali, ilk olarak 1826 yılında Fransız kimyager Pierre Berthier tarafından tanımlanmıştır. Daha sonra, bu kil mineralini 1882’de Belçika’nın Angleur yataklarında bulan jeolog Omalius d’Halloy’un onuruna bu kil mineraline Halloysit ismi verilmiştir (Churchman ve Carr 1975). Keşfi yüz yıldan daha eskiye dayanan HNT, ilk kez 1940’lı yıllarda kapsamlı araştırmalara konu olmasına rağmen ancak 1990’lı yıllardan sonra çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaya başlanmıştır (Liu vd. 2014; Lvov vd. 2016).

HNT, temelde kaolin ile aynı kimyasal yapıya sahip olmasına rağmen; katmanlar arasında yer alan su molekülü tabakası HNT’nin kaolinden ayrılmasını sağlar (Hanif vd. 2016). Kristal yapısı Şekil 1.4’te gösterilen HNT, 1:1 kil minerali olarak tanımlanır ve yapısal olarak tetrahedral siloksan (Si-O-Si) gruplarından oluşan bir dış katman ve oktahedral alüminol (Al-OH) gruplarını ihtiva eden bir iç katmandan oluşur. Aynı zamanda, HNT’nin katmanlar arası boşluğunda su bulunur (Papoulis 2019; Massaro vd. 2020). Kimyasal bir bağla substrat yüzeyine tutunacak kaplama formülasyonlarında HNT’nin kullanılabilmesi için HNT’nin silindirik dış yüzey yapısı üzerinde uygun bir kimyasal aktivasyon işlemi ile fonksiyonel hidroksil gruplarının oluşturulması gerekmektedir.



Şekil 1.4. Halloysit nanotüp (HNT) ve kristal yapısı (Kamal vd. 2020).

Doğal pH ortamında HNT’nin iç ve dış yüzeyleri sırasıyla pozitif ve negatif yüklüdür (Liu vd. 2014; Hanif vd. 2016). Yoğunluğu $2,53 \text{ g/cm}^3$ olan HNT’nin duvarları yaklaşık $0,72 \text{ nm}$ aralıklı 10-15 çift katmandan oluşur. HNT duvarlarının iç çapı 10-100 nm, dış çapı 40-190 nm ve uzunluğu $0,2-1 \text{ }\mu\text{m}$ aralığında değişmektedir (Massaro vd. 2020; Wang vd. 2020).

Özellikle malzeme bilimi ve teknolojisinde tübüler yapıdaki nanomateryallere artan ilgi nedeniyle HNT, son yıllarda araştırmacıların daha çok dikkatini çekmektedir. Sahip olduğu üstün özellikler HNT’ye; elektrokimyasal sensör uygulamaları, ilaç taşıma sistemleri, kontrollü salım uygulamaları, fotokataliz, antibakteriyel kompozit kaplama ve çevreyi koruma amacıyla özellikle katyonik yapıli kirleticilerin sulu çözeltilerden

uzaklaştırılması gibi konularda geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır (Kamble vd. 2012; Liu vd. 2014; Wang vd. 2020).

1.7. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler; kumaş, kağıt, deri, ahşap, cam gibi pek çok farklı substratın rengini değiştirmek için yaygın olarak kullanılan maddelerdir. 19. yüzyılın ortalarından önce, renklendirme özelliğine sahip maddeler, daha çok hayvanlar veya sebzeler gibi doğal kaynaklardan elde edilmekteyken, 20. yüzyılın başında doğal boyarmaddelerin yerini sentetik boyarmaddeler almaya başlamıştır. Günümüzde ise, bazı inorganik pigmentler dışında ticari olarak temin edilebilen hemen hemen tüm boyarmadde ve pigmentler sentetik maddelerdir. Her yıl yüzlerce yeni renkli bileşik piyasada yerini almaktadır ve bir dizi farklı uygulamaya dönüşmektedir (Camargo ve Morales 2013). Farklı substratların renklendirilmesinde kullanılan boyarmaddeler, renklendirme özelliklerine göre asit, bazik, direkt ve reaktif gibi sınıflara ayrılmaktadır (Kausar vd. 2018).

Asit boyarmaddeler; genellikle tekstil ürünleri, kozmetik, kağıt, gıda, mürekkep püskürtme, baskı ve deri boyamada kullanılır. Bunlar suda çözünebilen, moleküllerinde bir veya daha fazla sülfonik veya karboksilik asit grubu bulunan ve kimyasal olarak azo, antrakinonlar ve triarilmetanlar, iminoaseton, nitro, nitröz ve kinolin bileşiklerinden oluşan anyonik boyarmaddelerdir. Asit Mavisi 2, Asit Kırmızısı 57, Metil Oranj ve Oranj (I, II) yaygın asit boyarmaddelerdir (Camargo ve Morales 2013; Kausar vd. 2018).

Bazik boyarmaddeler; sıklıkla tekstil, kağıt ve ilaç endüstrisinde kullanılır. Bu sınıftaki boyarmaddeler, suda çözünür ve çözelti içinde renkli katyonlar oluşturur. Bu nedenle, katyonik boyarmaddeler olarak da adlandırılır. Çözeltide oluşan katyonlar, negatif yüklü substratlara elektrostatik olarak çekilir. Temel olarak siyanin, tiazin, akridin, oksazin, hemisiyanin ve diazahemisiyanin bileşiklerinden oluşan bu boyarmaddeler bir amonyum grubu üzerinde lokalize edilmiş veya katyon üzerinde delokalize pozitif yüke sahip olabilir. Bazik Kırmızısı 46, Malahit Yeşili, Bazik Sarısı 28, Kristal Viyole, Metilen Mavisi ve Bazik Kırmızısı 9 bu sınıfa ait örnek boyarmaddeler arasında yer almaktadır (Camargo ve Morales 2013; Kausar vd. 2018).

Direkt boyarmaddeler; deri, pamuk, suni ipek boyama ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunlar, elektrolitlerin varlığında suda çözünebilen anyonik bileşiklerdir. Kimyasal olarak tiyazoller, ftalosiyanimler, oksazinler ve azo bileşiklerinden oluşur. Örnek olarak, Direkt Oranj 34, Direkt Siyahı, Direkt Viyole ve Direkt Mavisi verilebilir (Camargo ve Morales 2013; Kausar vd. 2018).

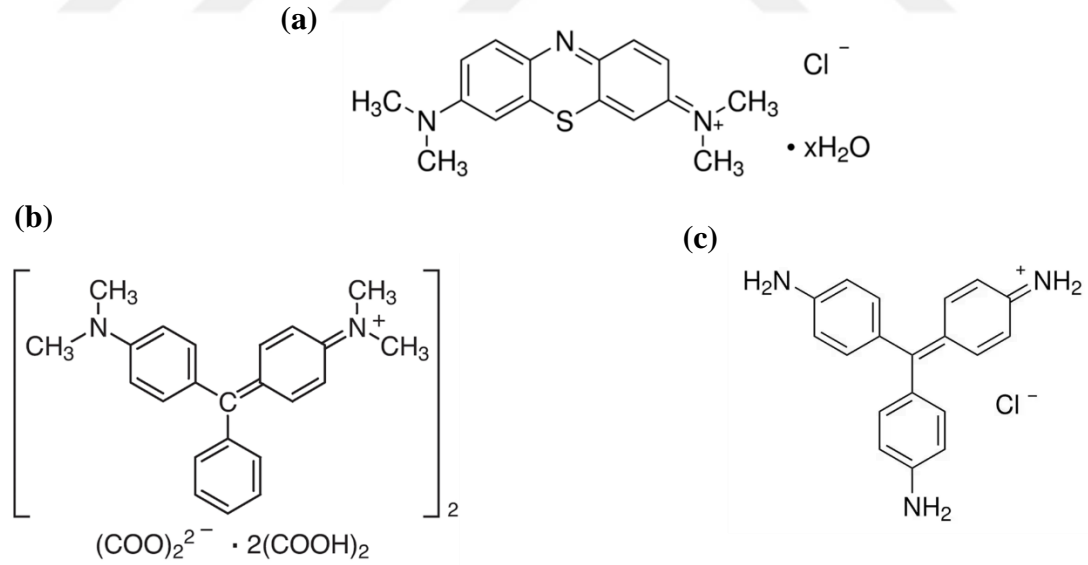
Reaktif boyarmaddeler; daha basit kimyasal yapıya sahip, parlak özellikte boyama sunan ve absorpsiyon yapabilen bileşiklerdir. Kimyasal olarak azo bileşikleri, antrakinonlar ve ftalosiyanimlerden oluşur. Bu sınıfa örnek olarak, Reaktif Sarısı 2, Reaktif Kırmızısı, Remazol ve Reaktif Siyahı 5 verilebilir (Camargo ve Morales 2013; Kausar vd. 2018).

Tekstil sektörü başta olmak üzere, plastik, deri ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerden biri katyonik yapılı Metilen Mavisi (MM)'dir. Kimyasal yapısı Şekil 1.5 (a)'da gösterilen ve $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ kimyasal formülüne

sahip MM boyarmaddesi, bazik boyarmadde sınıfında yer alan kristal, toz yapıda ve koyu yeşil renktedir. Atmosfer koşulları altında yüksek stabiliteye sahip olan MM, su veya alkol içerisinde çözündüğünde ortamı koyu mavi renge boyar. Özellikle negatif yüklü yüzeylerde güçlü elektrostatik etkileşimler sayesinde sergilediği yüksek adsorpsiyon yeteneği, bu boyarmaddenin endüstriyel kullanım alanını oldukça genişletmektedir (Bilin 2014; Benkhaya vd. 2017; Al-Bayati 2020).

Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen trifenilmetan yapısındaki Malahit Yeşili (MY), $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ kimyasal formülüne sahip katyonik bir boyarmaddedir. Şekil 1.5 (b)'de açık yapısı gösterilen MY, koyu yeşil renkte kristal bir katıdır. Suda yüksek çözünürlüğe sahip olan bu boyarmadde, çözeltiye mavi-yeşil bir renk verir. Kolay bulunan ve ucuz olan MY boyarmaddesi, Dünya'nın birçok yerinde pamuk, jüt, ipek, deri, yün ve kağıt ürünlerinin renklendirilmesinde, insanlar için antiseptik ve mantar öldürücü olarak ve su ürünleri yetiştiriciliğinde antiparaziter, antibakteriyel ve antifungal olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Raval vd. 2016).

Anestezik, bakterisidal ve fungisidal özelliklere sahip olan katyonik yapılı Bazik Fuhsin (BF), kimyasal formülü $C_{19}H_{18}ClN_3$ olan triaminotrifenilmetan yapısında bir boyarmaddedir. Kimyasal yapısı Şekil 1.5 (c)'de gösterilen BF, koyu yeşil renkte bir katıdır ve suda çözündüğünde kırmızı-mor bir renk verir. BF, tekstil ve deri boyama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Khan vd. 2015; Haddad 2016). Katyonik yapılu bu boyarmadde, negatif yüzey yüküne sahip materyallerin yüzeyine elektrostatik etkileşimlerle tutunabilme özelliğine sahiptir.



Şekil 1.5. a) Metilen Mavisi, b) Malahit Yeşili, c) Bazik Fuhsin boyarmaddelerinin kimyasal yapıları.

1.8. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği

1.8.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir akışkan kütlede yer alan bir molekülün veya iyonun, farklı bir yüzey üzerine aktarılmasıyla birlikte iki faz arasındaki arayüz tabakasında meydana gelen etkileşimleri tanımlayan bir olgudur. Adsorpsiyon, bir yüzey olayı olarak tanımlanmaktadır ve bu olay, “adsorbat” olarak adlandırılan gaz veya sıvı maddenin, “adsorbent” olarak adlandırılan katı veya sıvı yüzeyine tutunmasıyla meydana gelmektedir (Alaqrbeh 2021). Herhangi bir katı veya sıvının yüzeyindeki atomlar dengesiz çekim kuvvetlerine maruz kalırlar. Bu kuvvetler, sadece malzemenin bütünü içinde hareket eden kuvvetlerin uzantılarıdır ve bunlar, adsorpsiyondan sorumlu olan esas kuvvetlerdir. Adsorpsiyon; yalnızca nispeten zayıf moleküller arası kuvvetler ile oluşuyorsa “fiziksel adsorpsiyon”, adsorbat ve adsorbent yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa “kemisorpsiyon” olarak isimlendirilir ve bu iki proses arasında ayırım yapmak önemlidir. Ancak, pek çok adsorpsiyon olayı orta derecelidir ve prosesi kesin bir şekilde sınıflandırabilmek çoğu zaman mümkün olmayabilir (Faust ve Aly 2013; Tien 2019).

Adsorpsiyon prosesi için kullanılan adsorbent materyallerinin, yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olması istenir ki bu, adsorbatın yüzeye tutunmasını hızlandırarak kolaylaştırır. Adsorpsiyon prosesinin zamana bağlılığı, adsorpsiyon kinetiği olarak isimlendirilir ve kinetik veriler, adsorbent materyallerin endüstriyel kullanımında oldukça önemlidir (Yousef vd. 2020).

1.8.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışması; adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbentin performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Adsorpsiyon kinetiğini bilmek, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir (Wang ve Guo 2020).

Bir adsorpsiyon prosesi için iki önemli değerlendirme unsuru; mekanizma ve reaksiyon hızıdır. Adsorbat alım hızı, adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gereken süreyi belirler ve kinetik analizlerle hesaplanabilir (Ho 2004). Literatürde adsorpsiyon hızını ve mekanizmasını incelemek için tasarlanmış çok sayıda adsorpsiyon kinetiği modeli mevcuttur. Bu çalışmada Metilen Mavisi boyarmaddesinin halloysit nanotüp yüzeyine adsorplanması prosesi için elde edilen deneysel kinetik veriler; psödo-birinci mertebe, psödo-ikinci mertebe ve Elovich kinetik modelleri ile analiz edilmiştir.

1.8.2.1. Psödo-birinci mertebe kinetik model

Lagergren, 1898’de okzalik asitin ve malonik asitin odun kömürü üzerine adsorplanmasını inceleyerek sıvı-katı adsorpsiyon sistemleri için psödo-birinci mertebe hız eşitliğini elde etmiştir. Lagergren’in kinetik eşitliği, adsorpsiyon kapasitesine dayalı sıvı-katı sistemlerin adsorpsiyonunu tanımlayan ilk kinetik eşitlik olmasıyla bilinmektedir. Psödo-birinci mertebe kinetik model eşitliği, Eşitlik (1.1)’de verilmektedir (Lagergren 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Burada; q_e ve q_t (mol/g) sırasıyla dengede ve t (dk) anındaki gram adsorbent başına adsorplanan maddenin mol sayısını gösterirken, k_1 (1/dk) kinetik model için psödo-birinci merteye hız sabitini ifade eder. Bu eşitliğin lineer hali Eşitlik (1.2)'de gösterilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (1.2)$$

Deneysel kinetik veriler kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği doğrusal olarak elde edilirse, bu durum, deneysel verilerin psödo-birinci merteye kinetik model ile uyum sağladığını gösterir. Doğrunun y-ksenini kesim noktasından q_e değeri, eğiminden ise k_1 değeri hesaplanabilir.

1.8.2.2. Psödo-ikinci merteye kinetik model

Psödo-ikinci merteye kinetik model, ilk olarak Ho ve McKay (1998) tarafından kurşunun turba üzerine adsorpsiyonunu modellemek için önerilmiştir ve Eşitlik (1.3) ile temsil edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Burada, q_e ve q_t (mol/g) sırasıyla dengede ve t (dk) anındaki gram adsorbent başına adsorplanan maddenin mol sayısını, k_2 (g/(mol.dk)) psödo-ikinci merteye hız sabitini ve $k_2 \cdot q_e^2$ çarpımı başlangıç adsorpsiyon hızını (h' yi) (mol/(g.dk)) göstermektedir (Ho ve McKay 1998).

Eşitlik (1.3)'e, $t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye olacak şekilde belirlenen sınır koşulları için integral işlemi uygulandığında Eşitlik (1.4) elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

Eğer elde edilen deneysel kinetik verileri psödo-ikinci merteye kinetik modelle iyi bir uyum gösterirse, çizilen $t/q_t - t$ grafiği doğrusal olmalıdır. Doğrunun y-ksenini kesim noktasından ve eğiminden sırasıyla k_2 ve q_e değerleri belirlenebilir (Edet ve Ifelebuegu 2020).

1.8.2.3. Elovich kinetik modeli

Zeldowitsch'in adsorbent olarak kullandığı mangan dioksit üzerine karbon monoksit gazının adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarıyla oluşturulan Elovich modeli, ilk olarak gazların katılar üzerindeki kemisorpsiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılmıştır. Ancak literatürde, özellikle sulu çözeltilerdeki birçok kirleticinin sorpsiyon çalışmaları gibi sıvı-katı sistemlerin de kemisorpsiyon kinetiği durumunda, yaygın olarak uygulanmaktadır. Elovich kinetik model eşitliği, Eşitlik (1.5)'te verilmektedir (Zeldowitsch 1934; Belaid vd. 2013):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (1.5)$$

Burada; α (mol/(g.dk)) adsorpsiyon başlangıç hızıyla ve β adsorbent yüzeyinin genişliği ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili parametrelerdir (Belaid vd. 2013). Bu eşitliğin, integrali alındığında Eşitlik (1.6) elde edilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (1.6)$$

Eşitlik (1.6)'da $t_0 = 1/\alpha\beta$ 'dir. Eğer t , t_0 'dan çok daha büyükse, eşitlik şu şekilde basitleştirilebilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.7)$$

Eşitlik (1.7)'den yararlanılarak çizilen $q_t - \ln(t)$ grafiğinin doğrusal bir grafik oluşturması, deneysel kinetik verilerinin Elovich kinetik modeli ile iyi bir şekilde ifade edilebilir olduğunu gösterir.

1.8.3. Halloysit nanotüp üzerine boyarmadde adsorpsiyonu

Adsorpsiyon, su kaynaklarındaki boyarmadde vb. kirleticileri uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan oldukça etkili ve ekonomik bir tekniktir. Aktif karbon, silika, reçineler ve doğal polimerik malzemeler gibi birçok adsorbent türü çeşitli uygulamalar için geliştirilse de bunların kullanım maliyetleri pratikte hâlâ oldukça yüksektir. Bu durum, mikro/nano gözenekli malzemeler ve nanotüpler gibi yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip alternatif adsorbentlerin kullanılmasıyla adsorpsiyon işlemi için kullanılması gereken adsorbent miktarını azaltmaya yönelik araştırmaların önemini giderek artmasına sebep olmaktadır. Doğada bol miktarda bulunan montmorillonit, bentonit, zeolit, sepiyolit ve halloysit nanotüp gibi çeşitli kil mineralleri sahip oldukları nispeten yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle sulu çözeltilerden boyarmaddelerin adsorpsiyonunda yaygın şekilde kullanılan adsorbentler haline gelmiştir (Luo vd. 2010; Kiani vd. 2011; Liu vd. 2011).

İçi boş tübüler yapısı, yüksek spesifik yüzey alanı ($184,9 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar) ve büyük gözenek hacmi ($0,353 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a kadar) sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan HNT, kolay ulaşılabilir doğal kaynaklardan biri olduğu için diğer nanotüp malzemelerden çok daha ucuzdur (Liu vd. 2011; Danyliuk vd. 2020). Ayrıca, yapısında tübüler nano gözeneklerin bulunması ve iç ve dış katmanlarının fonksiyonel hale getirilebilme imkanına sahip olması, bu malzeme sınıfını adsorpsiyon için eşsiz kılmaktadır. Boyarmaddelerin ham HNT ve modifiye edilmiş HNT'ler üzerine adsorplanması konusunda yapılan araştırmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. HNT'nin silindirik dış ve iç yapısında sırasıyla negatif ve pozitif yük bulunması bu materyalin hem katyonik hem de anyonik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır (Shaik vd. 2023).

Literatürde yer alan örneklerle bakıldığında; Zhao vd. (2013), HNT'nin hem katyonik Rodamin 6G hem de anyonik Krom Azürol S boyarmaddelerini etkili bir şekilde adsorbe edebildiğini belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada, HNT'nin çeşitli katyonik ve

anyonik boyarmaddeler (Direkt Kırmızı 81, Metil Oranj ve Kristal Viyole boyarmaddeleri) için adsorpsiyon kapasite değerleri Ngulube ve arkadaşları (2019) tarafından belirlenmiştir. Luo vd. (2010), Kiani vd. (2011) ve Shaik vd. (2023) sırasıyla katyonik yapıli Nötral Kırmızı, Malahit Yeşili ve Safranin O boyarmaddelerinin HNT üzerine adsorpsiyonu proseslerine ait adsorpsiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirmiş ve sonuçlarını raporlamışlardır.

1.9. Silanlar ve Yüzey Kaplamalarında Silanların Kullanımları

Silikonlar ve silikatlar olmak üzere iki sınıfa ayrılan silan bileşikleri, nispeten kolay kullanıma ve yüksek tasarım kabiliyetine sahip olduklarından, organik boyaların ve fonksiyonel yüzey kaplama materyallerinin hazırlanmasında yaygın bir şekilde kullanılırlar. Silikon, yan zincir olarak alkil gruplarına sahip ve ana zincir ile yan zincir arasında Si-C bağı olan bir yapıya sahipken; silikat, yan zinciri alkoksi gruplarından oluşan ve ana zinciri Si-O-Si olan siloksan yapısına sahiptir. Ana ve yan zincirler arasındaki bağı Si-O bağıdır. Genellikle silan bileşiklerinin yapılarında yer alan C-C bağları, bu bileşiklerin özellikle termal ve çevresel dayanımlarının düşük olmasına neden olmaktadır. Buna rağmen, yüzey kaplama çalışmalarında hazırlanan kaplama formülasyonlarında silan bileşiklerinin kullanılması, uygun substrat ile film arasında iyi bir kimyasal etkileşime sahip ve çeşitli etkenlere karşı dayanıklı kaplamaların elde edilmesine olanak tanımaktadır. Silan bileşiklerinin endüstride yaygın şekilde kullanımına yapışma astarları, korozyon koruması sağlayan ve su itici özellik gösteren yüzey uygulamaları örnek olarak verilebilir (Calabrese vd. 2016; Sano vd. 2016; Somasundaram 2018).

Silanlar, uygun yüzey topografisi oluşturmak, yüzey enerjisini azaltmak ve yapı taşlarını birbirine bağlamak veya düşük yüzey enerjili malzemeleri substratlara bağlamak için bağlayıcı olarak en sık kullanılan kimyasallardır. İnorganik silisyum atomlarına bağıli fonksiyonel organik gruplar içermesi ve bu sayede inorganik ve organik bileşenlerin avantajlarının bir arada kullanılmasına olanak sağlaması nedeniyle, yüzeylerin silan bileşikleri ile kaplanması hem araştırmalarda hem de teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle sol-jel tekniğiyle yapılan yüzey kaplama çalışmalarında hidroliz edilebilir gruplara sahip (örneğin Si-Cl, Si-NH-Si, Si-OCH₃ veya Si-OCH₂CH₃ gruplarını içeren) silanlar, suyla reaksiyona girerek silanoller (Si-OH) oluşturabilir ve bunlar, substrat yüzeylerindeki hidroksil (-OH) gruplarıyla birleşebilir. Daha sonra meydana gelen kondenzasyon reaksiyonlarında, kaplama/substrat arayüzünde ortamdaki su ve alkolün uzaklaşmasıyla kovalent bağlanma meydana gelir ve bu, yüzeyde aşındırıcı etkenlere direnen yoğun bir kovalent bağı ağının oluşumunu sağlar (Diao vd. 2013; Li vd. 2016).

Silanların sahip olduğı alkil grupları, yüzey gerilimini azaltabilir veya daha fazla modifikasyon için aktif bölgeler olarak kullanılabilir ve kalan silanoller birbirleriyle daha fazla yoğunlaşarak benzersiz mikro/nano yapıya sahip bir silikon tabakası oluşturabilir. Bu bileşiklerdeki organik kısım, yüzeye esneklik, çatlama direnci ve polimer kaplamalarla uyumluluk sağlarken; inorganik kısım, dayanıklılık ve üstün yapışma özelliği sağlar. Yüzeyin sahip olduğı özelliğın veya özelliklerin uzun süreli dayanıklılık göstermesi için, kaplamaların esnek ve hidrofobik yapıda olması istenir. Silan bileşikleri, sahip oldukları düşük yüzey enerjileri nedeniyle aynı zamanda hidrofobik özellik göstermektedir. Bu nedenle, özellikle hidrofobik/süperhidrofobik yüzey kaplama

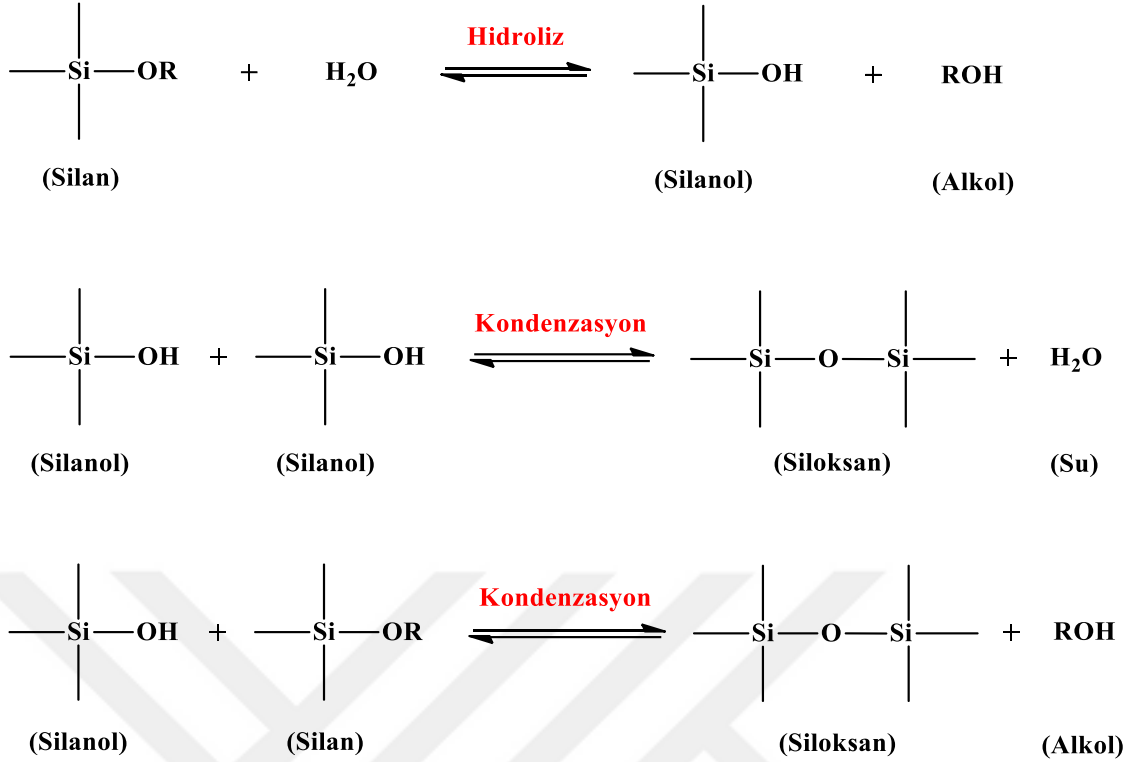
uygulamalarında, silanların kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca, matrikse dolgu maddelerinin eklenmesiyle silan kaplamaların koruyucu özellikleri ve yüzeyin çeşitli etkenlere karşı dayanımı da artırılabilir. Bu nedenle, silanların reaktif gruplarını, alkil gruplarını ve reaksiyon koşullarını değiştirerek çeşitli özellikte kaplamalar hazırlamak mümkündür (Diao vd. 2013; Calabrese vd. 2016; Li vd. 2016; Shen vd. 2019).

1.10. Yüzey Kaplamada Sol-Jel Tekniğinin Kullanımı

Fonksiyonel yüzeylerin elde edilmesinde substrat yüzeyleri üzerine kaplamaların biriktirilebilmesi için fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal biriktirme, plazma püskürtme, aşındırma, katman katman biriktirme ve litografi gibi çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Öte yandan, bu teknikler genellikle karmaşık, zaman alıcı ve maliyetlidir. Büyük ölçekli üretimlerde, alternatif ve ekonomik bir yöntem olarak, sol-jel reaksiyonuyla hazırlanan bir kaplama çözeltisini substrat yüzeyine uygulamak için daldırma ile kaplama veya püskürtme ile kaplama teknikleri tercih edilir. Bu şekilde, polimerik malzemede dağılmış nanopartiküllerden oluşan nanokompozit kaplamalar, substrat yüzeylerine kolayca uygulanabilir. Nanokompozit kaplamalar, kaplamanın substrat yüzeyinde bir film oluşturmasını ve nanopartiküllerin yapışmasını sağlayan bir bağlayıcı polimerden ve yüzeyde mikro/nano ölçekli pürüzlülüğün oluşumunu ve yüzey enerjisinde gereken azalmayı sağlayan nanopartiküllerden oluşur (Elzaabalawy ve Meguid 2020). Bu şekilde elde edilen süperhidrofobik kompozit kaplamaların kimyasal ve mekaniksel sağlamlığı, büyük ölçüde kaplama çözeltisinde kullanılan bağlayıcı polimer bileşiğine bağlıdır. Bu nedenle, kullanılacak polimer bileşiğinin seçimi çok önemlidir.

Sol-jel tekniği, metal alkoksit gruplarının hidroliz reaksiyonunu ve ardından silanollerin kondenzasyon reaksiyonu yoluyla bir makromoleküler ağın elde edildiği çözelti reaksiyonlarını içermektedir. Genellikle hidrofobik katkı maddeleri, sol-jel kaplamanın süperhidrofobik özellik göstermesini sağlamak için eklenir. Çözücü varlığında hidroliz reaksiyonundan bir sol hazırlanır ve solün çözücü üzerine emdirilmesi nedeniyle bir jel oluşur. Sol, substrat üzerine uygulanabilir ve elde edilen yüzeyin özellikleri, solün işlenmesine ve solün fonksiyonel gruplarına bağlıdır (Jeevahan vd. 2018).

Hidrofobik özellikteki silan bileşikler, su varlığında, Si-OR gruplarından (R: Bir organik grup) başlayarak silanol (Si-OH) sonlanmalarının oluşumuyla hidroliz olabilir. Bu reaksiyon yavaş ilerlediği için silan bileşiklerinin hidrolizi ortama asidik veya bazik bir katalizörün eklenmesini gerektirir. Ardından, gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonlarında silanol sonlanmaları çapraz bağlanma ile kendi aralarında, silan bileşikleriyle ve aynı zamanda substrat yüzeylerinde bulunan hidroksil (-OH) grupları ile meydana gelmektedir (Bkz. Şekil 1.6). Silisyum atomlarına bağlı alkoksi gruplarının hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda sol-jel filmi oluşur (Calabrese vd. 2016). Bu film, substrat yüzeyinde bir tabaka oluşturan camsı bir malzemeye dönüştürülür. Yüzey pürüzlülüğü, sistem koşulları ve reaksiyon karışımları değiştirilerek kontrol edilebilir. Sol-jel işleminde düşük yüzey enerjili malzemeler proses sürecinde zaten dahil edildiğinden, süperhidrofobik bir yüzey elde etmek için işlem sonrasında ekstra bir hidrofobikleştirme basamağına gerek kalmaz. Kaplama uygulamalarında sol-jel tekniği; nispeten düşük sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleştirilmesi ve son ürünlerin homojen olması gibi önemli avantajlar sağlamaktadır (Jeevahan vd. 2018).



Şekil 1.6. Alkoksisilan bileşiği için sol-jel prosesinde gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.

1.11. Renkli Süperhidrofobik Kaplamalar

Son yirmi yılda süperhidrofobik yüzey uygulama alanlarının gelişmesiyle birlikte kil ve kil mineralleri, süperhidrofobik yüzey modifikasyon işlemlerinde ve süperhidrofobik kaplama materyallerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir (Chen vd. 2019). Bu materyaller, renkli yüzey kaplama uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak, kil ve kil mineralleri ile yapılan kaplamaların renk stabilitesi çok iyi değildir ve çoğu zaman su ile temas ettiğinde solmaktadır. Bu durum, kaplama uygulamalarında kil ve kil minerallerinin pratik olarak kullanımını engellemektedir. Son yıllarda yapılan bilimsel araştırmalar, renkli kil veya kil minerali kaplamalarına süperhidrofobiklik özelliğinin de eklenmesi ile birlikte kaplamanın renk stabilitesinde bir iyileşme meydana geldiğini göstermiştir. Bu durum, süperhidrofobik kaplamanın suyla temas etmesi halinde, katı-sıvı ara yüzeyinde kil veya kil mineralinin bir hava yastığı oluşturması ile açıklanmaktadır. Böylelikle, suyun kaplamayı ıslatması da engellenmiş olmaktadır (Jia vd. 2019).

Süperhidrofobik yüzeylerin rengi, esas olarak hidrofobik malzemelerin doğal rengidir veya pigmentler ve hidrofobik maddelerin kombinasyonu ile elde edilmektedir. Renkli süperhidrofobik kaplamaların mekaniksel performansı, bu kaplamaların pratik uygulamalarını belirlemek için oldukça önemlidir (Jiang vd. 2020). Renkli süperhidrofobik kaplamaların hazırlanması ve renk stabilitesinin sağlanmasının zor olması nedeniyle, bu konuda şimdiye kadar oldukça az sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, güçlü mekaniksel dayanıma sahip, çevre dostu renkli süperhidrofobik kaplamaların kolay ve ucuz yöntemlerle hazırlanması oldukça önemli ve

gereklidir (Li vd. 2015; Jiang vd. 2020). Negatif yüzey yüküne sahip HNT, katyonik boyarmaddeler ile elektrostatik etkileşimler yoluyla adsorpsiyona oldukça yatkındır (Jiang vd. 2020). Buna ek olarak, HNT'nin iç tarafında ve silindirik tüpün uç kenarlarında bulunan silanol ve alüminol grupları, uygun silan bileşikleriyle reaksiyona sokularak HNT'nin yüzeyi hidrofobik hale getirilebilmektedir (Feng vd. 2018). HNT'ler ve katyonik boyarmaddeler arasındaki elektrostatik etkileşim ve ardından, silan bileşikleriyle gerçekleştirilecek olan yüzey modifikasyonu, renkli süperhidrofobik kaplama materyallerinin hazırlanmasını mümkün kılmaktadır (Jiang vd. 2020).

1.12. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada; adsorpsiyon prosesi ile Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesi tutundurulmuş aktive edilmiş halloysit nanotüpe (A-HNT'ye) 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisisilan (PFOTES), metiltrietoksisisilan (MTES), oktiltrietoksisisilan (OTES) ve hegzadesiltrimetoksisisilan (HDTMS) bileşikleriyle ayrı ayrı modifikasyon işlemlerinin uygulanması sonucu yeni su itici renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması ve bu materyallerin karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

PFOTES ve OTES bileşikleriyle flor atomu içeren ve içermeyen aynı (8 C'lu) alkil zincir uzunluğuna sahip perflorooktil- grubunun ve oktil-grubunun hazırlanan kaplanmış materyalin su iticilik özelliği üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve ayrıca, A-HNT/MM kompozit materyallerine su itici yüzey özelliği kazandırılması için kullanılan MTES, OTES ve HDTMS alkoksisisilan bileşiklerindeki fonksiyonel 1 C'lu metil-, 8 C'lu oktil- ve 16 C'lu hegzadesil- gruplarının, kaplanmış cam yüzeyinin su iticilik özelliği üzerindeki etkisinin saptanması çalışmanın bir başka amacını oluşturmaktadır.

Sprey kaplama tekniği ile mikroskop camı yüzeylerine uygulanan su itici renkli A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplamaların kimyasal, mekaniksel, termal ve çevresel stabilitelerinin belirlenmesi, bu kaplamaların camın yanı sıra filtre kağıdı, kumaş ve ahşap substrat yüzeylerine de uygulanabilir olduğunun ve ayrıca, yeşil renkli Malahit Yeşili (MY) ve mor renkli Bazik Fuhsin (BF) gibi farklı renkteki katyonik boyarmaddelerle hazırlanan kaplama formülasyonları ile kaplanan çeşitli substrat yüzeylerinin su itici özellik gösterip göstermediğinin tespit edilmesi bu çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.

2. KAYNAK TARAMASI

Literatürde, süperhidrofobik kaplama materyalleri hazırlanması amacıyla çeşitli kil veya kil minerallerinin, hidrofobik özellikteki silan bileşikleriyle modifikasyonu ve çeşitli kaplama teknikleri ile yüzey üzerine uygulamalarıyla ilgili çok sayıda araştırma yer almaktadır, kil bazlı renkli süperhidrofobik kaplama materyalleri ile ilgili çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır.

Bayer vd. (2010) siklometikonların ve poliüretanın biyoyumlu özelliği ile biyomedikal uygulamalar için su itici ve kendi kendini temizleyebilen özellikte kaplamalar geliştirmişlerdir. Bunun için nemle kürlenmiş poliüretanlar ve yüzeyi amin/amino-silan ile modifiye edilmiş montmorillonitin siklometikon-su emülsiyonlarında dağıtılmasıyla nano yapıları poliüretan/organokil kompozit filmler üretmişlerdir. Kompozit filmlerin üretilmesinde montmorillonit partikülleri ile dekametilsiklopentasiloksan, dodekametilsikloheksasiloksan ve aminofonksiyonlu siloksan polimerlerinin suda hazırlanmış emülsiyonları kullanılmış ve bunlar, alüminyum yüzeylere püskürtme ile kaplama tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Bu çalışma ile 155° 'yi aşan statik su temas açıları, 8° 'den daha düşük kayma açıları, su itici ve kendi kendini temizleyen kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama yüzeylerinin elektron mikroskobu görüntüleri incelenerek, hiyerarşik mikro/nano ölçekli yüzey yapılarının oluşumu belirlenmiştir (Bayer vd. 2010).

Sung vd. (2012)'nin yapmış oldukları çalışmada, farklı oranlarda 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan bileşiği kullanılarak sepiyolit yüzeyi modifiye edilmiş ve hazırlanan kompozit malzeme, cam substrat yüzeylerine kaplanmıştır. Sepiyolit miktarı sabit olan kaplama formülasyonunda kullanılan silan bileşiği miktarının hidrofobik özellik üzerine etkisi incelendiğinde, artan silan bileşiği miktarıyla birlikte substrat yüzeyinde ölçülen su temas açısı değerinin 138° 'den 152° 'ye kadar çıktığı ve böylece yüzeye süperhidrofobik özellik kazandırılabilirdiği görülmüş, ayrıca kaplanmış substrat yüzeyinde kalem çizme sertliği testi ile incelenen kaplamanın mekaniksel dayanımının da silan bileşiği miktarıyla birlikte arttığı belirlenmiştir.

Kaolin kullanılarak süperhidrofobik ve mekaniksel dayanımı yüksek bir kaplama materyali, kaolinin metiltrietoksisilan ve dietoksidimetilsilan karışımı ile muamele edilmesi ile hazırlanmıştır (Qu vd. 2016). Cam, bakır ve karton yüzeylere damlalar halinde yayılan karışımla yüzeylerin kaplanması işlemi gerçekleştirilmiş ve süperhidrofobik özellik, su temas açısı ve kayma açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Hazırlanan kompozit polimer malzemeler için gerçekleştirilen aşınma testinde, yüzeyin uzun mesafeli bir sürtünmeye maruz kalmasında bile 161° 'lik su temas açısı değerine sahip olduğu ve su itici özelliğini koruduğu bildirilmiştir. Ayrıca, yüzeyin aseton ve metanol gibi organik çözücüler ile çeşitli asit ve baz çözeltilerine daldırıldıktan sonra bile en düşüğü 156° 'lik su temas açısı ve en yükseği 4° olan kayma açısı değerleri ile kaplamaların kararlı bir kimyasal stabilite davranışı sergilediği belirlenmiştir (Qu vd. 2016).

Paligorskit kilini hegzadesiltrimetoksisilan ve tetraetoksisilan ile muamele ederek modifiye paligorskit elde eden Zhang ve arkadaşları (2016), elde ettikleri modifiye paligorskiti ve termokromik bir boyarmadde olan Kristal Mor Laktonu katı halde birlikte öğüterek solvatokromik, renkli ve kendi kendini temizleyebilen bir kaplama materyali hazırlamışlardır. Bu çalışmada, kaplamanın yoğun mavi renginin modifiye paligorskitin

hidroksil grupları ile Kristal Mor Laktonun karboksilat grupları arasındaki hidrojen bağından kaynaklandığı ve hidrojen bağının çözücü buharı tarafından bozulmasının, kaplamanın renginde hızla bir solma meydana getirdiği bildirilmiştir. Ek olarak, çözücünün kaplamadan buharlaşmasıyla yeniden oluşan hidrojen bağı, orijinal rengin tamamen geri kazanılmasına neden olmuştur. Cam yüzey üzerinde hazırlanan kaplamaların, çeşitli çözücülerin buharı tarafından indüklenen renkli ve renksiz durumlar arasında yüksek tersinirlik ve hızlı geçiş özelliği gösterdiği ve ayrıca, 160° üzerinde su teması açısıyla kendi kendini temizleyebilen özellikte olduğu ve konsantre asit ve baz çözeltileri tarafından ıslanmaya karşı yüksek dayanıklılık sergilediği rapor edilmiştir (Zhang vd. 2016).

Feng vd. (2018), hegzadesiltrioksosilan ve tetraetoksosilanın hidrolitik kondenzasyonu ile modifiye edilmiş HNT'ler hazırlamışlar, bunların toluen içerisindeki süspansiyonunu cam, ahşap, çelik levha, kumaş, kağıt ve naylon ağ yüzeylerine püskürterek kaplamışlardır. Bu çalışmada; yüzey özellikleri SEM analizi ile incelenen ham HNT'nin pürüzsüz ve keskin yüzeylere sahip tübüler yapıda olduğu, modifiye edilmiş HNT yüzeyinin ise pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. TEM sonuçları ile de tübüler yapı etrafında bir polimer tabakasının bulunduğu doğrulanmıştır. Farklı çalışmalarda da silan bileşiklerinin, HNT'lerin ucunu büküp, boşluklarını kısmen doldurabileceği, bu durumun polikondenzasyon reaksiyonunun hem alüminol hem de silanol grupları tarafından gerçekleştirilebilmesinden kaynaklandığı ve bu polimer bükülmelerinin HNT'nin morfolojik olarak değişimine yol açtığı belirtilmiştir (Chao vd. 2013; Liu vd. 2013; Zhang vd. 2013). Ayrıca; Feng ve arkadaşları, kaplanan yüzeylerin yüksek stabiliteye sahip süperhidrofobik yüzey özelliğinde olduğunu ve seçici şekilde yağ-su ayrımı yapabildiğini bildirmişlerdir (Feng vd. 2018).

Yapılan bir başka çalışmada süperhidrofobik özellikte bir tür organik-inorganik hibrit pigment hazırlayan Wu vd. (2019), asitle muamele edilmiş sepiyolit üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirerek elde ettikleri kompozit pigmentlere, hegzadesiltrimetoksosilan ve tetraetoksosilandan elde edilen polimerize organosilan grubu dahil etmişlerdir. Cam ve kumaş yüzeylere kaplanan bu pigmentlerle 162,1±1,2°'lik su temas açısı değeri ölçmüşlerdir. Hazırlanan süperhidrofobik pigmentlerin kimyasal stabilite testlerini, pigmentleri 24 saatlik bir sürede kuvvetli asit, kuvvetli baz çözeltileri ve etil alkolde beklettikten sonra boyarmadde salımlarını takip ederek gerçekleştirmişler, organosilan kaplanmamış pigmentlerin bulunduğu her üç çözeltinin de belirgin bir mavi renk ve şiddetli bir UV-visible ışık absorpsiyonu gösterdiğini, organosilan kaplanmış pigmentlerin bulunduğu çözeltilerin ise neredeyse şeffaf ve absorbans değerinin sıfıra yakın olduğunu görmüşlerdir. Bu sonuçlar, çalışmada hazırlanan organosilan kaplı kompozit pigmentlerin asit, alkali ve organik çözücülere karşı kararlı olduğunu kanıtlamıştır. Termal stabilitenin de çalışıldığı bu çalışmada, farklı sıcaklıklara maruz kalan organosilan kaplı pigmentlerin sahip olduğu mavi renkte 60°C ile 220°C aralığında meydana gelen değişimin, organosilan kaplanmamış pigmentlerinkinden daha az olduğu tespit edilmiş ve bu durum, organosilan kaplamaların boyarmadde yapısındaki bozulmaları yavaşlatmasıyla açıklanmıştır. Kaplanmış yüzeyler; 2 saat süreyle farklı çözeltilere daldırılmış, 220°C'de termal işleme ve 1 saat süreyle UV ışınına maruz bırakılmış, ardından bu yüzeylerde ölçülen su temas açısı değerlerinde en yükseği yaklaşık 6,6° olan bir düşüşün meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu değişim hazırlanan

kompozit pigmentlerin kimyasal, termal ve çevresel stabilitesinin yüksek olduğunu ve süperhidrofobik özelliğinin neredeyse değişmeden kaldığını göstermiştir (Wu vd. 2019).

Jia vd. (2019), ayrı ayrı Rodamin B, Metil Oranj ve Metilen Mavisi adsorplanmış sepiyolit killerini tetraetoksisilan ve hegzadesiltrioksilan bileşikleriyle modifiye ederek bir kaplama materyali hazırlamışlar ve bu kompozit materyaller ile epoksiyi aseton ve etil alkol karışımında disperse ederek cam yüzeylere kaplamışlardır. Kaplanmış numune yüzeylerinde 153° olarak ölçülen su temas açısı değerinin, pH değeri 1 ile 13 arasında değişen sulu çözeltilerde bekletilen numune yüzeylerinde 150° 'den büyük kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, farklı renklerde kaplanmış yüzeylerin renginde, 24 saat boyunca 1 M NaOH veya HCl çözeltilisine daldırıldıktan sonra bile herhangi bir solma meydana gelmemesi kaplamanın kimyasal kararlılığının yüksek olduğunu göstermiştir. Çizilme testi sonrasında süperhidrofobik yüzey özelliğini koruyan kaplanmış yüzeylerin iyi bir mekaniksel dayanıklılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Bu sonuç, kaplama karışımına eklenen epoksinin kaplamaya iyi bir yapışma özelliği ve mekaniksel stabilite kazandırmasıyla açıklanmıştır (Jia vd. 2019).

Bir başka çalışmada (Qu vd. 2021), kimyasal ve mekaniksel olarak dayanıklı renkli süperhidrofobik kaplamaların ev dekorasyonu, boya kaplama ve yağ-su ayırma uygulamalarında kullanılması amacıyla, kaolin kili, akrilik boya içeren etil alkol içerisine eklenmiş ve ardından, karışıma 1H,1H,2H,2H-perflorodesiltrioksilan ilave edilerek bir kaplama formülasyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu formülasyon, cam substrat yüzeylerine damlatma ile kaplama tekniği ve kumaş substrat yüzeylerine daldırma ile kaplama tekniği uygulanarak kaplanmıştır. Kaplanmış cam numunelerde ölçülen 150° 'den yüksek su temas açısı değerleri ile kaplama materyalinin süperhidrofobik yüzey özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Renkli süperhidrofobik parçacıkların mikro/nano ölçekli hiyerarşik yapıları SEM görüntüleri ile tespit edilmiş, kaolin yüzeyinin silan bileşiği ile başarılı bir şekilde modifiye edildiği FTIR analizi ve XPS ölçümleri ile doğrulanmıştır. Bu çalışmada, kaplamanın mekaniksel dayanıklılığı; aşınma testi, soyulma testi, zımpara sürtünme testi ve su damlatma testi ile değerlendirilmiş ve bu testlerden sonra, kaplanmış yüzeylerde ölçülen su temas açısı değerinin hâlâ 150° 'nin üzerinde olduğu görülmüştür. Kaplanmış substrat yüzeylerine, pH değerleri 1 ile 13 arasında değişen çözeltilerden damlatıldığında, bu aşındırıcı damlacıkların temas açısı değerlerinin 150° 'den büyük olduğu görülerek kaplamaların mükemmel korozyon direncine sahip olduğu rapor edilmiş ve ayrıca, 12 saatlik UV ışığına maruziyet sonunda kaplama özelliklerinde herhangi bir değişimin olmadığı bildirilmiştir (Qu vd. 2021).

Liu vd. (2023), vermikülit kilini tetraetoksisilan ve hegzadesiltrimetoksisilan ile modifiye ederek hazırladıkları kompozit materyali, hekzan içerisinde çözülmüş epoksi reçine ile karıştırarak püskürtme tekniği ile pirinç levhalar üzerine kaplamışlardır. Kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği yapılan XPS analizi ile ispatlanmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış pirinç levhaların su temas açısı değerleri sırasıyla 114° ve 170° olarak belirlenmiş ve kaplama materyalinin pirinç levhaların yüzey hidrofobitesini büyük miktarda artırdığı görülmüştür. Kaplama materyalinin dış mekân uygulamalarına uygunluğunun da araştırıldığı çalışmada, kaplanmış yüzeylerin 1 yıl boyunca dışarıda muhafaza edilmesiyle doğal yaşlandırma ve 120 saatlik UV ışığına maruziyet ile hızlandırılmış yaşlandırma işlemleri sonrasında ölçülen 150° 'den yüksek su temas açısı değerleri ile kaplamanın süperhidrofobik özelliğini koruduğu ve atmosferik korozyona karşı dayanıklı olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında, literatürde ilk kez Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesi tutundurulmuş ve yüzeyi aktive edilmiş halloysit nanotüpler (A-HNT'ler), 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES), metiltrietoksisilan (MTES), oktiltrietoksisilan (OTES) ve hegzadesiltrimetoksisilan (HDTMS) bileşikleriyle modifiye edilerek dayanıklı ve renkli yeni süperhidrofobik kaplama materyalleri (A-HNT/MM/silan) hazırlanmış ve bu materyallerin karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; yine ilk kez, A-HNT/MM kompozit materyallerine süperhidrofobik yüzey özelliği kazandırılması için kullanılan alkoksilan bileşiklerindeki fonksiyonel 1 C'lu metil-, 8 C'lu oktil- ve 16 C'lu hegzadesil-gruplarının, yüzeyde elde edilen su iticilik özelliği üzerindeki etkisi bu çalışmada incelenmiştir. Ek olarak, flor atomu içeren ve içermeyen aynı (8 C'lu) alkil zincir uzunluğuna sahip 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan ve oktiltrietoksisilan kullanılarak hazırlanan kompozit materyallerin su iticilik özelliği karşılaştırılmış ve silan yapısında yer alan 1H,1H,2H,2H-perflorooktil- grubunun ve oktil-grubunun hazırlanan materyalin su iticilik özelliği üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Sprey kaplama tekniği ile mikroskop camı yüzeylerine uygulanan renkli kaplamaların kimyasal, mekaniksel, termal ve çevresel stabiliteleri ilk kez bu çalışma ile belirlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan renkli süperhidrofobik kaplama materyalinin farklı renkler için de uygulanabilir olduğunu göstermek için A-HNT/MM/HDTMS'ye ek olarak Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) katyonik boyarmaddeleri kullanılarak farklı renklerde A-HNT/MY ve A-HNT/BF kompozit materyalleri hazırlanarak HDTMS bileşiği ile modifiye edilmiş ve sprej kaplama tekniği ile mikroskop camı, filtre kağıdı, kumaş ve ham ahşap olmak üzere çeşitli substrat yüzeyleri üzerine kaplanması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Kil minerali içeren renkli süperhidrofobik kaplama materyallerinin hazırlanması için gerekli olan halloysit nanotüp (HNT) Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

HNT'nin saflaştırılması işleminde kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) ve kil mineralinin aktivasyonu işleminde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) Isolab (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

HNT'nin renkli hale getirilmesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Metilen Mavis (MM), Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) boyarmaddeleri Aldrich (Almanya) firması üretimidir.

A-HNT/MM kompozit materyalinin süperhidrofobik bir materyal haline getirilmesi için kullanılan 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES), metiltrietoksisilan (MTES), oktiltrietoksisilan (OTES) ve hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS) bileşikleri Evonik (Almanya) firmasından, tetraetoksisilan (TEOS) Aldrich (Almanya) firmasından ve kaplanmış substrat yüzeylerinin mekaniksel dayanımını artırmak için gerekli olan polidimetilsiloksan (PDMS) Dow (ABD) firmasından temin edilmiştir. Kaplama formülasyonunda ve stabilite testlerinde kullanılan mutlak etil alkol Isolab (Almanya) firması, hidroklorik asit (HCl) Merck (Almanya) firması ve sodyum klorür (NaCl) Sigma (Almanya) firması üretimidir. Gerçekleştirilen tüm deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyali ile kaplanan mikroskop camı Isolab (Almanya) firmasından ve Whatman (Grade 42) filtre kağıdı Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Ayrıca, çalışmada substrat materyali olarak kullanılan kumaş ve ham ahşap yerel marketlerden satın alınmıştır.

3.2. Metot

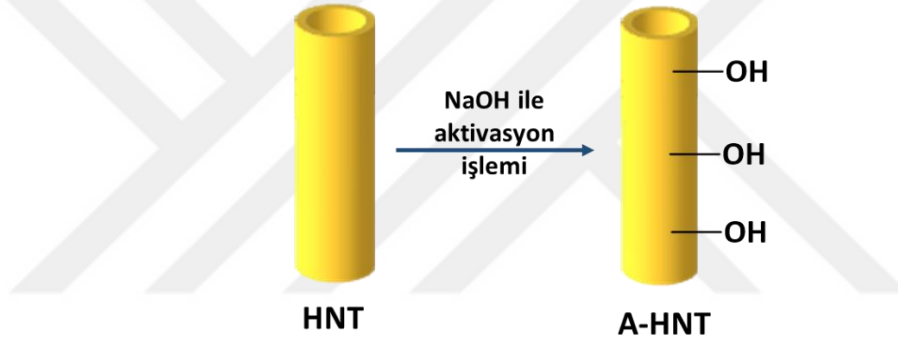
3.2.1. Halloysit nanotüpün (HNT'nin) saflaştırılması ve aktivasyonu

Çalışmada kullanılan orijinal HNT'nin içerisinde bulunabilecek organik safsızlıkları giderebilmek amacıyla ilk önce Mettler Toledo marka ML204 model hassas terazide 30 g orijinal HNT tartılmış ve üzerine 200 mL kütlece %35'lik H_2O_2 çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından, elde edilen karışımın IKA-Werke marka RT15 power model manyetik karıştırıcı üzerinde 1 saat süresince karıştırılması sağlanmıştır. Bu süre tamamlandıktan sonra HNT partiküllerinden ve H_2O_2 çözeltisinden oluşan süspansiyon, bu kez Isolab marka ultrasonik banyoda 10 dk süreyle bir kez daha karıştırma işlemine maruz bırakılmıştır. Ultrasonik banyoda gerçekleştirilen bu karıştırma işleminin ardından, süspansiyon şeklindeki karışıma Nüve marka NF 1200R model santrifüj cihazı ile 10.000 rpm dönme hızında 10 dk süreyle santrifüj işlemi yapılmış ve HNT'lerin ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra, santrifüj işlemi ile süspansiyon ortamından ayrılan HNT'lere iki kez deiyonize su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Yıkama sonrasında elde edilen saflaştırılmış HNT partikülleri, önce 12 saat $110^{\circ}C$ 'de Memmert

marka UM400 model etüvde ve ardından 12 saat 60°C’de Nüve marka EV 018 model vakum etüvünde kurutulmuştur (Zeng vd. 2014).

Saflaştırılmış HNT yüzeyinin aktivasyonunu sağlamak amacıyla 2,0 g saflaştırılmış HNT tartılmış ve üzerine 100 mL 0,0145 M’lik NaOH çözeltisi ilave edilerek karışım, oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, 10.000 rpm dönme hızında 10 dk süresince santrifüj işlemi uygulanarak ortamdan sıvı kısım uzaklaştırılmıştır. Ardından; yıkama suyunun pH değeri, Orion marka Star A1115 model masa tipi pH ölçüm cihazı ile ölçülerek nötral oluncaya kadar deiyonize su ile katı HNT’nin defalarca yıkanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işleminden sonra, yüzey aktivasyonu sağlanan ve A-HNT olarak isimlendirilen HNT partikülleri önce 12 saat 110°C’de etüvde ve ardından 12 saat 60°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur (Zeng vd. 2014).

Saflaştırılmış HNT’nin NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi sonrasında aktifleştirilmiş A-HNT elde edilmesine ilişkin şematik gösterim Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Saflaştırılmış HNT’nin NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi sonrasında aktifleştirilmiş A-HNT elde edilmesine ilişkin şematik gösterim

3.2.2. Metilen Mavisi boyarmaddesi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Çalışmada yüzey aktivasyonu gerçekleştirilmemiş ve gerçekleştirilmiş HNT partikülleri üzerine adsorpsiyon prosesi ile boyarmadde adsorpsiyonu gerçekleştirilirken, kil minerali partiküllerine adsorplanmadan çözelti ortamında serbest şekilde kalan Metilen Mavisi (MM) boyarmadde miktarını takip etmek için UV-visible spektrofotometrik metot kullanılmıştır. Farklı konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltileri kullanılarak hazırlanan kalibrasyon grafiğinin elde edilebilmesi için öncelikle 100 mg/L’lik stok bir MM çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok boyarmadde çözeltisinin hazırlanması için ilk önce hassas terazide tartılan 0,0100 g’lık toz formundaki MM maddesi 100 mL’lik bir balon jøjeye aktarılmış ve sonra, bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözdüğüden sonra, MM çözeltisinin toplam hacmi deiyonize su ile 100 mL’ye tamamlanmıştır. Ardından, bu stok çözeltiden sırasıyla 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 mL’lik hacimler alınarak ayrı ayrı 10’ar mL’lik balon jøjelere aktarılmış ve bu çözeltilerin her birinin hacim değerlerinin deiyonize su ile 10’ar mL’ye tamamlanması işlemi gerçekleştirilerek sırasıyla 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L’lik beş farklı konsantrasyona sahip bir seri MM çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan MM çözeltilerinin ayrı ayrı absorpsiyon

spektrumları, sıcaklık kontrollü SEM marka Cary 100 model UV-visible spektrofotometre cihazı kullanılarak 25°C’de kaydedilmiştir. Daha sonra, kaydedilen absorpsiyon spektrumları verilerinden yararlanılarak MM boyarmaddesi için maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\text{maksimum}}$) değeri belirlenmiştir. Ardından, her bir MM konsantrasyonu için kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından, $\lambda_{\text{maksimum}}$ ’daki absorbans değerleri belirlenmiş ve Lambert-Beer eşitliğine göre, her bir konsantrasyon değeri için elde edilen absorbans verilerinin grafiğe geçirilmesiyle bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Lambert-Beer eşitliği aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir (Skoog vd. 2007):

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (3.1)$$

Eşitlikte yer alan A absorbansı, ϵ (L/(mg.cm)) absorptiviteyi (ekstinksiyon katsayısını), l (cm) boyarmadde çözeltisini içeren hücrenin kalınlığını ve C (mg/L) boyarmadde konsantrasyonunu belirtmektedir. Bu çalışmada kullanılan hücreler kuartz olup, 1 cm’lik ışık yoluna sahiptir.

3.2.3. Metilen Mavisi (MM) boyarmaddesinin halloysit nanotüp üzerine adsorpsiyonu

3.2.3.1. HNT ve A-HNT üzerine MM boyarmaddesinin adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği çalışması, başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarının adsorpsiyon prosesine olan etkisinin incelenmesi ve optimum adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi

MM boyarmaddesinin adsorpsiyon kinetiği çalışmasında HNT’ye uygulanan yüzey aktivasyon işleminin boyarmadde adsorpsiyon kinetiği prosesi üzerindeki etkisini belirlemek için ve ayrıca, adsorpsiyon prosesi üzerinde başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarı etkisini saptamak ve optimum adsorpsiyon denge süresi değerini tespit etmek için çalışmada hem orijinal HNT partikülleri hem de A-HNT partikülleri kullanılmıştır. Başlangıç MM konsantrasyon değerinin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla sırasıyla konsantrasyonları 125, 150 ve 175 mg/L olan üç farklı MM çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyon değerine sahip MM çözeltilerinin her birinden 25’er mL alınarak ayrı ayrı erlenlerin içerisine boşaltılmıştır. Daha sonra; erlenler, Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve burada, erlenlerin içerisindeki çözeltilerin sıcaklığı 25°C’ye ulaşınca kadar erlenler bir süre bekletilmiştir. Ardından, her bir erlene ayrı ayrı 0,1’er g HNT ve A-HNT ilave edilmiş ve erlenlerin kapakları kapatılmıştır. Bu erlenler, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda 25°C’de 150 rpm çalkalama hızında karıştırılmaya bırakılmıştır.

Belirli (2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 60 ve 120 dk’lik) zaman aralıklarında, her bir erlen çalkalamalı su banyosundan çıkarılmış ve erlenlerin içerisindeki boyarmadde adsorplamış HNT veya A-HNT partikülleri, Nüve marka NF 1200R model santrifüj cihazında santrifüj edilerek kil minerali-boyarmadde süspansiyonlarından ayrılmıştır. Santrifüj işleminden sonra; HNT veya A-HNT partiküllerinden ayrılmış sulu MM çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları, sıcaklık kontrollü SEM marka Cary 100 model UV-visible spektrofotometre cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Kalibrasyon aralığı dışına çıkan MB çözeltileri için uygun miktarda seyreltne yapıldıktan sonra bu

boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Kaydedilen bu spektrumlarda MM boyarmaddesinin maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 664 nm'ye karşılık gelen absorbans değerleri, önceden hazırlanan boyarmadde kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüş (seyreltme yapılarak absorpsiyon spektrumları ölçülen boyarmadde çözeltileri için seyreltme faktörü hesaba katılmış) ve buradan da Eşitlik (3.2) kullanılarak her bir t zaman değeri için adsorbent (HNT'nin veya A-HNT'nin) birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarı (q_t) değeri hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte yer alan C_0 (mg/L) başlangıç MM konsantrasyonunu, C_t (mg/L) t anında çözeltideki MM konsantrasyonunu, V (L) çözelti hacmini ve m (g) de adsorbent (HNT veya A-HNT'nin) kütlesini ifade etmektedir. Eşitlik (3.2)'den faydalanılarak hesaplanan q_t değerlerinin t'nin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesiyle q_t -t grafikleri çizilmiş ve çözelti içerisindeki MM'nin kil minerali partikülleri üzerine adsorplanan miktarının zamanla değişimi ve adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaşma süresi farklı başlangıç (125, 150 ve 175 mg/L'lik MM) boyarmadde konsantrasyonlarında ayrı ayrı belirlenmiştir.

Hem orijinal HNT ile hem de A-HNT ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışmalarından elde edilen verilerin psödo-birinci merteye, psödo-ikinci merteye ve Elovich kinetik modelleri ile göstermiş oldukları uyumları araştırılmış ve her bir modelin parametre değerleri, regresyon katsayısı değeri ile birlikte hesaplanmıştır.

Çalışmanın bundan sonraki kısımlarında gerçekleştirilen işlemlerde, kil minerali partikülü olarak A-HNT kullanılmıştır.

3.2.3.2. A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanması için optimum boyarmadde konsantrasyon değerinin belirlenmesi

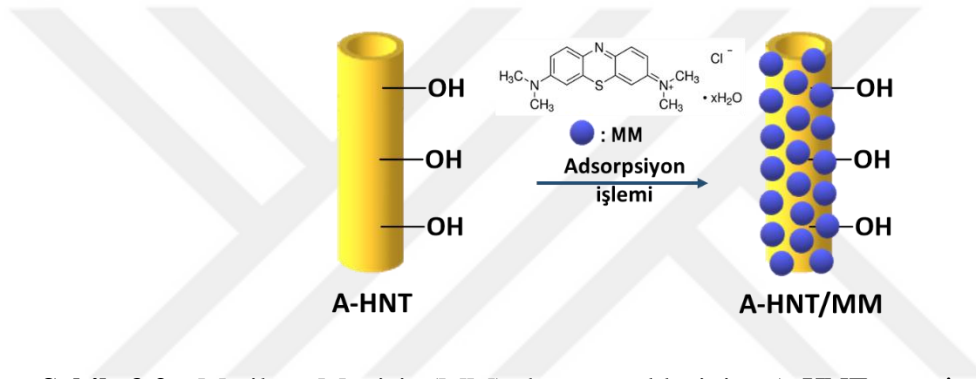
Süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalinin hazırlanmasında başlangıç çıkış maddesi olarak A-HNT/MM kompozit materyali kullanılacağı için A-HNT/MM kompozitinin hazırlanmasında kullanılması gereken optimum adsorpsiyon denge süresi değerinin belirlenmesinin ardından, öncelikle bu kompozit materyalin hazırlanmasında kullanılması gereken optimum başlangıç MM konsantrasyon değerini belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla, ilk önce farklı (70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 ve 180 mg/L'lik) konsantrasyonlara sahip bir seri MM çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından, farklı konsantrasyonlara sahip MM çözeltilerinin her birinden 25'er mL'lik hacimlerde alınmış ve ayrı ayrı erlenlere aktarılmıştır. Her bir erlen, Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve erlenlerin içerisindeki çözeltilerin sıcaklığı 25°C'ye ulaşmaya kadar erlenler, çalkalamalı su banyosunun içinde bir süre bekletilmiştir. Daha sonra, her bir erlende bulunan farklı konsantrasyonlardaki MM çözeltisinin üzerine ayrı ayrı 0,1'er g A-HNT ilave edilmiş ve erlenlerin kapakları kapatılmıştır. Bu erlenler, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda 25°C'de 150 rpm çalkalama hızında 120 dk süresince karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu süre tamamlandıktan sonra, her bir erlendeki süspansiyon santrifüj edilmiş ve çözeltide adsorplanmadan kalan serbest boyarmadde konsantrasyon miktarı spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Başlangıçtaki (C_0) ve dengedeki (C_e) boyarmadde konsantrasyon değerlerinin kullanılmasıyla her bir başlangıç boyarmadde

konsantrasyonu için A-HNT üzerine % olarak adsorplanan MM miktarı değeri eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorplanan MM miktarı (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Elde edilen sonuçlar, başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerinin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Böylece, A-HNT tarafından çözeltideki boyarmaddenin tamamına yakınının uzaklaştırıldığı en yüksek başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, optimum başlangıç MM konsantrasyon değeri olarak tespit edilmiş ve ilerleyen bölümlerde A-HNT/MM kompozitinden yola çıkılarak hazırlanan süperhidrofobik renkli kaplama materyallerinin elde edilmesinde bu boyarmadde konsantrasyonu kullanılmıştır.

Metilen Mavis (MM) boyarmaddesinin A-HNT üzerine adsorpsiyonu işlemi Şekil 3.2’de şematize edilmektedir.



Şekil 3.2. Metilen Mavis (MM) boyarmaddesinin A-HNT üzerine adsorpsiyonu işleminin şematik gösterimi

3.2.4. A-HNT/MM kompozit materyalinin 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan ile süperhidrofobik bir materyal haline getirilmesi ve substrat yüzeyine kaplanması

Süperhidrofobik özelliğe sahip renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması için öncelikle 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES) ile A-HNT/MM kompozit materyalinin kaplanması işlemi gerçekleştirilmiş ve hazırlanan kompozit kaplama materyali, substrat olarak kullanılan mikroskop camı yüzeyine kaplanmıştır. En yüksek su temas açısı değerine sahip süperhidrofobik renkli substrat yüzeyinin elde edilebilmesi için A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyalinin hazırlanması sırasında kullanılması gereken farklı tetraetoksisilan (TEOS):PFOTES (mol:mol) oranı miktarı, farklı reaksiyon süresi ve farklı kürlenme süresi değerlerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, birtakım optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1. Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı miktarının belirlenmesi

A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyalinden renkli süperhidrofobik bir cam yüzeyinin elde edilebilmesi amacıyla ilk olarak reaksiyonda kullanılması gereken PFOTES konsantrasyonu optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, $9,80 \times 10^{-4}$ mol ile $3,92 \times 10^{-3}$ mol aralığında değişen farklı PFOTES konsantrasyonları kullanılarak

hazırlanan, 97,50 mL ile 89,00 mL aralığında değişen hacimlerde mutlak etil alkol, 2,00 mL ile 9,82 mL aralığında değişen hacim değerlerinde deiyonize su ve 0,168 mL ile 0,336 mL aralığında değişen hacimlerde %37'lik derişik HCl içeren çözelti ortamlarında elde edilen A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin Sata marka minijet 4400B HVLP model bir sprej tabanca yardımı ile sprej kaplama tekniğı uygulanarak, substrat olarak kullanılan mikroskop camı yüzeylerine çok sayıda kaplama gerçekleştirilmiştir. Cam yüzeylere uygulanan bu kaplama çalışmalarında kaplama çözeltisi içerisinde yer alan PFOTES konsantrasyonu değiştirilirken, çözelti matriksi içerisindeki diğer maddelerin konsantrasyonlarının belirli değerlerde sabit tutulmasıyla çok sayıda deneme çalışması yapılmıştır. Çözelti matriksi içerisinde silan bileşimi olarak tek başına PFOTES'in kullanılmasıyla hazırlanan çözeltilerin sprej kaplama tekniğı ile cam yüzeyine kaplanması durumunda, çalışılan tüm sistemler için cam yüzeyinde herhangi bir film oluşumunun gerçekleşmediğı ve püskürtülen çözeltilerin damlacıklar halinde cam yüzeyinde kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, ortama bir çapraz bağlayıcı silan ajanı eklenmesinin gerekli olduğuna karar verilmiştir. Böylece, PFOTES ile kaplanmış kil minerali materyalinin cam yüzeyinde süperhidrofobik yüzey özelliğini sağlayacak uzun floroalkil gruplarının birbiri ile yakınlaşmasını engelleyen sterik etkinin ortadan kalkması ve ortama ilave edilen çapraz bağlayıcı ile cam yüzeyinde polimerleşen yapının bir film oluşturacağı düşünülmüştür. Bu amaçla, çapraz bağlayıcı silan ajanı olarak TEOS seçilmiş ve çalışmada optimum PFOTES konsantrasyonunun belirlenmesi yerine, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı belirlenmiştir.

A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile süperhidrofobik renkli substrat yüzeyinin hazırlanmasında, en yüksek su temas açısı değerine sahip substrat yüzeyinin elde edilmesi için kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının reaksiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının reaksiyon üzerindeki etkisini belirlemek için; 1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1 olmak üzere dört farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılmıştır. Bunun için ilk olarak, ağzı kapaklı beş ayrı cam şişe içerisinde belirtilen mol oranlarını sağlayan miktarlarda TEOS ve PFOTES ayrı ayrı eklenmiş ve her bir reaksiyon şişesine sırasıyla 21,51 mL mutlak etil alkol, 0,605 mL deiyonize su ve %2 oranında A-HNT/MM kompozit materyali (100 mL çözelti başına 2 g A-HNT/MM) ilave edilmiş ve ardından, elde edilen karışımın 30°C'de bir manyetik karıştırıcıda 5 dk süresince karışması sağlanmıştır. Süre sonunda her bir cam şişeye 0,200'şer mL 0,1 M HCl çözeltisinden eklenmiş, şişe kapakları kapatılmış ve 30°C'de 60 dk süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra; hazırlanan her bir karışım bir sprej tabanca yardımıyla sprej kaplama tekniğı uygulanarak, substrat olarak kullanılan mikroskop camlarına ayrı ayrı kaplanmıştır.

Dört farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak kaplanan cam numunelerden ikişer adet hazırlanmış ve bu iki numuneden yalnızca birinin yüzeyi yine sprej kaplama tekniğı uygulanarak, 0,3 g PDMS dolgu malzemesi (PDMS-A) ve 0,3 g PDMS kürtleme ajanı (PDMS-B) bileşenleri ile 10 mL toluenin karıştırılması ile hazırlanan PDMS çözeltisiyle kaplanmıştır. Tüm çalışma boyunca, sprej kaplama tekniğıyle kaplama işlemi gerçekleştirilirken sprej tabancada 2 bar'lık bir basınç kullanılmış, substrat yüzeyi ile sprej tabanca arasında 10 cm mesafe bırakılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ve kaplama çözeltisi, substrat yüzeyine 10 sn süre ile uygulanmıştır.

Yapılan Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri sonuçlarına göre elde edilen A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile kaplanmış süperhidrofobik renkli cam yüzeylerin mekaniksel dayanımının zayıf olduğu görülmüş ve çalışmada yalnızca A-HNT/MM/PFOTES ile kaplanmış renkli süperhidrofobik yüzeylerin yanında, A-HNT/MM/PFOTES ile kaplanmış yüzeyin mekaniksel dayanımını artırmak için ince bir katman halinde polidimetilsiloksan (PDMS) tabakasıyla kaplanmış numuneler de hazırlanmıştır.

1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1 şeklinde dört farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının kullanılmasıyla hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ve buna ek olarak ayrı bir deney serisinde bir de PDMS tabakası ile kaplanan cam numuneler (A-HNT/MM/PFOTES@PDMS) etüvde 130°C sıcaklıkta 120 dk süresince kürlenmiştir. Kürlenme süresi tamamlandıktan sonra, etüvden çıkarılan her bir numunenin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve yüzeyi kaplanmış numunelerin su temas açısı değerleri Rame-Hart marka 100-00 model gonyometre cihazı ve Dataphysics marka TBU OCA11 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bu çalışmada gerçekleştirilen su temas açısı ölçümlerinin tamamı, materyalin en az 5 farklı bölgesine, 5 µL hacminde ultra saf suyun damlatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada en az 5 farklı su temas açısı ölçüm değerinin aritmetik ortalaması kullanılmıştır. Böylece, sabit reaksiyon süresi ve kürlenme süresi kullanılarak, reaksiyon ortamında yer alan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının substrat yüzeyini süperhidrofobik hale getirmedeki etkisi araştırılmış ve en yüksek su temas açısı değerine sahip olan numunenin TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kürlenme sonrası elde edilen cam numune yüzeylerinde mekaniksel dayanımı belirlemek için Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri de gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonraki tüm kaplama proseslerinde, belirlenen optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılmıştır.

3.2.4.2. Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi

A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyalinden süperhidrofobik renkli cam yüzeyinin elde edilmesinde, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan kaplama formülasyonlarının kaplanmış renkli cam yüzey su temas açısı değerini nasıl etkilediği belirlenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada, çözeltiler cam yüzeyine kaplandıktan sonra etüv içerisinde 130°C sıcaklıkta 120 dk süresince kürlenmiştir.

Optimum reaksiyon süresini belirlemek için ağzı kapaklı altı ayrı cam şişe içerisine optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı değerini sağlayan miktarlarda TEOS ve PFOTES çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş ve her bir reaksiyon şişesine sırasıyla 21,51 mL mutlak etil alkol, 0,605 mL deiyonize su ve %2 oranında A-HNT/MM kompozit materyali (100 mL çözelti başına 2 g A-HNT/MM) ilave edilmiş ve daha sonra, 30°C'de manyetik karıştırıcıda 5 dk süresince karıştırmaya bırakılmıştır. Süre sonunda her bir cam şişeye 0,200'şer mL 0,1 M HCl çözeltisinden ilave edilmiş, şişe kapakları kapatılmış ve 30°C'de her bir şişe için 5, 15, 30, 45, 60 ve 75 dk'lık ayrı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan formülasyonların manyetik karıştırıcıda altı farklı sürede karışması sağlanmıştır. Reaksiyon süresi tamamlanan her bir karışım manyetik karıştırıcıdan ayrı ayrı alınmış ve hemen bir sprey tabanca yardımıyla substrat olarak kullanılan mikroskop camlarının yüzeylerine ayrı ayrı kaplanmıştır. Altı farklı reaksiyon süresi uygulanarak

hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES formülasyonları ile kaplanan bu numunelerden ikişer adet hazırlanmış ve her bir reaksiyon süresi için hazırlanan iki adet numuneden bir tanesinin yüzeyine hiçbir ilave kaplama işlemi uygulanmazken, diğerinin yüzeyine sprey kaplama yöntemiyle, 0,3 g PDMS-A ve 0,3 g PDMS-B bileşenlerinin 10 mL toluen içerisinde karıştırılması ile hazırlanan PDMS çözeltisiyle yeni bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı ve altı farklı (5, 15, 30, 45, 60 ve 75 dk'lık) reaksiyon süresi kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanan cam numuneler, etüvde 130°C sıcaklıkta 120 dk süresince kürlenmiştir. Kürlenme süresi tamamlandıktan sonra, etüvden çıkarılan her bir numunenin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve yüzeyi kaplanmış numunelerin su temas açısı değerleri ölçülmüştür. Böylece, sabit TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak, farklı reaksiyon sürelerinde hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalinin substrat yüzeyini süperhidrofobik hale getirmedeki etkisi araştırılmış ve en yüksek su temas açısı değerine sahip olan numunenin reaksiyon süresi, optimum reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kürlenme sonrası elde edilen cam numune yüzeylerindeki mekaniksel dayanımı belirlemek için Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri uygulanmıştır. Bu aşamadan sonraki tüm kaplama proseslerinde, belirlenen optimum reaksiyon süresi kullanılmıştır.

3.2.4.3. Optimum kürlenme süresinin belirlenmesi

A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile süperhidrofobik renkli substrat yüzeyinin hazırlanmasında, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı ve optimum reaksiyon süresi kullanılarak elde edilen A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile kaplanan substrat yüzeylerinin 130°C'lik sabit bir sıcaklıkta gerçekleştirilen kürlenme işleminde uygulanan kürlenme süresinin kaplanan cam substrat yüzeyinin su temas açısı değeri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Kürlenme süresinin kaplanmış renkli cam substrat yüzeyinin su temas açısı değerine olan etkisini belirlemek için ilk olarak, ağzı kapaklı bir cam şişeye optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranını sağlayan miktarlarda TEOS ve PFOTES çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş ve ardından 21,51 mL mutlak etil alkol, 0,605 mL deiyonize su ve %2 oranında A-HNT/MM kompozit materyali (100 mL çözelti başına 2 g A-HNT/MM) ilave edilmiş ve daha sonra, elde edilen karışım 30°C'de manyetik karıştırıcıda 5 dk süresince karıştırmaya bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda şişeye 0,1 M HCl çözeltisinden 0,200 mL eklenmiş ve kapağı kapatılan şişenin 30°C'de belirlenen optimum reaksiyon süresinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra hazırlanan karışım, bir sprey tabanca yardımıyla sprey kaplama tekniği uygulanarak, substrat olarak kullanılan on adet mikroskop camı yüzeyine kaplanmıştır. Bu on adet numuneden beş tanesinin yüzeyinde, 0,3 g PDMS-A ve 0,3 g PDMS-B bileşenleri ile 10 mL toluenin karıştırılması ile hazırlanan PDMS çözeltisiyle sprey kaplama tekniği kullanılarak yeni bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Diğer beş adet numuneye ise PDMS ile kaplama işlemi uygulanmamıştır. Süperhidrofobik renkli substrat yüzeyinin hazırlanmasında 130°C sıcaklıkta gerçekleştirilen kürlenme işlemi, 15, 30, 60, 90 ve 120 dk olmak üzere beş farklı sürede uygulanmıştır.

A-HNT/MM/PFOTES ile kaplı cam substrat numuneleri ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplı cam substrat numuneleri 15, 30, 60, 90 ve 120 dk'lık farklı kürleme süreleri sonrasında tek tek etüvden çıkarılmış ve numunelerin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan numune yüzeylerinde yapılan su temas açısı ölçüm sonuçlarına göre optimum kürleme süresi tespit edilmiştir. Buna ek olarak, kürleme sonrası elde edilen her bir cam numune yüzeyindeki mekaniksel dayanımı araştırmak için Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra gerçekleştirilen tüm kaplama işlemlerinde, tespit edilen optimum kürleme süresi uygulanmıştır.

3.2.5. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplı cam substrat numunelerinin mekaniksel testleri

Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının, reaksiyon süresinin ve kürleme süresinin belirlenmesi için yapılan deneyler sonunda elde edilen A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış numune yüzeylerinde Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri gerçekleştirilmiştir. Böylece, süperhidrofobik özelliğe sahip renkli yüzeylerin mekaniksel dayanımları da araştırılmıştır.

Newton sertliği için Erichsen marka Hardness Test Pencil 318S model test cihazı kullanılmıştır. 0,1-3 Newton'luk yay kullanılarak gerçekleştirilen bu testte, test kaleminin A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numune yüzeyleri üzerinde dik bir şekilde tutulmasıyla yayın uyguladığı kuvvet sayesinde numune yüzeylerinde düz çizgiler çizilmiştir (ISO 1518-2, 2019). Kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeyinde kaplama tabakasının çizilmeden dayandığı son kuvvet değeri, numuneye ait Newton sertlik değeri olarak kaydedilmiştir. Newton sertliği ölçümlerinin tamamı her bir numune için 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Kalem çizme sertliği için Erichsen marka Scratch Hardness Tester 291 model çizme sertliği test cihazı kullanılmıştır. Bu test, cihaz setinde bulunan ve sertlik değerleri 6B ile 9H arasında değişen kurşun kalemler kullanılarak ve en yumuşak uçlu kalemle başlanarak yapılmıştır. Bunun için öncelikle kullanılan kurşun kalemlerin uçları bir kalemıraş ile inceltilmiş ve ardından, zımpara kâğıdı ile kütleştirilmiştir. Testte kullanılacak olan ucu hazır hale getirilmiş kurşun kalem, cihazın kalem tutma aparatına yerleştirilerek kalem ucu kaplanmış renkli cam numunenin yüzeyine uygun bir şekilde oturtulmuş ve kaplanmış numunenin yüzeyine kalemle bir çizme işlemi uygulanmıştır (ISO 15184, 2020). Yüzeyde bulunan kaplama tabakasının en fazla hangi kalem sertlik değeri altında bozulmadan kaldığı belirlenmiş ve bu değer, o numune için kalem sertliği değeri olarak kaydedilmiştir. Kalem çizme sertliği ölçümlerinin tamamı, her bir numune için 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

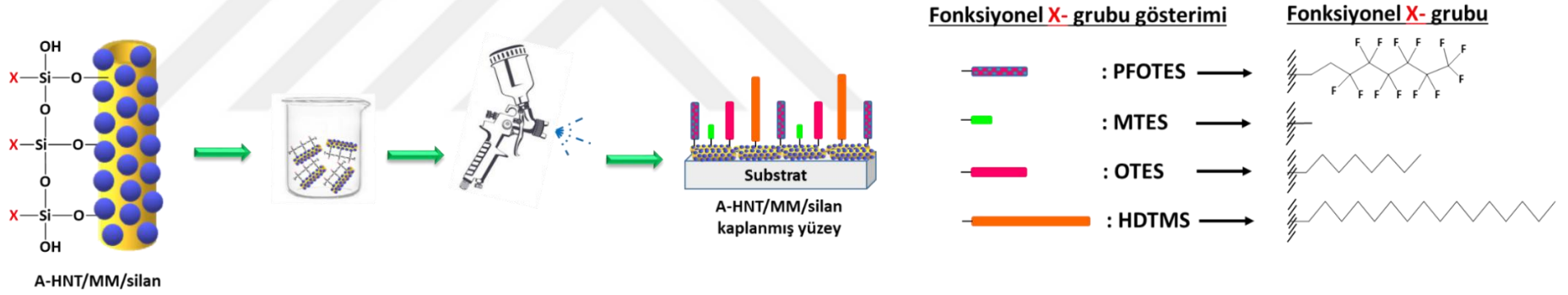
3.2.6. A-HNT/MM kompozit materyalinin farklı silan ajanlarıyla süperhidrofobik hale getirilmesi, substrat yüzeyine kaplanması ve mekaniksel testlerin gerçekleştirilmesi

A-HNT/MM kompozit materyalinin süperhidrofobik bir materyal haline getirilmesinde kaplama ajanı olarak kullanılan PFOTES bileşiğinin 8C'lu fonksiyonel

alkil grubundaki flor atomlarının etkisini belirlemek için PFOTES ile aynı karbon (C) zincir uzunluğuna sahip oktiltrietoksisilan (OTES) bileşiği kullanılmıştır. Böylece, çalışmada A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyaliyle birlikte A-HNT/MM/OTES kompozit kaplama materyali de hazırlanmıştır. Sprey kaplama tekniğinin kullanılmasıyla hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam substrat yüzeyinin ve A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam substrat yüzeyinin ölçülen su temas açısı değerleri karşılaştırılarak substrat yüzeyinin süperhidrofobik hale getirilmesinde hangi kaplama ajanının daha etkili olduğu belirlenmiştir.

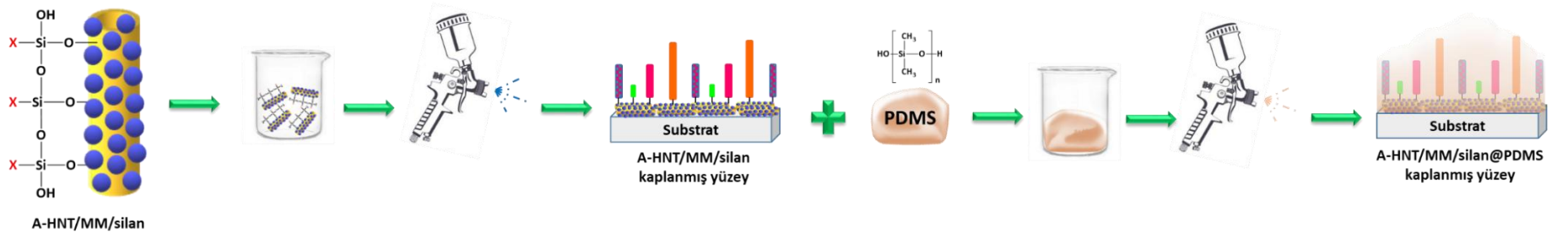
A-HNT/MM kompozit materyalinin süperhidrofobik hale getirilmesinde kullanılan silan kaplama ajanının sahip olduğu alkil zincir uzunluğunun, hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyaliyle kaplı substrat yüzeyinin süperhidrofobik davranışı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla A-HNT/MM kompoziti sırasıyla metiltrietoksisilan (MTES), oktiltrietoksisilan (OTES) ve hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS) bileşikleriyle kaplanmıştır. Elde edilen her bir A-HNT/MM/silan kompozit materyalinin substrat yüzeyine kaplanması ve kaplanmış substrat yüzeyinde optimum sürede kütleme işlemi uygulanması sonrası ölçülen yüzey su temas açısı değerlerine göre silan bileşiğindeki fonksiyonel alkil grubunda yer alan 1 C'lu metil-, 8 C'lu oktil- ve 16 C'lu hekzadesil- grubunun substrat yüzeyinin süperhidrofobik hale getirilmesindeki katkısı araştırılmıştır. A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması deneylerinde, daha önce A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyalinin hazırlanması için bir önceki aşamada belirlenen optimum reaksiyon ve proses koşulları kullanılmıştır. Ayrıca, hazırlanan kaplamaların mekaniksel dayanımları da belirlenmiştir (Bkz. Bölüm 3.2.5).

A-HNT/MM/silan kaplama materyallerinin sprej kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin ve kullanılan farklı silan bileşiklerinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te ve A-HNT/MM/silan@PDMS kaplama materyallerinin sprej kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.3. A-HNT/MM/silan kaplama materyallerinin spray kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin ve kullanılan farklı silan bileşiklerinin şematik gösterimi

36



Şekil 3.4. A-HNT/MM/silan@PDMS kaplama materyallerinin spray kaplama tekniği ile substrat yüzeyine kaplanması işleminin şematik gösterimi

3.2.7. Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) boyarmaddeleri kullanılarak farklı renklerde süperhidrofobik A-HNT/MY/silan ve A-HNT/BF/silan kompozit materyalleri hazırlanması ve farklı substrat yüzeylerine kaplanması

Süperhidrofobik renkli yeni kaplama materyalinin farklı renk ve substratlar için uygun olup olmadığını araştırmak amacıyla boyarmadde olarak MM boyarmaddesi dışında katyonik yapıdaki Malahit Yeşili (MY) ve Bazik Fuhsin (BF) boyarmaddeleri ve substrat olarak da mikroskop camı dışında filtre kağıdı, ham ahşap ve kumaş materyalleri kullanılmıştır. A-HNT/MY ve A-HNT/BF kompozitleri, sırasıyla Bölüm 3.2.3.1’de ve Bölüm 3.2.3.2’de yer alan A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanması sürecinde belirlenen optimum adsorpsiyon denge süresi ve optimum başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerleri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesleri ile hazırlanmıştır.

Süperhidrofobik özelliğe sahip farklı renklerde kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması için flor atomu içermeyen farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan (MTES, OTES ve HDTMS) bileşiklerinden, daha önce Bölüm 3.2.5’te belirlenen optimum reaksiyon ve proses koşullarında, en yüksek su temas açısı değerinin elde edildiği silan ajanı kullanılarak A-HNT/MY/silan ve A-HNT/BF/silan kompozit kaplama materyalleri hazırlanmış ve bu materyaller substrat olarak kullanılan mikroskop camı, filtre kağıdı, ham ahşap ve kumaş yüzeylerine spreyle kaplama tekniği ile ayrı ayrı kaplanmıştır. Ardından farklı renklerde kaplanan çeşitli substrat yüzeylerinde su temas açısı değerleri ölçülmüş ve süperhidrofobik yeni renkli kaplama materyalinin farklı renk ve substratlar için uygun olup olmadığı belirlenmiştir.

3.2.8. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin karakterizasyon çalışmaları

3.2.8.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dispersif spektroskopisi (EDS), haritalama ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri

A-HNT, A-HNT/MM ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyallerinin morfolojileri JEOL marka JSM-7001F model SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. SEM incelemesi gerçekleştirilmeden önce numuneler altın (Au) ile kaplanmıştır. Numunelerin elementel kompozisyonlarını belirlemek için SEM cihazına bağlı Oxford Instruments marka X-Max model dedektör kullanılmıştır. Gerçekleştirilen haritalama analizi ile kaplamaların numune yüzeyinde homojen bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediği hakkında bilgi elde edilmiştir.

Toz numuneler etil alkolde dispersiyeye edilmiş ve dispersiyondan 1 damla alınarak Formvar/karbon destekli bakır grid üzerine damlatılmıştır. Grid üzerindeki çözücü uçtuktan sonra, numunelerin TEM incelemeleri JEOL marka JEM-1400 Plus model TEM cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.8.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri

Sprey kaplama tekniği kullanılarak mikroskop camı yüzeylerine kaplanan PDMS, A-HNT/MM/PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyallerinin yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü, Witec marka Alpha 300 RA model AFM cihazında temassız ölçüm modunda tarama ile belirlenmiştir.

3.2.8.3. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi analizi

A-HNT'nin, MM boyarmaddesinin, A-HNT/MM kompozitinin ve farklı A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin FTIR spektrumlarının elde edilmesiyle A-HNT/MM kompoziti ile silan bileşikleri arasındaki reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediği tespit edilmiştir. FTIR analizi, Agilent marka Cary 630 model FTIR spektrometre cihazında ZnSe ATR kullanılarak 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.8.4. X-ışını difraksiyon (XRD) analizi

A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması esnasında A-HNT'nin kristal yapısında bir değişikliğin meydana gelip gelmediğini belirlemek için A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin XRD analizleri, 0,154 nm'lik $\text{Cu-K}\alpha$ ışın kaynağına sahip PANalytical marka Empyrean model X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılarak, 5,08°/dk'lik tarama hızında 5-80°'lik 2 teta aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.8.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

A-HNT, A-HNT/MM ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit kaplama materyallerinin kimyasal kompozisyonlarının tespiti, monokromatik $\text{Al-K}\alpha$ x-ışını kaynağına sahip Thermo marka Scientific K-Alpha model X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazı kullanılarak 300 μm 'lik spot büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir.

3.2.8.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

A-HNT, MM, A-HNT/MM ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyallerinin termal kararlılığı, Perkin Elmer marka Pyris 1 model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak, 30-800°C sıcaklık aralığında, 20 mL/dk'lik inert gaz (N_2) akışında, N_2 atmosferinde ve 10,00°C/dk'lik sıcaklık artış hızında kaydedilen TGA eğrileri incelenerek belirlenmiştir.

3.2.9. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinde çeşitli stabilite testlerinin gerçekleştirilmesi

Sprey kaplama tekniği kullanılarak mikroskop camı yüzeylerine kaplanan renkli A-HNT/MM, renkli süperhidrofobik A-HNT/MM/silan ve renkli süperhidrofobik

A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyallerinin farklı etkenlere karşı dayanıklılığı, kimyasal, mekaniksel, termal ve çevresel stabilite testleri ile incelenmiştir.

3.2.9.1. Kimyasal stabilite testleri

Kimyasal stabilite testleri üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak optimum reaksiyon koşullarında hazırlanan silan bileşiği içermeyen A-HNT/MM kompoziti, A-HNT/MM/PFOTES kompoziti ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompoziti ile kaplanmış cam yüzeyler hazırlanmış ve bu yüzeylerin fotoğrafları çekilmiştir. Daha sonra, kaplanmış cam yüzeylere ayrı ayrı kütlece %98'lik H_2SO_4 ve kütlece %60'lık NaOH çözeltileri ile 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltileri damlatılarak her bir cam yüzeyin fotoğrafı çekilmiş ve kimyasal muamele öncesinde çekilen yüzey fotoğrafları ile karşılaştırılarak cam yüzeylerin üzerindeki renkte bir değişimin olup olmadığı ve cam yüzeyler üzerine damlatılan kimyasal maddelerin küresel damlacık şeklini koruyup korumadığı tespit edilmiştir. Aynı test prosedürü, farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan, PDMS içermeyen ve içeren kompozit materyaller ile kaplanmış cam yüzeyler üzerinde de uygulanmıştır.

Kimyasal stabilite testlerinin ikinci aşamasında, PDMS içermeyen ve içeren A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış mikroskop camı yüzeyleri 100'er mL 0,1 M'lık HCl, 0,1 M'lık NaOH, mutlak etil alkol ve deiyonize su içeren beherlere ayrı ayrı yerleştirilmiştir. Numuneler, bu çözeltilerin her birinde ayrı ayrı 1'er saat ve 24'er saat bekletilmiş ve bekleme süreleri dolan numuneler suyla yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan cam yüzeylerin her biri için su temas açısı değerleri ölçülmüş ve yüzeylerin herhangi bir kimyasal ile muameleye maruz kalmadan önceki su temas açısı değerleri ile karşılaştırma yapılmıştır.

Son aşamada ise, toz haldeki A-HNT/MM'den ve A-HNT/MM/PFOTES'ten ayrı ayrı 15'er mg tartılarak 10'er mL mutlak etil alkol içeren kapaklı tüplere ilave edilmiş ve kapağı kapatılan tüpler çalkalamalı su banyosuna yerleştirildikten sonra 25°C sıcaklıkta 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda, her bir tüp çalkalamalı su banyosundan çıkarılmış ve 10.000 rpm dönme hızında 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında toz numunelerden ayrılan her bir sıvı kısmın UV-visible absorpsiyon spektrumu kaydedilmiştir. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyalleriyle 24 saat temas ettirilen mutlak etil alkol çözeltilerinin UV-visible absorpsiyon spektrumları ve bu çözeltilerin görsel fotoğrafları karşılaştırılarak, A-HNT/MM'ye uygulanan silan bileşiği ile kaplama işleminin A-HNT/MM kompozitinden boyarmadde salımını engelleyip engellemediği belirlenmiştir.

3.2.9.2. Termal stabilite testleri

Farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan PDMS içermeyen ve içeren süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES, A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS, A-HNT/MM/MTES@PDMS, A-HNT/MM/OTES@PDMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozit kaplama materyallerinin termal kararlılığı TGA ölçümlerine ek olarak etüv testi ile de incelenmiştir. Bunun için A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış PDMS içermeyen ve içeren ayrı ayrı cam yüzeyler hazırlanmış ve fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflanan kaplanmış cam numuneler farklı sıcaklıklarda (PDMS

içermeyen cam numuneler, etüv içerisinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıkta ve PDMS içeren cam numuneler, etüv içerisinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500°C sıcaklıkta) 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra, termal işleme maruz kalan cam yüzeylerin fotoğrafları kaydedilmiş ve bu yüzeylerin su temas açısı değerleri ölçülmüştür. Elde edilen fotoğraflar ve su temas açısı değerleri, termal muamele öncesinde kaydedilen fotoğraflar ve ölçülen su temas açısı değerleri ile karşılaştırılarak numunelerin termal stabiliteleri belirlenmiştir.

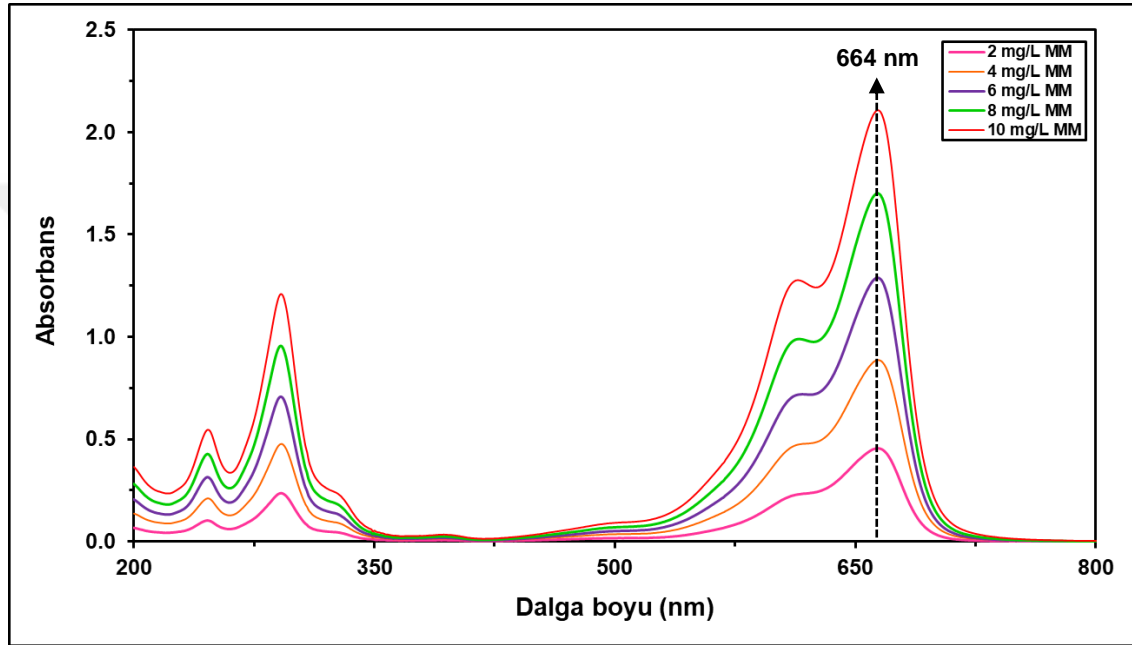
3.2.9.3. Çevresel stabilite testleri

Çevresel stabilite testinde, süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin UV ışığına karşı dayanımlarının test edilmesi amaçlanmıştır. A-HNT/MM kompoziti ve PDMS içermeyen ve içeren A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeyler 365 nm dalga boyuna sahip, 100 W'lık civa spot lamba içeren Analytik Jena marka Black-Ray B-100A/R model UV lamba ile 1 saat ışımaya maruz bırakılmıştır. Bu işlem esnasında numune ile ışın kaynağı arasındaki mesafe 10 cm olarak sabit tutulmuştur. Daha sonra, UV ışığına maruz bırakılan her bir numunenin su temas açısı değeri ölçülmüş ve fotoğrafları kaydedilmiştir. UV ışığına maruz bırakılmadan önce ve sonra cam yüzeylerin su temas açısı değerleri ölçülmüş ve fotoğrafları çekilmiştir. UV ışığına maruz bırakılmayan numunelerin su temas açısı ölçüm sonuçlarının ve kaydedilen fotoğraflarının UV ışığına maruz bırakılan numunelerinkiyle karşılaştırılması sonrasında, numunelerin çevresel koşullara karşı dayanımı belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

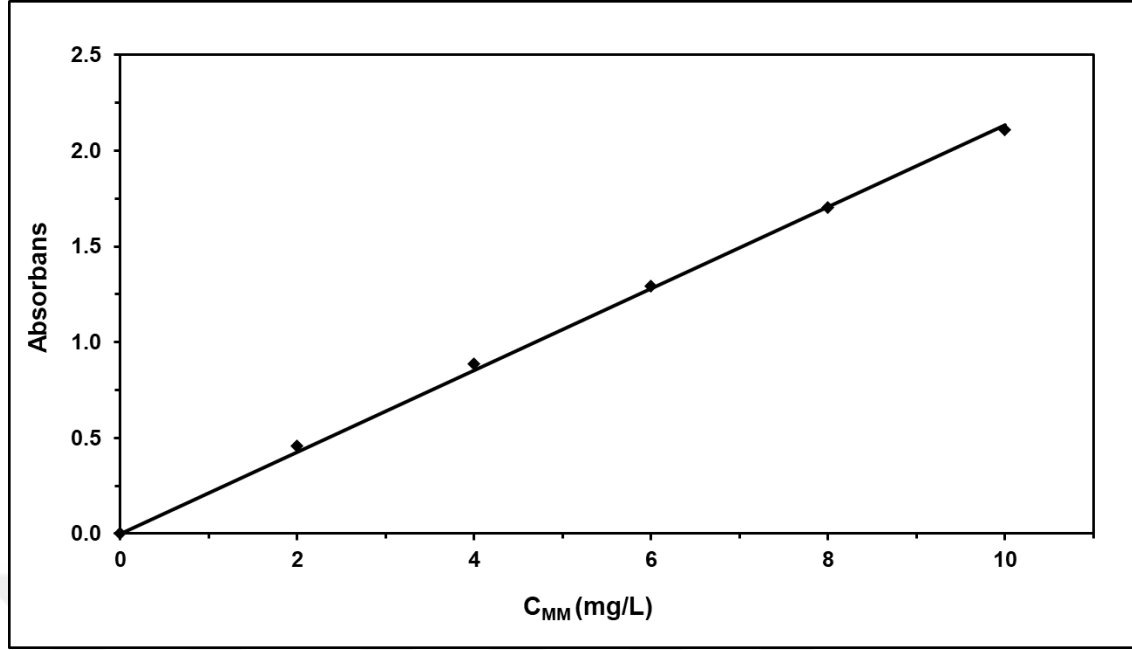
4.1. Metilen Mavisi Boyarmaddesi İçin Kalibrasyon Grafiği

HNT partikülleri üzerine adsorplanan MM miktarını takip edebilmek amacıyla ilk önce farklı konsantrasyonlara sahip bir seri MM çözeltisinin kullanılmasıyla bir kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi için hazırlanan 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L'lik konsantrasyona sahip MM çözeltilerinin her birinin sıcaklık kontrollü SEM marka Cary 100 model UV-visible spektrofotometre cihazında absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlara sahip MM çözeltilerinin 25°C’de kaydedilen UV-visible absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.1’de yer alan her bir farklı boyarmadde konsantrasyonu için kaydedilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, MM boyarmaddesinin $\lambda_{\text{maksimum}}$ değerinin 664 nm’de olduğu görülmektedir. Farklı konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltileri için 25°C’de ve 664 nm’de kaydedilen absorbans verilerinin kullanılmasıyla absorbansa karşı konsantrasyon grafiği çizilmiş ve böylelikle, bir kalibrasyon doğrusu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. MM çözeltileri için 25°C'de ve 664 nm'de kaydedilen absorbans değerlerinin kullanılmasıyla çizilmiş kalibrasyon grafiği

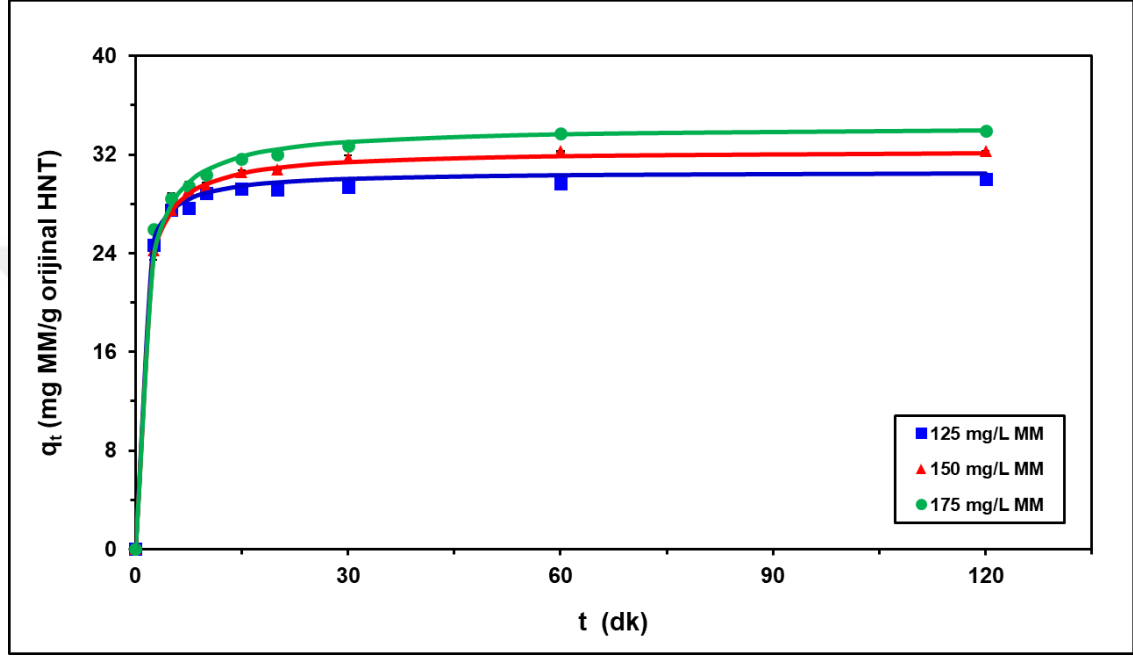
Şekil 4.2'de yer alan verilerin Lambert-Beer eşitliğine (Eşitlik (3.1)'e) göre lineer regresyon analiziyle işlenmesi sonucunda, grafiğin eğim değerinden MM boyarmaddesi için absorptivite (ekstinksiyon katsayısı) değeri 0,2132 L/(mg.cm) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, grafiğin regresyon katsayısı (r) değeri de 0,9995 olarak bulunmuştur.

4.2. Metilen Mavisi Boyarmaddesinin Halloysit Nanotüp Üzerine Adsorpsiyonu: Adsorpsiyon Kinetiği ve Adsorpsiyon Prosesine Temas Süresinin ve Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

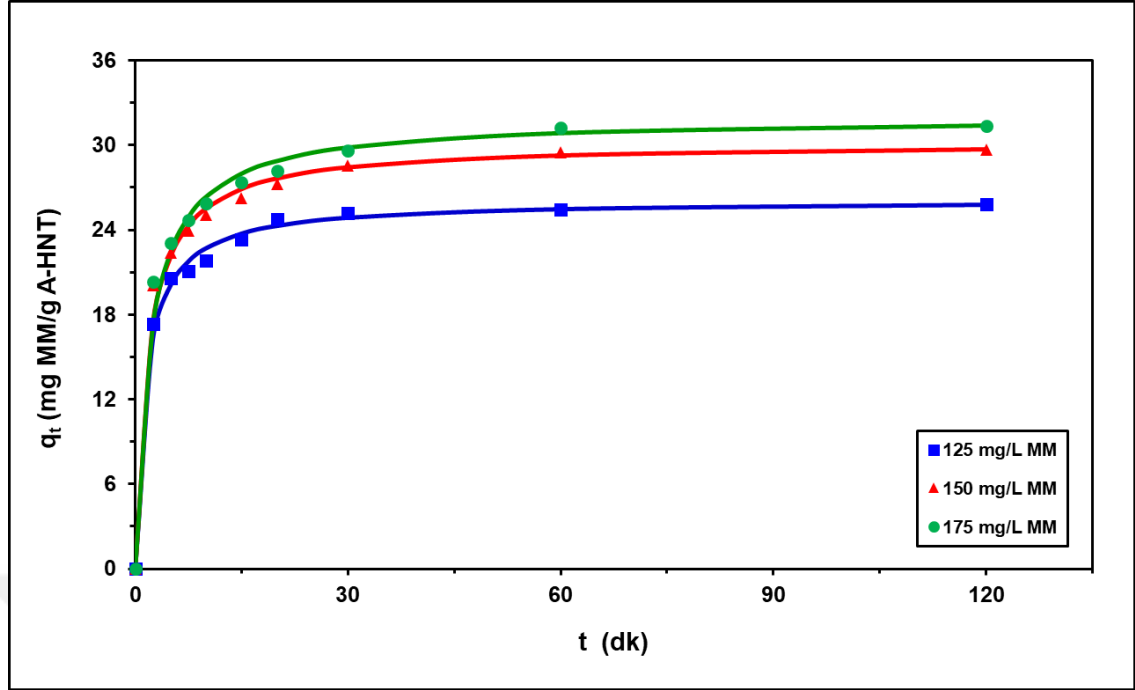
Süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması için kullanılan MM boyarmaddesinin, orijinal halloysit nanotüp (HNT) ve yüzey aktivasyonu sağlanmış halloysit nanotüp (A-HNT) üzerine adsorplanması prosesi için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve temas süresi ile başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesine olan etkisi incelenmiştir.

25°C'de adsorbat olarak 125, 150 ve 175 mg/L'lik farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltilerinin ve adsorbent olarak 0,1 g HNT'nin ve 0,1 g A-HNT'nin kullanılmasıyla ayrı ayrı gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi çalışmalarında meydana gelen boyarmadde konsantrasyon değişimleri, her bir adsorbent-boyarmadde sistemi için 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 60 ve 120 dk'lik belirli zaman aralıklarında kaydedilen adsorpsiyon spektrumları ile takip edilmiştir. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 0 ile 120 dk arasında değişen farklı zaman aralığında kaydedilen adsorpsiyon spektrumu verilerinden 664 nm dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerleri elde edilmiş ve bu değerler, daha önce hazırlanmış olan MM kalibrasyon grafiğinden (Bkz. Şekil 4.2) faydalanılarak konsantrasyon (C_t) değerlerine dönüştürülmüştür. t zaman sonra adsorplanmadan ortamda kalan boyarmadde konsantrasyon değerlerinin ve başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerlerinin Eşitlik

(3.2)'de kullanılmasıyla, belirli bir t zamanda 1 gram HNT veya 1 gram A-HNT adsorbenti üzerine adsorplanan MM miktarı (q_t) değerleri mg cinsinden hesaplanmıştır. Daha sonra, başlangıç MM konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon prosesine olan etkilerinin araştırılması amacıyla hesaplanan q_t değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. 125, 150 ve 175 mg/L'lik farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerine sahip MM çözeltisinin HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen q_t verileri zamanın bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. MM boyarmaddesinin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon prosesine başlangıç MM konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (Düz çizgiler psödo-ikinci merteye kinetik model ile uyumu göstermektedir)

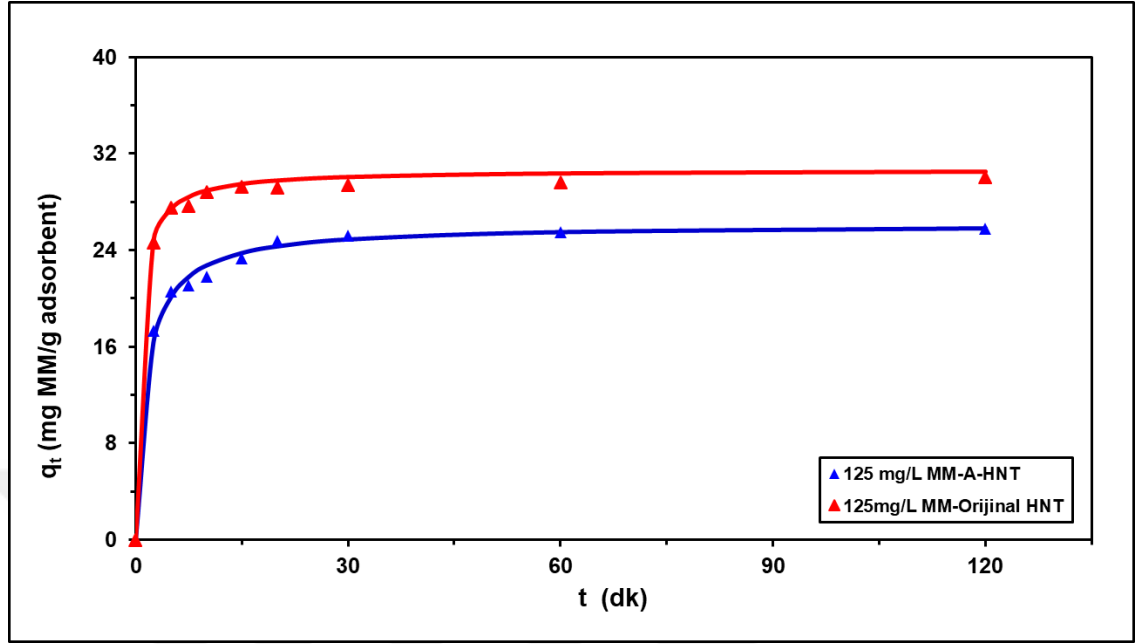


Şekil 4.4. MM boyarmaddesinin saflaştırılıp yüzeyi aktive edilen A-HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon prosesine başlangıç MM konsantrasyonunun ve temas süresinin etkileri (Düz çizgiler psödo-ikinci merteye kinetik model ile uyumu göstermektedir)

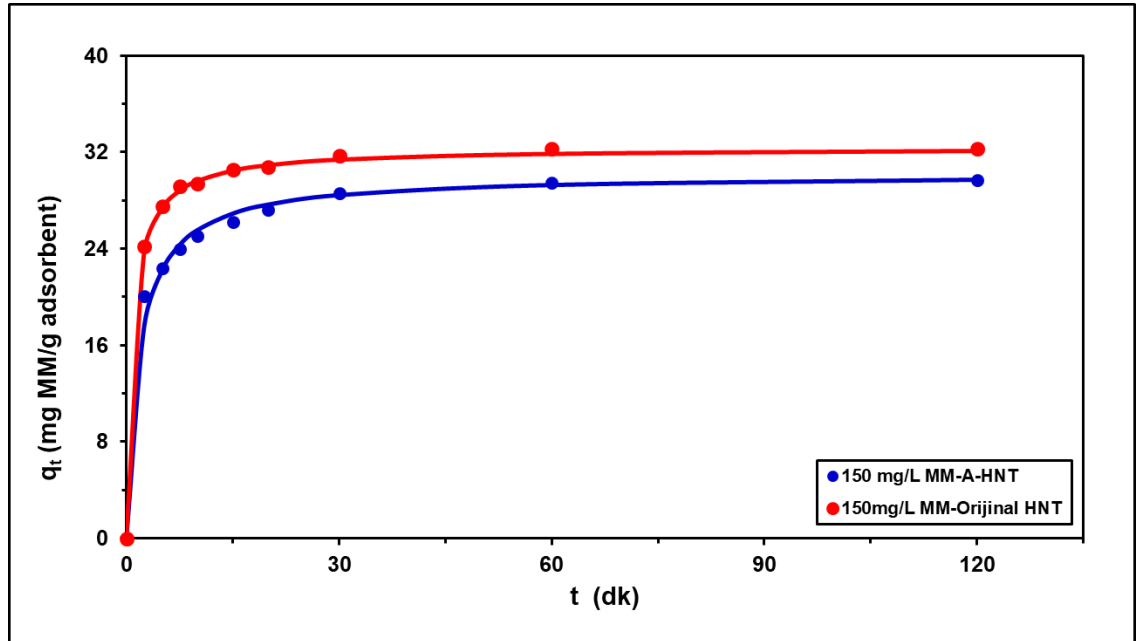
Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te yer alan deneysel veriler incelendiğinde, farklı MM konsantrasyonları ile başlanılan tüm adsorpsiyon sistemlerinde, ilk 10 dk'lık süre içerisinde adsorbentler üzerine adsorplanan MM miktarında hızlı bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Her bir sistem için adsorpsiyon prosesinin başlangıcında görülen boyarmadde adsorpsiyon miktarının hızlı artışı, adsorpsiyon prosesinin başlangıcında adsorbent yüzeyinde boyarmaddenin tutunabileceği aktif bölgelerin boş ve sayıca çok olması ile açıklanabilir. 10 dk'lık süre içerisinde boyarmadde adsorpsiyon miktarında meydana gelen hızlı artışın sonrasında, her iki adsorbentin de birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarının yavaş bir şekilde artmaya devam ettiği ve adsorpsiyon prosesinin 60 dk'lık süre sonunda dengeye ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, Şekiller 4.3 ve 4.4'ten, artan başlangıç MM konsantrasyonu ile birlikte hem HNT hem de A-HNT adsorbenti üzerine adsorplanan MM miktarının da arttığı anlaşılmaktadır.

120 dk'lık adsorpsiyon süresince, 125, 150 ve 175 mg/L'lik farklı başlangıç MM konsantrasyonlarına sahip boyarmadde çözeltilerinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri tarafından adsorpsiyonunda gerçekleşen boyarmadde adsorpsiyon miktarlarını karşılaştırmak amacıyla, her bir adsorbent-boyarmadde sistemi için 125, 150 ve 175 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında elde edilen q_t değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. 125 mg/L'lik konsantrasyona sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen $q_t - t$ grafiği Şekil 4.5'te, 150 mg/L'lik konsantrasyona sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen $q_t - t$ grafiği Şekil 4.6'da ve 175 mg/L'lik konsantrasyona sahip MM boyarmaddesinin

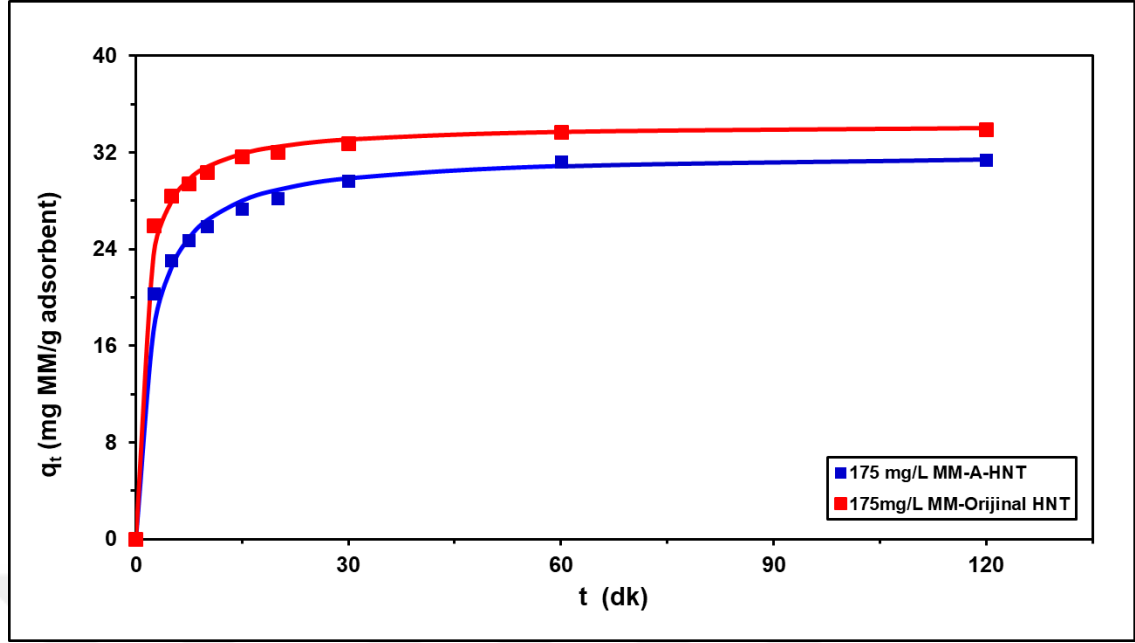
orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen q_t - t grafiği Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.5. 25°C’de 125 mg/L’lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)



Şekil 4.6. 25°C’de 150 mg/L’lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu göstermektedir)



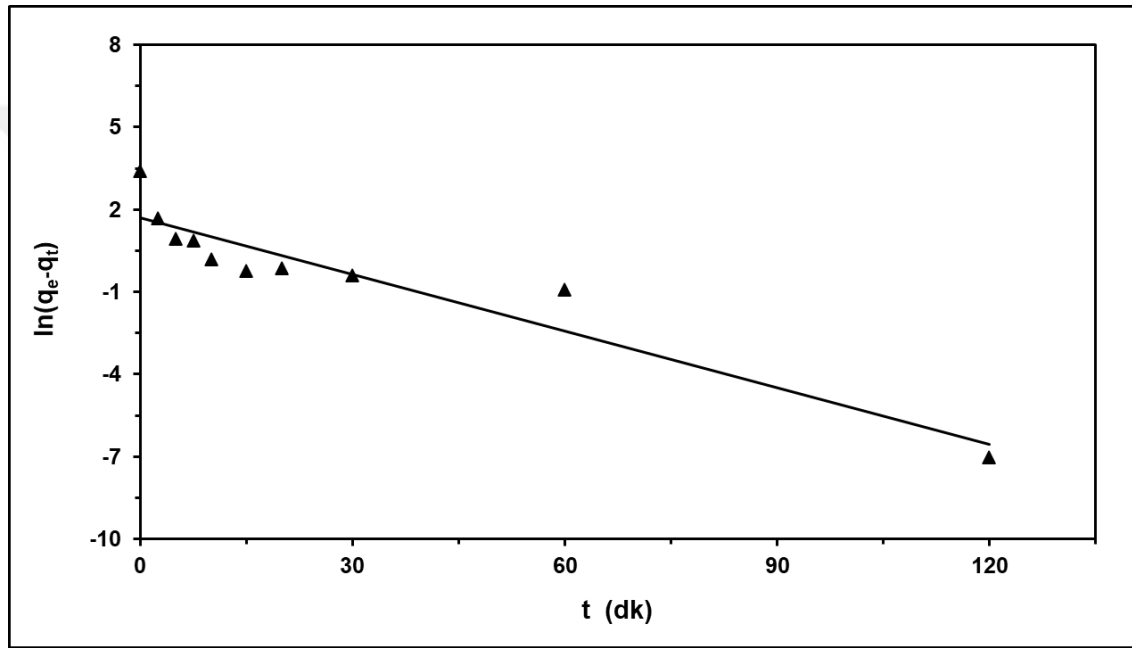
Şekil 4.7. 25°C'de 175 mg/L'lik MM çözeltisinin HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarı ve süresi üzerinde adsorbent türünün etkisi (Düz çizgiler psödo-ikinci mertebeye kinetik model ile uyumu göstermektedir)

Şekil 4.5-4.7'de yer alan grafiklerden görüldüğü üzere, kullanılan farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerine sahip her bir MM çözeltisi için orijinal HNT üzerine adsorplanan MM miktarı, A-HNT üzerine adsorplanan MM miktarından daha fazladır. Bu durum, MM boyarmadde için orijinal HNT'nin, yüzeyi aktive edilen A-HNT'den bir miktar daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Orijinal HNT'nin dış yüzeyinde -Si-O-Si- grupları bulunmaktadır. NaOH ile gerçekleştirilen HNT yüzeyindeki aktivasyon işlemi ile HNT yapısında yer alan -Si-O-Si- gruplarının bir kısmı korunurken, diğer kısımları ya -Si-O-H gruplarına dönüşmüş ya da yapısal deformasyona uğramıştır. Aktivasyon işleminin neden olduğu bu dönüşüm ve deformasyon olayı, orijinal HNT ile karşılaştırıldığında A-HNT'nin MM adsorpsiyon kapasitesini bir miktar azaltmıştır. 125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonunda 120 dk'lık adsorpsiyon prosesi sonrasında deneysel q_e değerleri sırasıyla 29,98 mg/g, 32,81 mg/g ve 33,93 mg/g olarak bulunmuştur. 120 dk sonunda A-HNT üzerine adsorplanan deneysel q_e değerleri 125 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 25,79 mg/g, 150 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 29,67 mg/g ve 175 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda 21,34 mg/g olarak hesaplanmıştır.

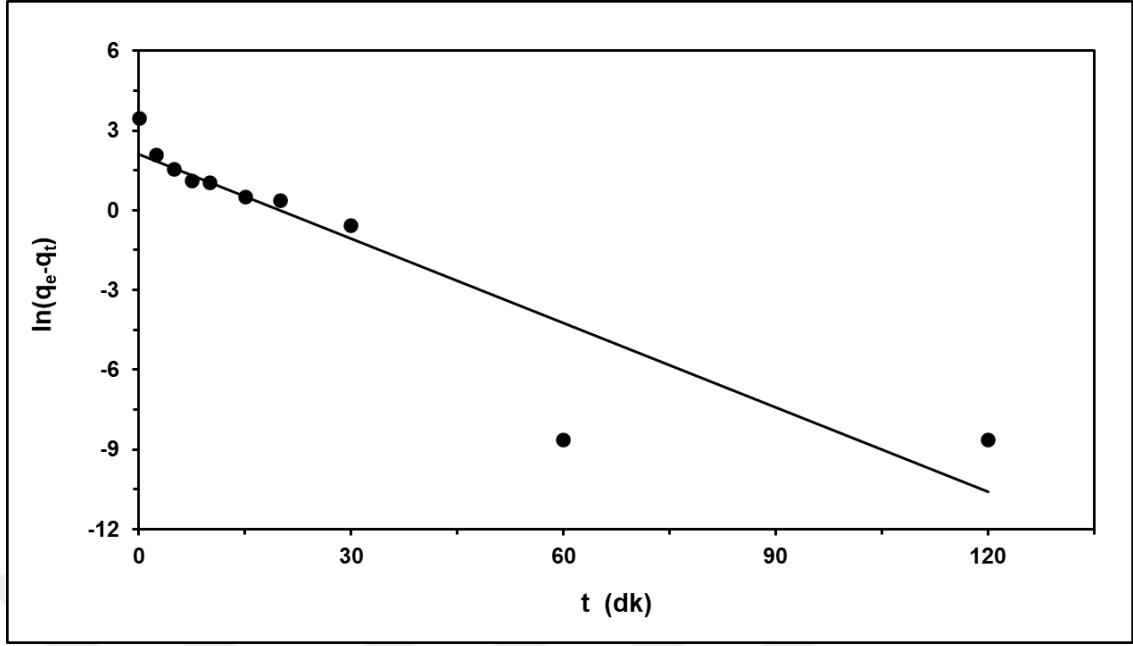
MM boyarmaddezinin HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması prosesine ait kinetik çalışmalardan elde edilen verilerin psödo-birinci mertebeye, psödo-ikinci mertebeye ve Elovich kinetik modelleri ile uyumları araştırılmış ve deneysel adsorpsiyon kinetik verilerini en iyi şekilde temsil eden kinetik model tespit edilmiştir.

125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyon değerine sahip MM boyarmadde çözeltisinin HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması prosesine ait kinetik verilerin psödo-birinci mertebeye kinetik model ile

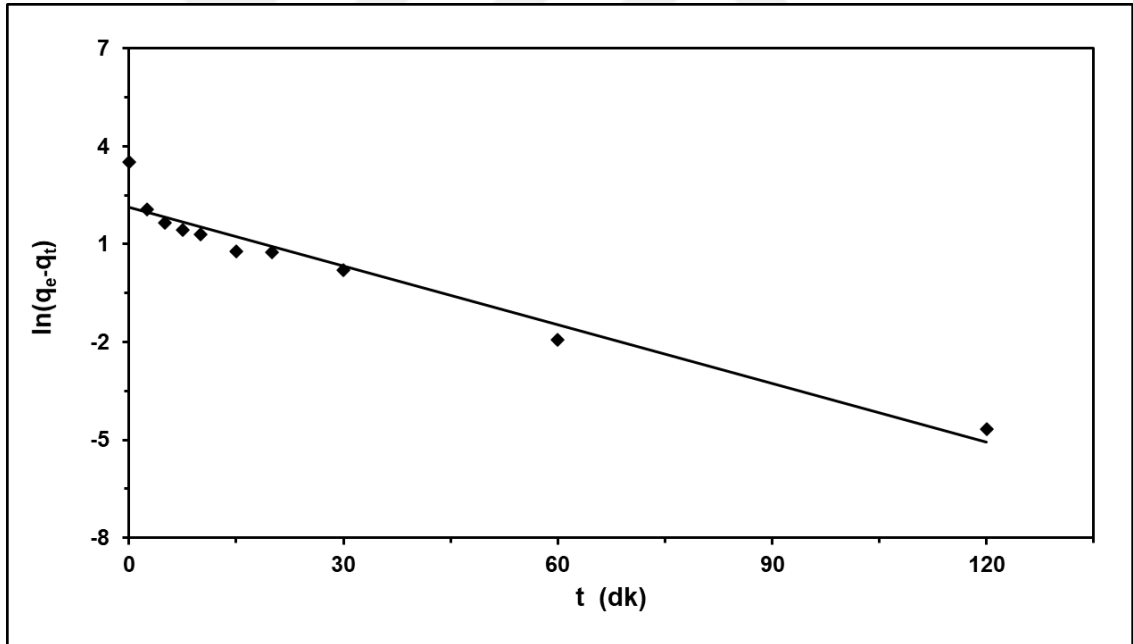
sergilediği uyumu belirlemek amacıyla sırasıyla Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te sunulan deneysel verilerin kullanılmasıyla Eşitlik (1.2)'ye göre çizilen $\ln(q_e - q_t) - t$ grafikleri oluşturulmuştur. 25°C'de 125 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.8'de, 150 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.9'da, 175 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.10'da, 125 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.11'de, 150 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.12'de ve 175 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiği Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



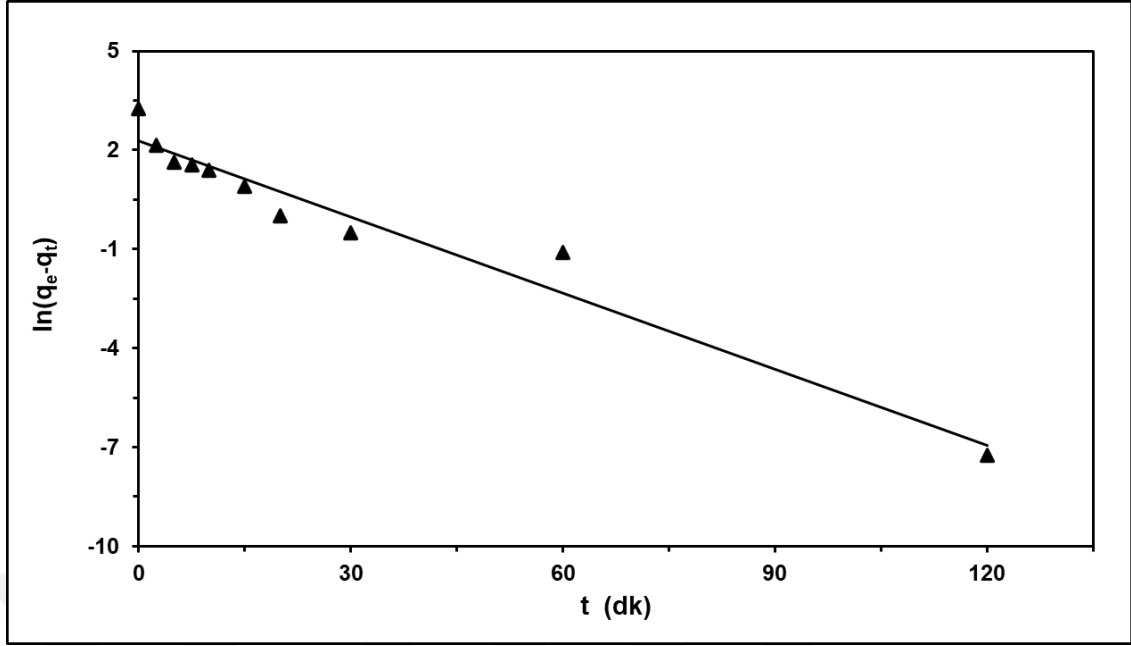
Şekil 4.8. 25°C'de 125 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği



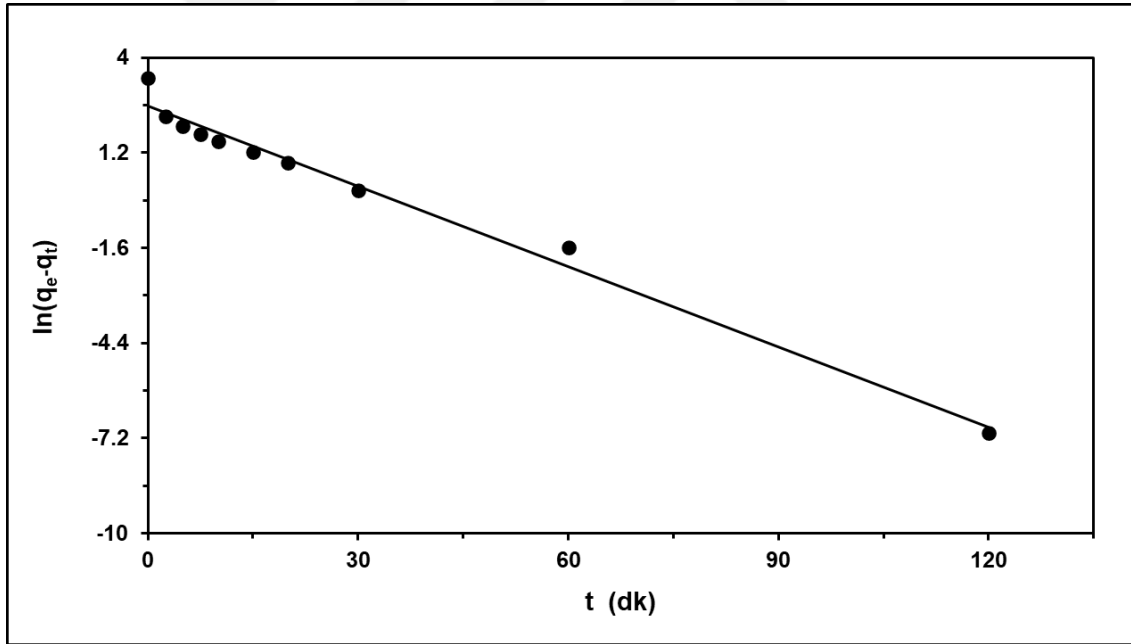
Şekil 4.9. 25°C'de 150 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği



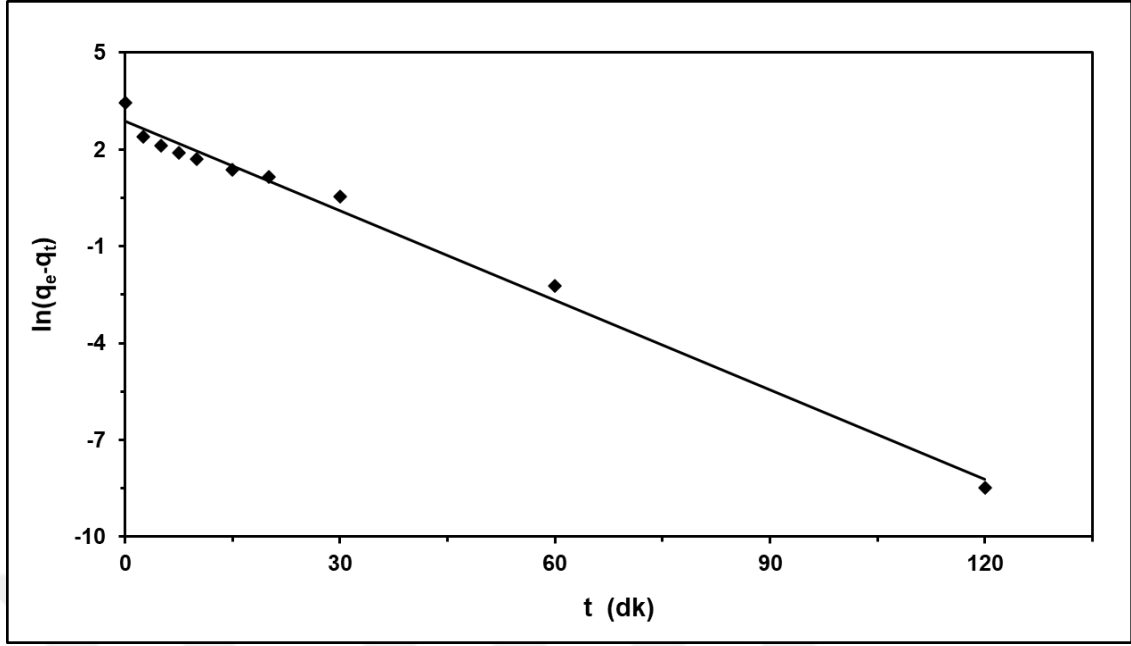
Şekil 4.10. 25°C'de 175 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği



Şekil 4.11. 25°C'de 125 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği

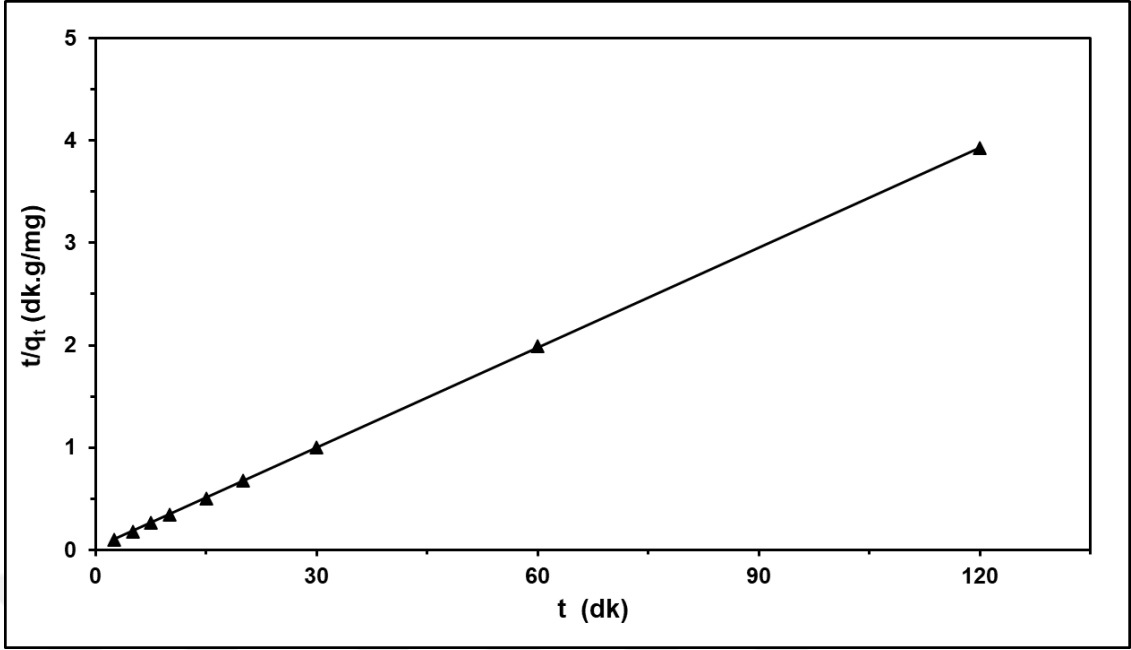


Şekil 4.12. 25°C'de 150 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci merteye kinetik model grafiği

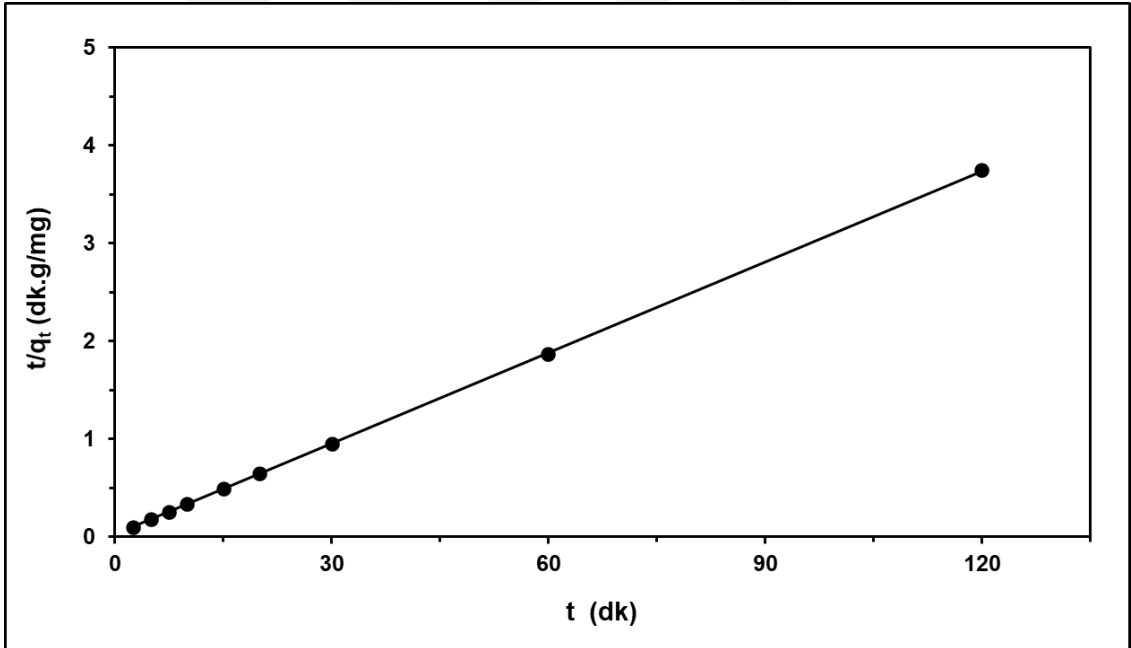


Şekil 4.13. 25°C'de 175 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-birinci mertebe kinetik model grafiği

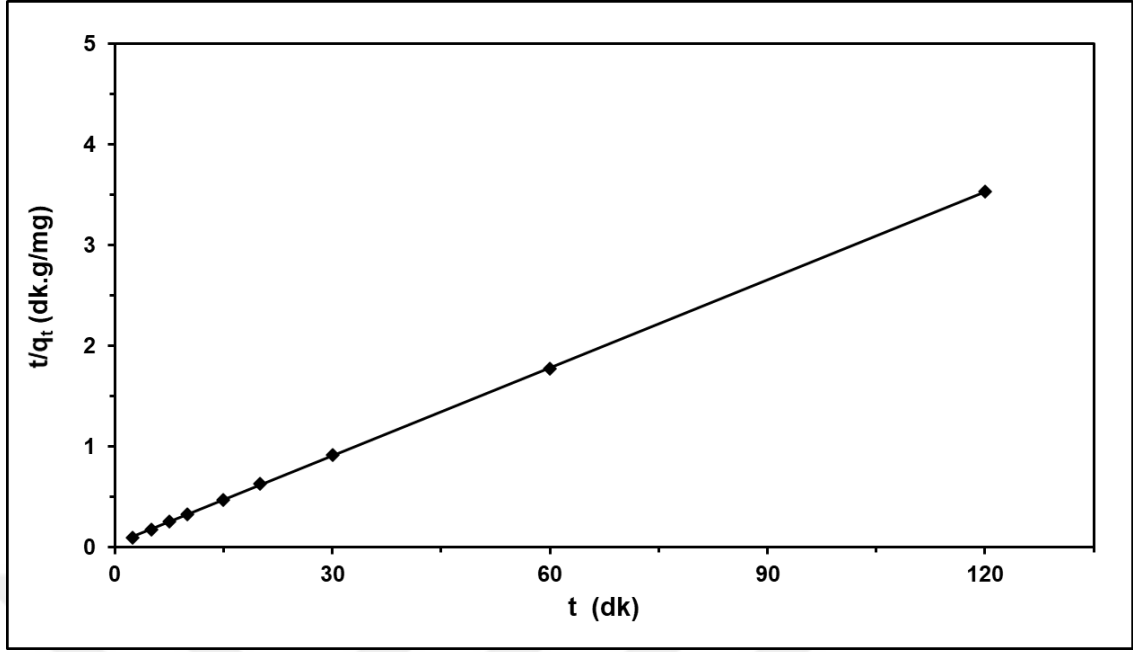
Farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip olan MM çözeltilerinin HNT ve A-HNT üzerine adsorplanması prosesine ait deneysel kinetik veriler ile psödo-ikinci mertebe kinetik model arasındaki uyum, sırasıyla Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te yer alan deneysel verilerin kullanılmasıyla Eşitlik (1.4)'e göre çizilen $t/q_t - t$ grafikleri ile incelenmiştir. Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 sırasıyla 125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin HNT üzerine adsorplanması prosesine ait $t/q_t - t$ grafiklerini ve Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 da sırasıyla 125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin A-HNT üzerine adsorplanması prosesine ait $t/q_t - t$ grafiklerini göstermektedir.



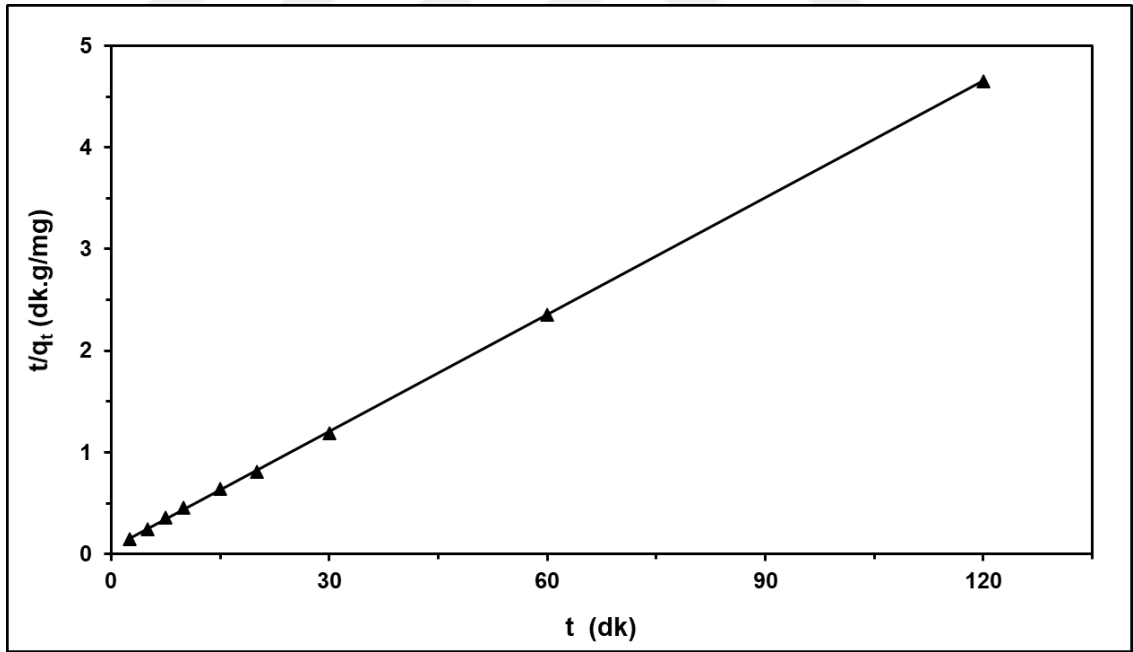
Şekil 4.14. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertbe kinetik model grafiği



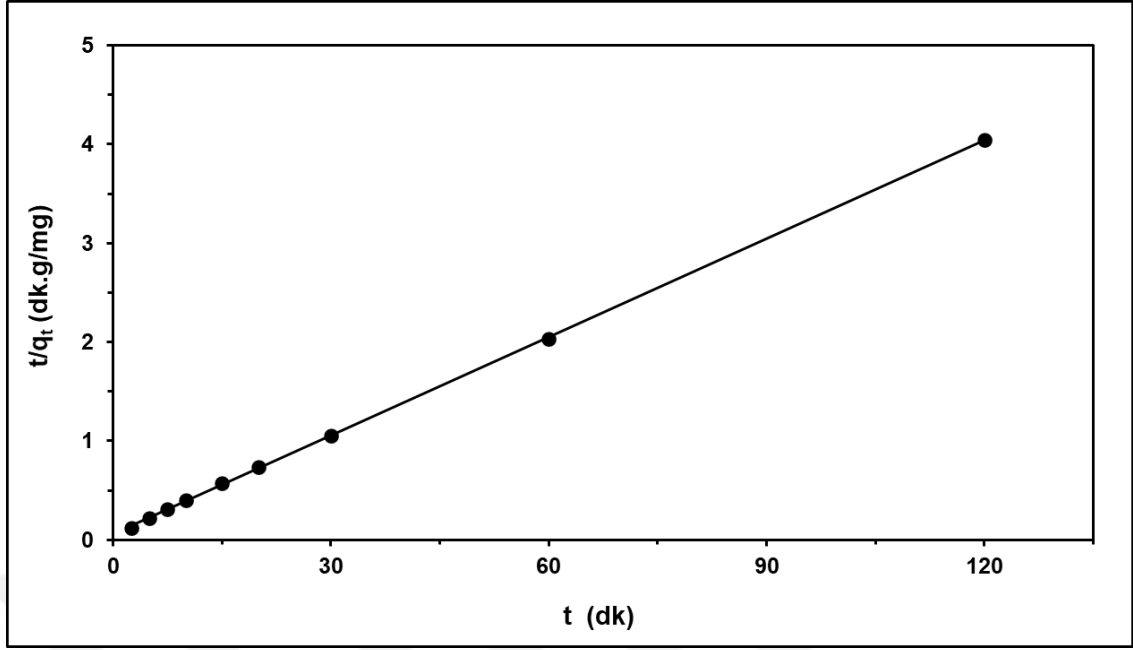
Şekil 4.15. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertbe kinetik model grafiği



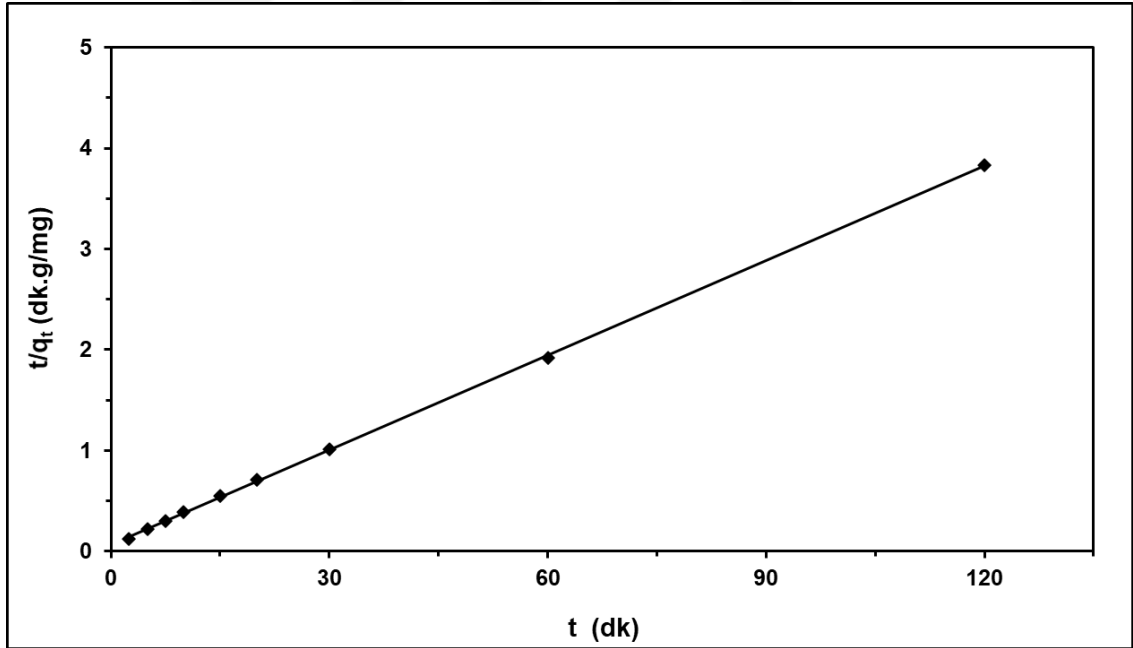
Şekil 4.16. 25°C'de 175 mg/L'lik MM'nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebeye kinetik model grafiği



Şekil 4.17. 25°C'de 125 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebeye kinetik model grafiği



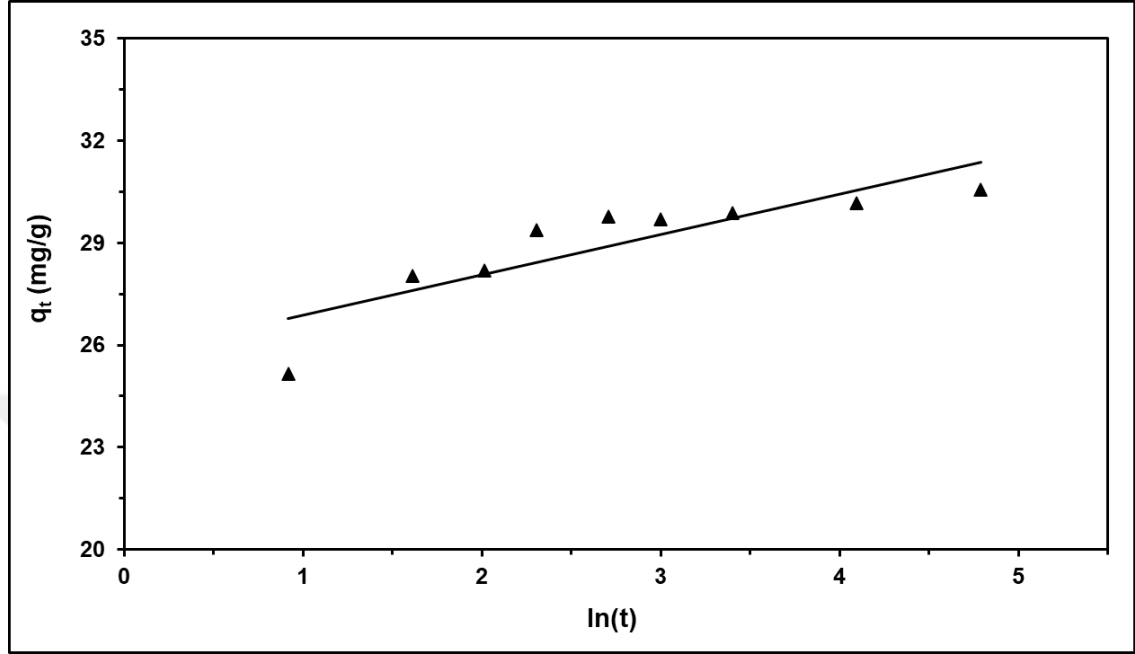
Şekil 4.18. 25°C'de 150 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebeli kinetik model grafiği



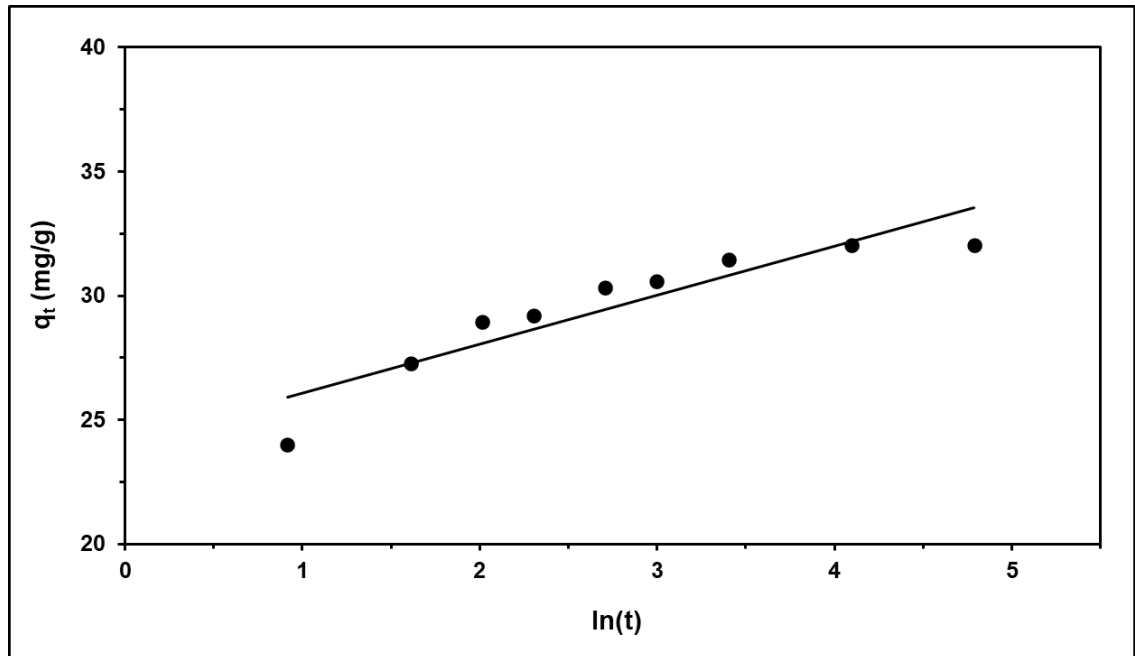
Şekil 4.19. 25°C'de 175 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için psödo-ikinci mertebeli kinetik model grafiği

Elovich kinetik modeli ile üç farklı başlangıç konsantrasyon değerine sahip MM çözeltilisinin HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması prosesine ait kinetik veriler arasındaki uyumu belirlemek amacıyla, sırasıyla Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te yer alan deneysel verilerin ve Eşitlik (1.7)'nin kullanılmasıyla $q_t - \ln(t)$ grafikleri oluşturulmuştur. 125, 150 ve 175 mg/L'lik başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip

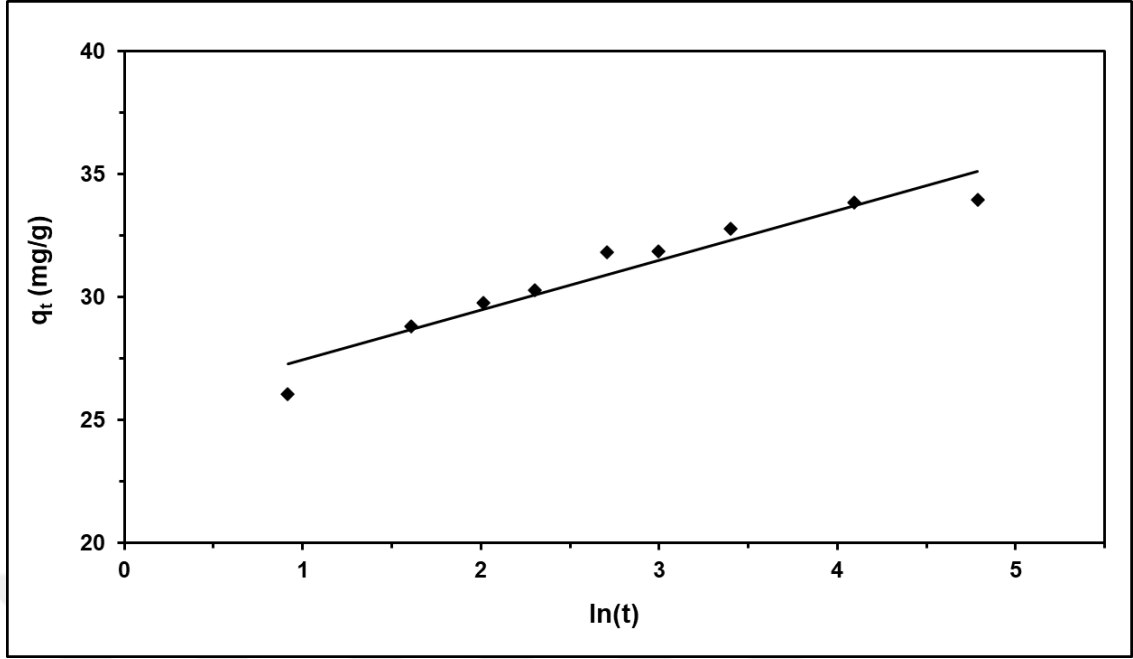
olan MM boyarmaddesinin HNT adsorbenti üzerine adsorplanması prosesi için çizilen $q_t - \ln(t)$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de, A-HNT üzerine adsorplanması prosesi için çizilen $q_t - \ln(t)$ grafikleri de sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’te gösterilmektedir.



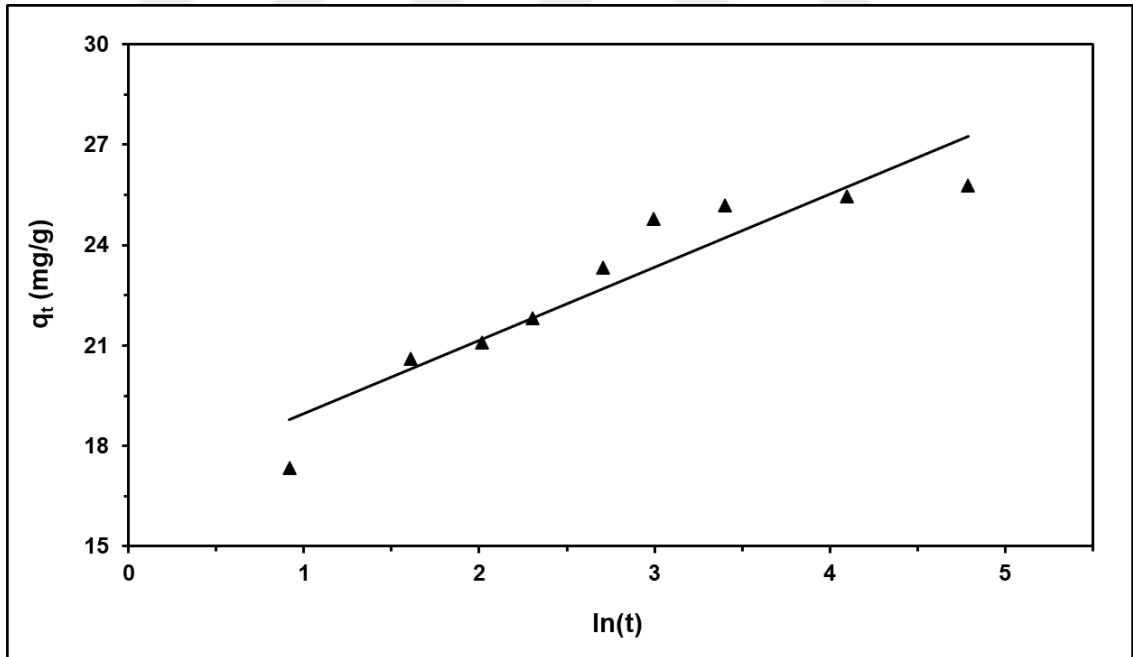
Şekil 4.20. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği



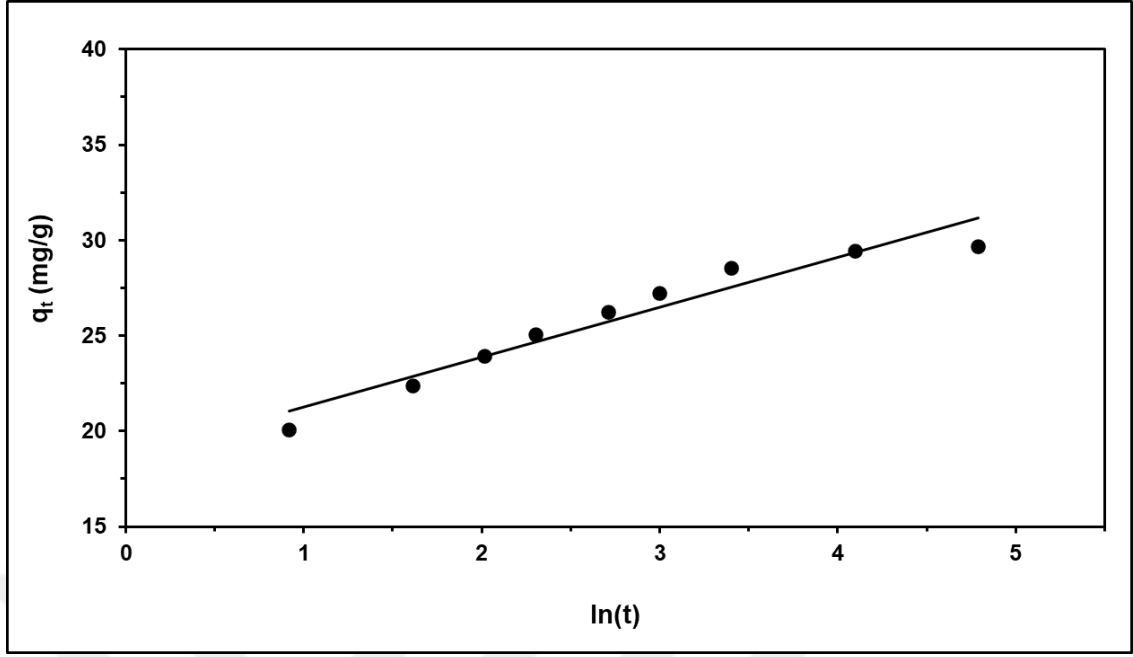
Şekil 4.21. 25°C’de 150 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği



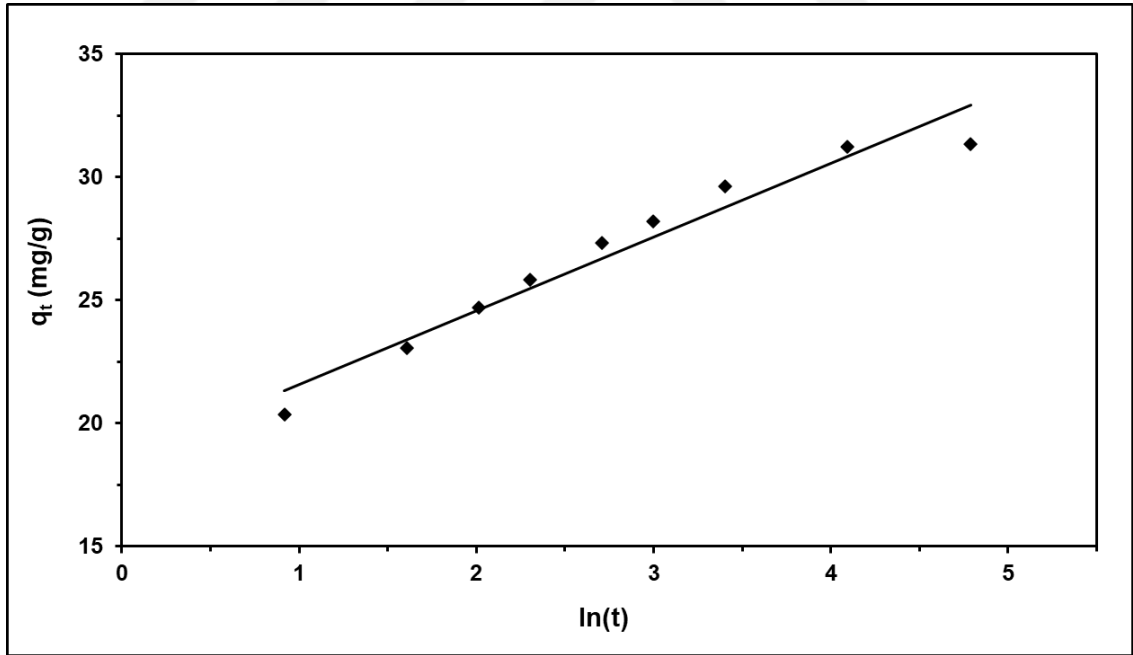
Şekil 4.22. 25°C’de 175 mg/L’lik MM’nin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.23. 25°C’de 125 mg/L’lik MM’nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.24. 25°C'de 150 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.25. 25°C'de 175 mg/L'lik MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonu prosesi için Elovich kinetik model grafiği

125, 150 ve 175 mg/L'lik başlangıç konsantrasyon değerine sahip MM boyarmadde çözeltisinin orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik model ile uyumunu tespit etmek amacıyla kullanılan her bir adsorbent-

boyarmadde sistemi için sırasıyla Şekil 4.8-4.10'da ve Şekil 4.11-4.13'te verilen $\ln(q_e - q_t) - t$ grafiklerinin eğim değerlerinden yararlanılarak hesaplanan psödo-birinci mertebe hız sabiti (k_1) değerleri, regresyon katsayısı değerleri ile birlikte Çizelge 4.1'de, psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyumu belirlemek amacıyla 125, 150 ve 175 mg/L'lik başlangıç konsantrasyon değerine sahip MM boyarmadde çözeltisinin orijinal HNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.14-4.16'da ve A-HNT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 4.17-4.19'da gösterilen $t/q_t - t$ grafiklerinin eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan psödo-ikinci mertebe hız sabiti (k_2) değerleri, başlangıç adsorpsiyon hızı (h) değerleri ($h = k_2 \cdot q_e^2$) ve regresyon katsayısı değerleri Çizelge 4.2'de ve yine 125, 150 ve 175 mg/L'lik başlangıç konsantrasyon değerine sahip MM boyarmadde çözeltisinin orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorplanması prosesine ilişkin kinetik verilerin Elovich kinetik model ile uyumunu belirlemek amacıyla sırasıyla Şekil 4.20-4.22'de ve Şekil 4.23-4.25'te verilen $q_t - \ln(t)$ grafiklerinin eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan α , β ve regresyon katsayısı değerleri Çizelge 4.3'te listelenmektedir.

Çizelge 4.1. 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait psödo-birinci mertebe kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri

Adsorbent	Başlangıç MM konsantrasyonu (mg/L)	k_1 (10^{-2} 1/dk)	r
HNT	125	6,879	0,9423
HNT	150	10,59	0,9196
HNT	175	5,999	0,9709
A-HNT	125	7,670	0,9770
A-HNT	150	7,889	0,9921
A-HNT	175	9,264	0,9948

Çizelge 4.2. 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait psödo-ikinci mertebe kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri

Adsorbent	Başlangıç MM konsantrasyonu (mg/L)	k_2 (10^{-2} g/(mg.dk))	h (mg/(g.dk))	r
HNT	125	5,493	51,61	1,000
HNT	150	3,336	34,88	1,000
HNT	175	2,531	29,80	1,000
A-HNT	125	2,563	17,48	0,9999
A-HNT	150	1,826	16,60	0,9999
A-HNT	175	1,475	15,05	0,9999

Çizelge 4.3. 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM boyarmaddesinin orijinal HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması kinetiğine ait Elovich kinetik model parametreleri ve regresyon katsayısı değerleri

Adsorbent	Başlangıç MM konsantrasyonu (mg/L)	α (mg/(g.dk))	β	r
HNT	125	$3,068 \times 10^9$	0,8432	0,8669
HNT	150	$4,246 \times 10^5$	0,5092	0,9175
HNT	175	$5,726 \times 10^5$	0,4935	0,9601
A-HNT	125	$4,735 \times 10^3$	0,4575	0,9370
A-HNT	150	$3,249 \times 10^3$	0,3823	0,9683
A-HNT	175	$1,498 \times 10^3$	0,3342	0,9752

Çizelge 4.1-4.3’te yer alan regresyon katsayısı değerlerine bakılarak, MM’nin HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan hangi kinetik model ile en iyi uyumu gösterdiği belirlenmiştir. Bu çizelgelerde yer alan regresyon katsayısı değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek regresyon katsayısı değerlerinin ($r \geq 0,9999$) psödo-ikinci mertebe kinetik model parametrelerinin yer aldığı Çizelge 4.2’de olduğu görülmektedir. Bu sonuç, MM boyarmaddesinin HNT ve A-HNT adsorbentleri üzerine adsorplanması prosesinde adsorpsiyon kinetiği verilerinin en iyi psödo-ikinci mertebe kinetik model ile uyum gösterdiğini belirtmektedir.

Çizelge 4.2’de yer alan sonuçlar, psödo-ikinci mertebe hız sabitini ifade eden k_2 değerinin ve başlangıç adsorpsiyon hızını ifade eden h değerinin, başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarı artışıyla birlikte azaldığını göstermektedir. Ayrıca; her bir başlangıç boyarmadde konsantrasyon değeri arasında bir karşılaştırma yapıldığında, başlangıç adsorpsiyon hızı (h) değerinin HNT adsorbenti kullanılan adsorpsiyon sisteminde A-HNT’ninkinden daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, MM boyarmaddesinin HNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun, A-HNT adsorbenti üzerine adsorpsiyonundan daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. A-HNT adsorbenti üzerine MM adsorpsiyonunun nispeten daha yavaş olması, orijinal HNT üzerine H_2O_2 çözültisi ile yapılan saflaştırma ve saflaştırılan HNT’nin NaOH çözültisi ile muamelesi sonucunda sağlanan yüzey aktivasyonu işlemlerinin, adsorbent yüzeyinde MM ile etkileşime girebilecek boş bölgelerin sayısında azalmaya sebep olmasından kaynaklanmaktadır.

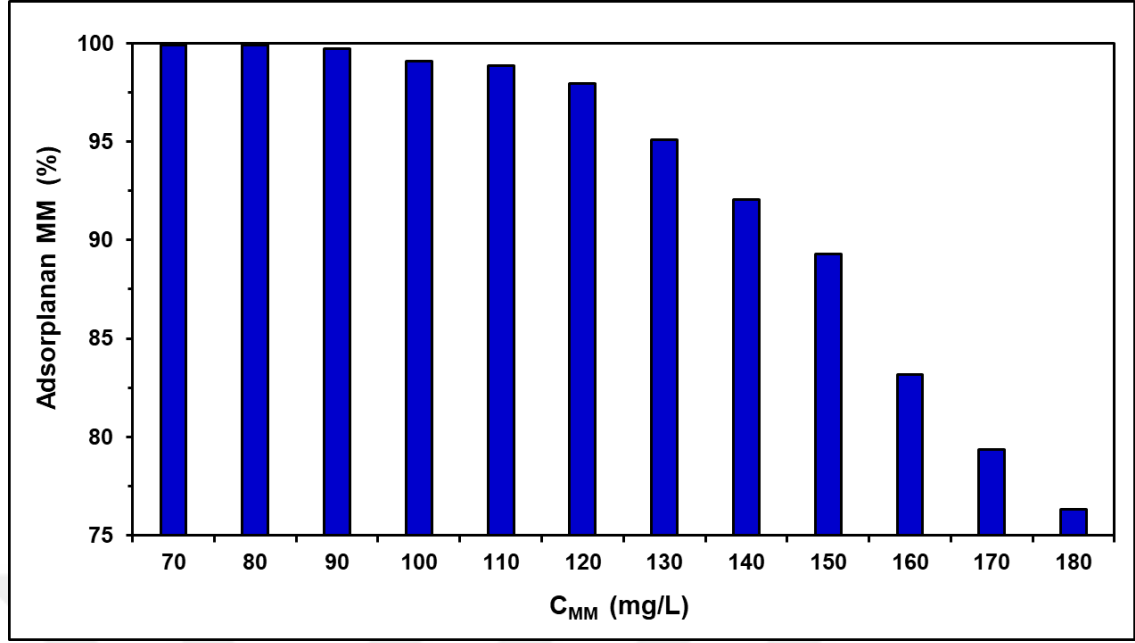
Literatürde kil minerali türündeki adsorbentler kullanılarak sulu çözültiden çeşitli boyarmaddelerin adsorpsiyon yolu ile giderilmesi konusunda gerçekleştirilmiş pek çok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde, elde edilen adsorpsiyon kinetiği sonuçları ile ilgili benzer sonuçların rapor edildiği görülmektedir. Literatürde yer alan MM boyarmaddesinin adsorpsiyon yolu ile sulu çözültiden uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalarda adsorbent olarak; montmorillonit (Almeida vd. 2009), paligorskit (Zhang vd. 2021), sepiyolit (Doğan vd. 2007), kaolin, zeolit (Rida vd. 2013) ve profilit (Gücek vd. 2005) gibi kil mineralleri kullanılmış ve bu çalışmaların sonuçlarında adsorpsiyon kinetiği verilerinin en iyi uyum gösterdiği modelin, psödo-ikinci mertebe

kinetik model olduğu bildirilmiştir. Ayrıca; adsorbent olarak HNT'nin kullanıldığı literatür çalışmalarında da sulu çözeltiden Nötral Kırmızı (Luo vd. 2010), Auramin Sarısı ve Auramin O (Khatri vd. 2016), Metil Viyole (Liu vd. 2011), Metil Oranj (Liu vd. 2012), Brillant Yeşili (Ukkund vd. 2021) ve Malahit Yeşili (Kiani vd. 2011) gibi boyarmaddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon kinetiği verilerinin psödo-ikinci mertebe kinetik model ile oldukça iyi bir uyum sergilediği rapor edilmiştir.

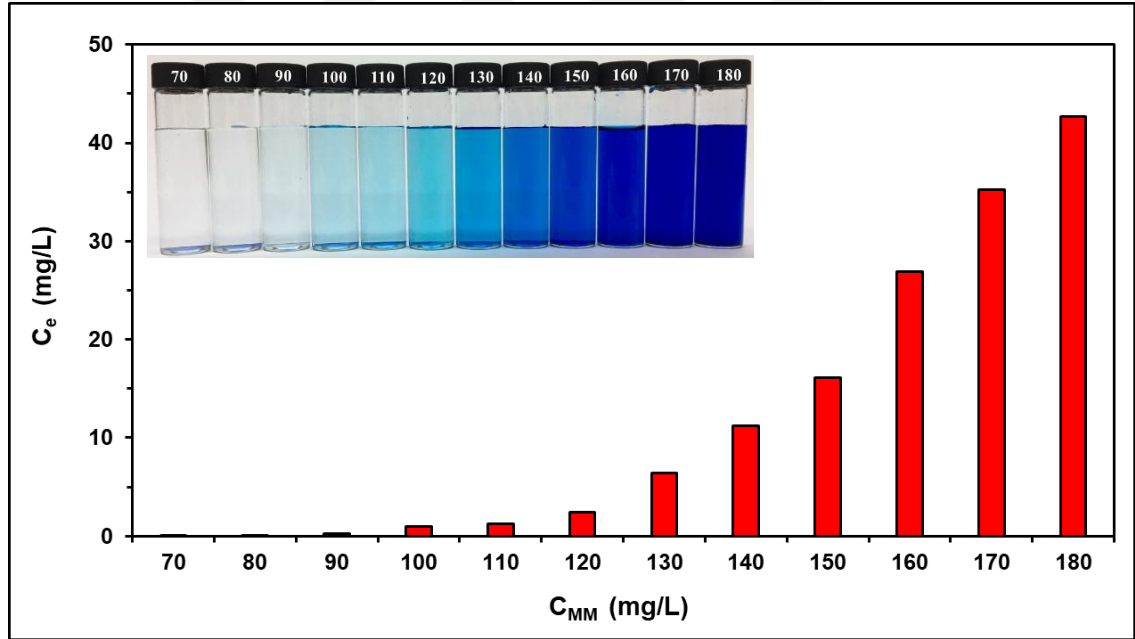
4.3. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin Hazırlanması İçin Optimum Boyarmadde Konsantrasyon Değerinin Belirlenmesi

Süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması işlemine geçilmeden önce, başlangıç çıkış materyali olarak kullanılacak olan A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanmasında kullanılması gereken optimum MM konsantrasyonu belirlenmiştir.

A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanmasında kullanılması gereken optimum MM konsantrasyon değerini belirlemek için ilk önce 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 ve 180 mg/L'lik farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin 25°C'de 120 dk'lık bir sürede ayrı ayrı 0,1 g A-HNT üzerine adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda, sulu çözeltide adsorplanmadan kalan serbest boyarmadde konsantrasyonunu hesaplamak için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Başlangıç MM konsantrasyon (C_{MM}) değerleri ve adsorpsiyon prosesi sonunda spektrofotometrik yöntemle belirlenen çözelti ortamında kalmış boyarmadde konsantrasyon (C_e) değerleri kullanılarak her bir başlangıç boyarmadde konsantrasyonu için A-HNT yüzeyine adsorplanan % boyarmadde miktarı değeri hesaplanmıştır. MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorplanmış % MM miktarının adsorpsiyon prosesinde kullanılan başlangıç MM konsantrasyon değeriyle değişimi grafiği Şekil 4.26'da ve farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltilerinin A-HNT üzerine adsorplanmalarından sonra çözeltide serbest halde kalan MM konsantrasyon değerlerinin başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ile değişimleri ve adsorpsiyon prosesi tamamlandıktan sonra kaydedilen boyarmadde çözeltilerinin fotoğrafları Şekil 4.27'de gösterilmektedir.



Şekil 4.26. MM'nin A-HNT üzerine adsorpsiyonunda adsorplanmış % MM miktarının adsorpsiyon prosesinde kullanılan başlangıç MM konsantrasyon değeriyle değişimi grafiği (MM çözelti hacmi: 50 mL, adsorbent miktarı: 1 g, T: 25°C ve t: 120 dk)



Şekil 4.27. Farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltilerinin A-HNT üzerine adsorplanmalarından sonra çözeltide kalan MM konsantrasyon değerleri ve kaydedilen çözelti fotoğrafları (MM çözelti hacmi: 50 mL, adsorbent miktarı: 1 g, T: 25°C ve t: 120 dk)

Bu grafikler (Bkz. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27) incelendiğinde, farklı MM konsantrasyonları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, 90 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna kadar olan MM-A-HNT sistemleri için adsorplanan MM

miktarının %100 olduğu, 90 mg/L'lik başlangıç boyarmadde konsantrasyon değerinden sonraki MM konsantrasyon değerleri için ise artan başlangıç MM konsantrasyon değeri ile birlikte A-HNT üzerine adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı görülmektedir. Her iki grafikten de A-HNT tarafından çözeltideki boyarmaddenin tamamına yakınının uzaklaştırıldığı en yüksek başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 90 mg/L olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, ilerleyen adımlarda A-HNT/MM kompozitinden yola çıkılarak hazırlanan süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/silan kaplama materyallerinin elde edilmesinde optimum başlangıç MM konsantrasyon değeri olarak 90 mg/L'nin kullanılmasına karar verilmiştir.

4.4. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin 1H,1H,2H,2H-Perflorooktiltrietoksisilan (PFOTES) ile Süperhidrofobik Bir Kompozit Materyal Haline Getirilmesi ve Bu Materyalden Yola Çıkılarak Süperhidrofobik Substrat Yüzeyinin Elde Edilebilmesi İçin Optimum Reaksiyon ve Proses Koşullarının Belirlenmesi

A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile süperhidrofobik özelliğe sahip renkli yapıda yüzeylerin elde edilebilmesi için öncelikle A-HNT/MM kompozit materyalinin farklı silan bileşikleriyle kaplanması işlemi uygulanması gereken optimum reaksiyon ve proses koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar belirlenirken elde edilen süperhidrofobik renkli cam yüzeylerin mekaniksel dayanımının çok zayıf olduğu görülmüş ve cam yüzeyinde gerçekleştirilen kaplamaların mekaniksel dayanımını bir miktar arttırmak amacıyla kaplamaların en üst yüzeyine PDMS ile bir kaplama işlemi uygulanmıştır. Bir başka ifadeyle, cam substrat yüzeyine kaplanmış renkli kaplama materyallerinin su temas açısı değeri ve mekaniksel sağlamlığı üzerinde PDMS'nin etkisini görebilmek için her bir optimizasyon çalışması için aynı deneysel koşullar altında iki farklı (biri A-HNT/MM/silan ile, diğeri A-HNT/MM/silan@PDMS ile) kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve iki farklı kaplanmış renkli cam materyali elde edilmiştir. Bu kaplama işlemlerinin birincisinde cam yüzeyine PDMS içermeyen bir kaplama uygulanırken, ikincisinde kaplanmış cam yüzeyinin en üst tabakasına PDMS ile bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Optimum reaksiyon ve proses koşulları, yalnızca A-HNT/MM kompozit materyalinin PFOTES bileşiği ile kaplanması prosesi takip edilerek belirlenmiş ve belirlenen bu koşullar, diğer silan bileşikleriyle hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanmasında da uygulanmıştır.

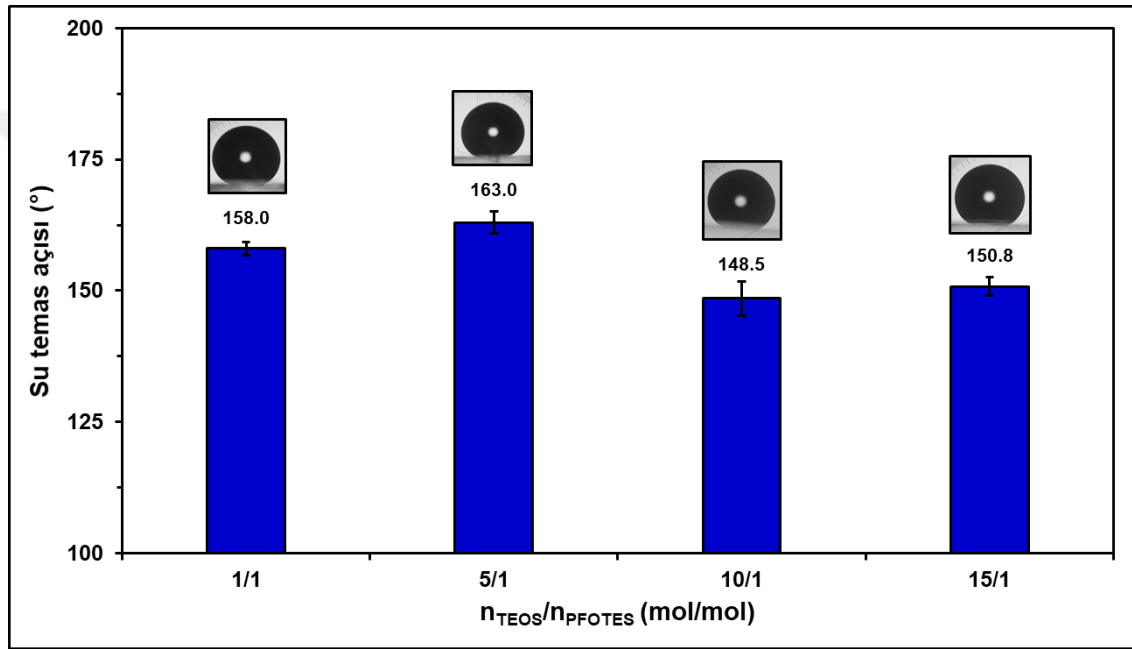
Bu çalışmalarda; reaksiyonda kullanılan farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının, farklı reaksiyon süresinin ve farklı kürleme süresinin elde edilecek olan A-HNT/MM/PFOTES isimli kompozit malzemeye kaplanmış süperhidrofobik renkli cam yüzeylerindeki su temas açısı değerlerine olan etkileri belirlenmiş ve en yüksek su temas açısı değerine sahip yüzeylerin hazırlanması için gerekli optimum reaksiyon ve proses koşulları tespit edilmiştir.

4.4.1. Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının belirlenmesi

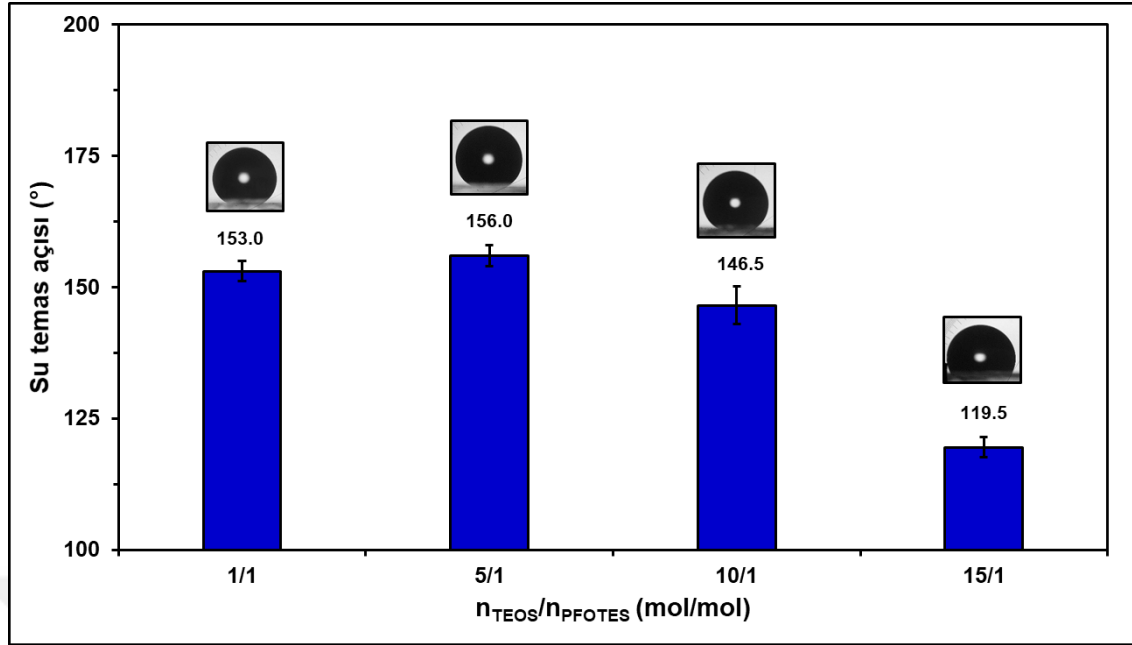
A-HNT/MM kompozit materyalinden yola çıkılarak su itici renkli cam yüzeylerin elde edilmesi için reaksiyon ortamında kullanılması gereken optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranını belirlemek için 1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1 olmak üzere dört farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak, 60 dk'lık reaksiyon süresi ve 130°C'de 120

dk'lık kürleme süresi uygulanarak hazırlanan, yalnızca A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ve ayrıca, PDMS katmanı da bulunduran A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanan renkli cam numunelerinin yüzeylerinde su temas açısı değerleri ölçülmüştür.

Şekil 4.28, dört farklı (1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1) TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimini ve Şekil 4.29 da 1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1 şeklinde değişen dört farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimini göstermektedir.



Şekil 4.28. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimi grafiği



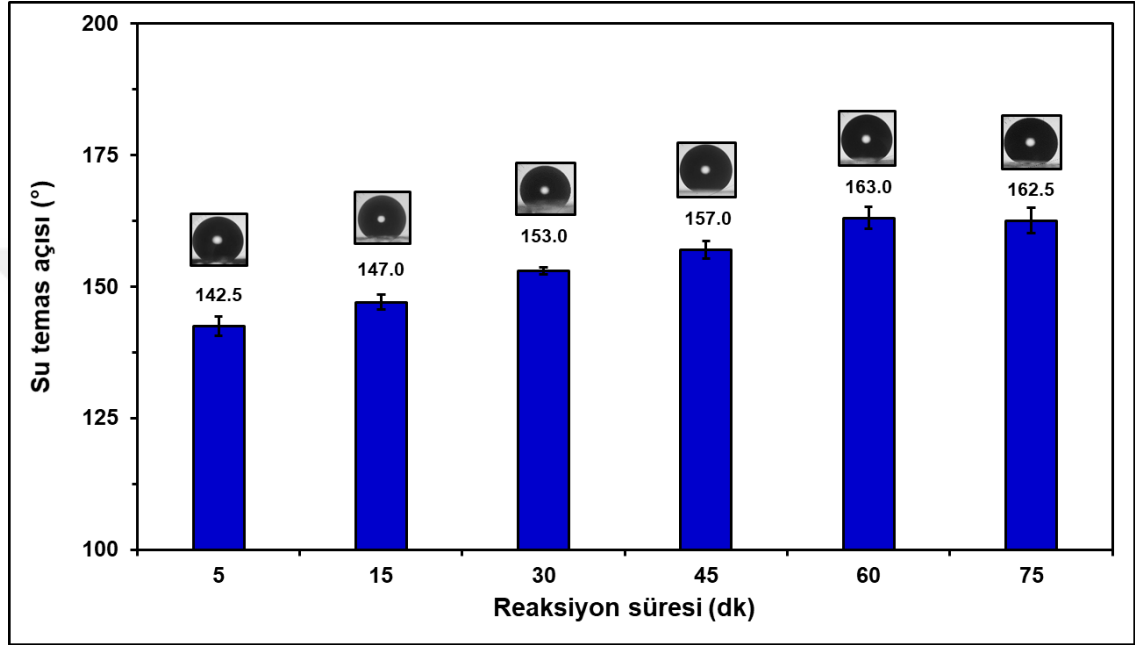
Şekil 4.29. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranına bağlı olarak değişimi grafiği

Şekil 4.28’de ve Şekil 4.29’da yer alan grafikler incelendiğinde, yalnızca A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile ve ayrıca, PDMS katmanını da bulunduran A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış numunelerin yüzeyinde ölçülen en yüksek su temas açısı değerlerinin sırasıyla 163,0° ve 156,0° olduğu ve A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış, PDMS katmanı bulundurmeyen ve bulunduran numunelerin her ikisinin de süperhidrofobik özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, hem A-HNT/MM/PFOTES (163,0°) ile hem de A-HNT/MM/PFOTES@PDMS (156,0°) ile kaplanmış renkli cam yüzeylerinin en yüksek su temas açısı değerleri, çözelti ortamında yer alan TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının 5:1 olması durumunda elde edilmektedir. Bu nedenle, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile süperhidrofobik renkli cam kaplamaların hazırlanmasında reaksiyon ortamında kullanılması gereken optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı 5:1 olarak belirlenmiş ve bu aşamadan sonra hazırlanan tüm kaplama çözeltilerinde bu oran kullanılmıştır.

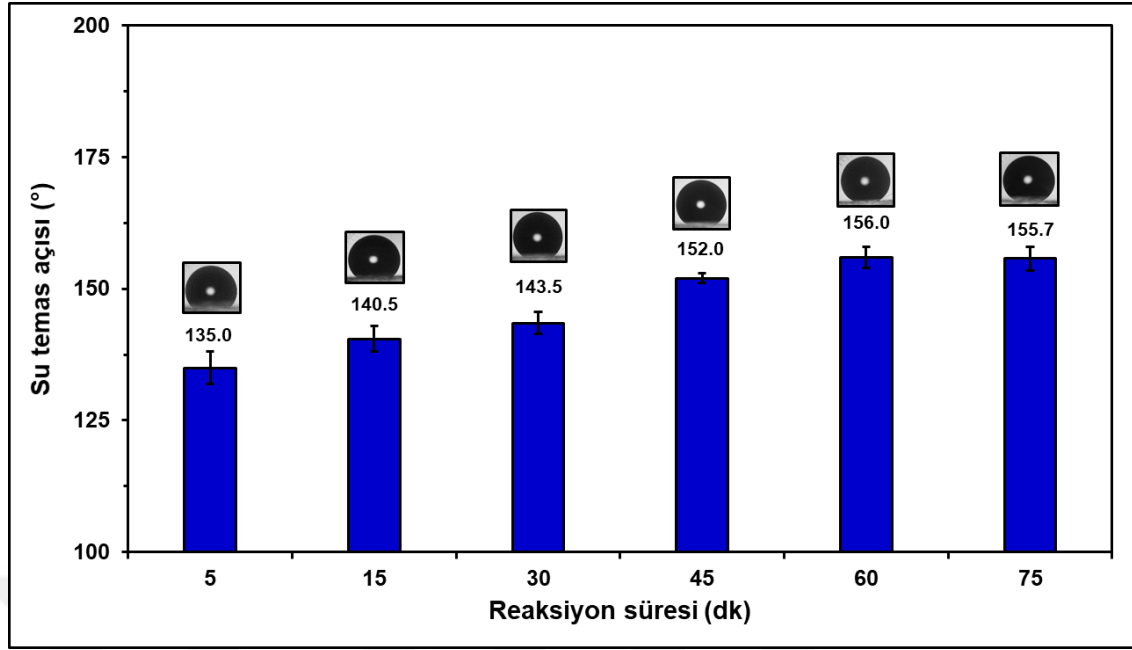
4.4.2. Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarının ikinci aşamasında; 5:1 (mol:mol) oranında TEOS:PFOTES kullanılarak A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali hazırlanması sırasında, A-HNT/MM ile PFOTES arasındaki reaksiyon süresinin, kaplanan substrat yüzeyinde elde edilen su temas açısı değerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 5:1 (mol:mol) oranında sabit bir TEOS:PFOTES miktarı kullanılarak, 5, 15, 30, 45, 60 ve 75 dk olmak üzere altı farklı reaksiyon süresi ve 130°C’de 120 dk’lık sabit bir kütleme süresi uygulanarak A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalleri hazırlanmış, bu materyaller on iki ayrı cam numune yüzeyine kaplanmış ve bu numunelerden altı tanesinin yüzeyi ayrıca PDMS çözeltisi ile tekrar kaplanmıştır. Bu işlemlerin ardından elde edilen farklı cam numunelerinin yüzeylerindeki su temas açısı değerleri ölçülmüştür.

Farklı reaksiyon süreleri (5, 15, 30, 45, 60 ve 75 dk) uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği Şekil 4.30'da ve farklı reaksiyon süreleri (5, 15, 30, 45, 60 ve 75 dk) uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyaliyle kaplandıktan sonra üzerine bir de PDMS çözeltisi ile bir kaplama gerçekleştirilen renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği Şekil 4.31'de gösterilmektedir.



Şekil 4.30. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği



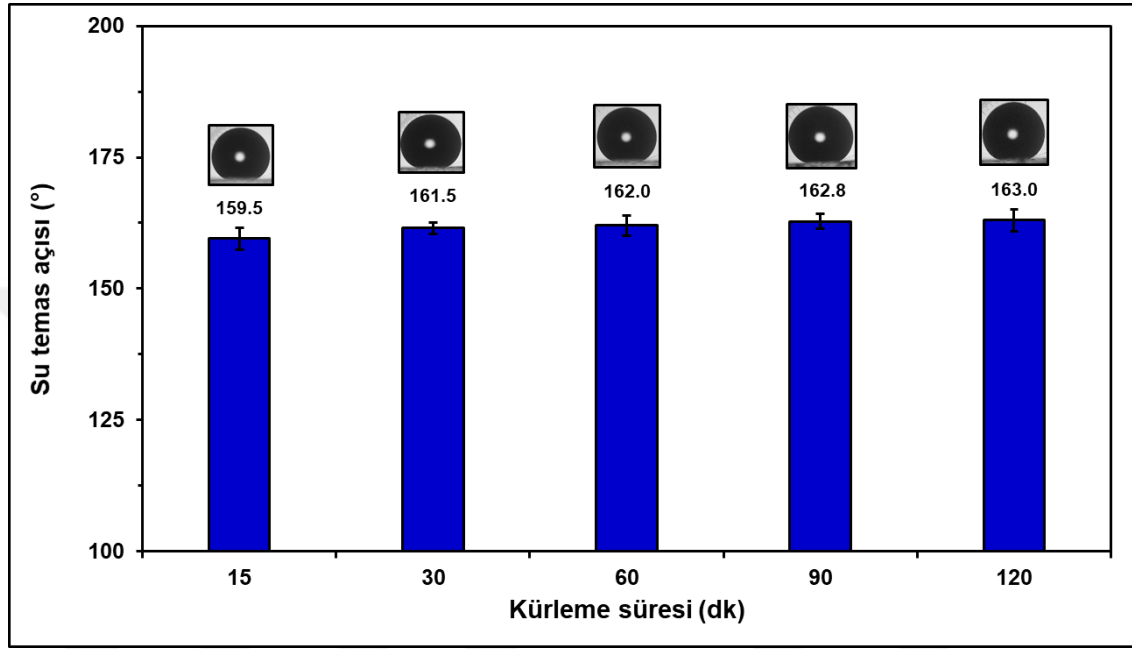
Şekil 4.31. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali kaplandıktan sonra bir de PDMS çözeltisi ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi grafiği

Optimum reaksiyon süresinin tespiti için Şekil 4.30'da ve Şekil 4.31'de yer alan veriler incelendiğinde, hem A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanan hem de A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanan numune yüzeylerinde ölçülen su temas açısı değerlerinin A-HNT/MM ile PFOTES arasında gerçekleşen reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte bir artış gösterdiği, 60 dk'lık reaksiyon süresinde ve daha uzun reaksiyon sürelerinde ise ölçülen su temas açısı değerinin büyük bir değişim göstermediği görülmektedir. Bu grafiklerde, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanan numunelerde ölçülen en yüksek su temas açısı değerlerinin sırasıyla 163,0° ve 156,0° olduğu belirlenmiştir. Süperhidrofobik özelliğe sahip bu yüzeylerin elde edilebilmesi için 60 dk'lık reaksiyon süresinin yeterli olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle, optimum reaksiyon süresi 60 dk olarak kabul edilmiştir. Bu aşamadan sonra hazırlanan tüm kaplama çözeltilerinde reaksiyon süresi, 60 dk olarak uygulanmıştır.

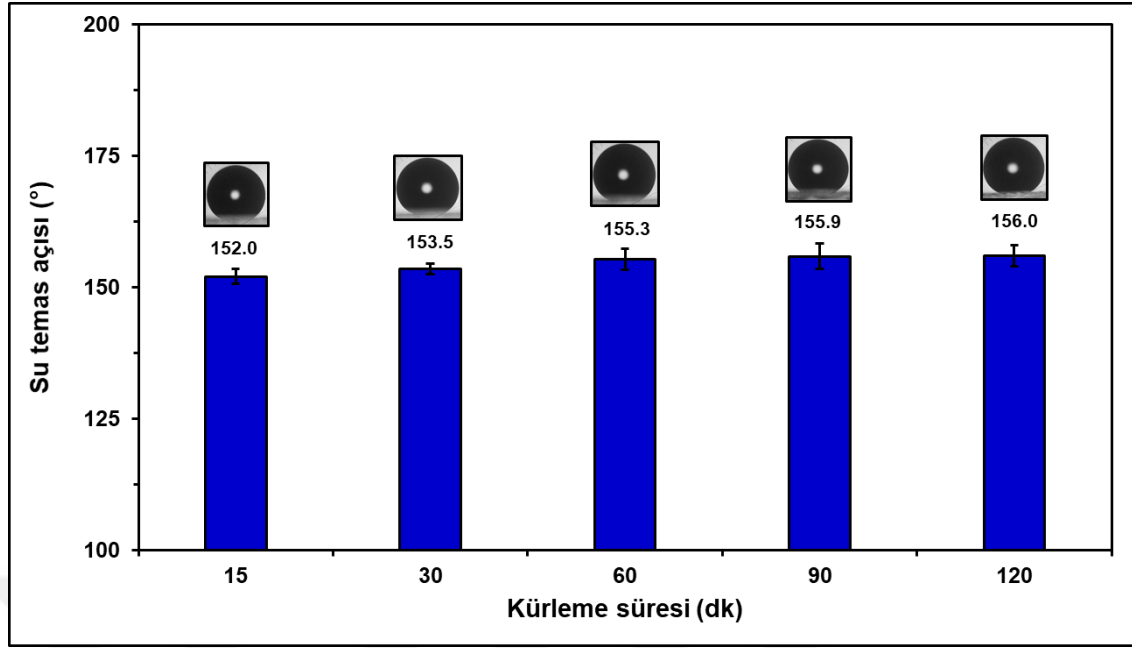
4.4.3. Optimum kürlenme süresinin belirlenmesi

Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı 5:1 ve optimum reaksiyon süresi 60 dk olarak tespit edildikten sonra, bu kez kürlenme süresinin optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, kürlenme süresinin numune yüzeyinde ölçülen su temas açısı değerine olan etkisini araştırmak için 5:1 (mol:mol) oranında TEOS:PFOTES kullanılarak ve 60 dk'lık reaksiyon süresi uygulanarak A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali hazırlandıktan sonra, A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelere, 130°C sıcaklıkta 15, 30, 60, 90 ve 120 dk olmak üzere beş farklı sürede kürlenme işlemi uygulanmıştır.

Şekil 4.32, 130°C sıcaklıkta farklı (15, 30, 60, 90 ve 120 dk'lık) kürlenme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürlenme süresine bağlı olarak değişimi grafiğini ve Şekil 4.33 de 130°C sıcaklıkta 15, 30, 60, 90 ve 120 dk'lık beş farklı kürlenme süresi uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürlenme süresine bağlı olarak değişimi grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.32. 130°C sıcaklıkta farklı kürlenme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürlenme süresine bağlı olarak değişimi grafiği

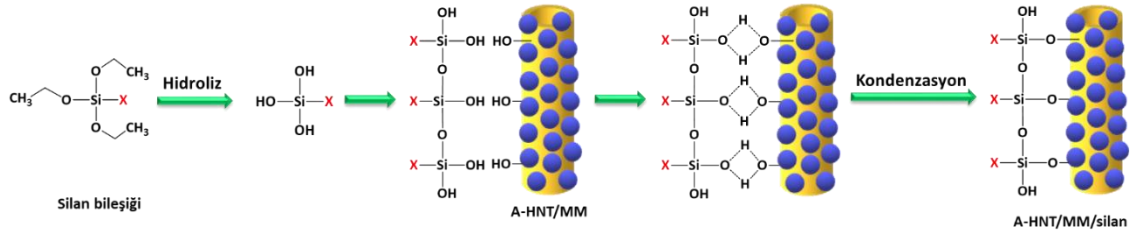


Şekil 4.33. 130°C sıcaklıkta farklı kürleme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin uygulanan kürleme süresine bağlı olarak değişimi grafiği

Şekil 4.32’de ve Şekil 4.33’te gösterilen grafiklerden görüldüğü üzere, yalnızca A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerin yüzeyinde ölçülen en yüksek su temas açısı değerlerinin elde edilebilmesi için uygulanması gereken minimum kürleme süresinin 90 dk olması gerektiği ve bu sürenin daha da artırılması durumunda numunelerin yüzeyindeki su temas açısı değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanmasında 130°C sıcaklıkta uygulanması gereken optimum kürleme süresinin 120 dk olduğunu belirtmektedir.

Optimizasyon çalışmaları sırasında elde edilen, optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranının 5:1 olarak belirlendiği Şekil 4.28’de ve Şekil 4.29’da yer alan sonuçlar, optimum reaksiyon süresinin 60 dk olarak tespit edildiği Şekil 4.30’daki ve Şekil 4.31’deki deneysel sonuçlar, optimum kürleme süresinin 120 dk olarak bulunduğu Şekil 4.32’de ve Şekil 4.33’te verilen sonuçlar, A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış süperhidrofobik özellikteki renkli numunelerin zayıf olan mekanik dayanımını (Bkz. Bölüm 4.5) kuvvetlendirmek amacıyla yüzeyde oluşturulan PDMS katmanının, numunelerin su temas açısı değerlerini bir miktar düşürdüğünü göstermektedir. A-HNT/MM/PFOTES ile hazırlanana göre bir miktar daha küçük olmasına rağmen, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile optimum koşullarda hazırlanan renkli cam numunesinin su temas açısı değerinin hâlâ 156,0° olması A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanan renkli cam yüzeyinin süperhidrofobik özellikte olduğunu göstermektedir.

Renkli süperhidrofobik kompozit kaplama materyali hazırlamak için, farklı silan bileşikleriyle A-HNT/MM kompozit materyali arasında meydana gelen sol-jel reaksiyonunun şematik gösterimi Şekil 4.34'te yer almaktadır.



Şekil 4.34. Farklı silan bileşikleriyle A-HNT/MM kompozit materyali arasında meydana gelen sol-jel reaksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 4.34'te şematize edilen reaksiyonda ilk olarak alkoksisilan bileşikleriyle mutlak etil alkol, su ve asit katalizörü varlığında hidroliz olmaktadır. Hidroliz işlemi sonrasında alkoksisilan bileşiklerindeki alkoksi grupları yerini hidroksil (-OH) gruplarına bırakmaktadır ve hidroliz olmuş alkoksisilan bileşiklerinin A-HNT/MM kompozit materyali ile çapraz bağlanmaları neticesinde 2- ve 3- boyutlu ağların oluşumuyla sol fazından jel fazına bir geçiş meydana gelmektedir. Çok sayıda reaktif silanol (-Si-OH) grubu taşıyan ağ yapılı silan bileşikleriyle yüzeyinde bol miktarda hidroksil (-OH) grubu bulunan inorganik A-HNT/MM kompozit materyali arasında güçlü hidrojen bağı etkileşimleri oluşur. Daha sonra, sprej kaplama tekniği uygulanarak cam yüzeyinde biriktirilen bu çözelti ince bir film oluşumu meydana getirir. Kaplanan cam numunelerin 130°C'de 120 dk kürlenmesi sonrasında kondenzasyon işlemi gerçekleşir ve kovalent bağ oluşumu ile A-HNT/MM/silan kompozit materyali cam yüzey üzerine kaplanmış olur (Poddighe ve Innocenzi 2021). Böylece, farklı silan bileşikleriyle kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanan substrat yüzeyine hem renk hem de süperhidrofobik yüzey özelliği kazandırılmış olur.

4.5. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS Kompozit Materyalleri ile Kaplanan Renkli Cam Yüzeylerin Mekaniksel Testleri

Farklı aşamalardan oluşan optimizasyon çalışmaları sırasında aynı anda hazırlanmış A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numuneleri için ayrı ayrı Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri uygulanmıştır. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış ve PDMS katmanı da bulunduran A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri Çizelge 4.4'te, farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri Çizelge 4.5'te, 130°C sıcaklıkta farklı kürlenme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri Çizelge 4.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 4.4. Farklı TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri

Numune	TEOS:PFOTES oranı (mol:mol)	Su temas açısı (°)	Newton sertliği (N)	Kalem çizme sertliği
A-HNT/MM/PFOTES	1:1	158,0±1,3	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	5:1	163,0±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	10:1	148,5±3,3	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	15:1	150,8±1,7	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	1:1	153,0±1,9	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	5:1	156,0±2,0	0,2	4B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	10:1	146,5±3,6	2,0	F
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	15:1	119,5±1,9	2,0	H

Çizelge 4.5. Farklı reaksiyon süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri

Numune	Reaksiyon süresi (dk)	Su temas açısı (°)	Newton sertliği (N)	Kalem çizme sertliği
A-HNT/MM/PFOTES	5	142,5±1,9	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	15	147,0±1,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	30	153,0±0,6	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	45	157,0±1,7	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	60	163,0±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	75	162,5±2,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	5	135,0±3,2	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	15	140,5±2,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	30	143,5±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	45	152,0±0,9	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	60	156,0±2,0	0,2	4B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	75	155,7±2,3	0,2	4B

Çizelge 4.6. 130°C sıcaklıkta farklı kütleme süreleri uygulanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri

Numune	Kütleme süresi (dk)	Su temas açısı (°)	Newton sertliği (N)	Kalem çizme sertliği
A-HNT/MM/PFOTES	15	159,5±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	30	161,5±1,0	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	60	162,0±1,9	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	90	162,8±1,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	120	163,0±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	15	152,0±1,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	30	153,5±1,0	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	60	155,3±2,0	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	90	155,9±2,4	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	120	156,0±2,0	0,2	4B

Optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı, reaksiyon süresi ve kütleme süresinin belirlenmesi için farklı koşullarda hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış numune yüzeylerinde ölçülen su temas açısı değerlerinin yanında Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerlerini de gösteren Çizelge 4.4-4.6'daki deneysel sonuçlar incelendiğinde, özellikle optimum reaksiyon ve proses koşulları uygulanarak hazırlanmış olan A-HNT/MM/PFOTES ile kaplanmış süperhidrofobik özellikteki numunelerin, yüzeyde oluşturulan PDMS katmanı sayesinde su temas açısı değerlerinde bir miktar azalma meydana gelmesine rağmen, nispeten daha kuvvetli bir mekanik dayanım sergilediği görülmüştür.

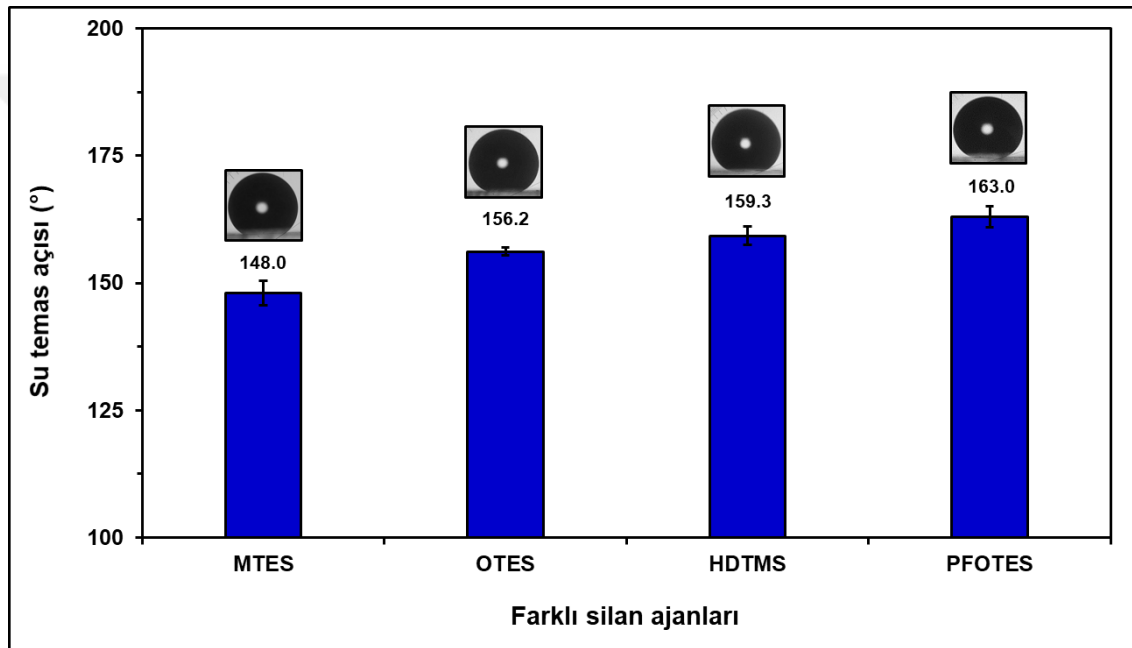
4.6. A-HNT/MM Kompozit Materyalinin Farklı Silan Ajanları ile Süperhidrofobik Hale Getirilmesi ve Cam Substrat Yüzeyine Kaplanması

Çalışmanın bu aşamasında, A-HNT/MM kompozitinin süperhidrofobik bir materyal haline getirilmesinde kaplama ajanı olarak kullanılan farklı silan bileşiklerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak PFOTES bileşiğinin 8 C'lu fonksiyonel alkil grubunda yer alan flor atomlarının süperhidrofobik özellik üzerindeki etkisini görmek için PFOTES ile aynı karbon (C) zincir uzunluğuna sahip oktiltrietoksisilan (OTES) bileşiği kullanılmış ve A-HNT/MM/OTES ile ve A-HNT/MM/OTES@PDMS ile kaplanmış substrat yüzeylerinin su temas açısı değerleri ölçülerek hangi kaplama ajanının substrat yüzeyine süperhidrofobik özellik sağlamada daha etkili olduğu belirlenmiştir.

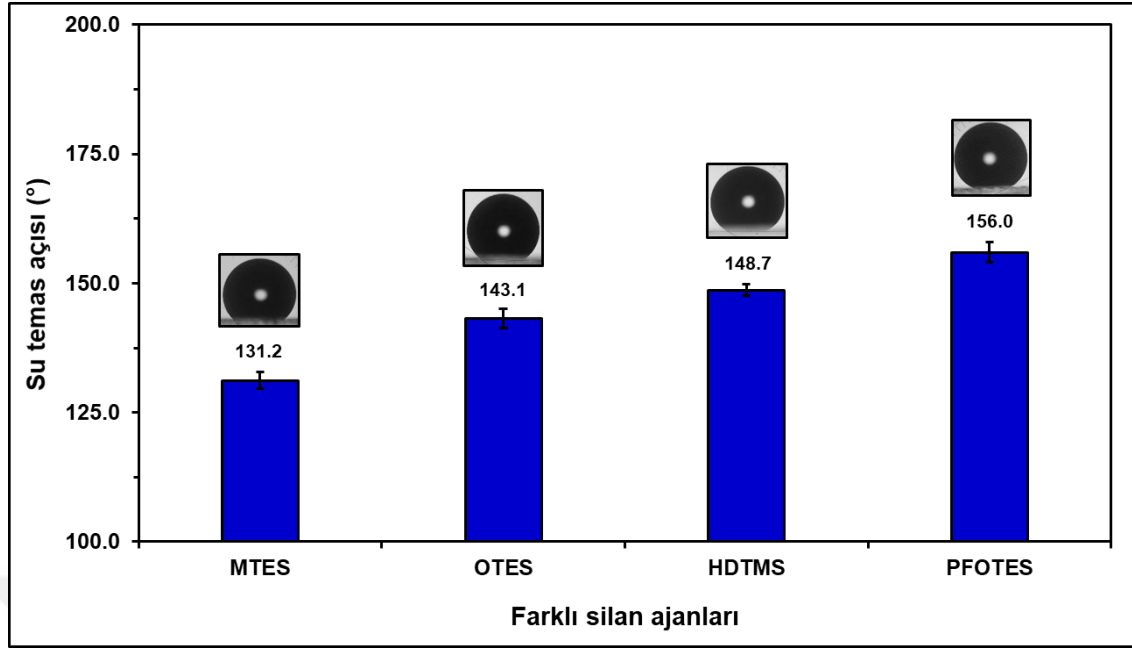
Daha sonra, A-HNT/MM kompozit materyalinin süperhidrofobik hale getirilmesinde kullanılan silan kaplama ajanının sahip olduğu alkil zincir uzunluğunun, hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyaliyle kaplı substrat yüzeyinin süperhidrofobik davranışı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla metiltrioksisilan (MTES), oktiltrioksisilan (OTES) ve heksadesiltrimetoksisilan (HDTMS) bileşikleriyle

hazırlanan A-HNT/MM/silan kaplı ve A-HNT/MM/silan@PDMS kaplı renkli cam yüzeylerinin su temas açısı değerleri ölçülerek, silan bileşimindeki fonksiyonel 1 C'lu metil-, 8 C'lu oktil- ve 16 C'lu hekzadesil- grubunun substrat yüzeyinin süperhidrofobikliğine katkısı araştırılmıştır. Ayrıca, A-HNT/MM/silan kaplı bileşiklere PDMS uygulaması yapılması durumunda elde edilen kaplamaların su temas açısı değerlerine ve mekaniksel özelliklerine PDMS'nin ne şekilde etki ettiği belirlenmiştir.

Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin, kullanılan silan ajanının bir fonksiyonu olarak değişimi grafiği Şekil 4.35'te ve farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanan renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan silan ajanıyla değişimi grafiği de Şekil 4.36'da gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan silan ajanıyla değişimi grafiği



Şekil 4.36. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin kullanılan silan ajanıyla değişimi grafiği

Kaplama formülasyonunda kullanılan PFOTES bileşiğinin fonksiyonel alkil grubunda yer alan flor (F) atomlarının kaplanan substrat yüzeyine süperhidrofobik bir özellik sağlamadaki etkisini belirlemek için Şekil 4.35'te yer alan deneysel veriler incelenmiş ve PFOTES ile aynı karbon (C) zincir uzunluğuna sahip OTES bileşiği kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/OTES kaplı substrat yüzeyinin su temas açısı değerinin A-HNT/MM/PFOTES kaplı substrat yüzeyinin su temas açısı değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, A-HNT/MM/OTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam yüzeylerinin su temas açısı değerlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.36). A-HNT/MM/OTES ile ve A-HNT/MM/OTES@PDMS ile kaplanmış numune yüzeylerinde su temas açısı değerleri temas açısı ölçüm cihazı ile sırasıyla 156,2° ve 143,1° olarak belirlenirken, A-HNT/MM/PFOTES ile ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış substrat yüzeylerinde bu değerler sırasıyla 163,0° ve 156,0° olarak ölçülmüştür. PFOTES gibi florosilan bileşikler, fonksiyonel alkil zincirinde yer alan C-F grubunun varlığından dolayı kaplamanın yüzey enerjisini önemli ölçüde azaltmaktadır (Bai vd. 2021). Bu nedenle, A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile elde edilen PDMS katmanı bulundurmayan ve bulunduran substrat yüzeylerinin, A-HNT/MM/OTES kompozit kaplama materyali ile elde edilen PDMS katmanı bulundurmayan ve bulunduran substrat yüzeylerinden daha düşük yüzey enerjisine sahip olduğu, PFOTES bileşiği kullanılarak kaplanan substrat yüzeylerinden ölçülen daha yüksek su temas açısı değerlerinden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, yapılarındaki fonksiyonel alkil gruplarında CH₂- (veya CH₃-) grubu bulunduran 8 C'lu OTES ve CF₂- (veya CF₃-) grubu bulunduran 8 C'lu PFOTES bileşikler arasında bir karşılaştırma yapıldığında, PFOTES bileşiğinin fonksiyonel alkil grubunda yer alan F atomlarının süperhidrofobik özellik üzerinde H'den daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Bu incelemenin ardından, A-HNT/MM kompozitinin süperhidrofobik bir kompozit haline getirilmesinde silan bileşiği olarak kullanılan MTES, OTES ve HDTMS bileşiklerinin sahip olduğu farklı alkil zincir uzunluklarının süperhidrofobik özellik üzerindeki etkisini belirlemek için Şekil 4.35'te ve Şekil 4.36'da yer alan su temas açısı verileri incelendiğinde, yüzeye en iyi süperhidrofobik özellik kazandıran silan bileşiğinin 16 C'lu HDTMS bileşiği olduğu görülmektedir. A-HNT/MM/silan ile kaplanmış ve ayrıca, PDMS katmanı da bulunduran A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış substrat yüzeylerinde su temas açısı değerleri sırasıyla MTES kullanılan numunelerde 148,0° ve 131,2°, OTES kullanılan numunelerde 156,2° ve 143,1° ve HDTMS kullanılan numunelerde de 159,3° ve 148,7° olarak ölçülmüştür. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, MTES ile gerçekleştirilen çalışmalarda PDMS katmanı bulundurmayan ve bulunduran her iki numunenin de tam olarak süperhidrofobik özellik göstermediği, silan bileşiğinde fonksiyonel grup olarak bulunan 1 C'lu metil- zincirinin yüzeye süperhidrofobik özellik kazandıracak kadar yeterli uzunlukta olmadığı, yüzeye damlatılan su damlacıklarının metil zincirleri arasından cam yüzey ile bir miktar temasta bulunduğu ve ölçülen su temas açılarından kaplanan yüzeyin yalnızca hidrofobik bir yüzey özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. OTES kullanılarak hazırlanan yalnızca A-HNT/MM/OTES ile kaplanmış numunelerin süperhidrofobik bir yüzey özelliğine sahip olduğu, ancak yüzeye püskürtülen ince PDMS katmanı ile birlikte bu özelliğin hidrofobik yüzey özelliğine dönüştüğü görülmüştür. Çalışmada kullanılan OTES'in sahip olduğu 8 C'lu oktil- grubu MTES'in sahip olduğu 1 C'lu metil- grubu ile kıyaslandığında, OTES ile substrat yüzeyinde daha uzun zincirli yapıda bir tabaka oluşturulmuş olduğu ve böylece, yüzeye 150,0°'den daha yüksek su temas açısı değeri ile süperhidrofobik bir özellik kazandırıldığı anlaşılmaktadır. Çalışmanın silan bileşiği olarak HDTMS kullanılarak gerçekleştirilen kısmında; elde edilen sonuçlar, yalnızca A-HNT/MM/HDTMS ile kaplanmış cam numune yüzeyinden elde edilen su temas açısı değerinin süperhidrofobik özelliğe sahip olduğunu, buna karşın mekanik dayanımı güçlendirmek amacıyla yüzeye uygulanan PDMS katmanı sonrası elde edilen numune yüzeyinde ise su temas açısı değerinde bir düşüşün meydana geldiğini ve yüzeyin hidrofobik bir karakter sergilediğini göstermiştir. Bu aşamada kullanılan HDTMS bileşiğinin 16 C'lu heksadesil- grubu, MTES ve OTES'in sahip olduğu alkil zincir uzunluklarından daha fazladır ve kullanılan HDTMS bileşiği, substrat yüzeyine kaplanan tabakanın daha uzun zincirli fonksiyonel gruplardan oluşmasını sağlamıştır. Böylece, silan ajanı olarak HDTMS kullanılmasıyla hazırlanan A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS ile kaplanmış substrat yüzeylerinde, MTES ve OTES silan ajanlarıyla hazırlanan kaplama çözeltileri ile kaplanmış substrat yüzeylerinden daha yüksek su temas açısı değerlerine ulaşılmış ve dolayısıyla, bu yüzeylerin daha yüksek süperhidrofobisiteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarında, silika filmlerin yüzeyinde bulunan -OH grupları ile silan bileşiklerindeki -OH grupları arasında su çıkışı gerçekleşmekte ve böylelikle, reaksiyonda kullanılan silan bileşiklerindeki -Si-R gruplarının substrat yüzeyine tutunması işlemi gerçekleşmektedir. Oluşan -Si-R grupları yüzeyde hidroliz olmayan ve dolayısıyla, hidrofobik özellikte bir tabaka oluşumuna yol açmaktadır. Yüzey -Si-R gruplarıyla kaplandığında, silika yüzeyinin sahip olduğu C-H bağı sayısı yüzeyin hidrofobik olma özelliğini etkilemektedir. Yüzeyde bulunan C-H bağı sayısı arttıkça, yüzeyin hidrofobik özelliğinde bir artış meydana gelmektedir (Raditoiu vd. 2020). Bu nedenle, A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanan

substrat yüzeylerinin süperhidrofobik karakteri, 1 C'lu metil- < 8 C'lu oktil- < 16 C'lu hegzadesil- sırasını izleyerek silan bileşiğindeki hidrofobik fonksiyonel alkil zincir uzunluğunun artmasıyla bir artış göstermektedir.

4.7. A-HNT/MM/Silan ve A-HNT/MM/Silan@PDMS Kompozit Materyalleri ile Kaplanan Renkli Cam Yüzeylerin Mekaniksel Testleri

Farklı silan ajanları kullanılarak A-HNT/MM kompozitinin süperhidrofobik hale getirilmesiyle hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerinin her birinin yüzeyinde ayrı ayrı Newton sertliği ve kalem çizme sertliği testleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.7'de farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış numune yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.7. Farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış renkli cam numunelerin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı, Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri

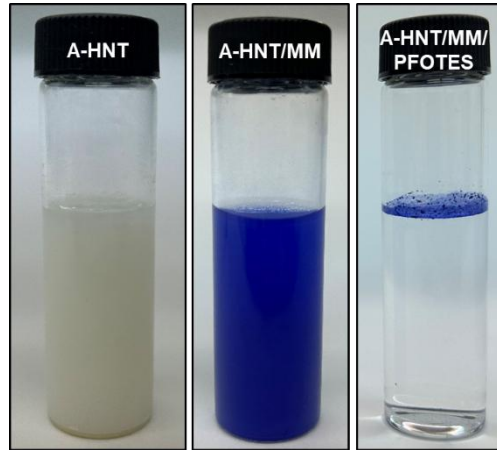
Numune	Silan ajanı	Su temas açısı (°)	Newton sertliği (N)	Kalem çizme sertliği
A-HNT/MM/MTES	MTES	148,0±2,4	0,2	3B
A-HNT/MM/OTES	OTES	156,2±0,8	0,1	<6B
A-HNT/MM/HDTMS	HDTMS	159,3±1,9	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES	PFOTES	163,0±2,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/MTES@PDMS	MTES	131,2±1,6	1,0	H
A-HNT/MM/OTES@PDMS	OTES	143,1±1,9	0,1	6B
A-HNT/MM/HDTMS@PDMS	HDTMS	148,7±1,1	0,1	<6B
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	PFOTES	156,0±2,0	0,2	4B

Bu çizelgede yer alan Newton sertliği ve kalem çizme sertliği değerleri incelendiğinde, A-HNT/MM yüzeyine kaplanan farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan ajanları ile yüzeyin sahip olduğu mekaniksel dayanım gücünün değiştiği görülmektedir. A-HNT/MM/silan kompozit materyalleri ile ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış numune yüzeylerinde silan ajanının sahip olduğu alkil zincir uzunluğunun artmasıyla cam yüzeyin mekaniksel dayanımının azaldığı görülmüştür. Bu davranış, A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanan substrat yüzeylerinde bulunan organik ve inorganik grupların nispi miktarları ile açıklanabilir. A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanan substrat yüzeylerinde yer alan organik apolar grupların zincir uzunlukları 1 C'lu metil- < 8 C'lu oktil- < 16 C'lu hegzadesil- sırasında artış göstermektedir. Bir başka ifadeyle, substrat yüzeyindeki kil minerali miktarı sabit iken; yüzeye kaplanan farklı silan bileşikleriyle birlikte substrat yüzeyinde bulunan organik grup miktarı, silan bileşiğinde yer alan fonksiyonel alkil zincir uzunluğu ile paralel olarak bir artış göstermektedir. Dolayısıyla, substrat yüzeyindeki organik yapı miktarının inorganik yapı miktarına oranı en fazla 16

C’lu heksadesil- fonksiyonel grubuna sahip silan bileşiği kullanıldığında ve en az da 1 C’lu metil- fonksiyonel grubuna sahip silan bileşiği kullanıldığında gerçekleştirilen kaplamada elde edilmektedir. Substrat yüzeyinde yer alan silan bileşiğindeki fonksiyonel organik grupların zincir uzunluğunun büyümesiyle, yüzeyde bulunan apolar organik yapı miktarında bir artış meydana gelmektedir. Bu durum, kaplanmış substrat materyali için ölçülen su temas açısı değerinde bir artış sağlarken, aynı zamanda substrat yüzeyinin daha yumuşak hale gelmesine ve mekaniksel dayanım gücünün zayıflamasına neden olmaktadır. Silan ajanı olarak PFOTES ve OTES kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış yüzeylerde aynı zincir uzunluğuna sahip florsuz ve florlu silan bileşikleri, kaplanmış cam yüzeyin mekaniksel özelliklerinde bir değişikliğe neden olmamıştır. Öte yandan, PFOTES ve OTES ile kaplanmış cam yüzeylere PDMS ile kaplama işlemi uygulanması sonucunda hazırlanan substrat yüzeylerinin mekaniksel özelliklerinde genel olarak bir iyileşme görülmüş ve yüzeyler mekaniksel olarak daha dayanıklı hale gelmiştir. Ayrıca, A-HNT/MM/OTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerle karşılaştırıldığında, süperhidrofobik renkli substrat yüzeyinin mekaniksel dayanımının A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış materyallerde daha iyi olduğu görülmektedir (Bkz. Çizelge 4.7).

4.8. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/Silan Kompozit Materyallerinin Karakterizasyon Testleri

A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile süperhidrofobik özelliğe sahip renkli yapıda yüzeylerin elde edilebilmesi için kullanılan A-HNT’nin, MM boyarmaddesi adsorplamış olan A-HNT/MM kompozitinin ve A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyalinin sahip olduğu hidrofilik ve hidrofobik özellikleri, bu materyallerin saf su içerisindeki dispersiyon davranışları gözlemlenerek incelenmiştir. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyallerinin saf su içerisindeki davranışları Şekil 4.37’de yer almaktadır.



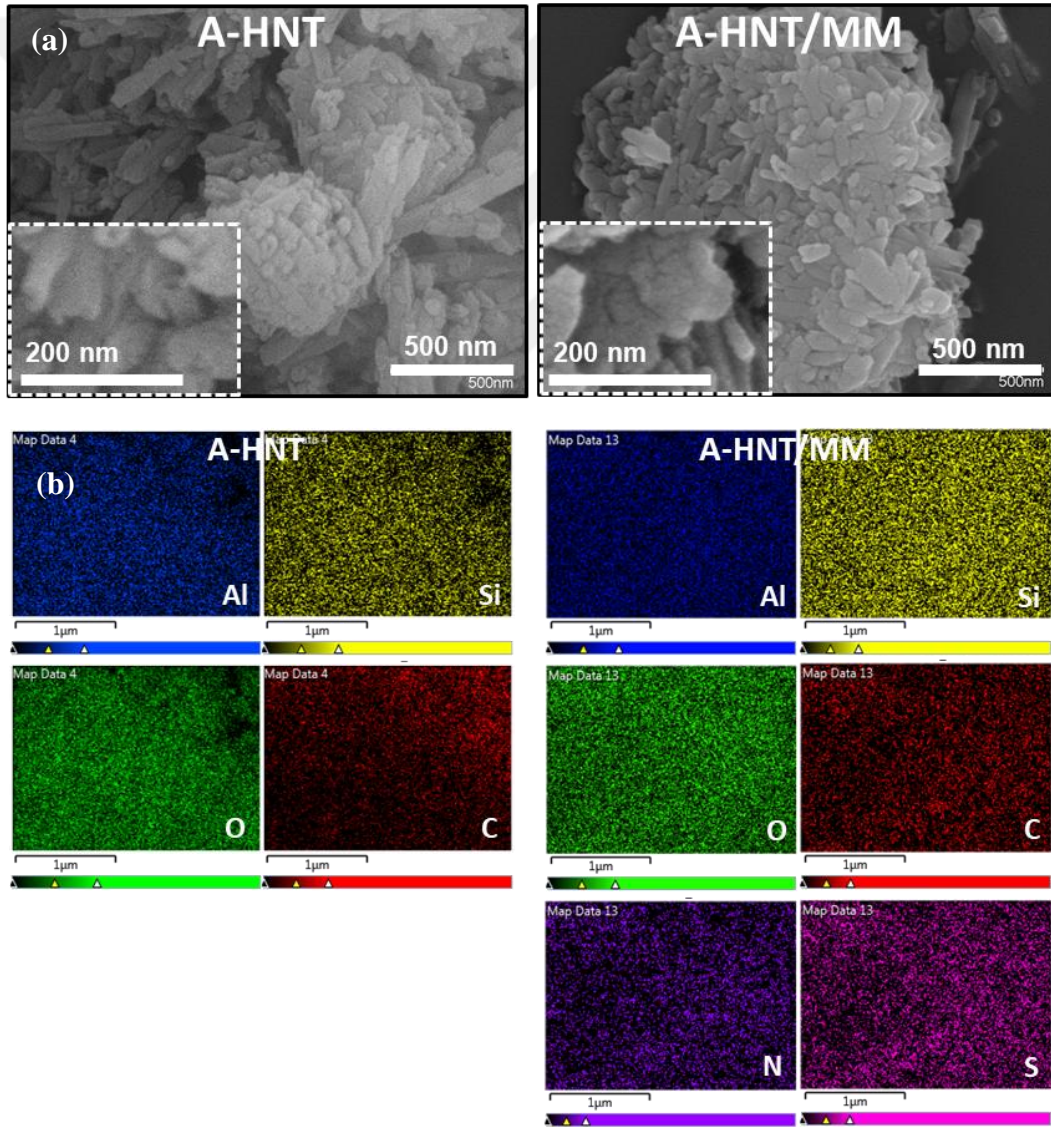
Şekil 4.37. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyallerinin saf sudaki davranışlarını gösteren fotoğraflar

Hidrofilik yüzeye sahip A-HNT partikülleri ve PFOTES ile kaplanmamış A-HNT/MM kompoziti saf suda homojen bir şekilde dağılım gösterirken; PFOTES ile kaplanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali, sahip olduğu

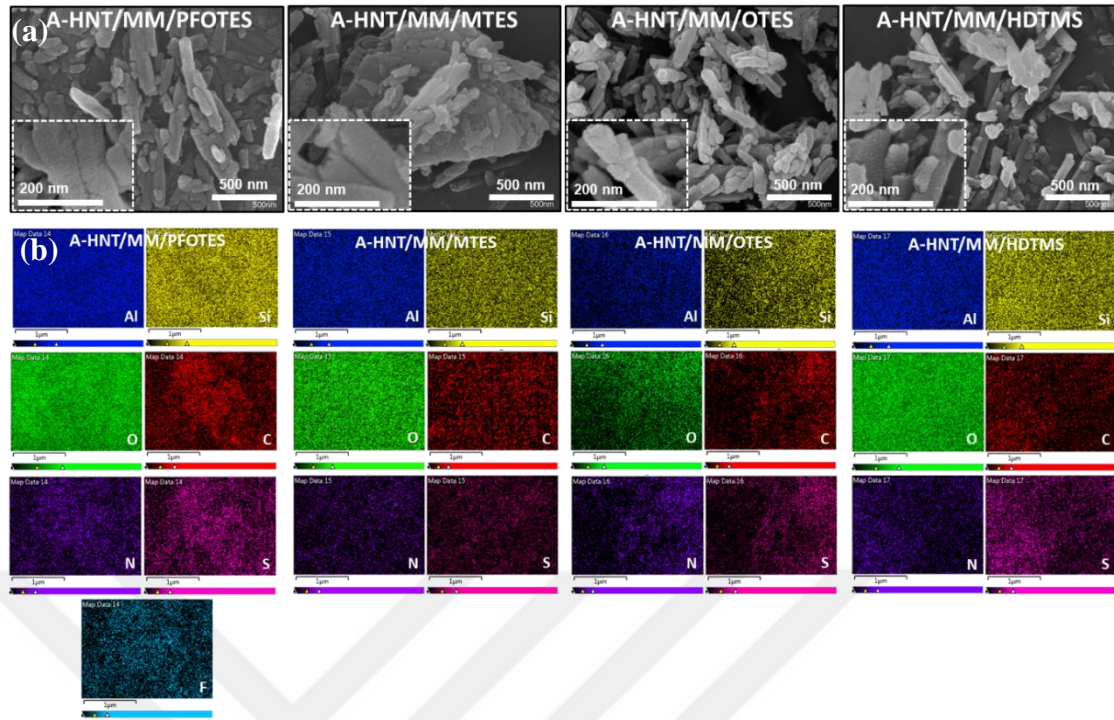
süperhidrofobik özellik sebebiyle saf su içerisinde disperse olmamış ve suyun yüzeyinde kalmıştır (Şekil 4.37).

4.8.1. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/Silan kompozit materyallerinin SEM, EDS, haritalama ve TEM analizleri

A-HNT, A-HNT/MM ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyallerinin morfolojik yapıları, elementlerin yapı içerisindeki dağılımları ve elementel kompozisyonu sırasıyla SEM, haritalama ve EDS analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.38’de A-HNT ve A-HNT/MM materyallerinin SEM ve haritalama görüntüleri ve Şekil 4.39’da A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyallerinin SEM ve haritalama görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.38. A-HNT ve A-HNT/MM materyallerinin a) SEM ve b) haritalama görüntüleri.

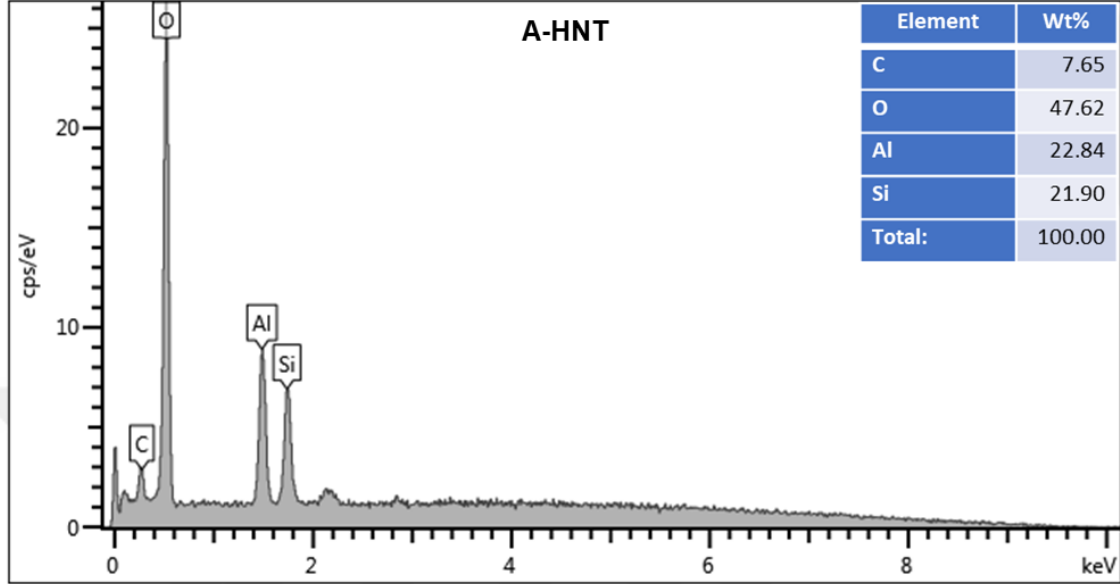


Şekil 4.39. A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyallerinin **a)** SEM ve **b)** haritalama görüntüleri.

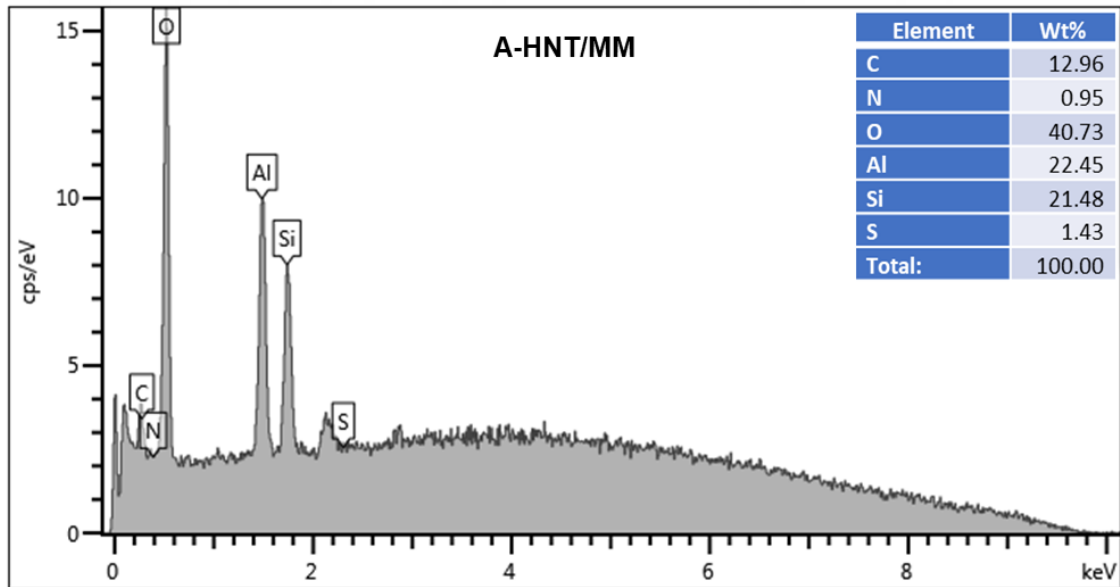
A-HNT ve A-HNT/MM materyallerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, düz bir yüzey morfolojisine sahip olan A-HNT materyalinin tübüler yapısı üzerine, MM boyarmaddesi tutundurulmasıyla birlikte yüzeyde pütürlü bir tabaka oluşumunun meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.38 (a)). Ayrıca, Şekil 4.38 (b)'de yer alan haritalama görüntülerinden; A-HNT yapısında yer alan alüminyum (Al), silisyum (Si), oksijen (O) ve karbon (C) elementlerinin yüzeyde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, yapıya MM boyarmaddesi eklenmesiyle birlikte A-HNT/MM materyali yüzeyinde diğer dört elemente ek olarak MM'nin yapısında bulunan azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin de homojen bir dağılımla yer aldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, MM boyarmaddesinin A-HNT yüzeyine başarılı bir şekilde adsorplandığını göstermektedir.

Farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyallerinin SEM ve haritalama görüntülerinin yer aldığı Şekil 4.39 (a)'da A-HNT/MM yüzeyinin kullanılan farklı silan bileşikleriyle kaplanması sonucunda yüzey yapısının daha da pütürlü bir görünüme sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.39 (b)'de verilen haritalama analizi sonuçlarından, farklı alkil zincir uzunluklarına sahip MTES, OTES ve HDTMS bileşikleriyle hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin yüzeyinde alüminyum (Al), silisyum (Si), oksijen (O) ve karbon (C) elementlerinin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, PFOTES kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinde ise bu elementlere ek olarak PFOTES'in yapısında yer alan flor (F) elementinin A-HNT/MM/PFOTES yüzeyinde homojen bir dağılıma sahip şekilde belirdiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan, A-HNT/MM kompozit materyal yüzeyinin, kullanılan silan bileşikleriyle homojen bir şekilde kaplanmış olduğu anlaşılmaktadır.

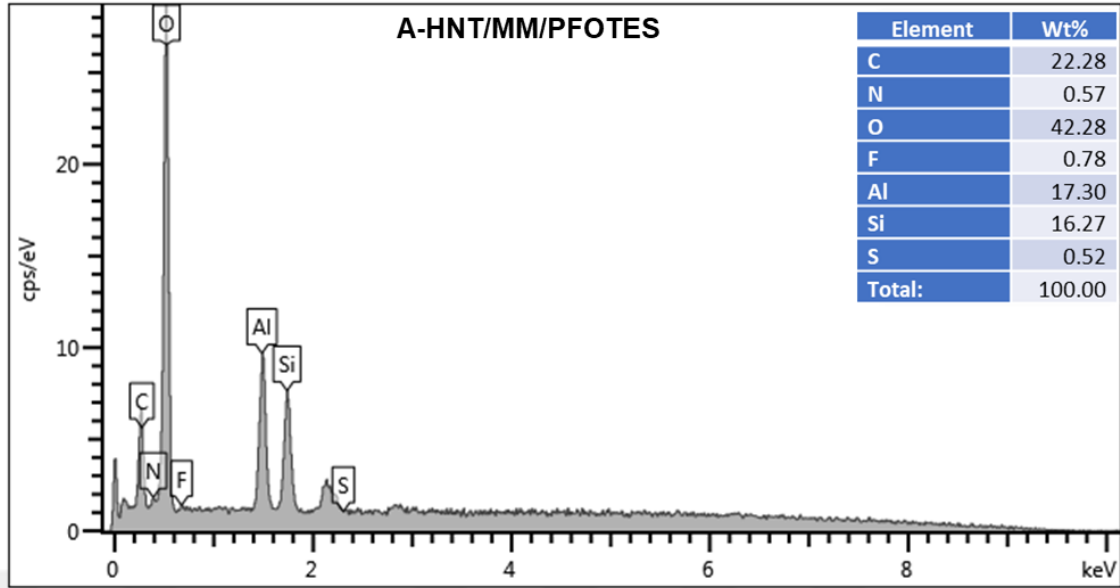
A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyallerinin elementel kompozisyonlarını belirlemek için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES materyalleri için elde edilen EDS spektrumları sırasıyla Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilmektedir.



Şekil 4.40. A-HNT materyalinin EDS spektrumu



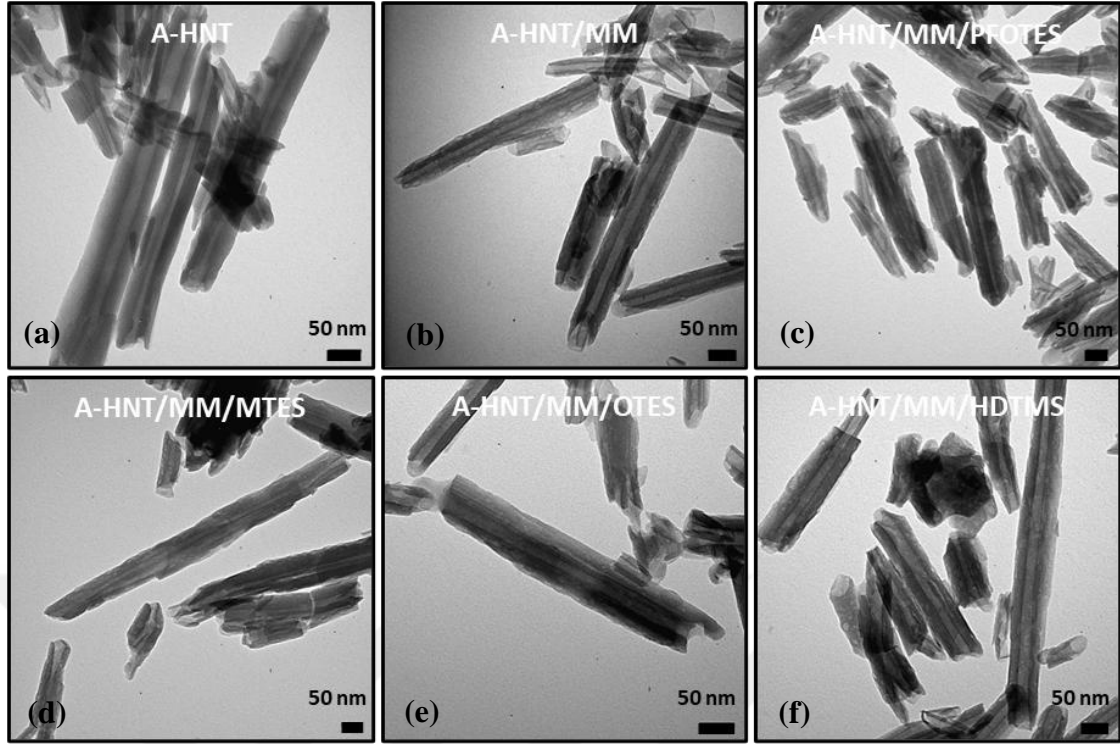
Şekil 4.41. A-HNT/MM kompozit materyalinin EDS spektrumu



Şekil 4.42. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin EDS spektrumu

Şekil 4.40 incelendiğinde, A-HNT kil mineralinin yüzeyinde yoğun olarak oksijen (O), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin yer aldığı ve safsızlık olarak %7,65 oranında karbon (C) elementi bulunduğu görülmektedir. Şekil 4.40 ve Şekil 4.41 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, MM boyarmaddesinin yapıya dahil edilmesiyle birlikte alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin yüzeydeki miktarının hemen hemen korunduğu ancak, boyarmadde yapısından ileri gelen karbon (C) elementi miktarında %5,31'lik bir artışın meydana geldiği ve aynı zamanda, yüzeyde %0,95 oranında azot (N) ile %1,43 oranında kükürt (S) elementlerinin de yer aldığı anlaşılmaktadır. A-HNT/MM kompozitinin PFOTES ile süperhidrofobik hale getirilmesiyle birlikte, yapıya dahil edilen floroalkil zincirlerinin A-HNT/MM/PFOTES yüzeyinde yer alan karbon (C) elementi miktarını %22,28'e çıkardığı ve aynı zamanda yüzeyde %0,78 oranında flor (F) elementinin bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.42). A-HNT/MM kompozitinin PFOTES ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde yer alan alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin miktarlarında meydana gelen azalış, yüzeyin PFOTES bileşiği ile başarılı bir şekilde kaplanmış olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.43'te A-HNT, A-HNT/MM ve farklı silan ajanları ile hazırlanmış A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin TEM görüntüleri verilmektedir.

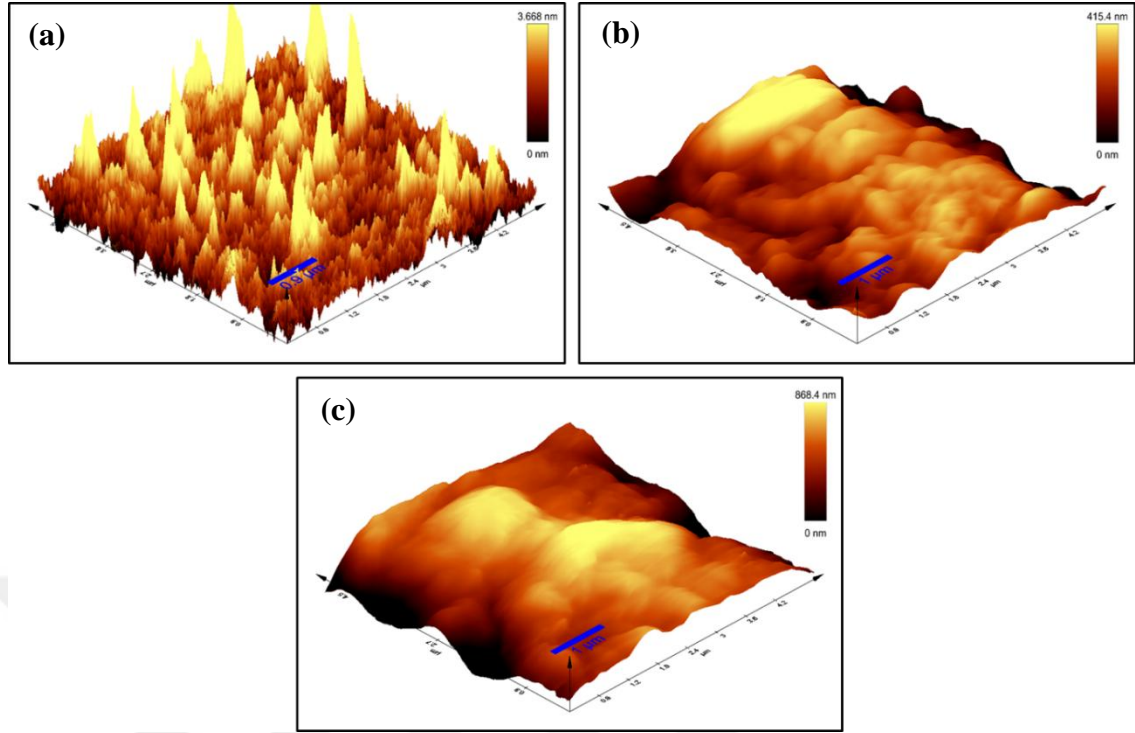


Şekil 4.43. a) A-HNT; b) A-HNT/MM ve c-f) farklı silan ajanları ile hazırlanmış A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin TEM görüntüleri

Şekil 4.43 (a) incelendiğinde, A-HNT'nin çok sayıda farklı büyüklükteki nanotüplerden oluştuğu görülmektedir. Nanotüplerin uzunlukları yaklaşık olarak 100 nm'den başlamakta ve mikrometre boyutuna kadar farklılıklar göstermektedir. MM adsorpsiyonu ile elde edilen A-HNT/MM materyalinde, MM'nin A-HNT yüzeyine tutunduğu, yüzeyde beliren küçük pütürlü yapıların oluşumuyla kanıtlanmaktadır ve aynı zamanda, MM adsorpsiyonu sonrasında A-HNT'nin tübüler boşluğunun korunarak yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik oluşmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.43 (b)). Farklı silan bileşikleri olan PFOTES, MTES, OTES ve HDTMS ile kaplanmış A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinde, organosilan gruplarının varlığı, yüzeyde hafif bir şekilde beliren saydam tabakalardan anlaşılmaktadır (Şekil 4.43 (c-f)). Bu sonuç, A-HNT/MM yüzeyine farklı silan bileşiklerinin başarılı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir. Jiang vd. (2020) yaptıkları çalışmada, boyarmadde adsorplamış HNT/heksametildisilazan/tetraetoksisilan kompozit materyalinin TEM analizinde benzer bir sonuç elde etmişlerdir.

4.8.2. PDMS, A-HNT/MM@PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyallerinin AFM analizleri

Sprey kaplama tekniği kullanılarak mikroskop camı yüzeylerine kaplanan PDMS, A-HNT/MM/PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyallerinin morfolojik yapıları ve yüzeyde ölçülen su temas açısı değerini büyük ölçüde etkileyen yüzey pürüzlülüğü, gerçekleştirilen AFM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.44'te PDMS, A-HNT/MM/PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerin 3-boyutlu AFM görüntüleri yer almaktadır.

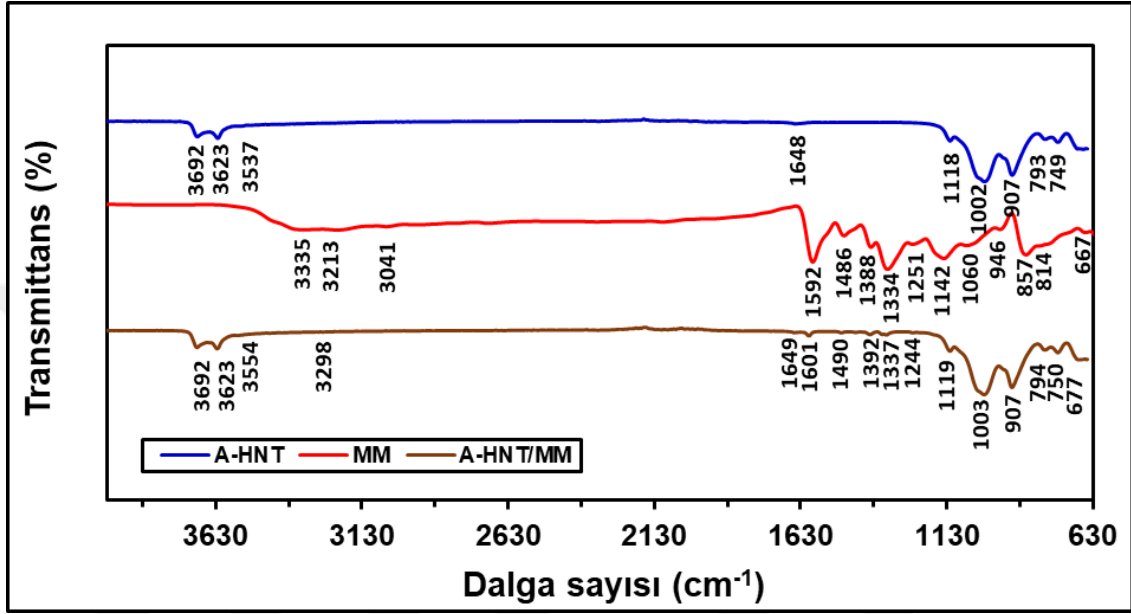


Şekil 4.44. a) PDMS; b) A-HNT/MM/PDMS ve c) A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerin 3-boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 4.44'te yer alan AFM analiz sonuçları incelendiğinde, $4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda RMS (R_q) (kök ortalama kare pürüzlülük) değerlerinin PDMS, A-HNT/MM/PDMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam numune yüzeylerinde sırasıyla 39,10 nm, 271,5 nm ve 723,6 nm olduğu ve aritmetik ortalama pürüzlülük (R_a) değerlerinin de sırasıyla 33,50 nm, 225,1 nm ve 694,9 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, cam numune yüzeylerine yapılan kaplama işlemlerinin yüzeyde bir pürüzlülük meydana getirdiğini göstermiştir. Yalnızca PDMS ile kaplanmış cam yüzeyde elde edilen pürüzlülük en düşük düzeydeyken, cam yüzey ile PDMS katmanı arasında MM tutundurulmuş kil mineralinin bulunduğu A-HNT/MM/PDMS kaplı cam yüzeyin pürüzlülük düzeyinde kil minerali varlığıyla birlikte bir artışın meydana geldiği görülmüştür. Benzer şekilde, cam yüzey ve PDMS katmanı arasında bulunan, yüzeye kaplanan ve florlu silan bileşiği de içeren A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalinin varlığında ise en yüksek pürüzlülük düzeyine ulaşılmıştır. Bu durum, hazırlanan kompozit kaplama materyalinin, yüzeye süperhidrofobik özellik sağlamak için gerekli yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu göstermiştir. Li vd. (2016)'nin yapmış olduğu çalışmada, trimetoksipropilsilan ve SiO_2 ile kaplanarak süperhidrofobik özellik kazandırılan cam numunesinin ortalama yüzey pürüzlülük değerinin 230,7 nm olduğu rapor edilmiştir. Benzer şekilde literatürde yer alan bir başka çalışmada Widati vd. (2019), cam yüzey üzerine yaptıkları $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /metiltrimetoksisilan kompozit materyali ile kaplama uygulamalarında kaplanmamış camın ve ayrı ayrı SiO_2/MTMS , TiO_2/MTMS ve $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{MTMS}$ ile kaplanmış cam numunelerinin AFM analizlerinde elde ettikleri RMS değerlerinin sırasıyla 4,10; 95,6; 76,3 ve 106,0 nm olduğunu bildirmişlerdir.

4.8.3. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin FTIR analizleri

Kil minerali partikülleri ile MM boyarmaddesi arasındaki etkileşimleri görmek için sırasıyla A-HNT kil mineralinin, MM boyarmaddesinin ve A-HNT/MM kompozitinin FTIR spektrumları kaydedilmiştir. Bu numuneler için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.45'te gösterilmektedir.



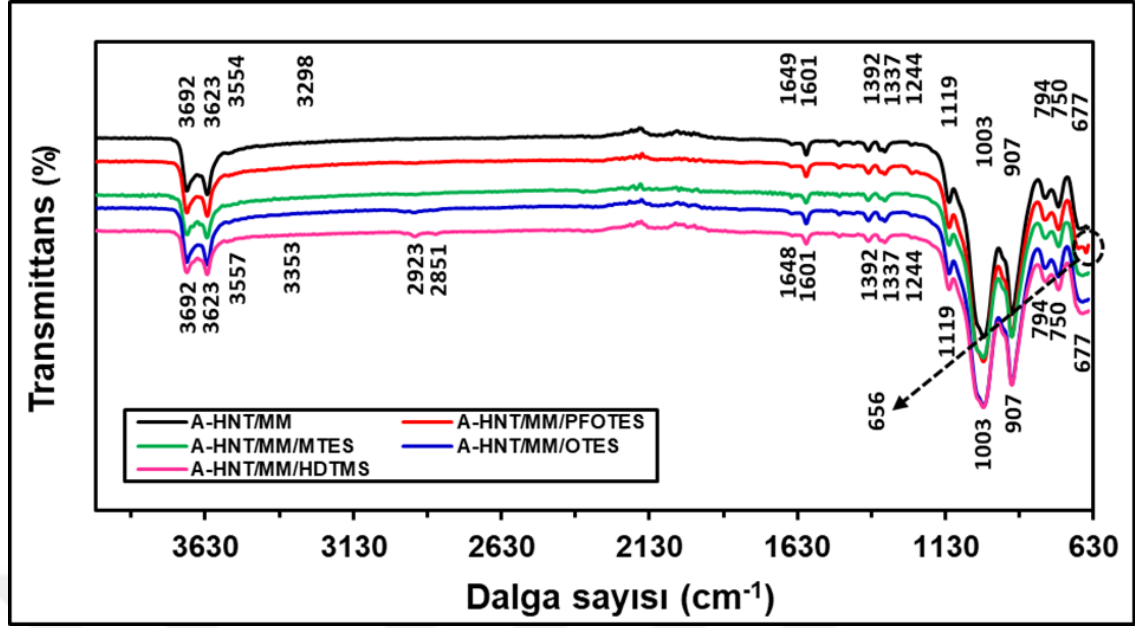
Şekil 4.45. A-HNT, MM boyarmaddesi ve A-HNT/MM kompoziti için kaydedilen FTIR spektrumları

Şekil 4.45'te yer alan A-HNT'nin FTIR spektrumunda 3692 cm^{-1} ve 3623 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pikler sırasıyla A-HNT'nin tübüler yapısının iç kısmında bulunan Al-OH gerilme titreşimlerine, 3537 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı katmanlar arasındaki suyun O-H gerilme titreşimine, 907 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki ise yine iç kısımdaki Al-O-OH eğilme titreşimine aittir (Khatri vd. 2016; Liu vd. 2019; Aytekin ve Hoşgün 2020). 1118 cm^{-1} 'de beliren pik A-HNT'nin uç kısımlarında bulunan Si-O gruplarının titreşiminden, 1002 cm^{-1} 'deki pik Si-O gerilme titreşiminden ve 793 cm^{-1} 'deki pik Si-O-Si grubuna ait simetrik gerilme titreşiminden ve 749 cm^{-1} 'deki pik Si-O-Al grubunun dikey gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. Ayrıca; 1648 cm^{-1} 'de görülen pik, ara katmanlarda adsorplanan suyun O-H eğilme titreşimine aittir (Luo vd. 2011; Aytekin ve Hoşgün 2020; Altun ve Ecevit 2022; Nambiar vd. 2022). MM boyarmaddesi, yapısında kristal su içermektedir. Dolayısıyla, MM boyarmaddesine ait FTIR spektrumunda, 3335 cm^{-1} ve 3213 cm^{-1} 'de görülen pikler suya ait O-H gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. MM boyarmaddesi için kaydedilen FTIR spektrumunda, 3041 cm^{-1} 'de yer alan geniş absorpsiyon bandı heterosiklik C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Aromatik halkaların karakteristik C=C ve C=N bağlarının gerilme bandı MM'ye ait spektrumda 1592 cm^{-1} 'de tespit edilirken, A-HNT/MM'ye ait FTIR spektrumunda bu pikin 1601 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmektedir. MM'nin FTIR spektrumunda, C-H eğilme titreşimi 1486 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, C=N gerilme titreşimi 1334 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikler, A-HNT/MM

spektrumunda sırasıyla 1490 cm^{-1} ve 1337 cm^{-1} dalga sayılarında belirlemektedir. Ayrıca; MM spektrumunda 1388 cm^{-1} 'de ve A-HNT/MM spektrumunda 1392 cm^{-1} 'de görülen pikler, MM'nin yapısında bulunan aromatik halkaların varlığına karşılık gelmektedir (Ovchinnikov vd. 2016; Alvarez-Torrellas vd. 2019; Shaik vd. 2022). A-HNT ve MM'de görülen bazı karakteristik piklerin dalga sayıları, A-HNT/MM partiküllerine ait FTIR spektrumunda boyarmadde ve kil minerali arasında meydana gelen etkileşimler nedeniyle hafif kaymalar şeklinde ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, MM boyarmaddesinin A-HNT kil minerali üzerine başarılı bir şekilde adsorplandığını göstermektedir.

Çok katmanlı alüminosilikat tabakalardan oluşan HNT'ler, her katmanında iç yüzeyde Al-OH ve dış yüzeyde Si-OH grupları içermektedir. Bu nedenle, HNT'lerin iç ve dış yüzeylerinin kimyası farklılık göstermektedir. Bu farklılık, yüzey yükü sıfırdan farklı türlerin seçici bir şekilde adsorpsiyonunda oldukça etkilidir (Bretti vd. 2016). Sırasıyla iç ve dış yüzeyde bulunan Al-OH ve Si-OH grupları, izoelektrik noktalarına karşılık gelen düşük veya yüksek pH değerlerinde pozitif veya negatif olmak üzere pH'a oldukça bağlı bir yüzey yükü sergiler (Tari vd. 1999). Zhao vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada; HNT için yüzeydeki toplam negatif yük miktarının toplam pozitif yük miktarına eşit olduğu pH değeri olan pH_{PZC} değerini 2,8 olarak bildirmişlerdir. Bu durumda, pH_{PZC} değeri olan 2,8'in altındaki pH değerlerinde HNT'nin net yüzey yükünün pozitif, 2,8'den daha yüksek pH değerlerinde ise negatif olacağı anlaşılmaktadır. MM boyarmaddesinin A-HNT üzerine adsorpsiyonu sulu çözelti ortamında, pH değerinin HNT'nin pH_{PZC} değerinden yüksek olduğu nötral ortamda gerçekleştirilmiştir. Nötral pH değerine sahip ortamda, dış yüzey ve kenarlarda bulunan Si-OH gruplarının proton kaybı nedeniyle negatif yüklenmesi, yüzeyde negatif yük fazlalığına neden olmaktadır. Bu nedenle, MM çözeltisi ortamında adsorbent olarak görev yapan A-HNT'nin net yüzey yükü negatiftir. Katyonik bir boyarmadde olan MM'nin negatif yüzey yüküne sahip A-HNT üzerine adsorpsiyonu iki yapı arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimlere dayalı olabilmekle birlikte, boyarmadde ile kil minerali arasında oluşan H-bağlarıyla da gerçekleşebilmektedir.

Hazırlanan A-HNT/MM kompozitine süperhidrofobik özellik kazandırmak amacıyla, farklı fonksiyonel gruplara ve farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan bileşikleri ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmesi sonucunda elde edilen A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin FTIR spektrumları kaydedilmiştir. Farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri için kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4.46'da verilmektedir.

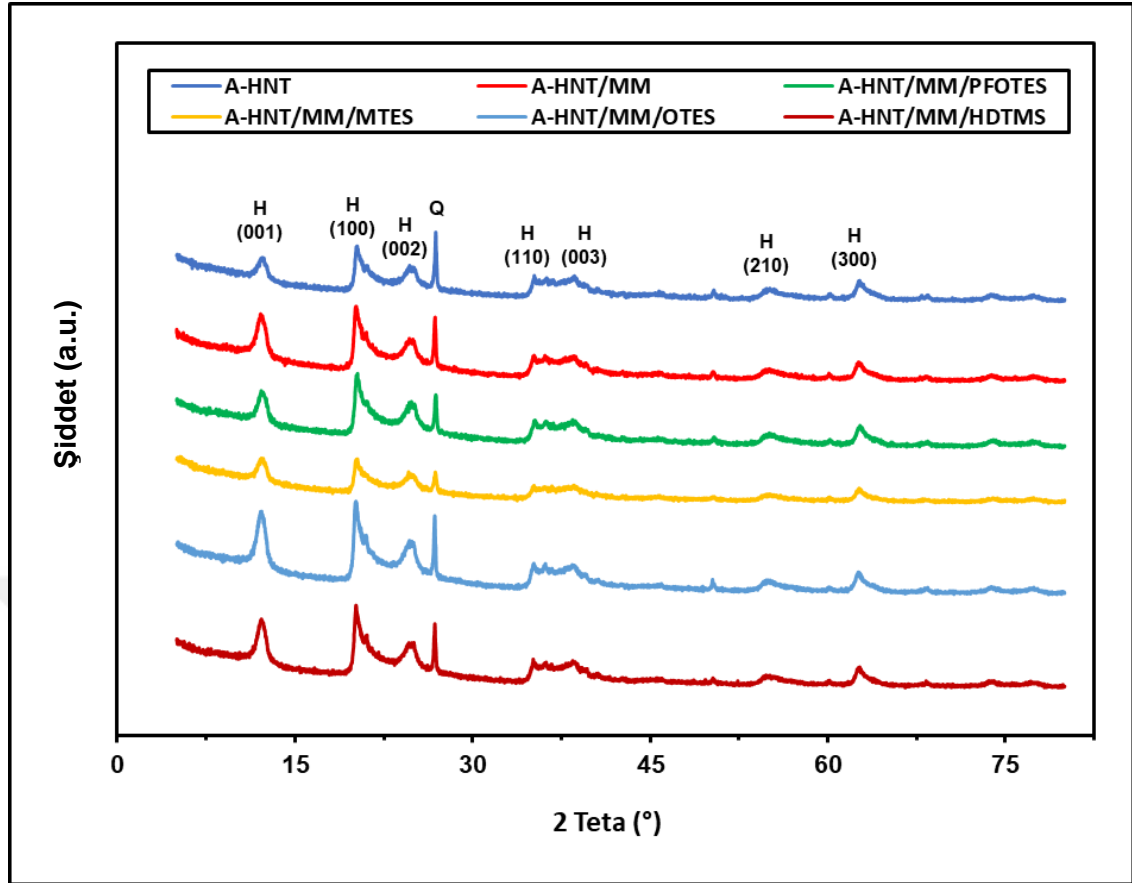


Şekil 4.46. Farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri için kaydedilen FTIR spektrumları

Şekil 4.46 incelendiğinde, A-HNT/MM materyaline ait karakteristik absorpsiyon piklerinin tamamına yakınının tüm kompozit materyallerde benzer şekilde belirdiği görülmektedir. A-HNT/MM yüzeyinin modifikasyonu için kullanılan silan bileşiklerinin fonksiyonel gruplarına bağlı olarak A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerine ait spektrumlarda farklı absorpsiyon pikleri belirmektedir. A-HNT/MM yüzeyinin modifikasyonu ile birlikte 2923 cm^{-1} 'de ve 2851 cm^{-1} 'de görülen iki yeni pik, silan bileşiklerinin alkil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu piklerin şiddeti, kullanılan silan bileşiğindeki fonksiyonel 1 C'lu metil-, 8 C'lu oktil- ve 16 C'lu hegzadesil- gruplarının uzayan alkil zinciri ile birlikte artış göstermektedir. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin FTIR spektrumunda 656 cm^{-1} 'de beliren karakteristik absorpsiyon piki, PFOTES bileşiğindeki C-F bağı titreşimine aittir (Heale vd. 2019). Elde edilen bu spektrumlar, A-HNT/MM kompozitinin farklı silan bileşikleriyle başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

4.8.4. A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin XRD analizleri

A-HNT'nin kristal yapısını karakterize etmek ve A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması sırasında kil minerali yapısında meydana gelmesi olası değişiklikleri belirlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. A-HNT, A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS partiküllerinin XRD desenleri Şekil 4.47'de yer almaktadır.



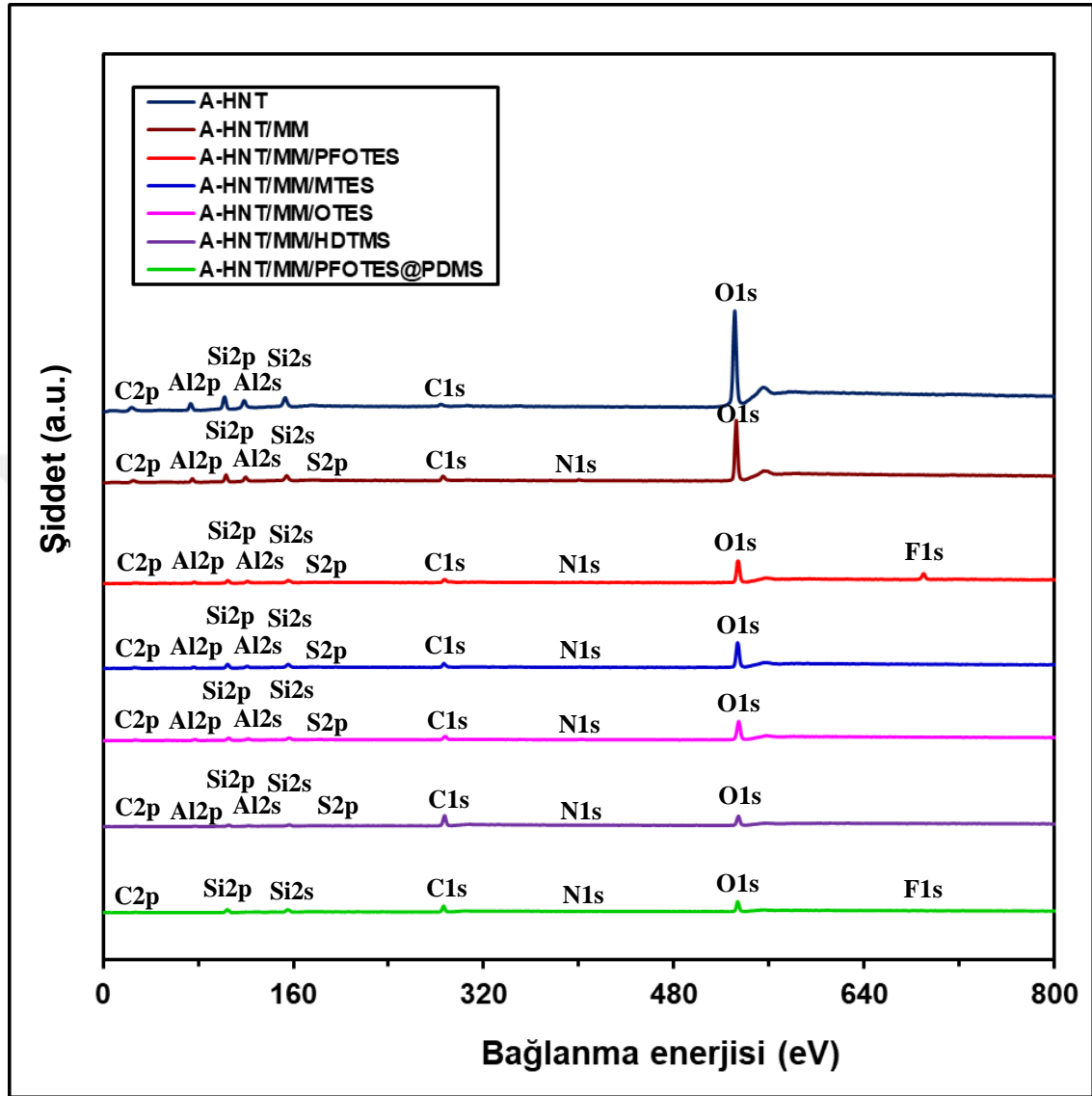
Şekil 4.47. A-HNT, A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS partiküllerinin XRD desenleri

A-HNT için Toz Kırınım Standartları Müşterek Komitesi (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)) 00-0029-1487 kart numarası ile eşleşen, (001), (100), (002), (110), (003), (210) ve (300) düzlemlerine karşılık gelen kırınım piklerinin (Luo vd. 2011; Barakat vd. 2019; Daou vd. 2020), hem A-HNT/MM kompoziti hem de farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyalleri için aynı kaldığı görülmektedir (Şekil 4.47). Bu durum, adsorpsiyon ve modifikasyon işlemleri sırasında A-HNT'nin kristal yapısında herhangi bir değişikliğin meydana gelmediğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, katı HNT partiküllerinde halloysit nanotüpün yanı sıra, az miktarda kuvarsın da bulunduğu elde edilen XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. Literatürde de buna benzer sonuçların elde edildiği bazı adsorpsiyon veya modifikasyon çalışmaları bulunmaktadır (Joussein vd. 2005; Deng vd. 2008; Luo vd. 2010).

4.8.5. A-HNT, A-HNT/MM materyallerinin ve cam yüzeye kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin XPS analizleri

Toz A-HNT kil mineralinin ve A-HNT/MM kompozitinin ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerin kimyasal kompozisyonu, gerçekleştirilen XPS analizleri ile incelenmiştir. A-HNT kil mineralinin, A-HNT/MM kompozitinin ve cama kaplanmış

A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin XPS spektrumları Şekil 4.48’de gösterilmektedir.



Şekil 4.48. A-HNT kil mineralinin, A-HNT/MM kompozitinin ve cama kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin XPS spektrumları

Şekil 4.48’de verilen genel XPS spektrumlarında; A-HNT yüzeyinde karbon (C), oksijen (O), silisyum (Si) ve alüminyum (Al) elementleri tespit edilirken, A-HNT/MM kompozit materyalinde bu elementlere ek olarak azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin de var olduğu görülmektedir. MM boyarmaddesi karbon (C), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) elementlerini içermektedir. A-HNT’de bulunmayan azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin, A-HNT/MM kompozit yapısında görülmesi MM boyarmaddesinin A-HNT üzerine adsorplandığını kanıtlamaktadır. A-HNT/MM/PFOTES spektrumunda ortaya çıkan F1s piki, düşük yüzey enerjisi sağlayan flor (F) elementinin kompozit yapı içerisinde yer aldığını göstermektedir. Farklı silan bileşikleriyle hazırlanan cama kaplanmış A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin XPS spektrumları, A-HNT/MM

kompozitinin XPS spektrumuyla karşılaştırıldığında, silan bileşiğindeki fonksiyonel alkil zincirindeki C atomu sayısı artışıyla birlikte yapıdaki C1s pik şiddetinde bir artma ve O1s pik şiddetinde bir azalma meydana gelmektedir. Bu sonuçlar, A-HNT/MM kompozit materyalinin yüzey modifikasyonunun, farklı silan bileşikleriyle başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Literatürde, süperhidrofobik özelliğe sahip kil mineralleri hazırlanmasıyla ilgili yapılan farklı çalışmalarda gerçekleştirilen XPS analizlerinde, benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Dong vd. 2017; Qu vd. 2021).

PDMS içermeyen A-HNT/MM/PFOTES ve PDMS içeren A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin genel XPS spektrumları karşılaştırıldığında, cam yüzey üzerine PDMS içeren bir kaplamanın uygulanmasıyla birlikte A-HNT/MM/PFOTES'in XPS spektrumundaki F1s pikinin şiddetinde bir azalma meydana geldiği ve ayrıca, Al2s, Al2p ve S2p piklerinin kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.48). Bu durum, yüzeye kaplanan PDMS tabakasıyla, yüzeydeki alüminyum (Al), kükürt (S) ve flor (F) elementlerinin içeriğinin azalmış olduğunu göstermektedir. A-HNT/MM/PFOTES'te yer alan C1s, Si2s ve Si2p piklerinin, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyde şiddetini ve miktarını bir miktar artırması PDMS'nin cam yüzeye başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamaktadır.

A-HNT kil minerali, A-HNT/MM kompoziti ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan cam yüzeye kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalleri için XPS analizinden elde edilen elementel analiz sonuçları Çizelge 4.8'de listelenmektedir.

Çizelge 4.8. A-HNT kil minerali, A-HNT/MM kompoziti ve farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan cam yüzeye kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalleri için XPS elementel analiz sonuçları

Materyal	C (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Al (%)	Si (%)	F (%)
A-HNT	3,20	70,0	-	-	11,7	15,1	-
A-HNT/MM	12,5	45,0	1,51	2,39	14,7	23,9	-
A-HNT/MM/PFOTES	21,0	39,4	0,630	0,230	13,1	17,8	7,84
A-HNT/MM/MTES	20,1	42,0	1,20	0,300	10,1	26,3	-
A-HNT/MM/OTES	23,3	39,2	1,34	0,560	12,5	23,1	-
A-HNT/MM/HDTMS	60,9	19,9	1,10	0,290	5,01	12,8	-
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS	41,7	25,0	0,310	-	-	32,6	0,390

Süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin hazırlanması için ana çıkış maddesi olan A-HNT'nin yapısında yalnızca safsızlık olarak karbon (C) ve ana bileşen olarak oksijen (O), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). Kil minerali yüzeyine MM boyarmaddesinin adsorplanması sonucunda elde edilen A-HNT/MM kompozitinin yapısında %1,51 azot (N) elementi ve %2,39 kükürt (S) elementi bulunması, MM boyarmaddesinde bulunan azot (N) ve kükürt (S) elementlerinin kimyasal yapıya dahil olduğunu ve A-HNT/MM kompozitinin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.

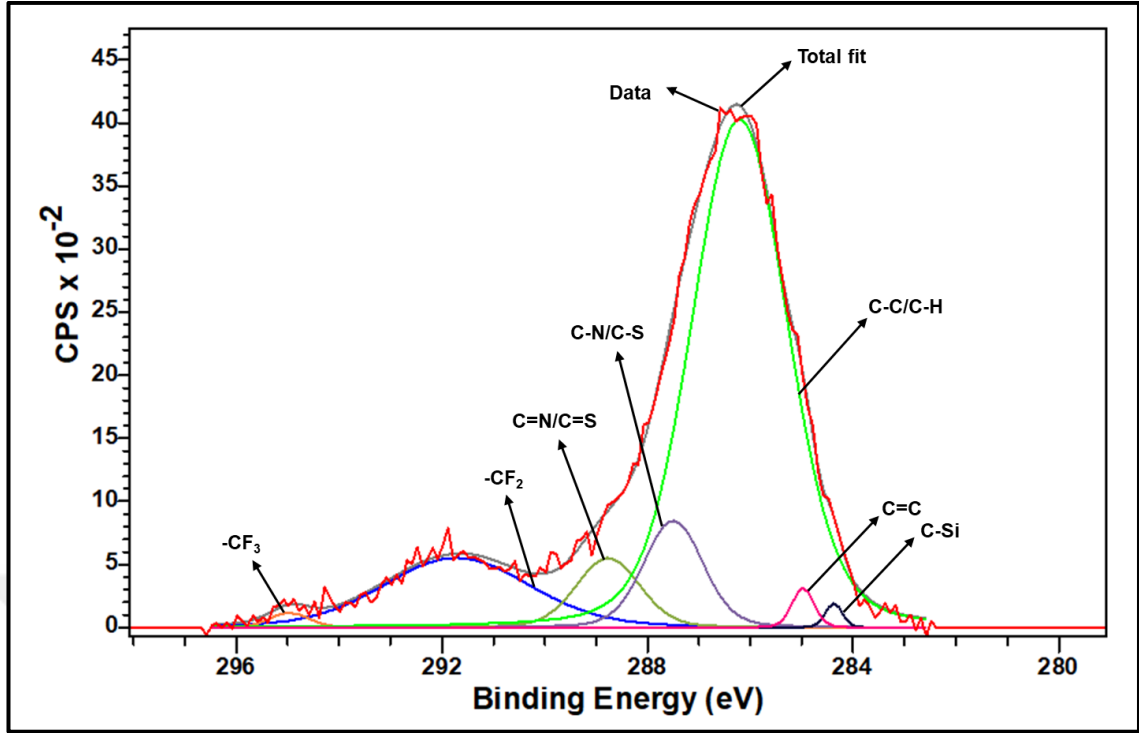
A-HNT/MM'nin kimyasal kompozisyonu ile karşılaştırıldığında, A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyde karbon (C) elementi miktarında bir artma ve silisyum (Si) elementi miktarında bir azalma gerçekleşmektedir (Çizelge 4.8). Ayrıca, A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyde yeni bir element olarak flor (F) elementi yer almaktadır. Bu sonuç, A-HNT/MM kompozitine çok sayıda flor (F) elementi içeren 8 C'lu fonksiyonel alkil grubuna sahip bir silan bileşiğinin (PFOTES'in) başarılı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

A-HNT/MM, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS bileşiklerinin XPS analiz sonuçları karşılaştırıldığında, A-HNT/MM'den A-HNT/MM/MTES'e, A-HNT/MM/OTES'e ve A-HNT/MM/HDTMS'ye doğru gidildikçe yapıda yer alan karbon (C) elementi miktarında %12,5'ten sırasıyla %20,1'e, %23,3'e ve %60,9'a bir artış söz konusu olmaktadır (Çizelge 4.8). Ayrıca; MTES, OTES ve HDTMS modifiyeli A-HNT/MM kompozitlerinin silisyum (Si) elementi miktarları karşılaştırıldığında, MTES'ten HDTMS'ye doğru gidildikçe yapıdaki karbon (C) elementi miktarındaki artışla birlikte silisyum (Si) elementi miktarında %26,3'ten %12,8'e bir azalma meydana gelmektedir.

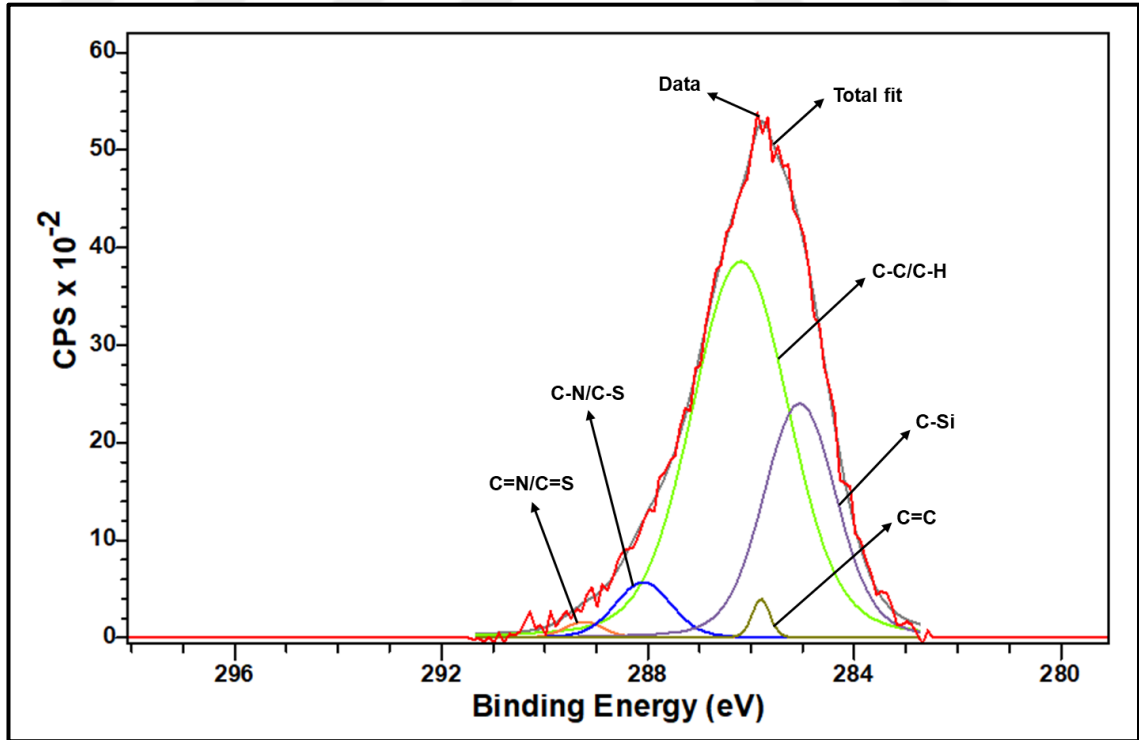
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalinin XPS analizinde kil mineraline ait kükürt (S) ve alüminyum (Al) elementleri tespit edilememiş ve ayrıca, PFOTES'ten kaynaklanan yapıdaki flor (F) elementi miktarı A-HNT/MM/PFOTES kompozitinde %7,84 iken, bu miktar A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyalinde %7,84'ten %0,390'a düşmüştür (Çizelge 4.8). Elde edilen bu sonuçlar, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanan cam yüzeyde en üst tabaka olarak uygulanan PDMS tabakasının A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyal tabakasını büyük ölçüde kapattığını göstermektedir.

Gerçekleştirilen XPS analiz sonuçları, cam yüzeylerin kullanılan kompozit kaplama materyalleri ile başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulamaktadır.

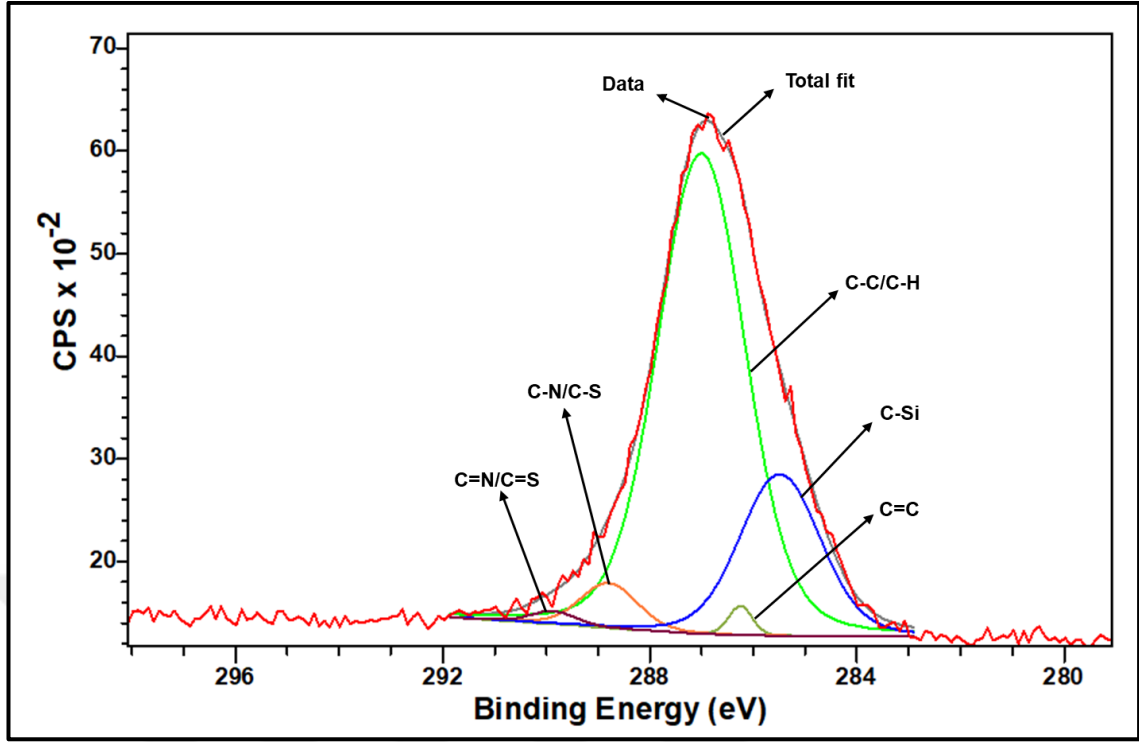
Farklı silan bileşiklerini kullanarak hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları sırasıyla Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te ve Si2p spektrumları sırasıyla Şekil 4.54, Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de verilmektedir.



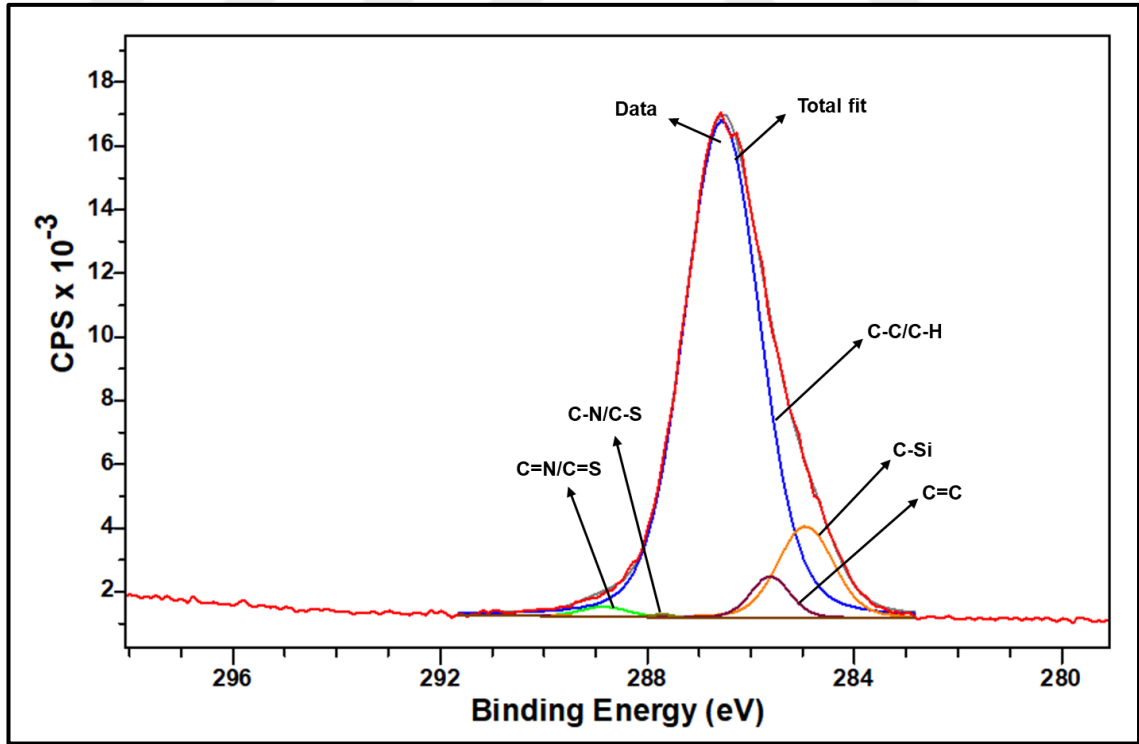
Şekil 4.49. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu



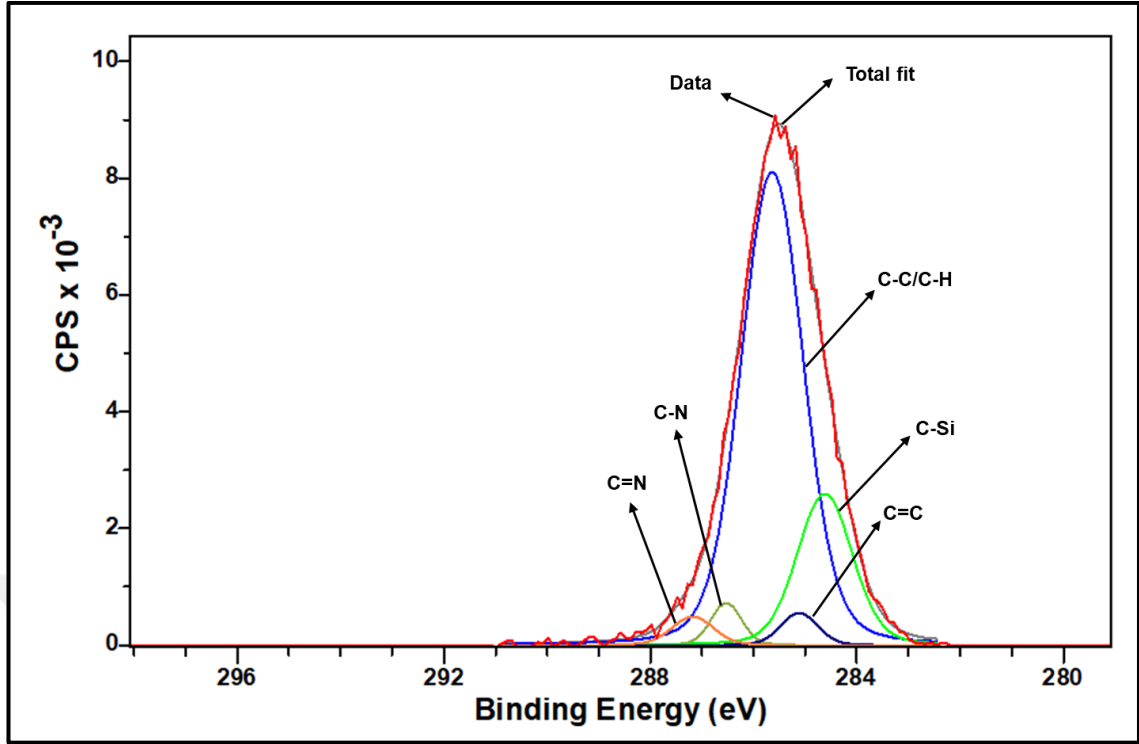
Şekil 4.50. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu



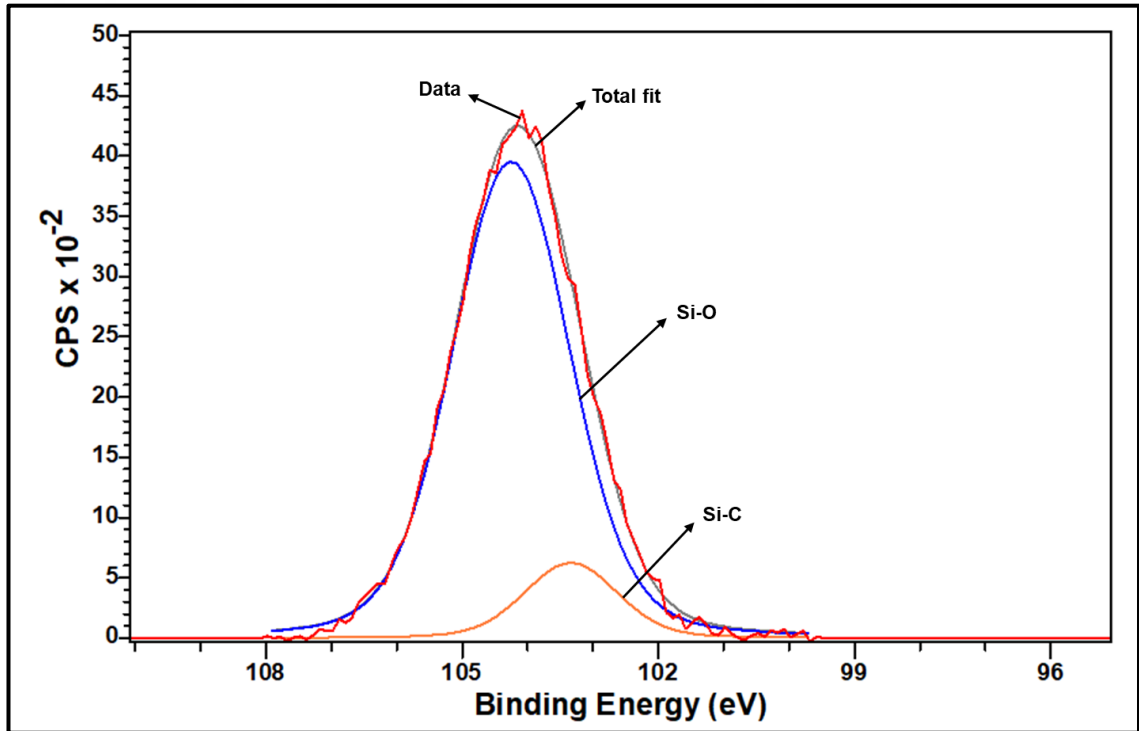
Şekil 4.51. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu



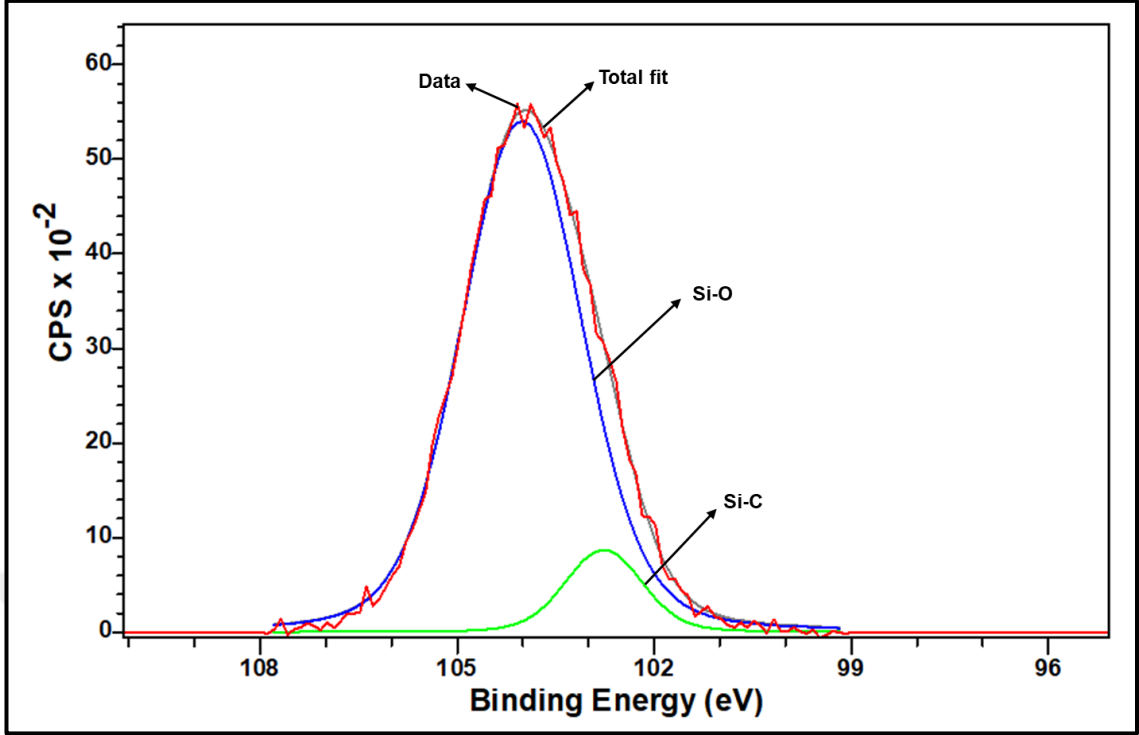
Şekil 4.52. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu



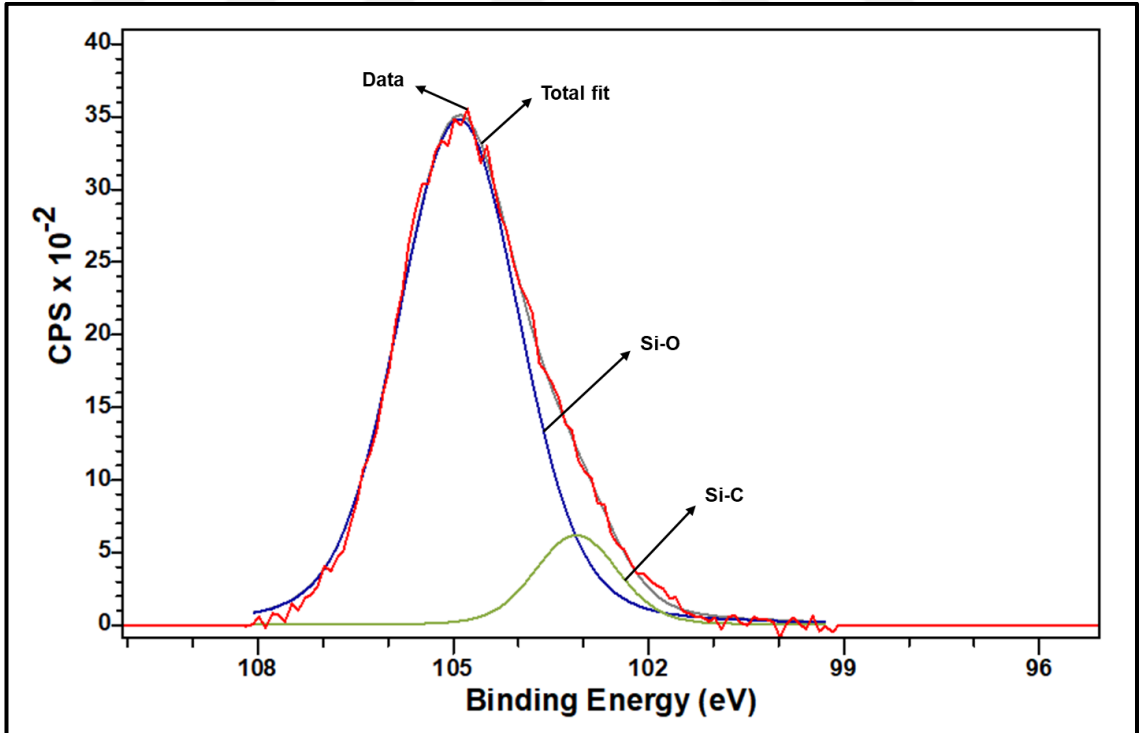
Şekil 4.53. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu



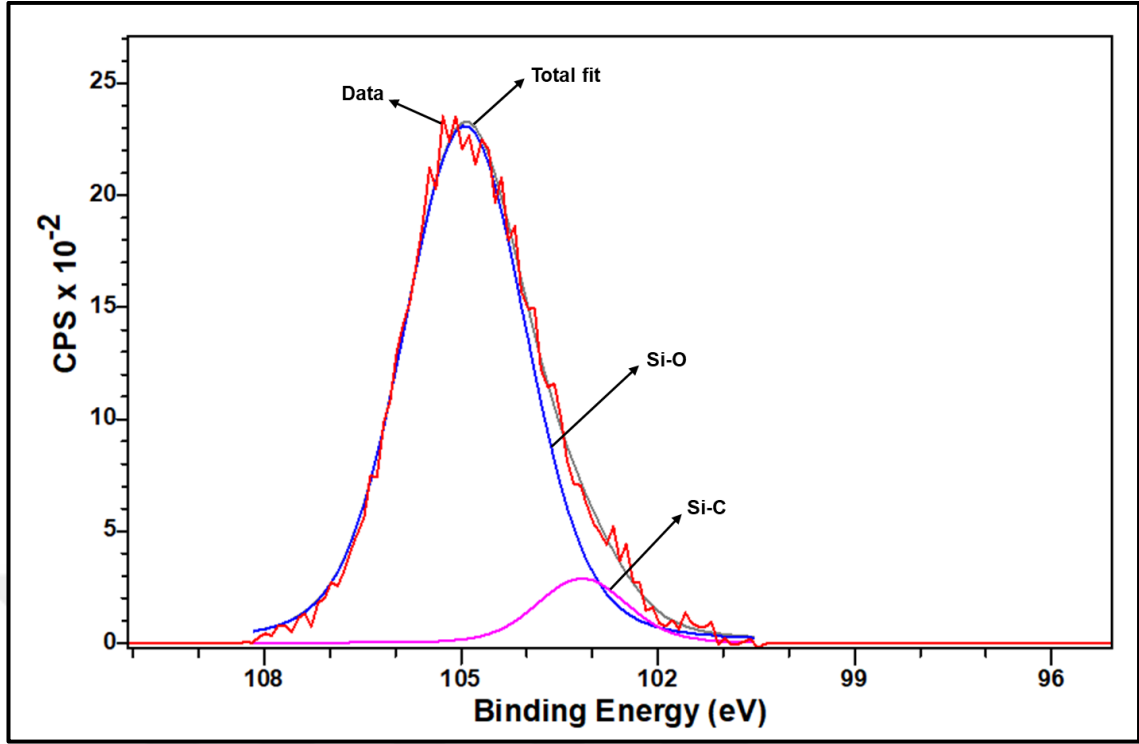
Şekil 4.54. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu



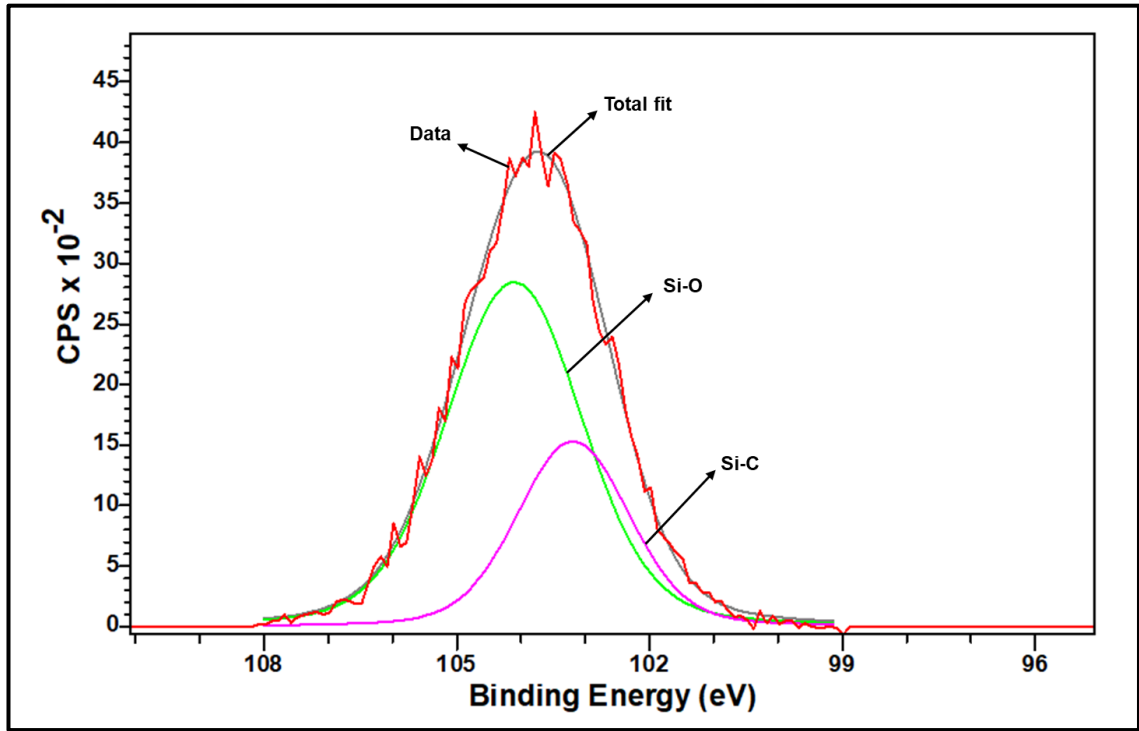
Şekil 4.55. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu



Şekil 4.56. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu



Şekil 4.57. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu



Şekil 4.58. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumu

Şekil 4.49'da verilen A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumuna bakıldığında C-C/C-H, C-N/C-S, C=N/C=S, C-Si, C=C, -CF₂ ve -CF₃ bağlarına ait piklerin var olduğu anlaşılmaktadır. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumunda yer alan 286,2 eV'daki pik C-C/C-H bağlarına karşılık gelirken, 287,5 eV ve 288,8 eV'da yer alan pikler sırasıyla MM boyarmaddesinin yapısında bulunan C-N/C-S ve C=N/C=S bağlarına, 291,7 eV ve 295,0 eV'daki pikler de PFOTES bileşiğinin floroalkil zincirinde yer alan -CF₂ ve -CF₃ bağlarına aittir. Ayrıca 284,4 eV ve 285,0 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla C-Si ve C=C bağlarına ait pikler yer almaktadır. Elde edilen bu sonuç, cam yüzeyin A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyaliyle başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulamaktadır. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu sonuçları, literatürde PFOTES bileşiği ile süperhidrofobik yüzeylerin elde edilmesi çalışmalarında gerçekleştirilen XPS analiz sonuçlarıyla uyum göstermektedir (Tombesi vd. 2019).

Şekil 4.50-4.52'de sunulan ve sırasıyla A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylere ait olan yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları incelendiğinde, kaplanmış cam yüzeylerin yapılarında C-C/C-H, C-N/C-S, C=N/C=S, C-Si ve C=C bağlarına ait piklerin bulunduğu görülmektedir. A-HNT/MM/MTES kaplı camdan, A-HNT/MM/OTES kaplı ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı camlara doğru gidildikçe yapıda yer alan C-Si bağının miktarında bir azalma söz konusudur. Bir başka ifadeyle, MTES, OTES ve HDTMS bileşikleriyle kaplanmış olan cam yüzeylerde en fazla C-Si bağı A-HNT/MM/MTES kaplı camda iken, en az C-Si bağı A-HNT/MM/HDTMS kaplı camda yer almaktadır. Bunun nedeni, kompozit kaplamalarda kullanılan silan bileşiklerinin farklı alkil zincir uzunluklarına sahip olmasıdır. MTES'te, OTES'te ve HDTMS'de fonksiyonel alkil bileşiği olarak sırasıyla 1 C'lu, 8 C'lu ve 16 C'lu zincir uzunluklarına sahip alkil bileşikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla, silan bileşiğindeki alkil zincir uzunluğu arttıkça C-H bağı miktarında bir artış söz konusu olmakla birlikte, C-Si bağı miktarında da bir azalma meydana gelmektedir. A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları, cam yüzeylere kaplamaların tutunduğunu göstermektedir ve ayrıca, genel XPS analiz sonuçlarını da desteklemektedir.

A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumunda (Şekil 4.53), C-C/C-H, C-Si ve C=C bağlarına ek olarak 286,5 eV'da ve 287,2 eV'da yalnızca MM boyarmaddesinin yapısında bulunan sırasıyla C-N ve C=N bağlarını temsil eden piklerin varlığı çok az miktarda görülmekte iken, C-S ve C=S bağlarına ait pikler mevcut değildir. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu ile karşılaştırıldığında (Bkz. Şekil 4.49), A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin yüksek çözünürlüklü C1s spektrumunda esas olarak cam malzemenin en üst tabakasına uygulanan PDMS yapısına ait karakteristik bağlar yer almaktadır. Bu sonuç, yüzeye uygulanan PDMS tabakasının A-HNT/MM/PFOTES kompozit tabakasını büyük ölçüde kapladığını işaret etmektedir.

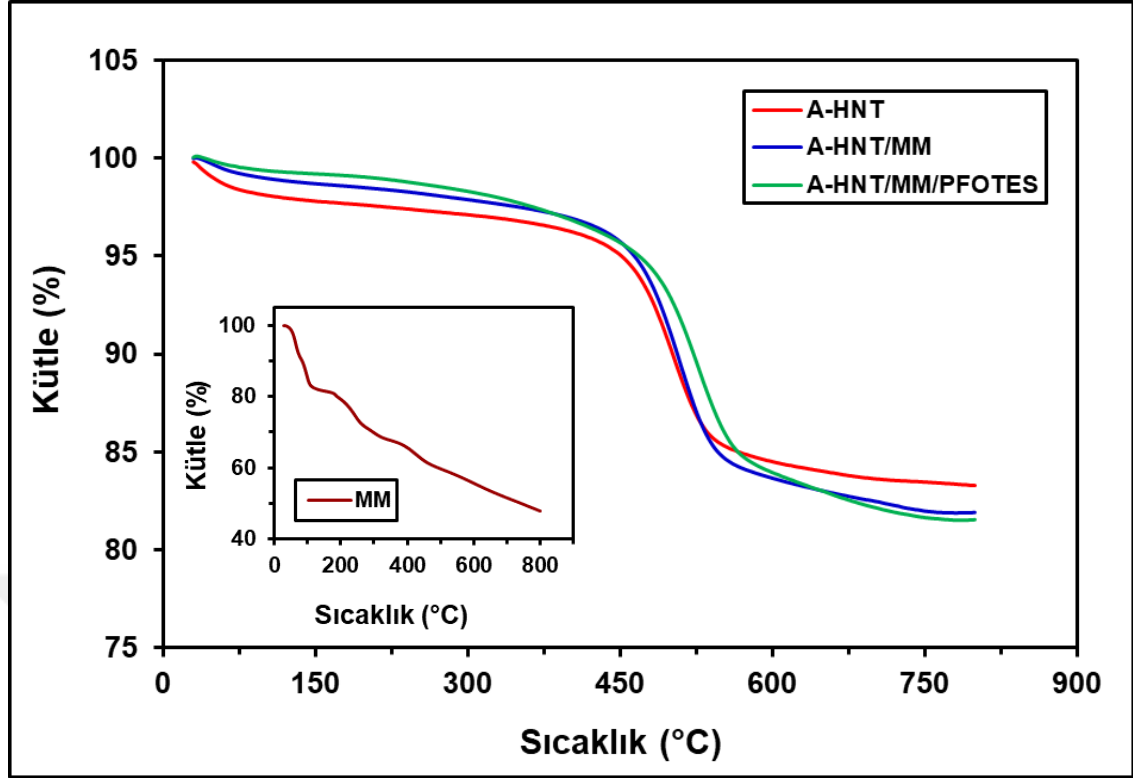
Şekil 4.54-4.58'de verilen ve sırasıyla A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylere ait olan yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumlarından, çalışmada farklı kompozit materyallerle kaplanarak hazırlanan tüm cam yüzeylerde silisyum (Si) atomunun iki farklı bağ formunda bulunduğu

görülmektedir. Yaklaşık 103,0 eV'daki pik Si-C bağının ve 104,0 eV'daki pik Si-O bağının bulunduğunu belirtmektedir. Bu bağlar, her bir kompozit kaplama materyalinde bulunan silan bileşikleri arasında, silan-kil minerali, silan-cam yüzey ve kil minerali-cam yüzey arasında oluşan Si-O bağlarını ve silan bileşikleri arasında oluşan, polimerik yapı üzerine bağlı olan fonksiyonel flooroalkil veya alkil zincirinin karbon (C) atomu ile ana iskeletteki silisyum (Si) atomu arasında bulunan Si-C bağlarını temsil etmektedir. Dolayısıyla; elde edilen yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumları, farklı kompozit materyaller ile cam yüzeylerin başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

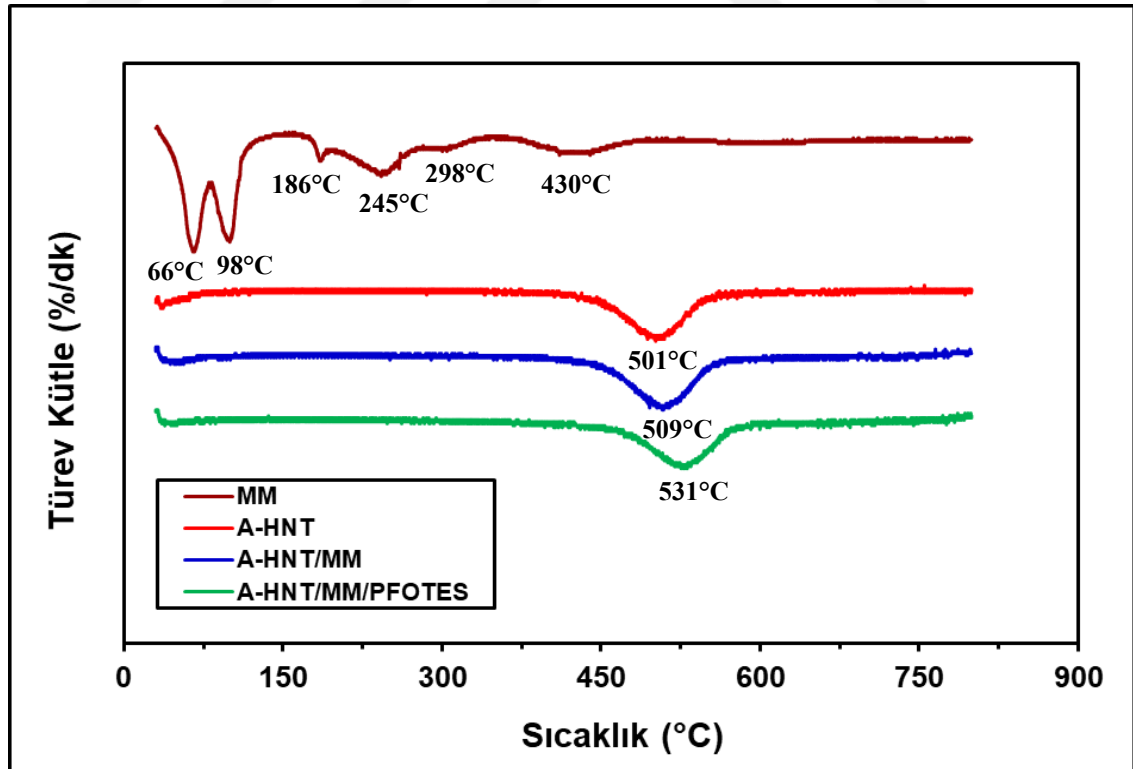
A-HNT/MM/PFOTES (Şekil 4.54) ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS (Şekil 4.58) kaplı cam yüzeylerin yüksek çözünürlüklü Si2p spektrumları karşılaştırıldığında, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyde Si-C bağının A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeydeki Si-C bağından daha fazla olduğu görülmektedir. Yine bu sonuç, A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin en üst tabakasına uygulanan PDMS kaplamasının cam yüzeye tutunduğunu kanıtlamaktadır.

4.8.6. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin TGA sonuçları

Süperhidrofobik özelliğe sahip renkli A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri eldesinde kullanılan A-HNT'nin, MM boyarmaddesinin, MM boyarmaddesi adsorplamış A-HNT/MM kompozitinin ve A-HNT/MM/silan kompozitlerinin termal stabiliteleri yapılan TGA ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca, A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin termal stabiliteleri, kaplanmış numunelerin belirli sıcaklıklardaki etüvde 1 saat bekletilmesi sonrasında çekilen fotoğraflar ve ölçülen su temas açısı değerleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.59'da A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES partiküllerinin TGA eğrileri ve Şekil 4.60'ta ise bu maddelerin TGA türev kütle eğrileri verilmektedir.



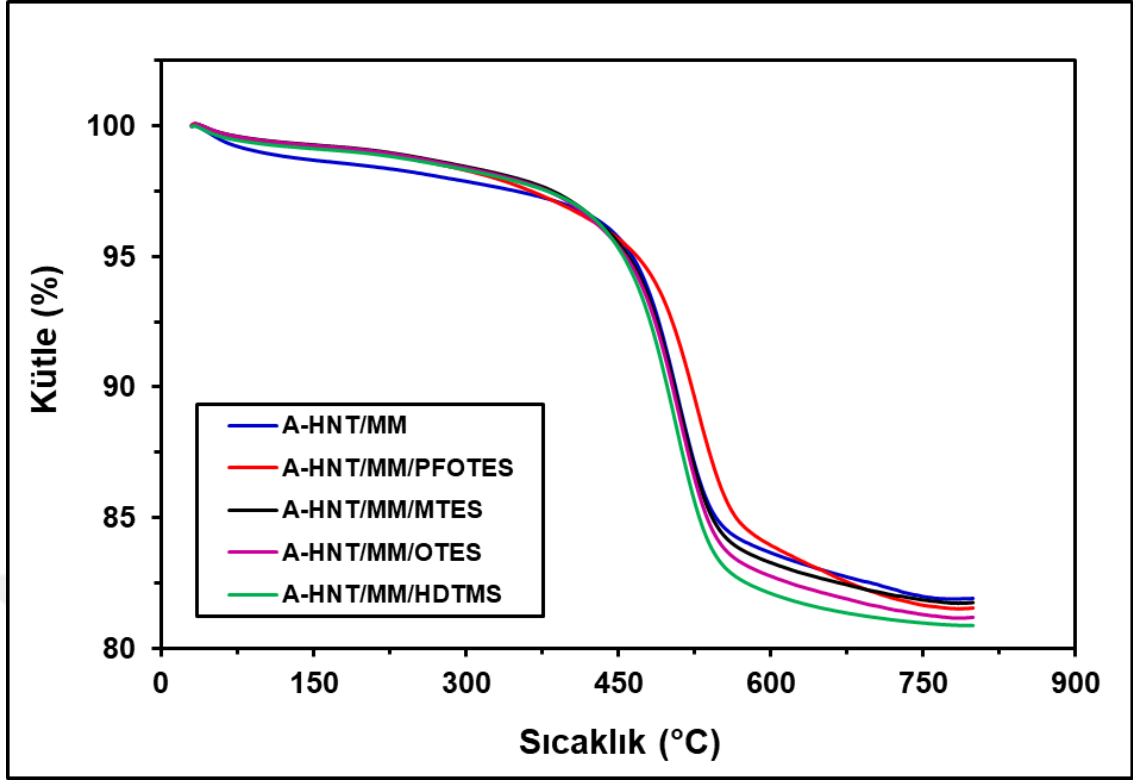
Şekil 4.59. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES partiküllerinin TGA eğrileri



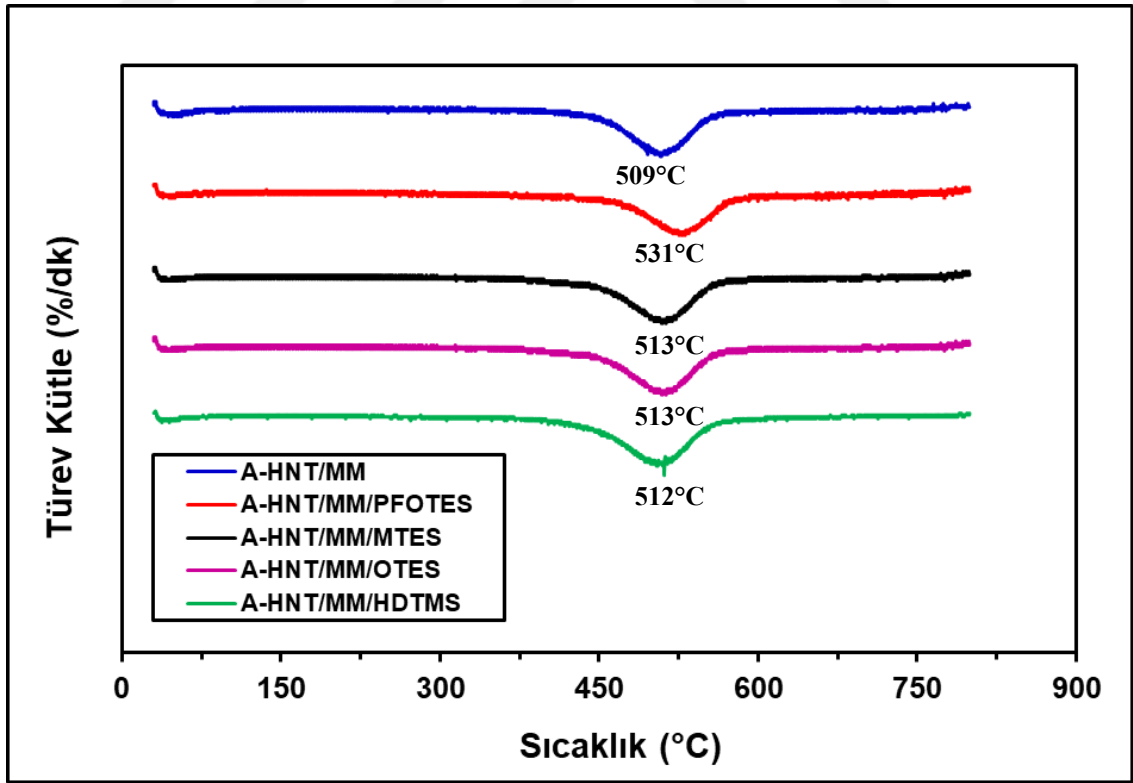
Şekil 4.60. A-HNT, MM, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES partiküllerinin TGA türev kütle eğrileri

Şekil 4.59’da yer alan MM’ye ait TGA eğrisi incelendiğinde, MM boyarmaddesi için 200°C’ye kadar meydana gelen kütle kaybı, boyarmaddede bulunan su molekülünün yapıdan uzaklaştığını belirtmektedir ve ayrıca; daha da artan sıcaklıkla birlikte MM kütlelerinde devam eden azalış, boyarmaddenin büyük oranda termal bozunmaya uğradığını göstermektedir (Zhang vd. 2015). Bu eğrilerden, A-HNT’nin termal stabilitesinin yaklaşık 375°C’ye kadar ulaştığı ve 50°C ile 150°C arasında yaşanan % 2,0’lık kütle kaybının A-HNT yüzeyine ve boşluklarına adsorplanmış su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasına bağlı olduğu belirlenmiştir. Benzer davranış, A-HNT yapısını barındıran tüm kompozit materyallerin TGA eğrileri için de geçerlidir. A-HNT partiküllerine ait eğride yaklaşık 375°C’nin üzerinde başlayan ve TGA türev kütle eğrisinde (Bkz. Şekil 4.60) 501°C’de keskinleştiği görülen toplam %9,7’lik kütle kaybı, Al-OH ve Si-OH yapılarının dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır (Gaaz vd. 2017; Mishra vd. 2019; Pumchan vd. 2021). A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES’te 375°C’ye kadar meydana gelen kütle kaybı, A-HNT’ye kıyasla daha azdır. Bu sonuç, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES’in termal stabilitesinin A-HNT’den daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Bu duruma, A-HNT yüzeyine tutunan boyarmadde moleküllerinin, kil minerali yapısındaki boşlukları kısmen bloke etmesiyle bu boşluklarda adsorplanan suyun uzaklaşmasını engellemiş olmasının neden olduğu düşünülmektedir. A-HNT’de 501°C’de meydana gelen dehidroksilasyona dayalı nispeten büyük kütle kaybının, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES katı partiküllerinde sırasıyla 509°C’de ve 531°C’de meydana geldiği Şekil 4.60’daki TGA türev kütle eğrilerinden görülmektedir. Elde edilen bu sonuç; A-HNT üzerine adsorplanan MM’nin ve ayrıca, A-HNT/MM’nin silan bileşiği olarak kullanılan PFOTES ile modifiye edilmesi sonucunda yeni -O-Si-O- bağlarıyla yüzeyde oluşan koruyucu katmanın, yapıyı bir miktar güçlendirmesiyle açıklanabilir.

Farklı silan bileşiklerini kullanarak hazırlanan A-HNT/MM/silan partiküllerinin TGA eğrileri ve TGA-kütle türev eğrileri, A-HNT/MM kompozitinininki ile birlikte karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 4.61’de ve Şekil 4.62’de gösterilmektedir.



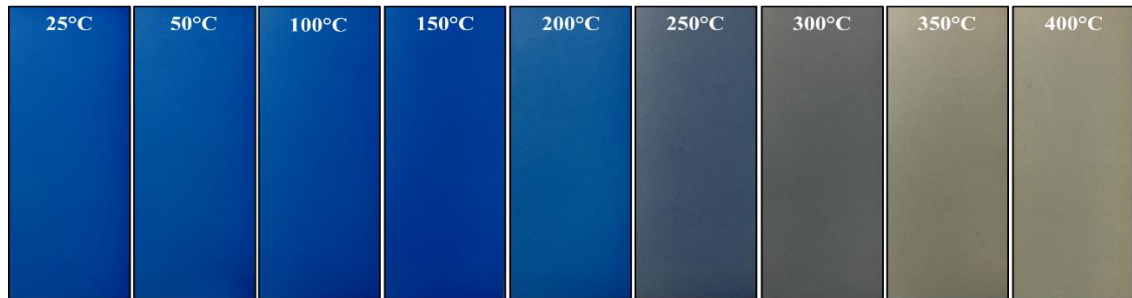
Şekil 4.61. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozitlerinin TGA eğrileri



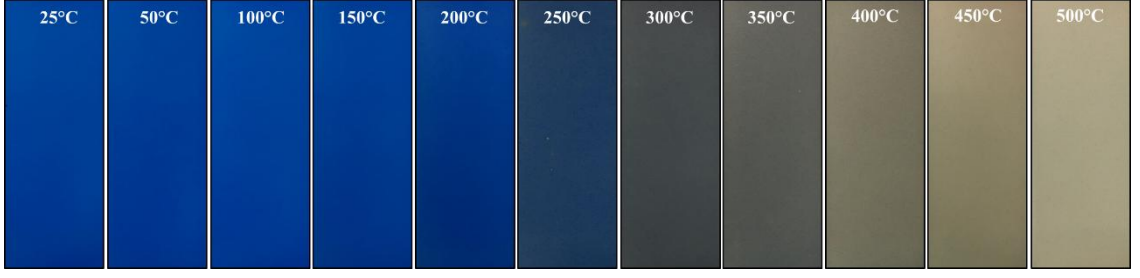
Şekil 4.62. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozitlerinin TGA türev kütle eğrileri

A-HNT/MM kompozitinin TGA eğrisi ile farklı silan bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan katı partiküllerinin TGA eğrileri karşılaştırıldığında (Şekil 4.61), Şekil 4.59'daki davranışa benzer şekilde, yaklaşık 375°C'ye kadar olan sıcaklıkta meydana gelen kütle kaybının tüm A-HNT/MM/silan kompozit materyalleri için A-HNT'ye kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Şekil 4.62'deki TGA türev kütle eğrilerinde, dehidroksilasyonla yapıda meydana gelen nispeten büyük kütle kaybının, silan bileşikleriyle hazırlanan kompozit materyallerde A-HNT/MM'den daha yüksek sıcaklık değerlerinde olduğu anlaşılmaktadır. MTES'teki fonksiyonel 1 C'lu metil-, OTES'teki fonksiyonel 8 C'lu oktil- ve HDTMS'teki fonksiyonel 16 C'lu hegzadesil-gruplarının A-HNT/MM'nin 509°C'de meydana gelen kütle kaybını sırasıyla 513°C'ye, 513°C'ye ve 512°C'ye yükseltmesi, yapıya kazandırılan koruyucu silan katmanıyla oluşan -O-Si-O- bağlarındaki artışla açıklanabilmektedir. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES kompozit materyallerinin TGA türev kütle eğrileri karşılaştırıldığında (Şekil 4.62), yapının termal bozunmaya uğrayarak büyük kütle kaybı meydana gelen sıcaklık değerlerinin sırasıyla 531°C ve 513°C olduğu görülmektedir. A-HNT/MM'nin modifikasyonu ile yüzeyde oluşan silan gruplarının kimyasal yapısı, materyalin termal stabilitesi üzerinde bir etki göstermektedir. PFOTES ile aynı karbon (C) zincir uzunluğuna sahip OTES bileşiğinin alkil zincirleri, sırasıyla $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2-$ ve $CH_3(CH_2)_7-$ gruplarından oluşmaktadır. PFOTES bileşiğinin yapısında bulunan ve C-H (414 kJ/mol) bağından daha kuvvetli olan C-F (485 kJ/mol) bağları, A-HNT/MM/PFOTES'in A-HNT/MM/OTES'e kıyasla daha yüksek bir sıcaklıkta bozunmasını ve buna bağlı olarak daha iyi bir termal stabiliteye sahip olmasını sağlamaktadır (Whitten vd. 2010).

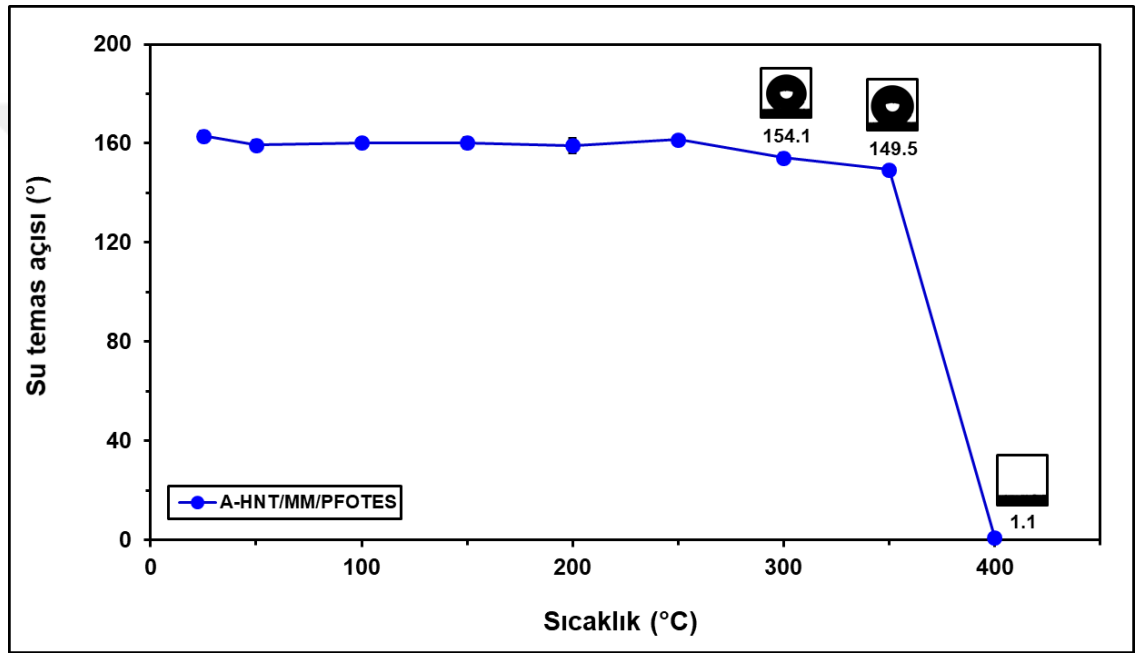
TGA ölçümleri ile elde edilen sonuçlara ek olarak A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam numune yüzeylerinin termal stabilite testleri etüv testi ile araştırılmıştır. A-HNT/MM/silan ile kaplanmış cam numunelerin etüv içerisinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400°C sıcaklıkta ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış cam numunelerin etüv içerisinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500°C sıcaklıkta 1'er saat bekletilmesi sonrasında cam yüzeylerin ayrı ayrı fotoğrafları çekilmiş ve su temas açısı değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.63'te ve Şekil 4.64'te sırasıyla A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri verilmektedir. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra ölçülen su temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.65'te ve Şekil 4.66'da sunulmaktadır.



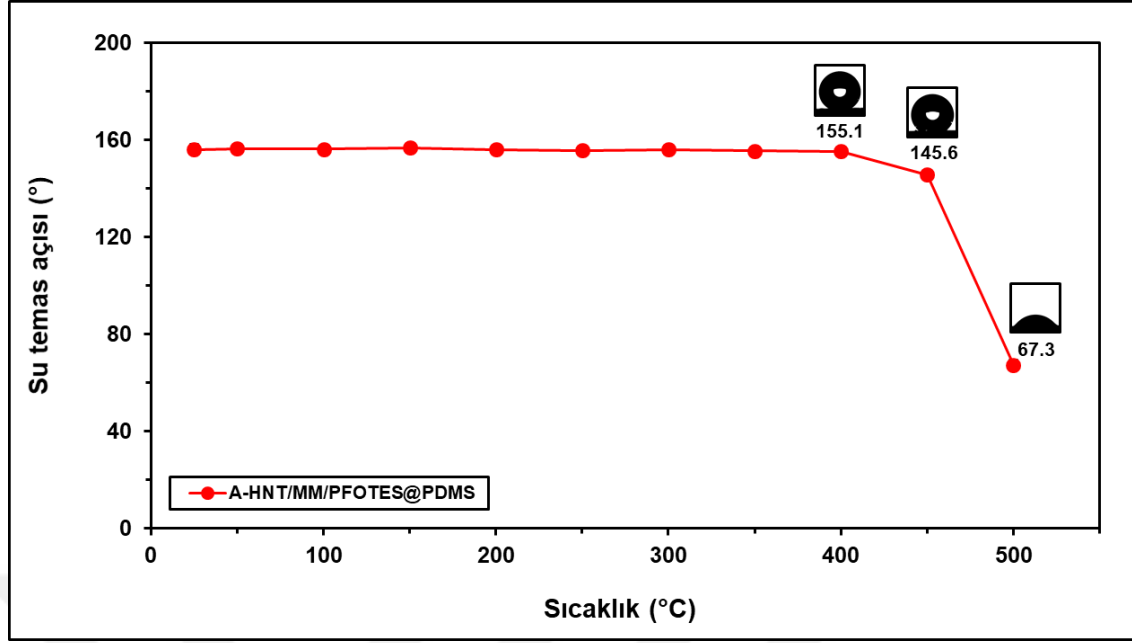
Şekil 4.63. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



Şekil 4.64. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



Şekil 4.65. A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri

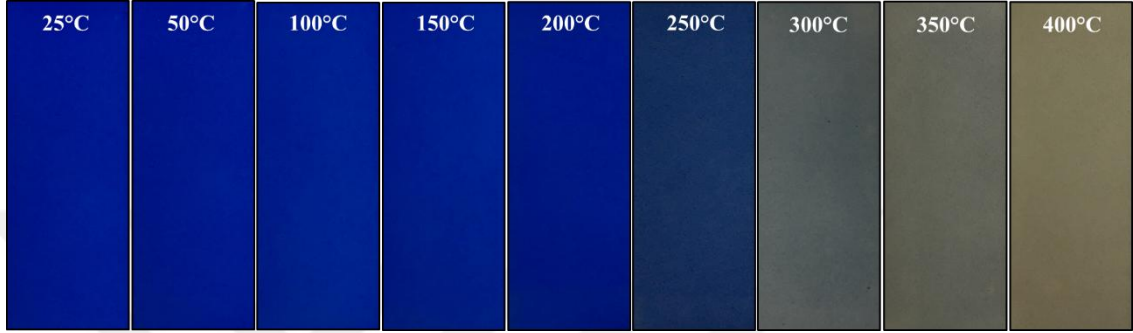


Şekil 4.66. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri

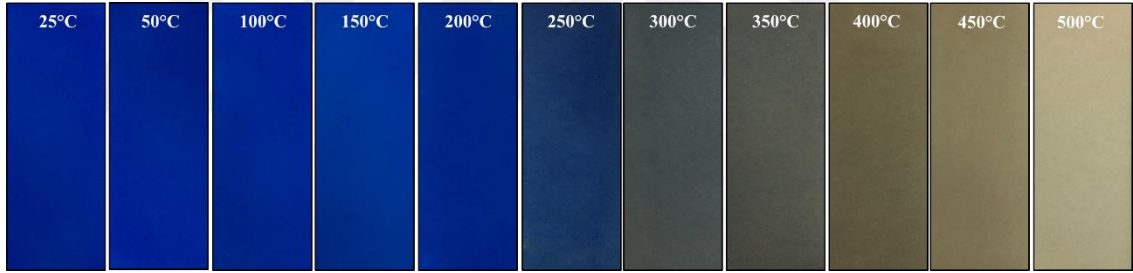
Şekil 4.63 ve Şekil 4.64 karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam numunelerin sahip olduğu mavi renk özelliğinin 200°C üzerine çıkılmasıyla birlikte bozulmaya başladığı, 250°C’de gri tonlu koyu mavi bir renk alan yüzeyin, sıcaklığın daha da artırılmasıyla birlikte koyu gri ve kademeli olarak açık gri renge dönüştüğü görülmektedir. Bu renk değişimi, kompozit kaplama materyaline mavi rengi veren MM boyarmaddesinin, 200°C üzerinde termal bozunmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (Bkz. Şekil 4.59). A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin 300°C’de ölçülen 154,1°’lik su temas açısı değeriyle süperhidrofobik yüzey olma özelliğini koruduğu, ancak artan sıcaklıkla birlikte bu özelliğini kademeli bir şekilde kaybettiği Şekil 4.65’ten anlaşılmaktadır. Şekil 4.66’da ise A-HNT/MM/PFOTES kaplı yüzeye püskürtülen PDMS tabakasının, süperhidrofobik özellikteki kaplama materyalini termal olarak daha dayanıklı hale getirdiği, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeyin 400°C’de ölçülen 155,1°’lik su temas açısı değerinden ve 500°C’ye kadar artan sıcaklıkta bile su temas açısı değerinin 67,3° olarak ölçülmesinden açıkça görülmektedir.

Farklı zincir uzunluğuna sahip silan bileşikleri ile hazırlanan A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam numune yüzeylerinin termal stabilitelerini belirlemek için uygulanan etüv testi sonrasında, cam yüzeylerin ayrı ayrı fotoğrafları çekilmiş ve bu yüzeylerde su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.67’de ve Şekil 4.68’de A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki fotoğrafları, Şekil 4.69’da ve Şekil 4.70’te A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki fotoğrafları, Şekil 4.71’de ve Şekil 4.72’de A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat

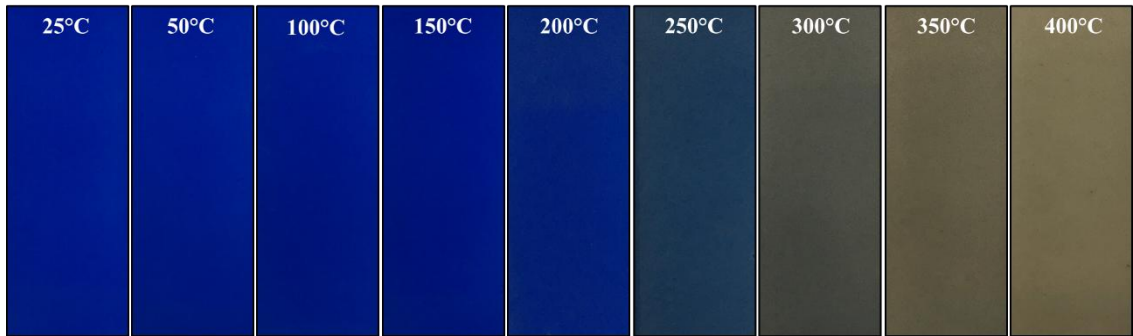
süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki fotoğrafları verilmektedir. A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra ölçülen su temas açısı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.73'te ve Şekil 4.74'te, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından kaydedilen su temas açısı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.75'te ve Şekil 4.76'da, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra ölçülen su temas açısı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.77'de ve Şekil 4.78'de yer almaktadır.



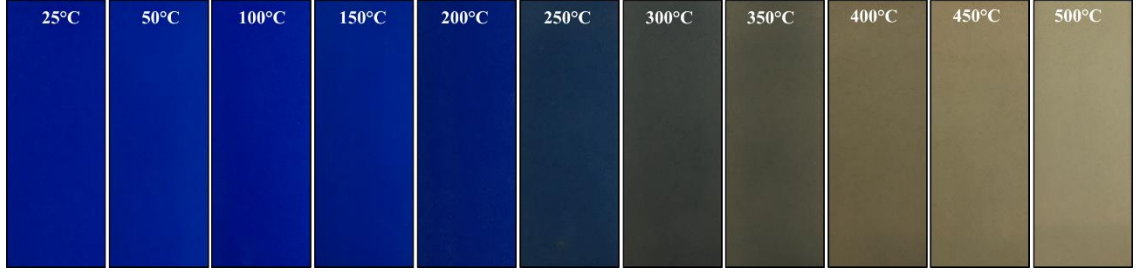
Şekil 4.67. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



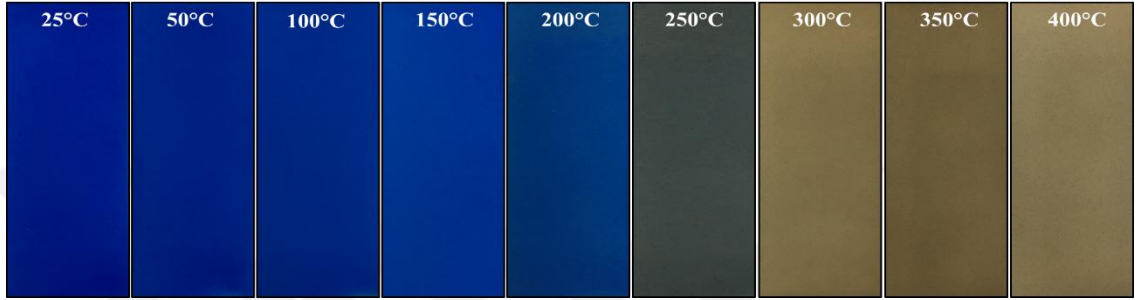
Şekil 4.68. A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



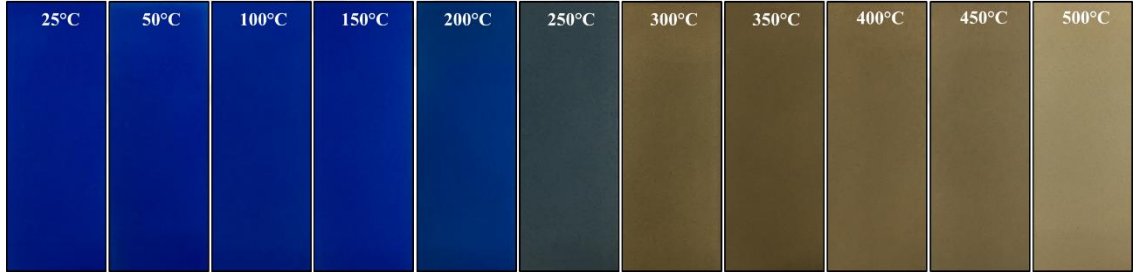
Şekil 4.69. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



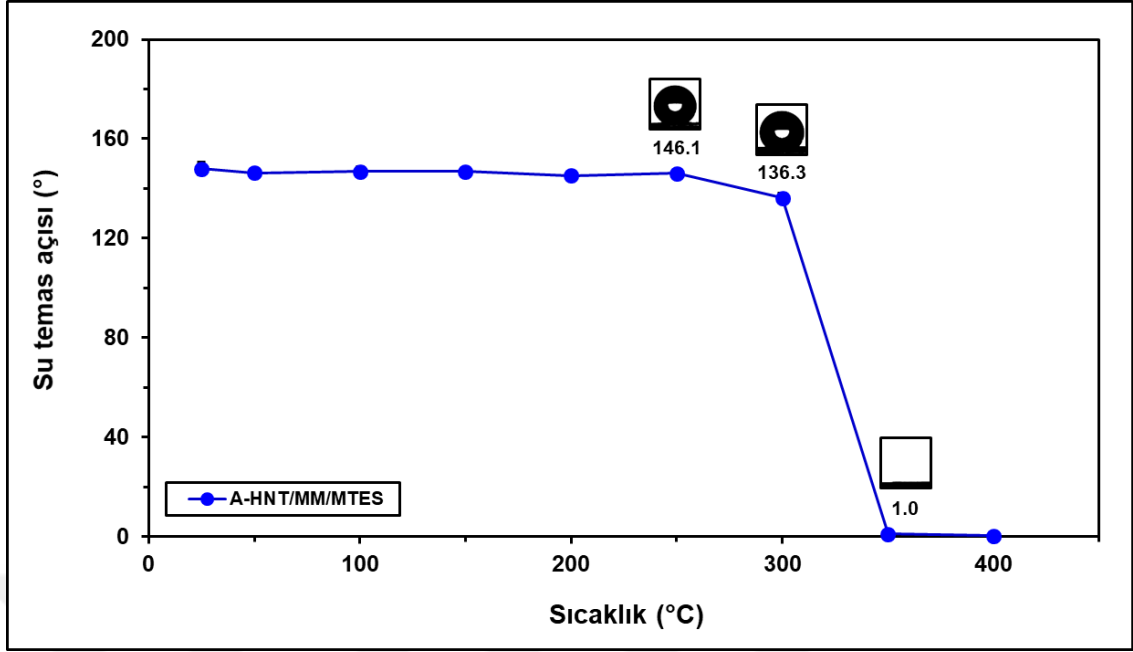
Şekil 4.70. A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



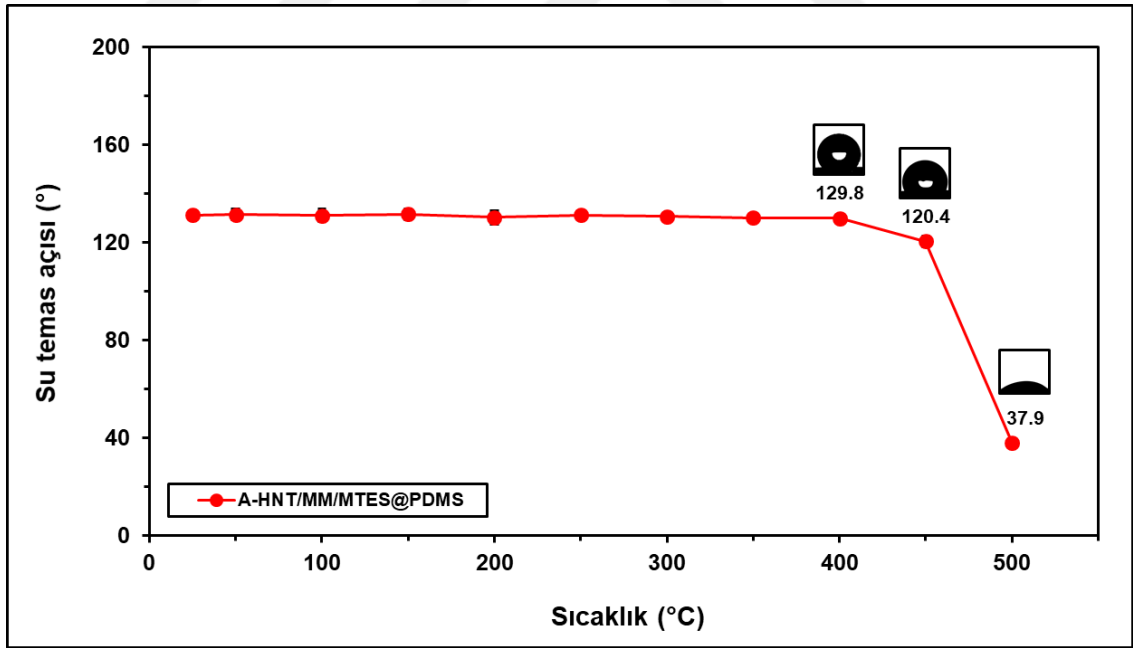
Şekil 4.71. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



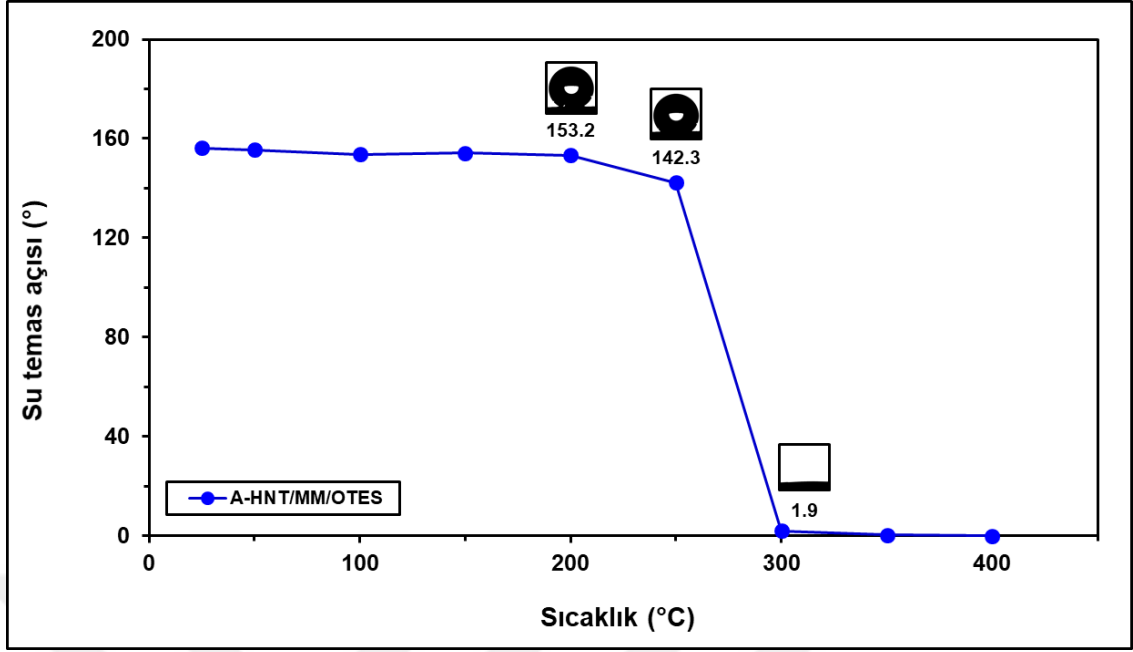
Şekil 4.72. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra çekilen fotoğraf görüntüleri



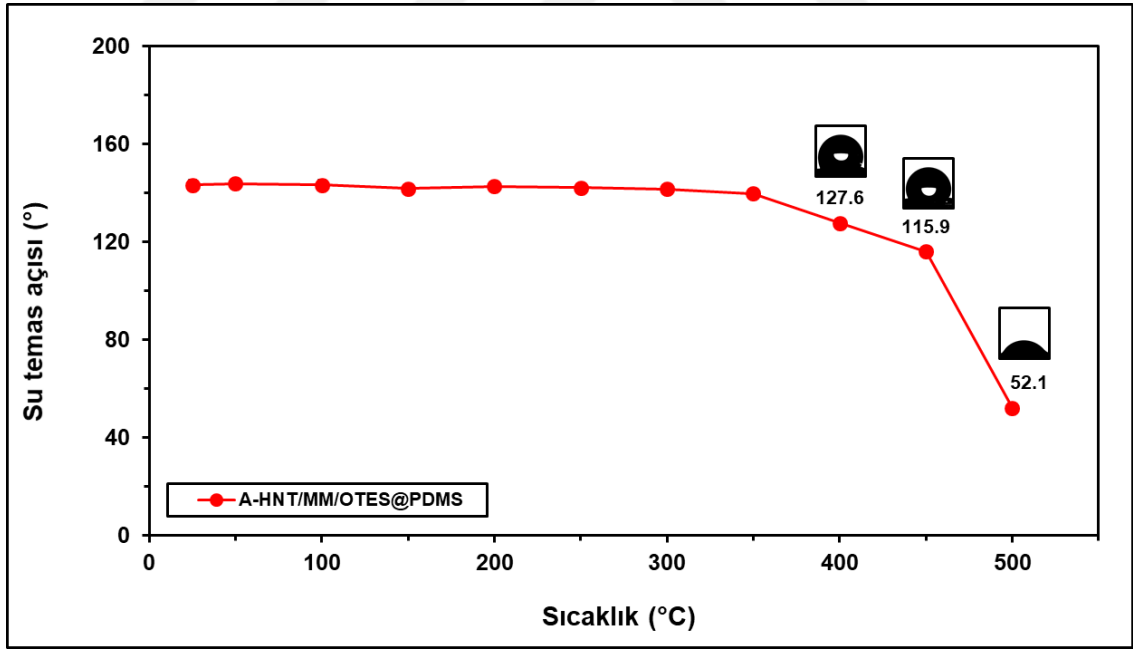
Şekil 4.73. A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri



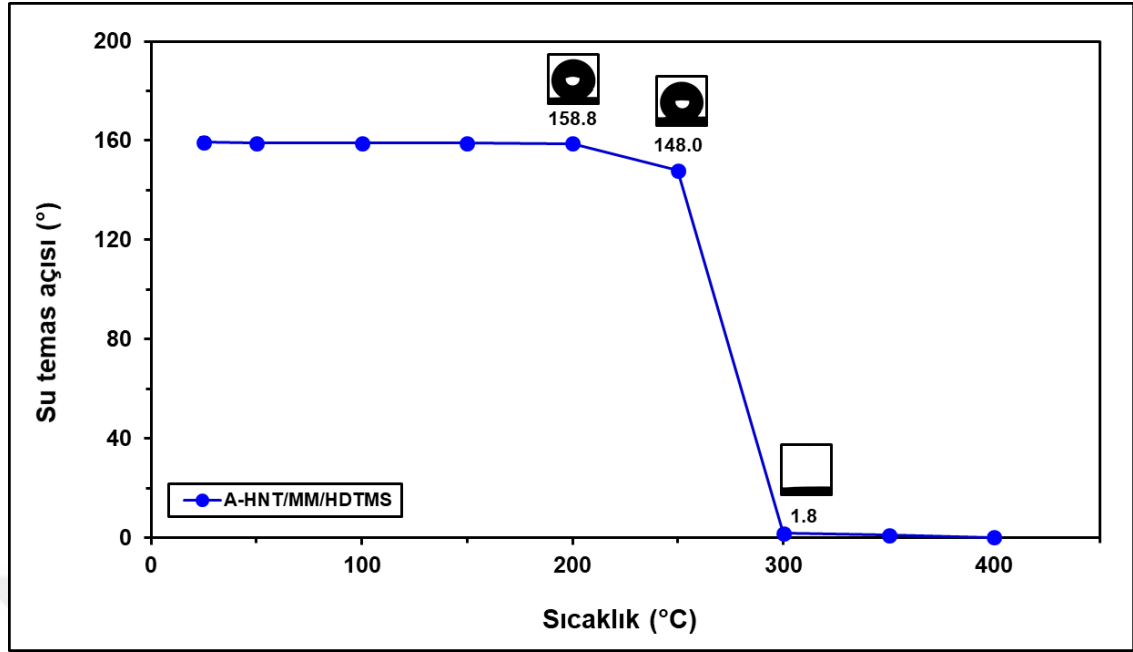
Şekil 4.74. A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri



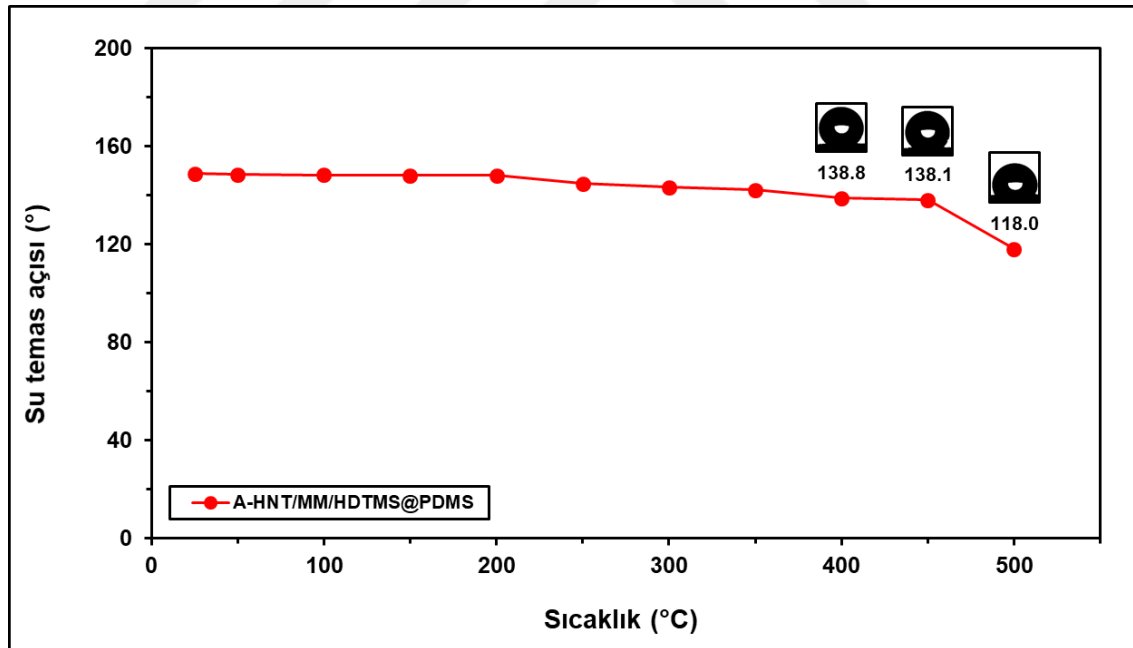
Şekil 4.75. A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.76. A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.77. A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.78. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat süreyle farklı sıcaklıklara maruz bırakılmasının ardından ölçülen su temas açısı değerleri

A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kaplı cam numunelere uygulanan etüv testi sonrası çekilen fotoğrafların yer aldığı şekiller incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.67-Şekil 4.72), hem A-HNT/MM/silan hem de A-HNT/MM/silan@PDMS kaplı cam numunelerin mavi renk özelliğinin, A-HNT/MM/PFOTES ve

A-HNT/MM/PFOTES@PDMS (Bkz. Şekil 4.63 ve Şekil 4.64) kaplı cam numunelere benzer şekilde 250°C’de gri tonlu mavi renk oluşumuyla bozulduğu, artan sıcaklıkla birlikte gri renk tonunun yerini gri-kahverengi karışımı bir renge bıraktığı ve sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte bu rengin açık gri-kahverengi karışımı bir renk tonuna dönüştüğü görülmektedir. Bu değişim, daha önce de bahsedildiği gibi, kaplama materyaline rengini veren MM boyarmaddesinin 200°C üzerinde termal bozunmaya uğramasından ileri gelmektedir (Bkz. Şekil 4.59).

Şekil 4.73’ten, A-HNT/MM/MTES kaplı cam yüzeyin hidrofobik özelliğini 300°C’de 136,3°’lik su temas açısı değeriyle koruduğu, fakat sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte bu özelliğini kaybettiği görülmektedir. Şekil 4.74’ten ise A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeyin hidrofobik özelliğini 450°C’ye kadar koruduğu ve bu noktadan sonra, meydana gelen sıcaklık artışıyla birlikte su temas açısı değerindeki düşüşle hidrofobik özelliğini kademeli olarak kaybettiği anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Şekil 4.75’te A-HNT/MM/OTES ve Şekil 4.76’da A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı, farklı sıcaklıklara maruz kalan cam yüzeylerin su temas açısı ölçüm sonuçlarında da görülmektedir. Burada, A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin süperhidrofobik yüzey özelliğini 142,3°’lik su temas açısı değeriyle 250°C’de kaybettiği ve bu noktada sahip olduğu hidrofobik özelliğini de sıcaklık artışıyla birlikte koruyamadığı anlaşılmaktadır (Bkz. Şekil 4.75). A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeyin ise 115,9°’lik su temas açısı değeriyle hidrofobik özelliğini 450°C’ye kadar muhafaza ettiği ve artan sıcaklıkla birlikte yavaş bir şekilde bu özelliğini kaybettiği görülmektedir (Bkz. Şekil 4.76). Şekil 4.77 incelendiğinde, A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin 250°C’de ölçülen 148,0°’lik su temas açısı değeriyle süperhidrofobik yüzey özelliğinin yerini hidrofobik yüzey özelliğine bıraktığı ve bu sıcaklık değerinin üzerine çıkılmasıyla birlikte hidrofobik yüzey özelliğini de hızlı bir şekilde kaybettiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.78’de ise A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeyin hidrofobik yüzey özelliğini 500°C sıcaklığa rağmen 118,0°’lik su temas açısı değeri ile koruduğu görülmektedir.

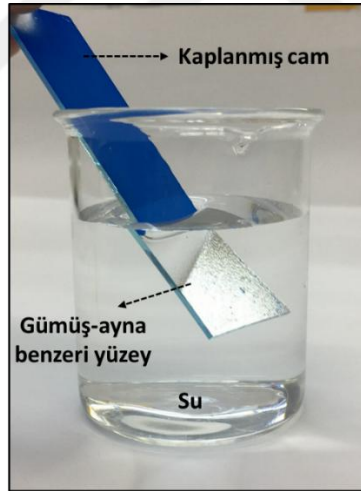
A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonra ölçülen su temas açısı değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.65 ve Şekil 4.75), A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin 350°C’ye kadar süperhidrofobik yüzey özelliğini koruduğu, ancak A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin ölçülen 142,3°’lik su temas açısı değeriyle 250°C’de süperhidrofobik yüzey özelliğini kaybederek hidrofobik forma dönüştüğü anlaşılmaktadır. PDMS katmanı içeren A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin ise su temas açısı değerlerinin 450°C’ye kadar hemen hemen stabil kaldığı, bu sıcaklıkta ise sırasıyla 145,0° ve 115,9°’lik su temas açısı değerleri ile her iki yüzeyin de hidrofobik özellikte olduğu ve bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise hidrofobik yüzey özelliğini yavaş yavaş kaybettiği görülmektedir. Bu durum, A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin, A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeye kıyasla daha yüksek bir termal dayanıma sahip olduğunu göstermektedir. Bir başka ifadeyle, kaplama formülasyonunda alkoksisilan bileşiği olarak fonksiyonel grup olarak 8 C’lu flor atomları içeren PFOTES’in tercih edilmesi, fonksiyonel grup olarak 8 C’lu hidrojen atomları içeren OTES’e göre, hazırlanan renkli cam yüzeyin termal dayanımını daha fazla arttırmaktadır. Benzer sonuçlar,

A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES kompozit kaplama materyallerine ait TGA ölçümlerinde de elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.61).

A-HNT/MM/silan bileşikleriyle kaplanmış olan cam yüzeylerin termal dayanıklılıklarını belirten bu sonuçlar, A-HNT/MM/silan bileşikleriyle kaplanmış cam yüzeylere püskürtülen PDMS tabakasının, süperhidrofobik veya hidrofobik özelliğe sahip kaplama materyallerini termal olarak daha dayanıklı hale getirdiğini açıkça göstermektedir. Literatürde saf PDMS'nin termal olarak bozunmaya başladığı sıcaklık değeri 390°C olarak belirtilirken, 600°C'de PDMS'nin tamamen ayrıştığı bildirilmektedir (Sethy vd. 2019; Kherroub ve Boulaouche 2020). Çalışmada, etüv testiyle elde edilen bulgular, literatürde raporlanan sonuçlarla ve yapılan TGA ölçümleri ile iyi bir uyum sergilemektedir.

4.9. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS Kompozit Kaplama Materyali ile Kaplanmış Renkli Cam Yüzeylerin Süperhidrofobik Davranışı

Optimum reaksiyon ve proses koşulları belirlenerek hazırlanan A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyallerinin yüzey yapısı ve kimyasal bileşimi ile ilgili karakterizasyon testleri gerçekleştirildikten sonra, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit kaplama materyali ile kaplanmış renkli cam yüzeylerin sergilediği süperhidrofobik özellik çeşitli testler uygulanarak incelenmiştir. Şekil 4.79'da A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyinin su içerisinde sergilemiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm verilmektedir.

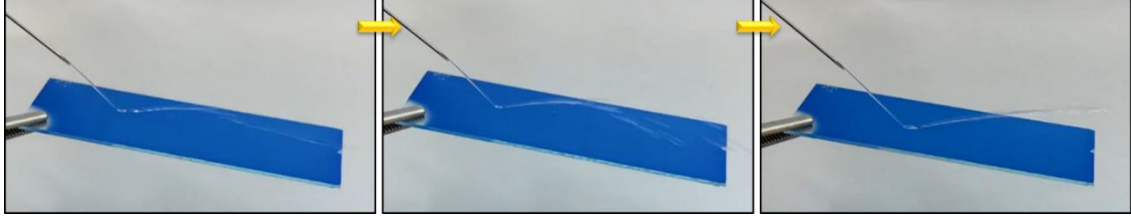


Şekil 4.79. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyinin su içerisinde göstermiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm

Burada, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyin suya batırılmasıyla birlikte, süperhidrofobik yüzey üzerindeki boşluklara hapsolmuş hava tabakasından ileri gelen güçlü ışık yansımalarının, kaplama üzerinde gümüş ayna benzeri bir yüzey oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.79). Süperhidrofobik özelliğe sahip yüzeyin oluşturduğu gümüş ayna benzeri görünüm, literatürde bulunan süperhidrofobik kaplama konusunda gerçekleştirilen pek çok çalışmada da yer almaktadır (Luo vd. 2010; Jin vd. 2015; Qiu vd. 2015; Zhang vd. 2016; Yang vd. 2021; Ma vd. 2022). Bu gümüş ayna benzeri görünüm, kaplama yüzeyinin mikro/nano yapısının, su ve benzeri sıvı

karışımlarına karşı koyması ve ıslanmama yeteneğine sahip kararlı bir hava tabakası oluşturabilmesi ile açıklanmaktadır (Luo vd. 2010; Zhang vd. 2016; Yang vd. 2021).

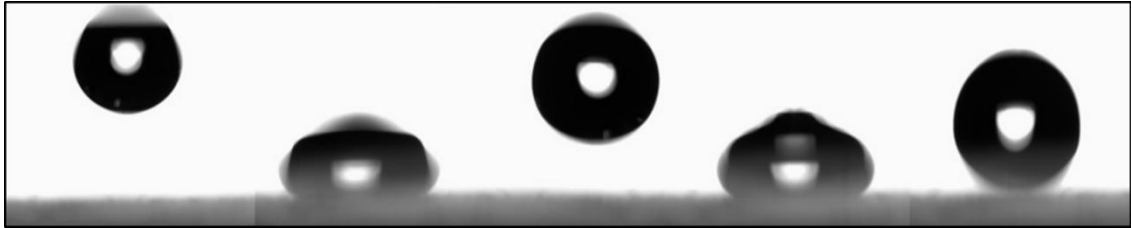
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyin su iticilik özelliğini görmek için su jeti testi uygulanmıştır. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine uygulanan su jeti testinin fotoğraf görüntüleri Şekil 4.80’de gösterilmektedir.



Şekil 4.80. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine uygulanan su jeti testi

A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine uygulanan su jeti testine ait fotoğraflarda, bir şırınga yardımıyla yüzeye hızlı ve şiddetli bir şekilde gönderilen su damlacıklarının, yüzeyde iz bırakmadan kaplamadan sektiği görülmektedir (Bkz. Şekil 4.80). Literatürde, bu sekme hareketi, su damlacığının altındaki alanı sıvı-buhar ara yüzü haline getiren bir hava tabakasının varlığının doğrudan kanıtı olarak değerlendirilmektedir (Zhang vd. 2016).

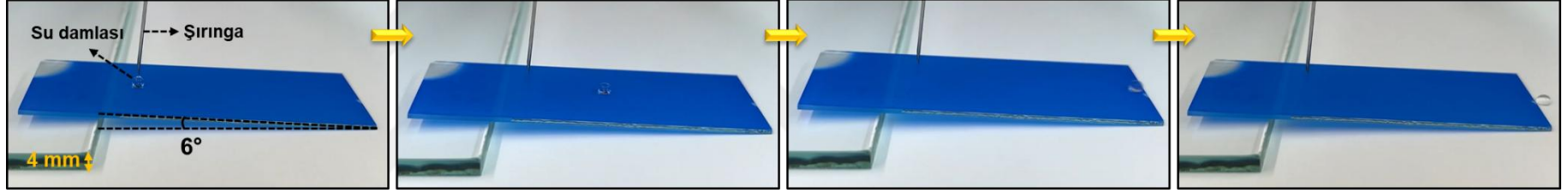
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerine bir mikro şırıngadan yaklaşık 3 cm yükseklikten bırakılan su damlalarının zıplama davranışları Şekil 4.81’de yer almaktadır.



Şekil 4.81. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerine yukarıdan bırakılan su damlalarının zıplama davranışları

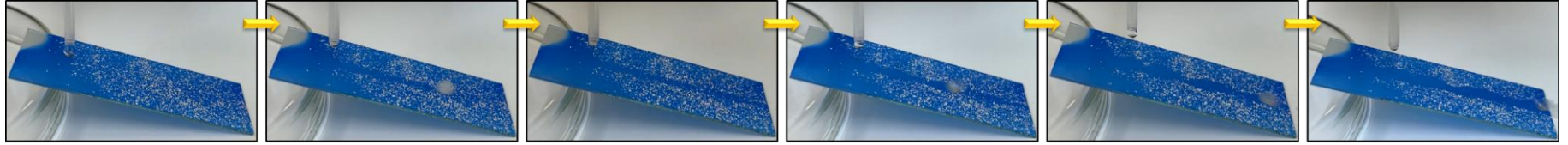
Şekil 4.81’den görüldüğü üzere, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış renkli cam yüzeyine damlatılan su damlaları cam yüzey üzerinde zıplama hareketi sergilemektedirler. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine yaklaşık 3 cm yükseklikten bırakılan su damlalarının sergilemiş olduğu bu zıplama hareketi, kaplanmış cam yüzeyin süperhidrofobik yüzey özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, su damlası ve kaplanmış yüzey arasındaki sıvı-katı yüzey etkileşiminin zayıflığı, damlacığın süperhidrofobik özellikteki yüzeyde çok sayıda zıplama hareketi yaparak yüzeyden uzaklaşmasına neden olmaktadır.

Şekil 4.82’de 6°’lik açıyla yerleştirilmiş A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyine damlatılan su damlasının hareketi görsel olarak verilmektedir.

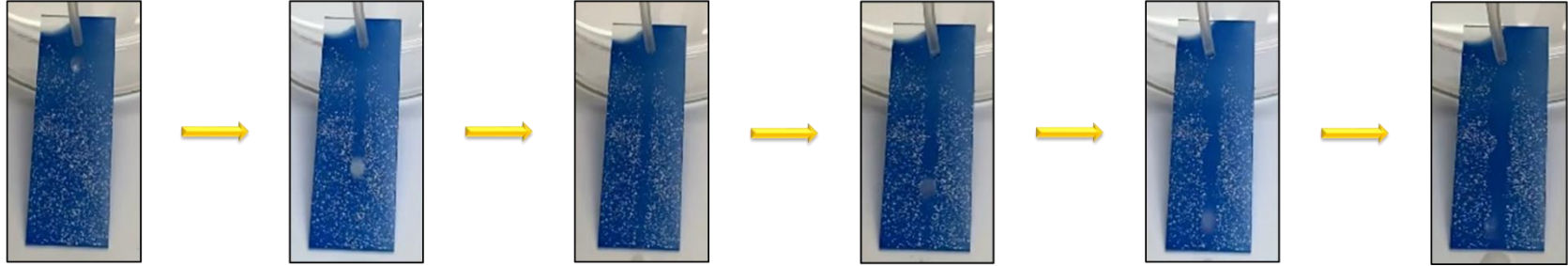


Şekil 4.82. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyinde damlacık kayma görseli

(a)



(b)

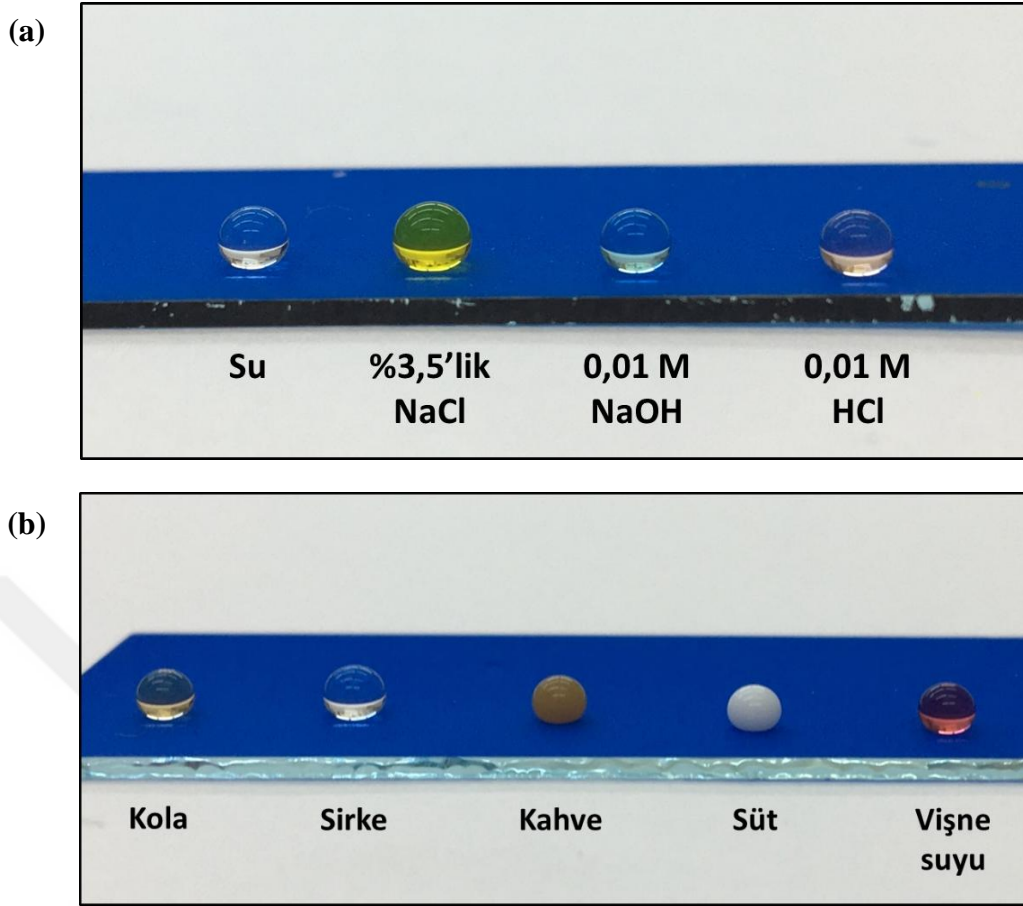


Şekil 4.83. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerindeki öğütülmüş tebeşir tozunun su damlacığı ile temizlenmesi görselleri (Temizlenme sürecinin aynı anda **a**) yandan ve **b**) önden çekilen görselleri)

Şekil 4.82'den görüldüğü üzere; su damlası, 6°'lik açıyla yerleştirilen A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyden kayıp gitmektedir. Dolayısıyla, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyin kayma açısı değeri, 6° veya daha küçüktür. Bu değer, literatürde sıklıkla 150°'den büyük su temas açısı ve 10°'den küçük kayma açısına sahip yüzey olarak tanımlanan süperhidrofobik özellikteki yüzey (Feng vd. 2002; Sun vd. 2005) tanımına uymaktadır ve daha önce yüzeyden ölçülen su temas açısı değerleriyle uyum göstermektedir. Su damlası ve kaplanmış yüzey arasındaki sıvı-katı yüzey etkileşiminin zayıflığı, aynı zamanda 4 mm yükseklikte bir cam parçası üzerine yaslanmış ve 6°'lik bir eğime sahip A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzey üzerinden su damlasının kolayca kayıp gitmesini açıklamaktadır.

Literatürde yer alan kaplama çalışmalarında, süperhidrofobik davranış gösteren yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliği gösterdiği belirtilmektedir (Zhang vd. 2016; Cui vd. 2022). Süperhidrofobik renkli A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyin kendi kendini temizleme özelliği araştırılmış ve bunun için kaplanmış cam yüzey üzerine ince öğütülmüş tebeşir tozu serpilmiştir. Bir yükseltici destek üzerine yaslanan kaplanmış cam yüzey üzerine damlatılan su damlacıkları ile yüzeyin kendi kendini temizleme süreci fotoğraflanmış ve Şekil 4.83'te gösterilmiştir. Kaplama üzerindeki toz birikintileri, su damlacığının kaplama ile arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle, yüzeydeki yuvarlanma hareketi ile birlikte yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Aynı bölgeye üst üste damlatılan birkaç damlacığın yuvarlanma hareketiyle birlikte, cam yüzeyin etkili bir şekilde temizlendiği görülmektedir (Şekil 4.83).

A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzey üzerine su damlası, farklı kimyasal madde (%3,5'lik NaCl, 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl) damlası ve farklı gıda maddesi (kola, sirke, kahve, süt ve vişne suyu) damlası damlatılması durumunda damlaların ne tür bir davranış sergiledikleri belirlenmiştir. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyin su, çeşitli kimyasal çözeltiler ve çeşitli sıvı gıda maddeleri ile teması sonrasında kaydedilen damlacık fotoğrafları Şekil 4.84'te yer almaktadır.



Şekil 4.84. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyin **a)** çeşitli kimyasal çözeltiler ve **b)** çeşitli sıvı gıda maddeleri ile teması sonrasında kaydedilen damlacık fotoğrafları

Şekil 4.84'te yer alan fotoğraflar, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin, yüzey gerilimi birbirinden farklı olan çok sayıda kimyasal çözelti ve çeşitli sıvı gıda maddeleri ile etkileşiminin zayıf olduğunu, buna bağlı olarak da sıvı damlacıklarının büyük oranda küresel şeklini koruduğunu ve yüzeyi ıslatmadığını göstermektedir. Bu bulgular, hazırlanan HNT-bazlı renkli süperhidrofobik kaplama materyallerinin farklı endüstrilerde uygulama alanı bulabileceğine işaret etmektedir.

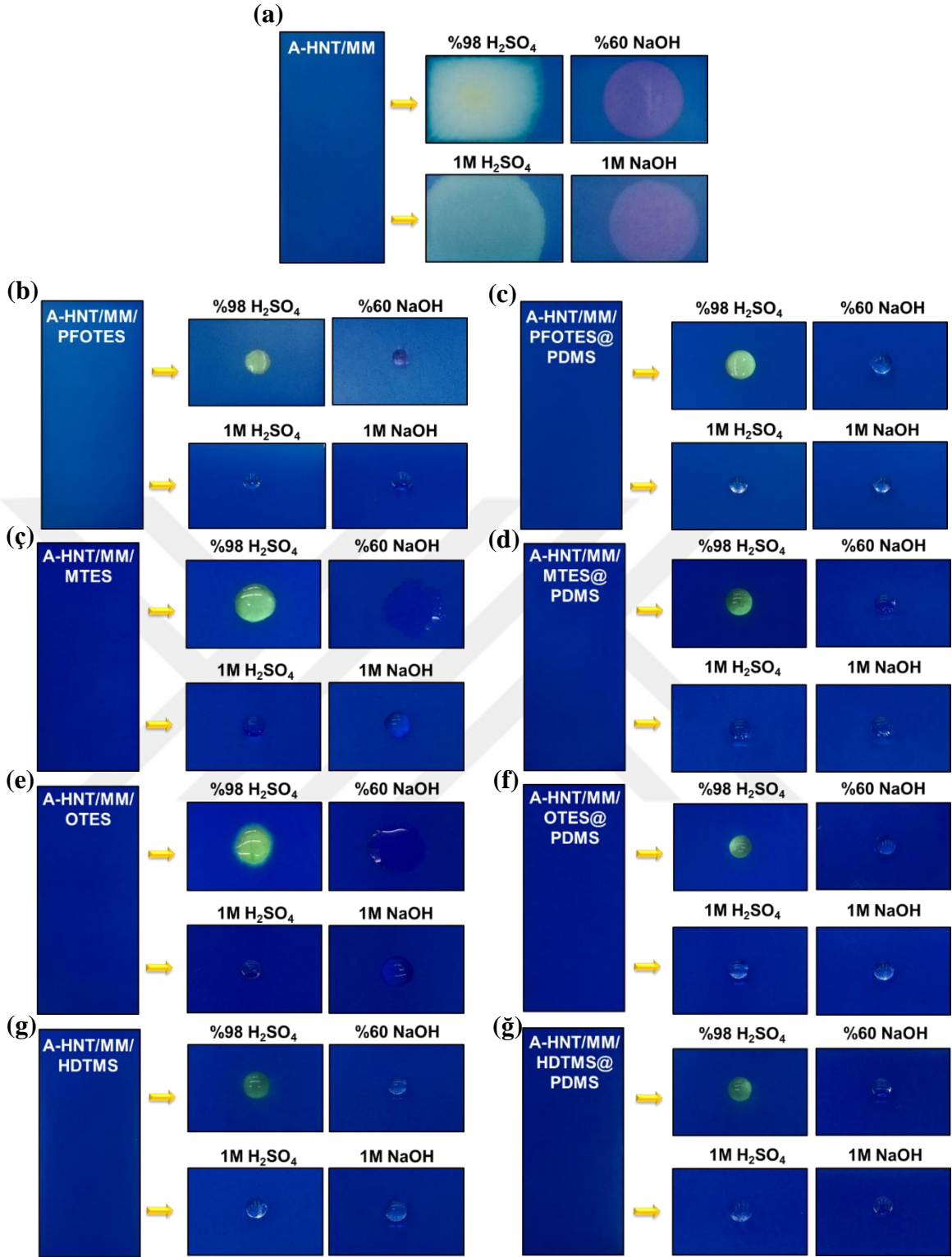
4.10. A-HNT/MM, A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS Kompozit Kaplama Materyalleri ile Kaplanmış Cam Yüzeylerinde Çeşitli Stabilite Testi Sonuçları

Sprey kaplama tekniği kullanılarak mikroskop camı yüzeylerine kaplanan renkli A-HNT/MM, A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyallerinin farklı etkenlere karşı stabilitesini belirlemek için, kaplanmış mikroskop camı numunelerinin yüzeylerinde ve ayrıca, toz halde elde edilen kompozit kaplama materyalleri ile bazı kimyasal, mekaniksel, termal ve çevresel stabilite testleri gerçekleştirilmiştir. Mekaniksel stabilite testinin sonuçları daha önce Bölüm 4.5 ve 4.7'de ve termal stabilite testinin sonuçları daha önce Bölüm 4.8.5'te verilmiştir (Bkz. Bölümler

4.5, 4.7 ve 4.8.5). Bu nedenle, bu bölümde bazı kimyasal ve çevresel stabilite test sonuçları yer almaktadır.

4.10.1. Kimyasal stabilite testleri

Fonksiyonel kaplamaların kimyasal stabiliteilerinin değerlendirilmesi, pratik uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Renkli süperhidrofobik kompozit kaplama materyallerinin farklı kimyasallar karşısındaki stabilitesini test etmek için A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozitleri ile kaplanmış cam yüzeylere ayrı ayrı damlatılan %98'lik H_2SO_4 ve %60'lık NaOH çözeltileri ile 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltileri sonrasında yüzeyde meydana gelen değişimler, kimyasal muamelesi öncesi ve sonrası çekilen fotoğraflarla incelenmiştir. Şekil 4.85'te A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS, A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/MTES@PDMS, A-HNT/MM/OTES, A-HNT/MM/OTES@PDMS, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin %98'lik H_2SO_4 , %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltileri ile muamelesi öncesi ve sonrası çekilen fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.85. a) A-HNT/MM, b) A-HNT/MM/PFOTES, c) A-HNT/MM/PFOTES@PDMS, d) A-HNT/MM/MTES, e) A-HNT/MM/MTES@PDMS, f) A-HNT/MM/OTES, g) A-HNT/MM/OTES@PDMS, g) A-HNT/MM/HDTMS ve ğ) A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin %98’lik H_2SO_4 , %60’lık NaOH, 1 M’lık H_2SO_4 ve 1 M’lık NaOH çözeltileri ile muamelesi öncesi ve sonrası çekilen fotoğraf görüntüleri

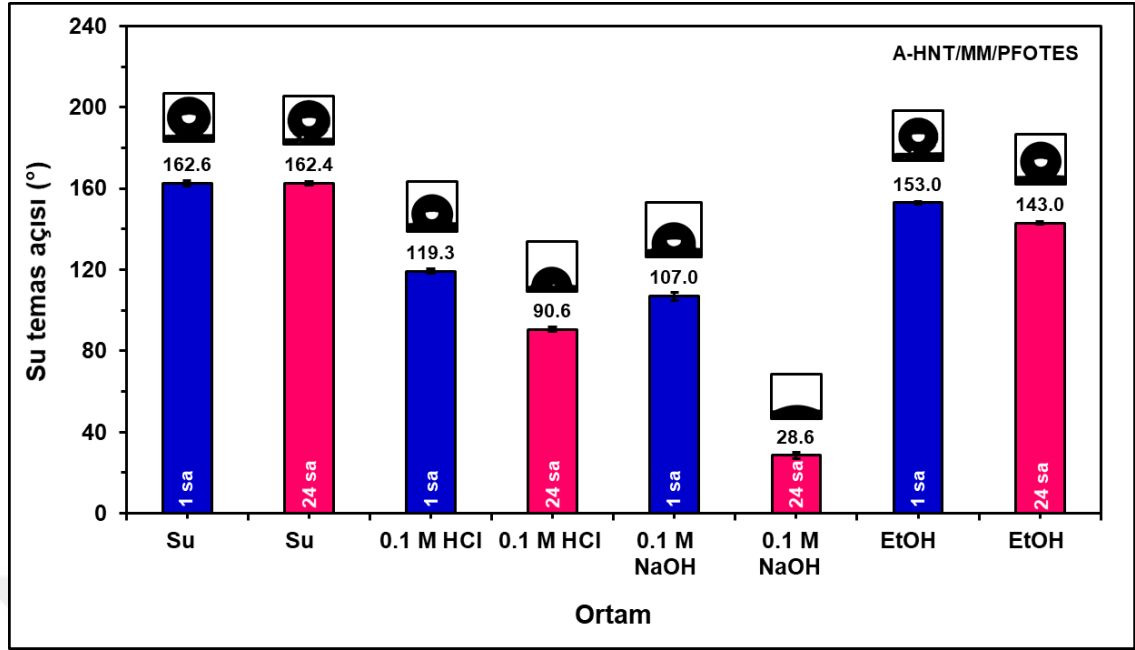
Şekil 4.85 (a)'dan görüldüğü üzere, A-HNT/MM kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeye %98'lik H_2SO_4 , %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltisinin damlatılmasıyla birlikte yüzey hemen ıslanmış ve yüzey renginde bir solma meydana gelmiştir. A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozitleri ile kaplanmış cam yüzeylerde ise yüzeye damlatılan %98'lik H_2SO_4 damlacıklarının küresel şeklini korumadan hafif bir şekilde yayıldığı ve %98'lik H_2SO_4 damlasının damlatılan bölgenin renginde bir açılmaya neden olduğu, %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH damlacıklarının cam yüzeyinde küresel şeklini koruduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.85 (b) ve (c)). Yüzeye damlatılan %98'lik H_2SO_4 çözeltisi, cam ve kil minerali yüzeyine -O-Si-O- bağlarıyla kaplanmış olan silan bileşiklerinde bulunan -O-Si-O- bağlarında birtakım deformasyonlara yol açmaktadır. Dolayısıyla, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin sahip olduğu süperhidrofobik yüzey özelliği, yüzeye damlatılan konsantre H_2SO_4 çözeltisi ile birlikte kaybolmaktadır ve ayrıca, yüzeyin sahip olduğu renkte ve damlanın şeklinde bozulmalar meydana gelmektedir. Şekil 4.85 (b) ve (c)'den görüldüğü üzere, PDMS tabakası içeren ve içermeyen A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeylere %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltisi damlatılması sonrasında, her bir çözelti damlası küresel formunu korumaktadır. Ayrıca, bu cam yüzeylerin hafifçe oynatılmasıyla birlikte kaplanmış cam yüzeylerindeki sıvı damlalarının kayıp gittiği ve yüzeyin kuru bir şekilde kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, cam yüzeyindeki kaplamada herhangi bir deformasyonun olmadığını ve yüzeyin süperhidrofobik yüzey olma özelliğini koruduğunu göstermektedir.

Şekil 4.85 (ç) ve (d) incelendiğinde, A-HNT/MM/MTES ile kaplanmış cam yüzeyde %98'lik H_2SO_4 , %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH çözeltilerine ait damlalardan yalnızca 1 M'lık H_2SO_4 çözeltisine ait olanın damlacık formunu koruduğu ve diğer damlaların yüzeyi ıslattığı, A-HNT/MM/MTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeyde ise yalnızca %98'lik H_2SO_4 çözeltisine ait damlanın yüzeyi ıslattığı ve yüzey rengini değiştirdiği, diğer çözeltilere ait damlaların yüzeyi ıslatmadığı görülmektedir. Benzer davranış, Şekil 4.85 (e) ve (f)'de yer alan A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kompozitleri ile kaplanmış cam yüzeylerde de ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.85 (g) ve (ğ)'den A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozitleri ile kaplanmış cam yüzeylerde, farklı konsantrasyon değerlerine sahip asit ve baz çözeltilerinden yalnızca %98'lik H_2SO_4 çözeltisine ait damlanın hafifçe yayılarak yüzeyi ıslattığı ve yüzey rengini değiştirdiği, %60'lık NaOH, 1 M'lık H_2SO_4 ve 1 M'lık NaOH damlacıklarının ise kaplanmış cam yüzeylerde küresel şeklini koruduğu anlaşılmaktadır. Silan bileşiği olarak kullanılan ve yapısında fonksiyonel grup olarak 1 C'lu metil grubu içeren MTES, 8 C'lu oktil grubu içeren OTES ve 16 C'lu heksadesil grubu içeren HDTMS bileşiklerinin sahip olduğu farklı alkil zincir uzunluklarının yüzeyin çeşitli kimyasallara karşı stabilitesini değiştirdiği ve kaplama formülasyonunda kullanılan silan bileşiğinin sahip olduğu artan zincir uzunluğu ile birlikte A-HNT/MM/silan kaplı cam yüzeyin kimyasal stabilitesinde bir iyileşmenin meydana geldiği görülmüştür. %98'lik H_2SO_4 çözeltisinin -O-Si-O- bağlarında sebep olduğu deformasyonlar nedeniyle, bu üç silan bileşiği arasında en uzun alkil zincirine ve en yüksek su temas açısı değerine sahip A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyali ile kaplı yüzeyde dahi bozulmalar meydana gelmektedir. MTES, OTES ve HDTMS ile hazırlanan kompozit kaplama materyallerinin uygulandığı her üç yüzeyde de yüzeye püskürtülen ince PDMS katmanıyla birlikte

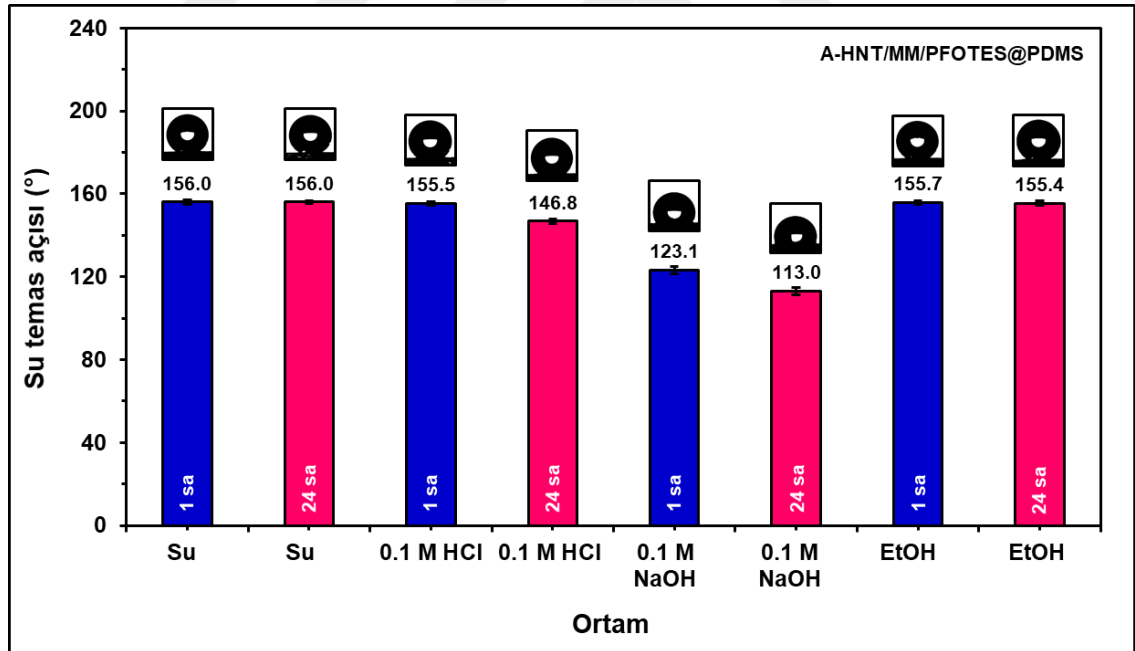
kimyasal stabilitenin bir miktar daha arttığı, %98'lik H₂SO₄ çözeltisine ait damlanın PDMS tabakası içermeyen yüzeylere kıyasla daha az yayılmasından ve diğer çözeltilerin her bir yüzeyde damla formunu korumasından açık bir şekilde anlaşılmaktadır.

Şekil 4.85 (b) ve (e)'de yer alan aynı karbon (8 C) zincir uzunluğuna sahip florlu A-HNT/MM/PFOTES ve florsuz A-HNT/MM/OTES kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylere ait fotoğraflar karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, her iki yüzeyde de %98'lik H₂SO₄ çözeltisinin yayılarak yüzeyi ıslattığı ve yüzey rengini soldurduğu, 1 M'lık H₂SO₄ damlasının küresel formunu koruduğu, ancak %60'lık NaOH ve 1 M'lık NaOH çözeltilerine ait damlaların ise yalnızca A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyde yüzeyi ıslattığı görülmektedir. Şekil 4.85 (c) ve (f)'de PDMS katmanına sahip A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı numune yüzeylerinde her bir çözeltinin benzer davranış gösterdiği, PDMS tabakasının bir miktar arttırmış olduğu kimyasal stabiliteyle birlikte yalnızca %98'lik H₂SO₄ damlasının yüzeyde hafif bir yayılma ile yüzeyi ıslattığı, diğer tüm çözeltilere ait damlaların damlacık şeklini koruduğu ve yüzeyi herhangi bir deformasyona uğratmadığı anlaşılmaktadır.

Renkli süperhidrofobik A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam numunelerin farklı kimyasal ortamlara karşı dayanıklılığını belirlemek amacıyla, kaplanmış cam numuneler 1 saat ve 24 saat olmak üzere iki farklı zaman diliminde su, 0,1 M'lık HCl çözeltisi, 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ve mutlak etil alkol ortamlarında ayrı ayrı bekletildikten sonra, kuruyan yüzeylerde ölçülen su temas açısı değerleri incelenmiştir. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletildikten sonra ölçülen su temas açısı değerleri Şekil 4.86'da ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletildikten sonra ölçülen su temas açısı değerleri Şekil 4.87'de yer almaktadır.



Şekil 4.86. A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.87. A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri

Şekil 4.86 ve Şekil 4.87 incelendiğinde, A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış ve havada 163,0°'lik su temas açısı değerine sahip cam yüzeylerin, su ortamında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinin ardından su temas açısı

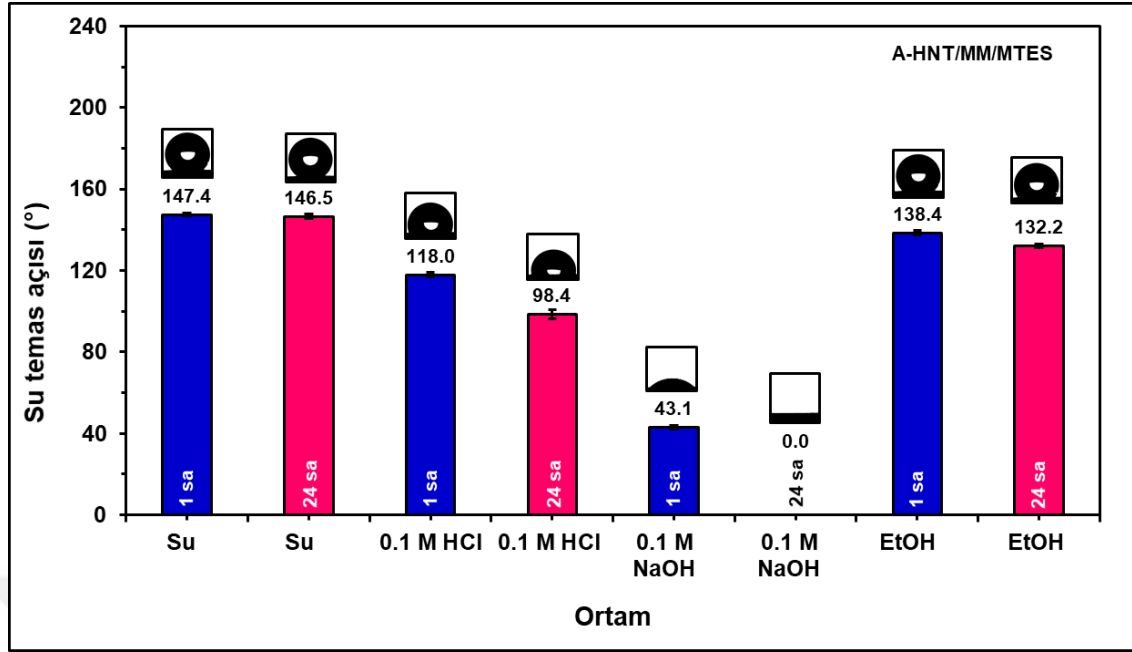
değerinde sırasıyla $0,4^\circ$ ve $0,6^\circ$ 'lik bir düşüş yaşandığı belirlenirken, PDMS katmanı içeren A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerde, havada $156,0^\circ$ olarak ölçülen su temas açısı değerinin su ortamında bekletildikten sonra da değişmediği görülmektedir.

0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ortamlarında bekletilen PDMS katmanı içermeyen A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam numunelerde, asit ve baz çözeltilerinin aşındırıcı etkisiyle birlikte cam yüzeyin süperhidrofobik olma özelliğini kaybettiği, havada $163,0^\circ$ olan su temas açısı değerinin, asidik ortamda 1 ve 24 saatlik bekleme süreleri sonrasında sırasıyla $119,3^\circ$ 'ye ve $90,6^\circ$ 'ye ve bazik ortamda ise sırasıyla $107,0^\circ$ 'ye ve $28,6^\circ$ 'ye düştüğü görülmektedir (Şekil 4.86).

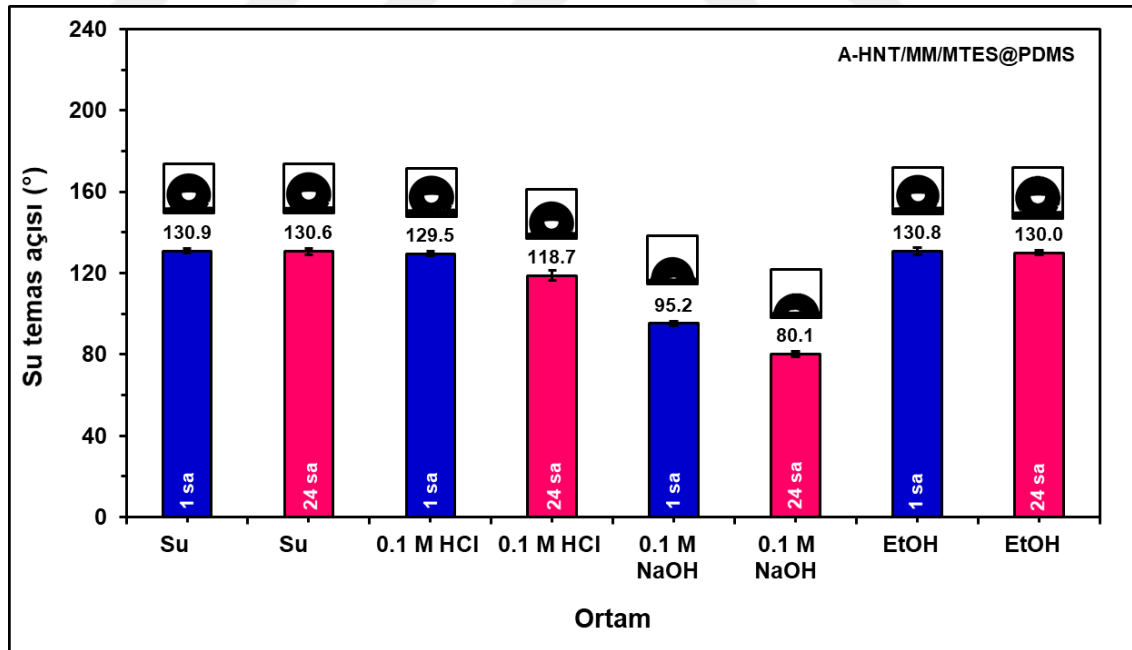
A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanan cam yüzeylerde ise havada $156,0^\circ$ olan su temas açısı değerinin 1 ve 24 saatlik bekleme sürelerinde asidik ortamda sırasıyla $155,5^\circ$ 'ye ve $146,8^\circ$ 'ye ve bazik ortamda ise $123,1^\circ$ 'ye ve $113,0^\circ$ 'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, cam yüzeye uygulanan PDMS tabakasının yüzeye farklı kimyasal ortamlara karşı ekstra bir direnç sağladığını göstermektedir. Bu numunenin asidik ortamda 1 saat bekletilmesi, cam numunenin süperhidrofobik yüzey özelliğinde bir değişikliğe sebep olmamıştır. Öte yandan; asidik ortamda 24 saat ve bazik ortamda 1 saat ve 24 saat bekletilen cam numuneler, süperhidrofobik yüzey özelliğini kaybetmiş ve hidrofobik özellik sergilemeye başlamışlardır (Şekil 4.87).

Organik bir solvent olan mutlak etil alkol içerisinde bekletilen numuneler incelendiğinde; A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyde, artan bekleme süresiyle birlikte cam yüzeyin ölçülen su temas açısı değerinde bir miktar düşüş yaşandığı ve yüzeyin hidrofobik bir hâl aldığı, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeyde ise önemli bir düşüşün yaşanmadığı ve cam yüzeyin süperhidrofobik olma özelliğini koruduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.86 ve Şekil 4.87). Bu sonuçlar, PDMS tabakası içeren numunelerin, farklı kimyasal ortamlara karşı daha yüksek stabilite gösterdiğini açıkça belirtmektedir.

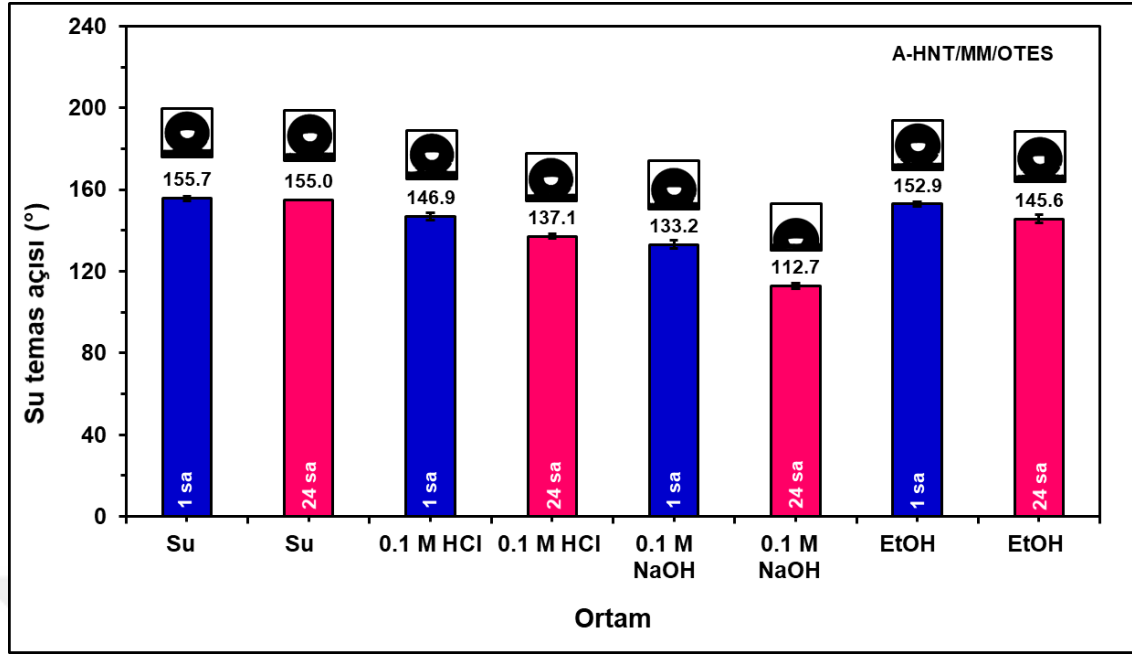
Farklı alkil zincir uzunluklarına sahip A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam numunelerin, 1 saat ve 24 saat olmak üzere iki farklı zaman diliminde su, 0,1 M'lık HCl çözeltisi, 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ve mutlak etil alkol ortamlarında ayrı ayrı bekletilmesinin ardından, kurutulan yüzeylerde su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinden sonra ölçülen su temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.88 ve Şekil 4.89'da, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinden sonra ölçülen su temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.90 ve Şekil 4.91'de, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinden sonra ölçülen su temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.92 ve Şekil 4.93'te yer almaktadır.



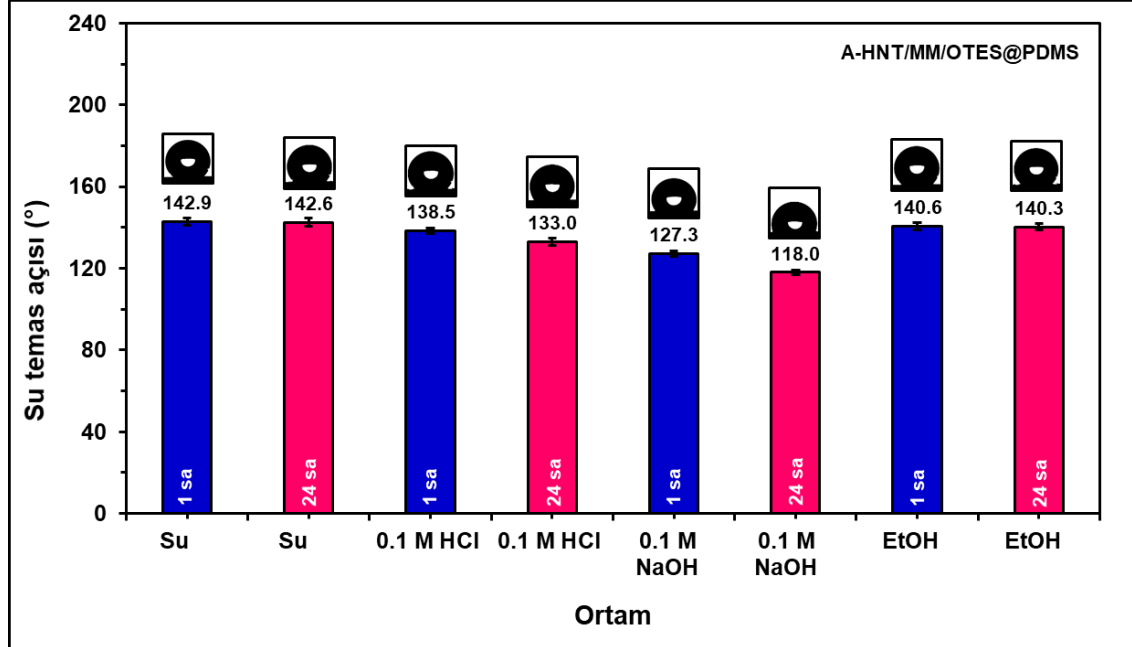
Şekil 4.88. A-HNT/MM/MTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözeltiler ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



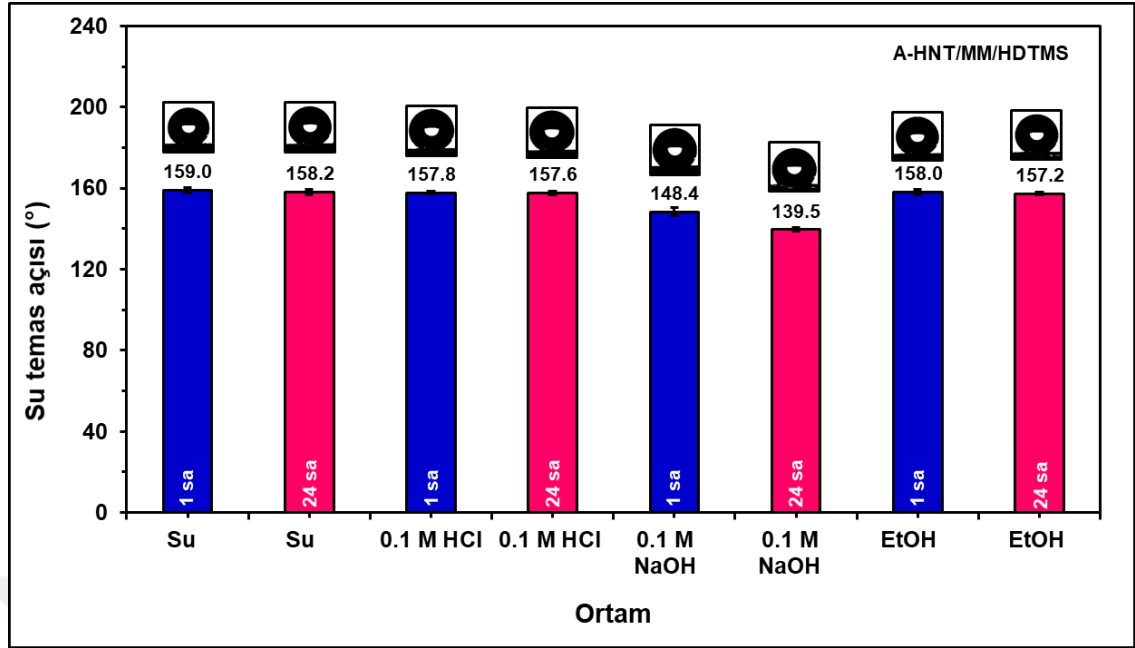
Şekil 4.89. A-HNT/MM/MTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözeltiler ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



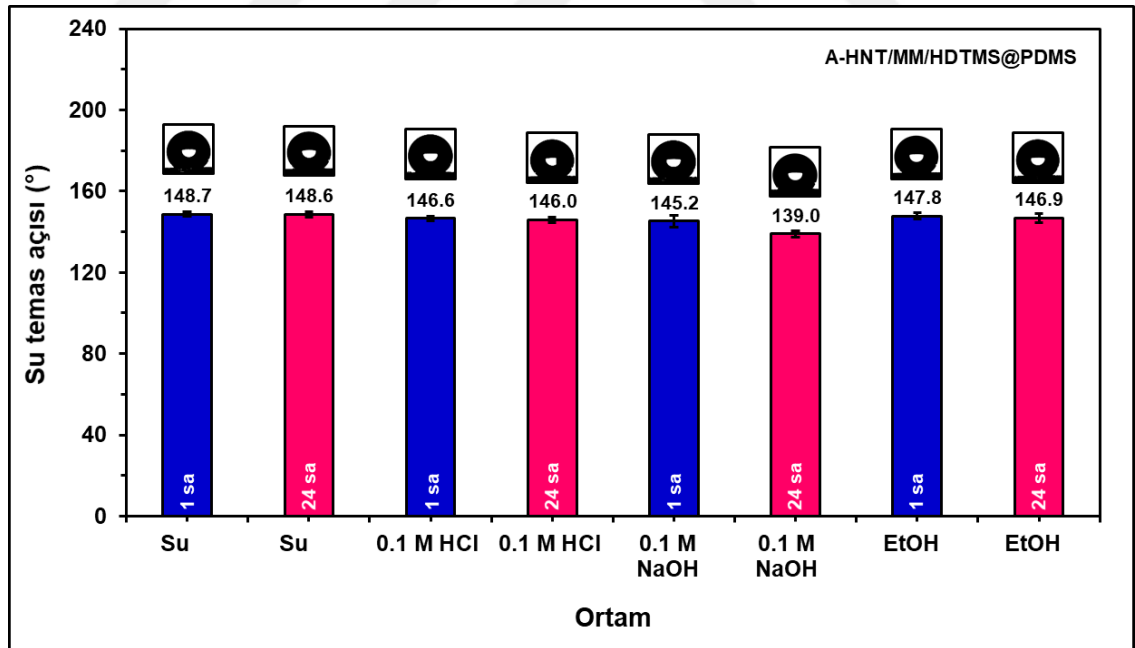
Şekil 4.90. A-HNT/MM/OTES kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözeltili ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.91. A-HNT/MM/OTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözeltili ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.92. A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri



Şekil 4.93. A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerin farklı çözelti ortamlarında 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri

Şekil 4.88, Şekil 4.90 ve Şekil 4.92 incelendiğinde, A-HNT/MM/MTES kompozit materyali ile kaplanmış ve havada 148,0°'lik su temas açısı değerine sahip cam

yüzeylerin, su ortamında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinin ardından su temas açısı değerinde sırasıyla $0,6^\circ$ ve $1,5^\circ$ 'lik, A-HNT/MM/OTES kompozit materyali ile kaplanmış ve havada $156,2^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip cam yüzeylerin su temas açısı değerinde sırasıyla $0,5^\circ$ ve $1,2^\circ$ 'lik, A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyali ile kaplanmış ve havada $159,3^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip cam yüzeylerin su temas açısı değerinde sırasıyla $0,3^\circ$ ve $1,1^\circ$ 'lik bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Şekil 4.89, Şekil 4.91 ve Şekil 4.93'te yer alan PDMS katmanı içeren numunelerin su temas açısı değerleri için, A-HNT/MM/MTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerde, havada $131,2^\circ$ olarak ölçülen su temas açısı değerinde su ortamında 1 saat ve 24 saat bekletildikten sonra sırasıyla $0,3^\circ$ ve $0,6^\circ$ 'lik, A-HNT/MM/OTES@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerde, havada $143,1^\circ$ olarak ölçülen su temas açısı değerinde sırasıyla $0,2^\circ$ ve $0,5^\circ$ 'lik ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kompozit materyali ile kaplanmış cam yüzeylerde, havada $148,7^\circ$ olarak ölçülen su temas açısı değerinde sırasıyla $0,0^\circ$ ve $0,1^\circ$ 'lik önemli olmayan miktarlarda düşüş meydana geldiği belirlenmiştir.

Havada bekletilen PDMS katmanı içermeyen A-HNT/MM/silan kaplı cam numunelerin su temas açısı değerleriyle karşılaştırıldığında, $0,1$ M'luk HCl çözeltisi ortamında bekletilen PDMS katmanı içermeyen A-HNT/MM/silan kaplı cam numunelerin su temas açısı değerlerinde bir miktar düşüş yaşandığı, ancak buna rağmen A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/OTES kaplı yüzeylerin sırasıyla en düşük $98,4^\circ$ ve $137,1^\circ$ 'lik su temas açısı değerleriyle hidrofobik özellik sergilediği, A-HNT/MM/HDTMS kaplı yüzeyin ise en düşük $157,6^\circ$ 'lik su temas açısı değeriyle süperhidrofobik yüzey özelliğini koruduğu anlaşılmaktadır (Bkz. Şekil 4.88, Şekil 4.90 ve Şekil 4.92). $0,1$ M'luk NaOH çözeltisi ortamında bekletilen PDMS katmanı içermeyen numunelerden, $148,0^\circ$ 'lik su temas açısı değeriyle yüksek derecede hidrofobik yüzey özelliğine sahip A-HNT/MM/MTES kaplı cam numune yüzeyinde ölçülen 0° 'lik su temas açısı değeri, yüzey kaplamasının aşındırıcı bazik çözelti ortamında (pH 13'te) tamamen bozulduğunu göstermektedir (Bkz. Şekil 4.88). $156,2^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip süperhidrofobik özellikteki A-HNT/MM/OTES kaplı cam numunenin $0,1$ M'luk NaOH çözeltisi ortamında bekletilmesinin ardından, yüzeyde ölçülen en düşük su temas açısı değerinin $112,7^\circ$ olduğu ve süperhidrofobik yüzeyin baz çözeltisi ile muamelesi sonrasında bir miktar deforme olarak hidrofobik bir yüzey özelliğine dönüştüğü Şekil 4.90'dan görülmektedir. Şekil 4.92'den $159,3^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip olan A-HNT/MM/HDTMS kaplı süperhidrofobik cam yüzeyin, aşındırıcı bazik çözelti ortamında 1 saat ve 24 saat bekletilmesinin ardından, numune yüzeyinde $139,5^\circ$ olarak ölçülen en düşük su temas açısı değeri, kaplanmış cam yüzeyinin süperhidrofobitesini kaybederek hidrofobik bir yüzey özelliği gösterdiğini belirtmektedir.

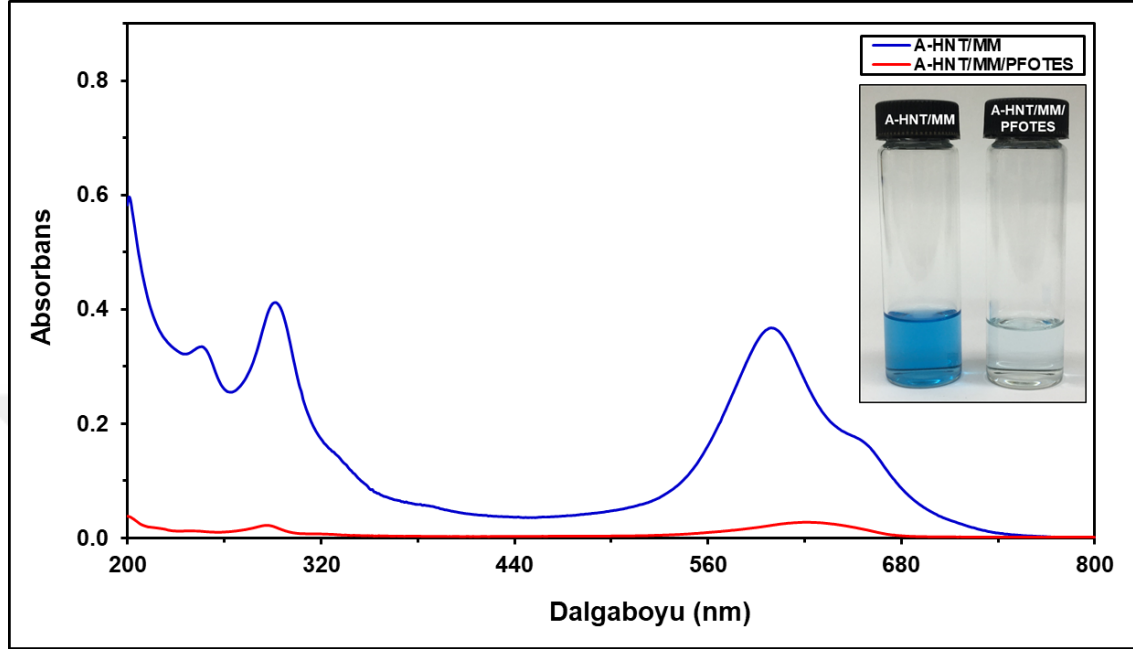
A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit materyalleri ile kaplanan cam numunelerin $0,1$ M'luk HCl çözeltisinde 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında, $131,2^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı yüzeyde ölçülen su temas açısı değerinin en düşük $118,7^\circ$ (Bkz. Şekil 4.89), $143,1^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı yüzeyde ölçülen su temas açısı değerinin en düşük $133,0^\circ$ (Bkz. Şekil 4.91) ve $148,7^\circ$ 'lik su temas açısı değerine sahip A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı yüzeyde ölçülen su temas açısı değerinin en düşük $146,0^\circ$ (Bkz. Şekil 4.93) olması, tüm yüzeylerin asit muamelesi sonrasında bile

hidrofobik özelliğini koruduğunu göstermektedir. Bu numunelerin 0,1 M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat ve 24 saat bekletilmesi sonrasında, A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam numune yüzeyinde ölçülen en düşük $80,1^\circ$ lik (Bkz. Şekil 4.89) su temas açısı değerinden yüzeyin hidrofobik özelliğini kaybettiği anlaşılırken, baz çözeltisi ortamında bekletilen A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeyinde ölçülen en düşük su temas açısı değerinin $118,0^\circ$ (Bkz. Şekil 4.91) ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeyinde ise bu değer $139,0^\circ$ (Bkz. Şekil 4.93) olarak ölçüldüğü ve her iki yüzeyin de bazik çözelti ortamında hidrofobik yüzey özelliğini koruduğu tespit edilmiştir. A-HNT/MM/silan kaplı cam numune yüzeylerine uygulanan PDMS tabakasıyla birlikte hidrofobik özellik sergileyen yüzeylerin, aşındırıcı asidik ve bazik çözelti ortamlarında bekletilmesi sonrasında ölçülen su temas açısı değerlerinde, PDMS tabakası bulunmayan numunelere kıyasla daha az bir düşüş meydana gelmesi, bu yüzeylerin nispeten daha az deformasyona uğradığını göstermekte ve bu durum, PDMS tabakasının kaplamış olduğu yüzeyi farklı kimyasal koşullara karşı daha dirençli bir hale getirdiğini açıklamaktadır.

Mutlak etil alkol içerisinde bekletilen A-HNT/MM/silan kaplı numunelerin su temas açısı değerleri incelendiğinde, PDMS tabakası içermeyen numunelerde organik solvent içerisinde bekletme süresi arttıkça cam yüzeylerde ölçülen su temas açısı değerlerinde bir miktar düşüş meydana geldiği ve bu düşüş değerinin en çok A-HNT/MM/MTES kaplı numunede gerçekleştiği belirlenmiştir. Mutlak etil alkol içerisinde bekletilen A-HNT/MM/MTES kaplı yüzeylerin su temas açısı değerinde yaşanan düşüşle birlikte yine de hidrofobik yüzey özelliğini koruduğu, süperhidrofobik özellikteki A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı yüzeylerden A-HNT/MM/OTES kaplı cam yüzeyin 24 saatlik süre sonunda hidrofobik bir yüzey özelliğine dönüştüğü ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam yüzeyin ise 24 saatlik organik solvent muamelesi sonrasında bile sahip olduğu yüzey özelliğini koruduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 4.88, Şekil 4.90 ve Şekil 4.92). PDMS katmanı içeren A-HNT/MM/silan@PDMS kaplı numunelere ait su temas açısı değerlerinde önemli bir düşüşün yaşanmadığı ve tüm numunelerin organik solvent içerisinde bekletilmeden önce göstermiş oldukları hidrofobik yüzey özelliğini korudukları tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 4.89, Şekil 4.91 ve Şekil 4.93). Bu durum, koruyucu PDMS tabakasının sahip olduğu doğal kimyasal inertlik ile açıklanabilmektedir (Zhu vd. 2020).

Şekil 4.86-4.87 ve Şekil 4.90-4.91'de yer alan PDMS katmanı içermeyen ve içeren A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES kompozit materyalleri ile kaplı cam numunelerin farklı kimyasal ortamlara karşı gösterdikleri stabilite davranışları karşılaştırıldığında, su ortamında bekletilen numunelerin sahip oldukları hidrofobik veya süperhidrofobik yüzey özelliklerini aynı şekilde koruduğu, aşındırıcı asit veya baz ortamında muamele edilen cam yüzeylerden 1 saatlik bekleme süresi sonunda yüzey özelliğini koruyabilmiş numuneler olsa dahi 24 saatlik süre sonunda tüm numunelerin yüzeylerinde ölçülen su temas açısı değerlerinde belirgin düşüşler meydana geldiği, mutlak etil alkol içerisinde 1 saat bekletilen numunelerin hidrofobik veya süperhidrofobik özellikte yüzey davranışlarının değişmediği ancak bekleme süresinin 24 saate çıkmasıyla birlikte PDMS tabakası içermeyen numunelerde süperhidrofobik yüzey özelliğinin yerini hidrofobik yüzey özelliğine bıraktığı, ancak PDMS tabakası içeren numunelerin ise ölçülen su temas açısı değerlerinde meydana gelen önemsiz düşüşlerle birlikte yüzey özelliklerini koruduğu açıkça görülmektedir.

Bir diğer kimyasal stabilite değerlendirme testinde ise A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES kompozit katı partiküllerinin mutlak etil alkol ile 24 saat muamele edilmesi sonrası elde edilen süzüntülerin UV-visible absorpsiyon spektrumları ve fotoğrafları çekilmiştir (Bkz. Şekil 4.94).

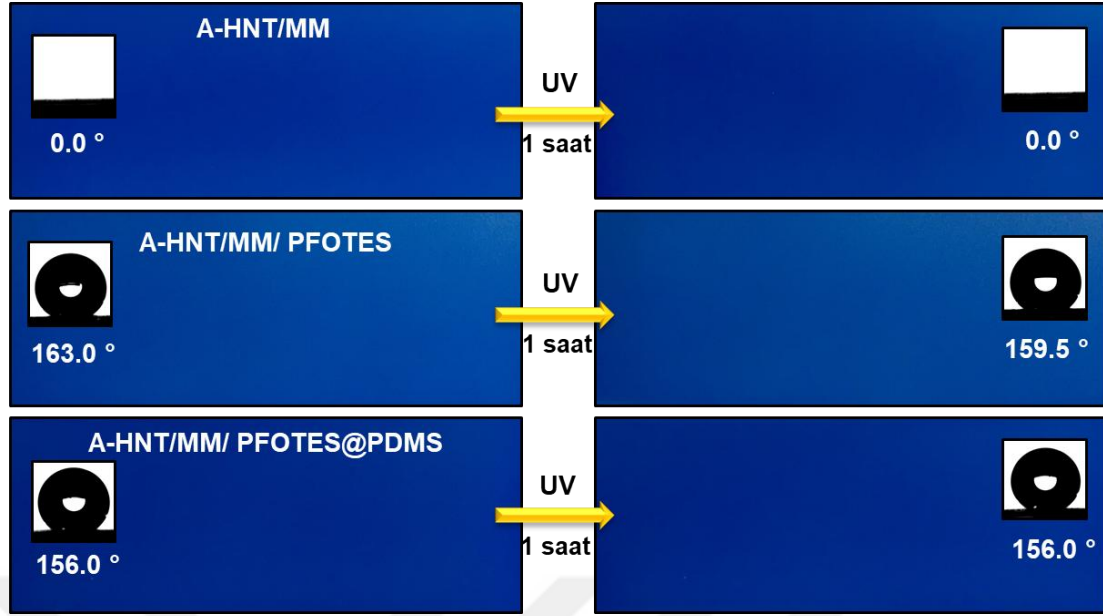


Şekil 4.94. A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyallerinin mutlak etil alkol ile 24 saat muamele edilmesi sonrası elde edilen süzüntülerin kaydedilen UV-visible absorpsiyon spektrumları ve fotoğraf görüntüleri

Şekil 4.94'te yer alan spektrumlar incelendiğinde, süperhidrofobik özelliğe sahip olan A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin, A-HNT/MM kompozit materyalinden oldukça düşük şiddete sahip bir spektrum verdiği açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, A-HNT/MM/PFOTES kompozitinin mutlak etil alkol ortamında boyarmadde salımının A-HNT/MM'ye kıyasla çok az olduğu anlaşılmaktadır. Süzüntülerin kaydedilen fotoğraf görüntüleri de bu sonucu doğrulamaktadır (Bkz. Şekil 4.94). Bu durum, silan bileşikleriyle kaplanarak süperhidrofobik özellik kazandırılmış HNT-bazlı renkli kompozit materyallerin, A-HNT/MM'ye kıyasla daha yüksek kimyasal stabiliteye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

4.10.2. Çevresel stabilite testleri

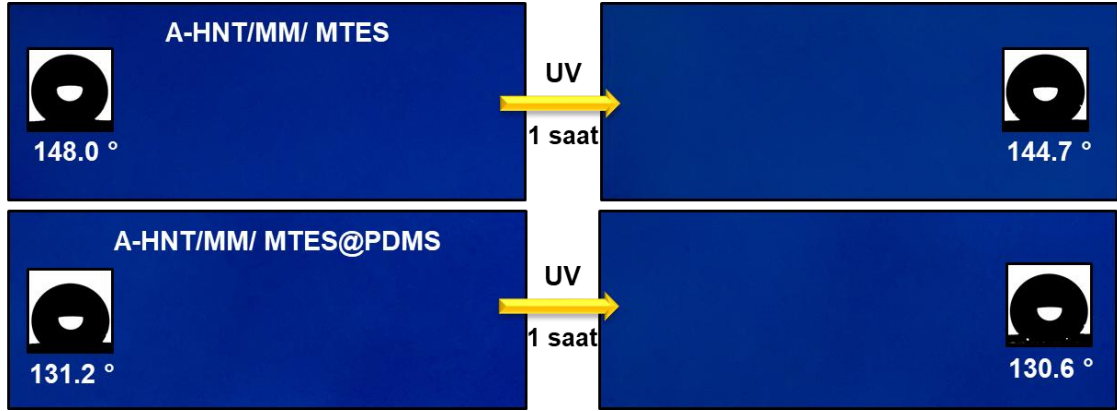
Süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin çevresel stabilite testleri A-HNT/MM ve PDMS içermeyen ve içeren A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin 1 saat süresince UV ışınına maruz bırakılması ile gerçekleştirilmiş, öncesi ve sonrası çekilen fotoğraf görüntüleri ve maruziyet öncesi ve sonrası ölçülen su temas açısı değerleri karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesi ve sonrası kaydedilen fotoğraf görüntüleri Şekil 4.95'te verilmektedir.



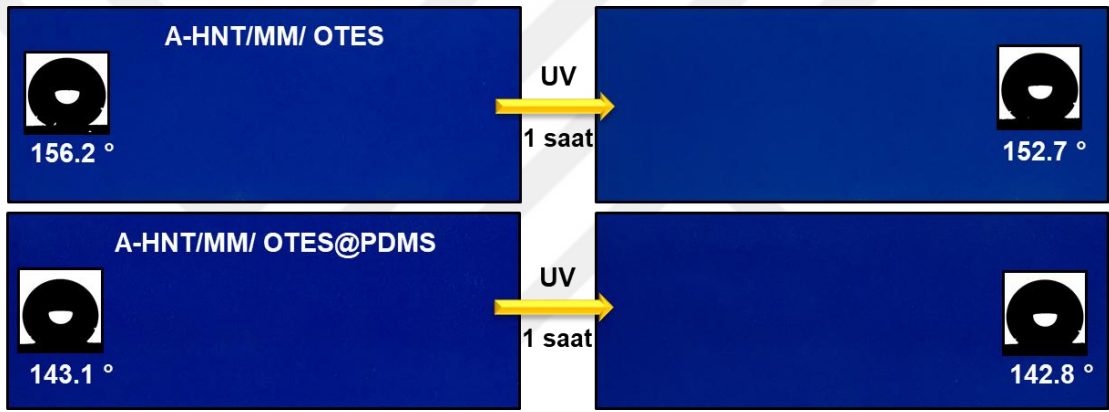
Şekil 4.95. A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri

1 saat UV ışınına maruz kalan A-HNT/MM, A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin Şekil 4.95'teki fotoğrafları incelendiğinde, UV ışını maruziyeti sonrası herhangi bir renk değişimi meydana gelmeyen yüzeylerin, UV ışınması altında iyi bir renk stabilitesi sağladığı, A-HNT/MM/PFOTES kaplı cam yüzeyin normalde $163,0^\circ$ olan su temas açısı değerinin $3,1^\circ$ düşerek $159,5^\circ$ 'ye gerilediği, ancak hâlâ süperhidrofobik yüzey özelliğini koruduğu, PDMS tabakası içeren A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı yüzeyin $156,0^\circ$ olan su temas açısı değerinde ise bir değişim meydana gelmediği açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlardan, farklı silan bileşikleriyle hazırlanmış olan süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin iyi bir çevresel stabilite sergilediği ve bu kaplama materyallerinin üzerine ince bir PDMS tabakası geçilmesiyle birlikte, cam yüzeyin sahip olduğu süperhidrofobik yüzey özelliğinin çevresel koşullardan neredeyse hiç etkilenmediği anlaşılmaktadır.

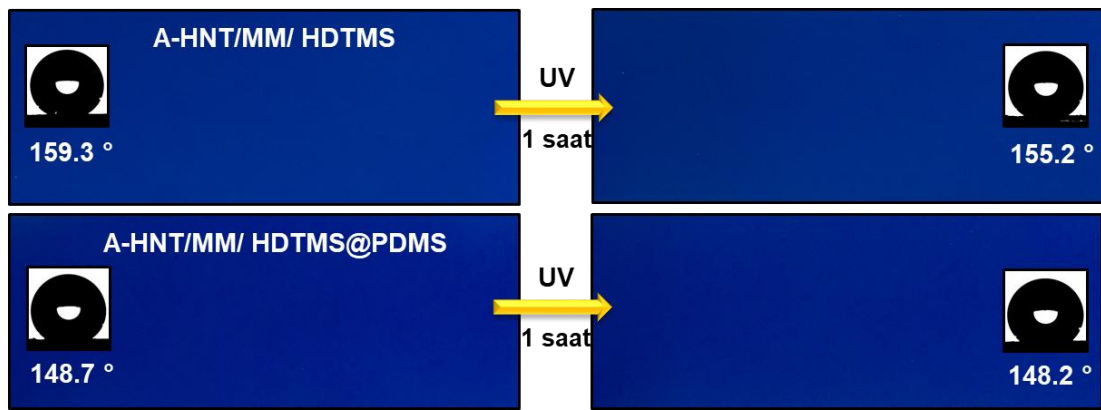
Farklı alkil zincir uzunluğuna sahip silan bileşikleriyle hazırlanan A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin çevresel stabilite testleri, numunelerin 1 saat süresince UV ışınına maruz bırakılması öncesinde ve sonrasında çekilen fotoğraf görüntüleri ve UV ışınına maruziyet öncesinde ve sonrasında ölçülen su temas açısı değeri ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.96'da A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri, Şekil 4.97'de A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri, Şekil 4.98'de, A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.96. A-HNT/MM/MTES ve A-HNT/MM/MTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri



Şekil 4.97. A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/OTES@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri



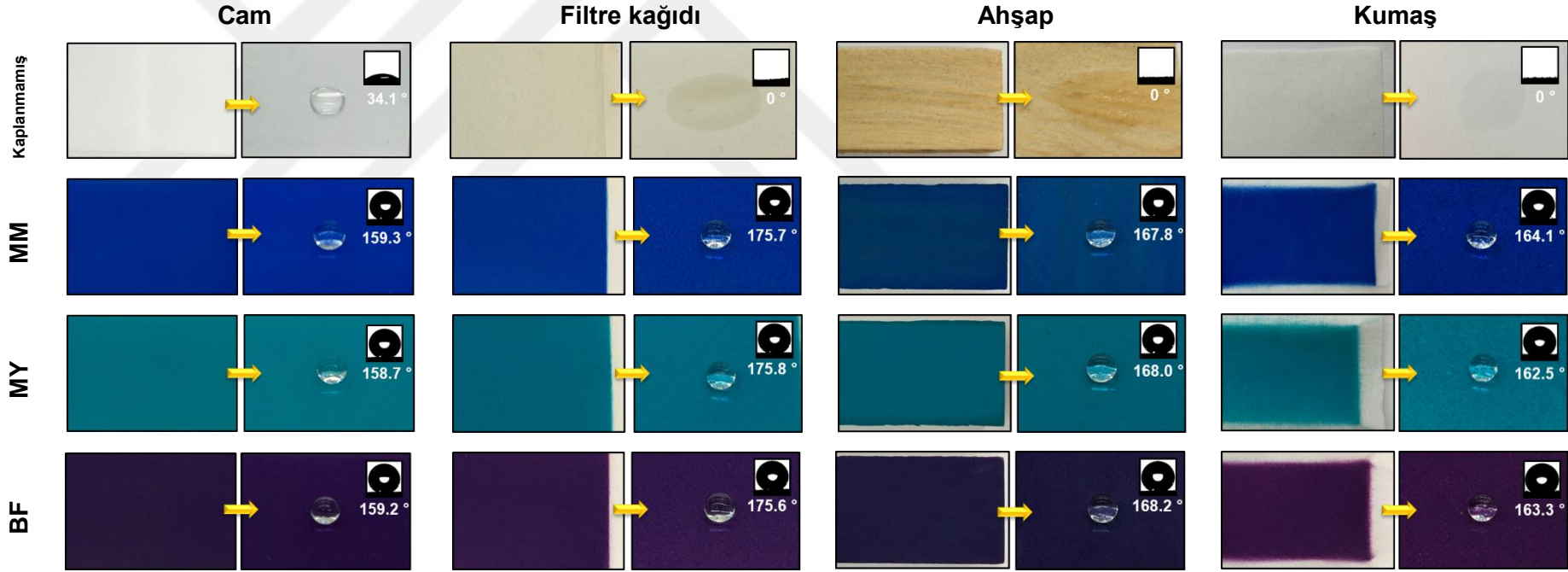
Şekil 4.98. A-HNT/MM/HDTMS ve A-HNT/MM/HDTMS@PDMS kaplı cam yüzeylerin 1 saat UV ışınına maruziyeti öncesinde ve sonrasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri ve su temas açısı değerleri

Çevresel stabilitelerinin belirlenmesi amacıyla, 1 saat süresince UV ışımına maruz bırakılan ve bu maruziyet öncesinde ve sonrasında çekilen fotoğraf görüntüleri Şekil 4.96, Şekil 4.97 ve Şekil 4.98’de verilen A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS materyalleri ile kaplanmış, hidrofobik veya süperhidrofobik özellikteki cam yüzeylerin canlı mavi rengini koruduğu ve bu yüzeylerin renk stabilitesinin UV ışını maruziyetine karşı oldukça iyi olduğu görülmektedir. Farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan bileşiklerinin kullanılması ile hazırlanan A-HNT/MM/silan kaplı yüzeylerin UV ışını maruziyeti öncesinde ve sonrasında ölçülen su temas açısı değerleri incelendiğinde, bu değerler A-HNT/MM/MTES kaplı numunede $3,3^\circ$ ’lik bir düşüş sergilemesine rağmen yüzeyin hidrofobik özelliğini koruduğu, ölçülen su temas açısı değerlerinin A-HNT/MM/OTES kaplı numunede $3,5^\circ$ ve A-HNT/MM/HDTMS kaplı numunede $4,1^\circ$ düştüğü halde bu yüzeylerin de hâlâ 150° üzerinde su temas açısı değerlerine sahip olduğu ve süperhidrofobik yüzey özelliklerini koruduğu anlaşılmaktadır. PDMS tabakası içeren A-HNT/MM/silan kompozit materyalleri ile kaplı cam numunelerin 1 saatlik UV ışımaya maruziyeti sonrasında, numune yüzeyinde ölçülen su temas açısı değerlerinin $0,3^\circ$ ile $0,6^\circ$ arasında göstermiş olduğu düşüşle önemli bir değişime uğramadığı ve tüm yüzeylerin UV ışımaya maruziyet öncesinde sahip oldukları hidrofobik yüzey özelliğini koruduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar, farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan bileşikleriyle hazırlanmış olan hidrofobik veya süperhidrofobik renkli kompozit kaplama materyallerinin iyi bir çevresel stabiliteye sahip olduğunu, cam yüzeye uygulanan bu kaplamalar üzerine uygulanan ince bir PDMS tabakası kaplamasının, cam yüzeyin sergilediği yüzey davranışının çevresel koşullardan neredeyse hiç etkilenmediğini göstermektedir.

4.11. Farklı Renklerde Hazırlanan Süperhidrofobik A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS Kompozit Materyallerinin Farklı Substrat Yüzeylerine Kaplanması

Daha önce Bölüm 4.6’da A-HNT/MM kompozit materyalinin süperhidrofobik hale getirilmesinde flor içermeyen silan ajanı olarak kullanılan MTES, OTES ve HDTMS bileşiklerinin sahip olduğu farklı alkil zincir uzunluklarının süperhidrofobik özellik üzerindeki etkisi araştırılmış ve farklı silan ajanları kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyali ile kaplanmış renkli cam numunelerinin su temas açısı değerlerinin, kullanılan silan bileşiğinin bir fonksiyonu olarak değişimi grafiği Bölüm 4.6’da Şekil 4.35’te verilmiştir. Burada A-HNT/MM/MTES, A-HNT/MM/OTES ve A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinde ölçülen en yüksek temas açısı değerinin $159,3^\circ$ olarak HDTMS’nin kullanılmasıyla gerçekleştirilen kaplamada elde edildiği bulunmuştur.

Daha sonra, en yüksek su temas açısı değerine sahip silan bileşiği olan HDTMS’nin kullanılmasıyla farklı renklerde süperhidrofobik kompozit kaplama materyali elde etmek için MM boyarmaddesine ek olarak, MY ve BF boyarmaddeleri kullanılarak A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit kaplama materyalleri hazırlanmış ve bu materyaller kullanılarak uygulanan spreysel kaplama tekniği ile cam, filtre kağıdı, ahşap ve kumaş yüzeyleri kaplanmıştır. Şekil 4.99’da farklı renklere sahip A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleriyle kaplanmamış ve kaplanmış çeşitli substratların fotoğraf görüntüleri, bu yüzeylere damlatılan su damlasının fotoğraf görüntüleri ve ölçülen su temas açısı değerleri yer almaktadır.



Şekil 4.99. Farklı renklere sahip A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleriyle kaplanmamış ve kaplanmış cam, filtre kağıdı, ahşap ve pamuklu kumaş yüzeylerinin fotoğraf görüntüleri, bu yüzeylere damlatılan su damlasının fotoğraf görüntüleri ve ölçülen su temas açısı değerleri

Şekil 4.99'da, herhangi bir kaplama işlemi uygulanmayan cam yüzeyinde ölçülen su temas açısı değerinin $34,1^\circ$, diğer substratlarda (filtre kağıdı, ahşap ve pamuklu kumaş yüzeylerinde) ölçülen su temas açısı değerlerinin ise 0° olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değerler, literatürde yer alan kaplanmamış substrat yüzeyleri için rapor edilen su temas açısı değerleri ile uyum sağlamaktadır (Liu vd. 2015; Kameya ve Yabe 2019; Wang vd. 2019; Sfameni vd. 2022).

Cam materyallerin yüzey topografyası düz bir yapıda olmasına rağmen, çeşitli derecelerde hidroksil (-OH) grubu dağılımına sahip birçok mikro oyuktan ve mikro yapıdan oluşmaktadır. Bu durum, suyun cam yüzeyini ıslatmasına müsaade etmektedir ve cam yüzeyinde 90° 'lik temas açısından daha küçük su temas açısı değerlerinin ölçülmesiyle belirlenen hidrofilik bir özellik sergilemesiyle sonuçlanmaktadır (Maharjan vd. 2020). Filtre kağıdı yüzeyinde ölçülen 0° 'lik su temas açısı değeri, filtre kağıdı yüzeyinin çok yüksek derecede hidrofilik özellikte olduğunu belirtir. Bu özellik, kağıt yapısında çok sayıda hidroksil (-OH) grubuna sahip olan bir polisakkarit türü olan selülozun varlığından kaynaklanmaktadır (Wang vd. 2019). Benzer şekilde ham bir ahşap parçasının yüzeyi suyu kolayca absorplayabilen büyük küçüklü çok sayıda gözenek içermektedir ve ahşap yapısında bulunan selüloz ve hemiselüloz yapıları çok sayıda hidrofilik grup taşımaktadır. Buna ek olarak, ahşap yüzeyler önemli su depolama kapasitesine sahip hücre lümenlerinden oluşmaktadır. Bu durum, ham ahşap yüzeyine damlatılan bir su damlasının başta $24,1^\circ$ 'lik bir temas açısı değeri göstermesine ve ardından, 10-15 saniyelik kısa bir zaman dilimi içerisinde yüzeyin tamamen ıslanarak ölçülen su temas açısı değerinin 0° olarak belirlenmesine yol açmaktadır (Liu vd. 2015). Aynı şekilde, pamuklu kumaşlar da ham maddesi olan selüloz moleküler zincirinin polihidroksi yapısından dolayı oldukça yüksek hidrofilik özellik sergilemektedir (Guo vd. 2023). Bu nedenle, işlem görmemiş ham pamuklu kumaş yüzeyinde su temas açısı değeri 0° olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.99'da yer alan A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyali ile kaplanmış farklı substrat yüzeylerine ait fotoğraf görüntülerinden, cam yüzeyinin yanı sıra filtre kağıdı, ahşap ve kumaştan oluşan farklı substrat yüzeylerine de spreysel kaplama tekniği ile uygulanabilir olduğu anlaşılmaktadır. A-HNT/MM/HDTMS ile kaplanmış cam, filtre kağıdı, ahşap ve kumaş yüzeylerde su temas açısı değerleri sırasıyla, $159,3^\circ$, $175,7^\circ$, $167,8^\circ$ ve $164,1^\circ$ olarak ölçülmüş ve 150° 'nin üzerindeki bu değerler farklı substrat yüzeylerinin de A-HNT/MM/HDTMS kompozit materyali ile kaplanarak süperhidrofobik özelliğe sahip olabileceğini göstermiştir. A-HNT/MM/HDTMS ile kaplı farklı substrat yüzeylerinde ölçülen su temas açısı değerlerine bakıldığında $175,7^\circ$ ile en yüksek su temas açısı değerine filtre kağıdı yüzeyinin, daha sonra $167,8^\circ$ ile ahşap yüzeyin, ardından $164,1^\circ$ ile pamuklu kumaş yüzeyin sahip olduğu görülmektedir. Cam yüzeyde ölçülen $159,3^\circ$ 'lik temas açısı değerinden daha yüksek değerlere sahip olan farklı substrat yüzeylerinin yüksek su temas açısı değeriyle belirlenen süperhidrofobik yüzey davranışı, bu substrat materyallerinin cam yüzeye kıyasla dikkate değer bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olmalarından ileri gelmektedir. Literatürde bir yüzeye süperhidrofobik özellik kazandırılabilmesinin ancak yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisinin bir araya getirilerek sağlanabildiği belirtilmektedir. A-HNT/MM/HDTMS kompozit kaplama materyalinin içerdiği kil minerali ile uygulandığı yüzeyde pürüzlülüğü artırması ve aynı zamanda kaplama materyaline süperhidrofobik özellik kazandıran 16 C'lu HDTMS bileşiğinin varlığıyla düşük yüzey enerjisine sahip olması, farklı substrat

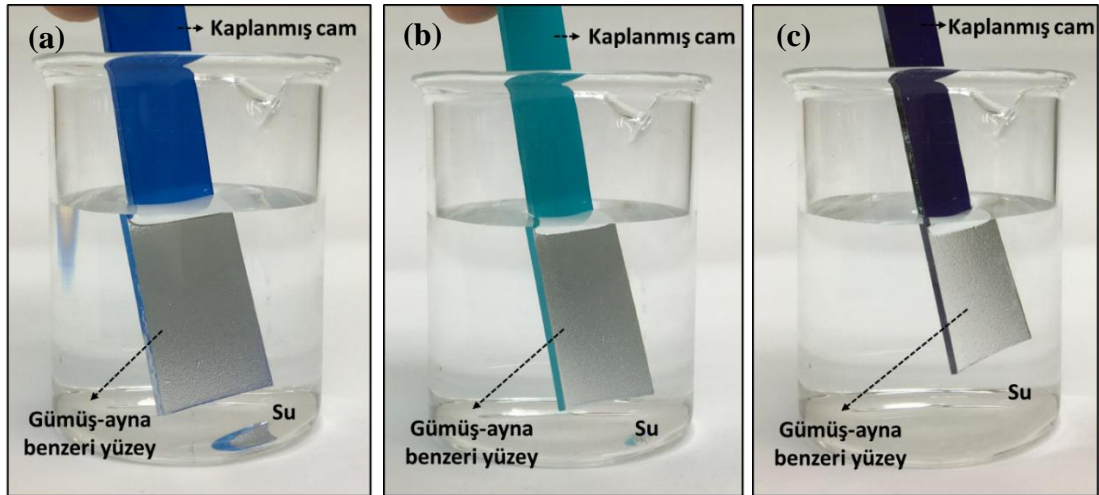
yüzeylerinde A-HNT/MM/HDTMS kaplı cam numuneye kıyasla daha yüksek su temas açısı değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

Mavi renkli MM boyarmaddesi yerine katyonik yapıları boyarmaddeler sınıfında yer alan yeşil renkli MY ve mor renkli BF boyarmaddelerinin kullanılmasıyla hazırlanan A-HNT/MY ve A-HNT/BF kompozit materyallerinin HDTMS ile süperhidrofobik hale getirilip, sprey kaplama tekniği uygulanarak farklı substrat yüzeylerine uygulanabilir olduğu Şekil 4.99'da yer alan fotoğraf görüntülerinden ve ölçülen su temas açısı değerlerinden açıkça anlaşılmaktadır.

Bu bölümde elde edilen sonuçlar, A-HNT/MM/silan bazlı kompozit kaplama materyallerinin, çeşitli süperhidrofobik malzemeler üretmek için farklı yüzeyler üzerine püskürtülebilir olduğunu ve ihtiyaca yönelik hazırlanmak istenen farklı renklerde süperhidrofobik yüzeylerin kolayca üretilmesi için çeşitli substratlara sprey kaplama tekniği ile kolaylıkla kaplanabilir olduğunu göstermektedir.

4.12. A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS Kompozit Kaplama Materyalleri ile Kaplanmış Renkli Cam Yüzeylerin Süperhidrofobik Davranışı

Optimum reaksiyon ve proses koşulları belirlenerek hazırlanan A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış renkli cam yüzeylerin sergilediği süperhidrofobik davranış yüzeye uygulanan farklı testler ile incelenmiştir. Şekil 4.100'de A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinin su içerisinde göstermiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm verilmektedir.



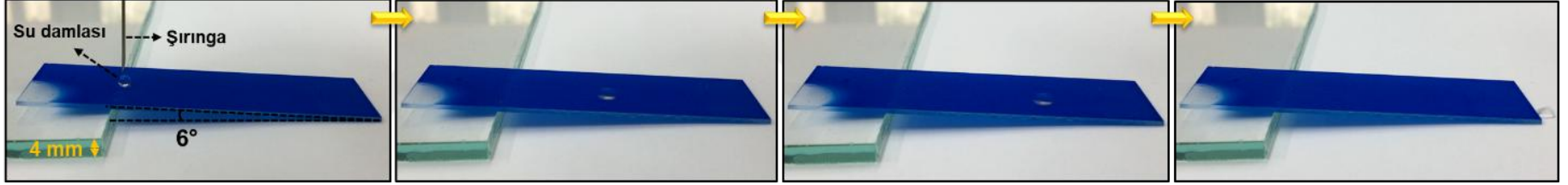
Şekil 4.100. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinin su içerisinde göstermiş olduğu gümüş ayna benzeri görünüm

Daha önce Şekil 4.79'da A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı renkli cam yüzeylerde olduğu gibi (Bkz. Bölüm 4.9), farklı renklerde kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin suya batırılmasıyla birlikte, süperhidrofobik yüzey üzerindeki boşluklarda bulunan hava tabakası dolayısıyla meydana gelen güçlü ışık

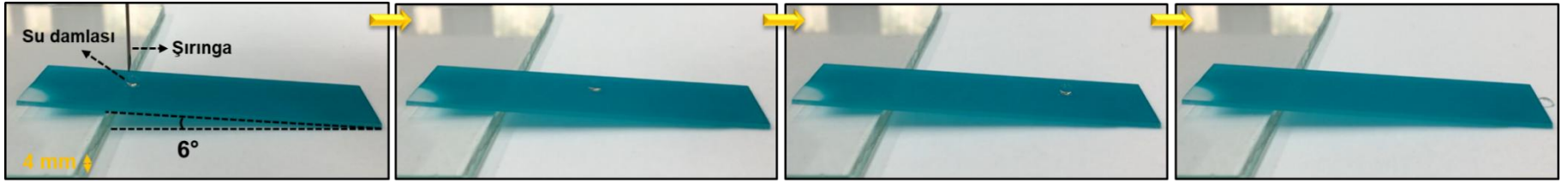
yansımasının, kaplama üzerinde gümüş ayna benzeri bir görünüme sahip yüzey oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.100). Yüzeyde oluşan gümüş ayna benzeri görünümün, kaplama malzemesinin mikro/nano yapısından ileri gelen su ve benzeri sıvı karışımlarını itmesi ve ıslanmayan kararlı bir hava tabakası oluşturabilmesinden kaynaklandığı daha önce de belirtilmiştir (Luo vd. 2010; Zhang vd. 2016; Yang vd. 2021). Şekil 4.101’de ise 6°’lik açıyla yerleştirilmiş A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS ile kaplanmış cam yüzeylerine damlatılan su damlalarının kayma hareketi gösterilmektedir.



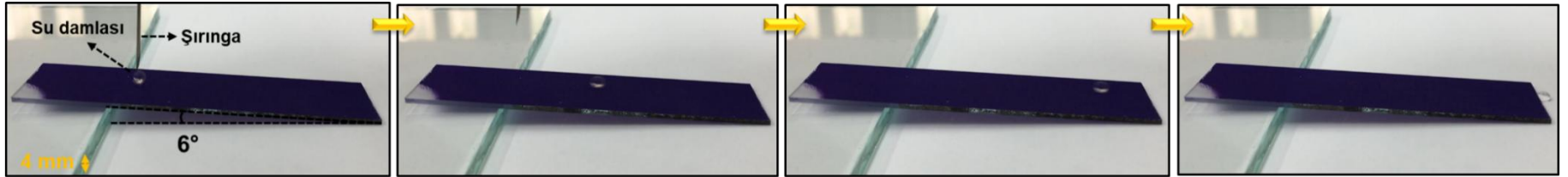
(a)



(b)



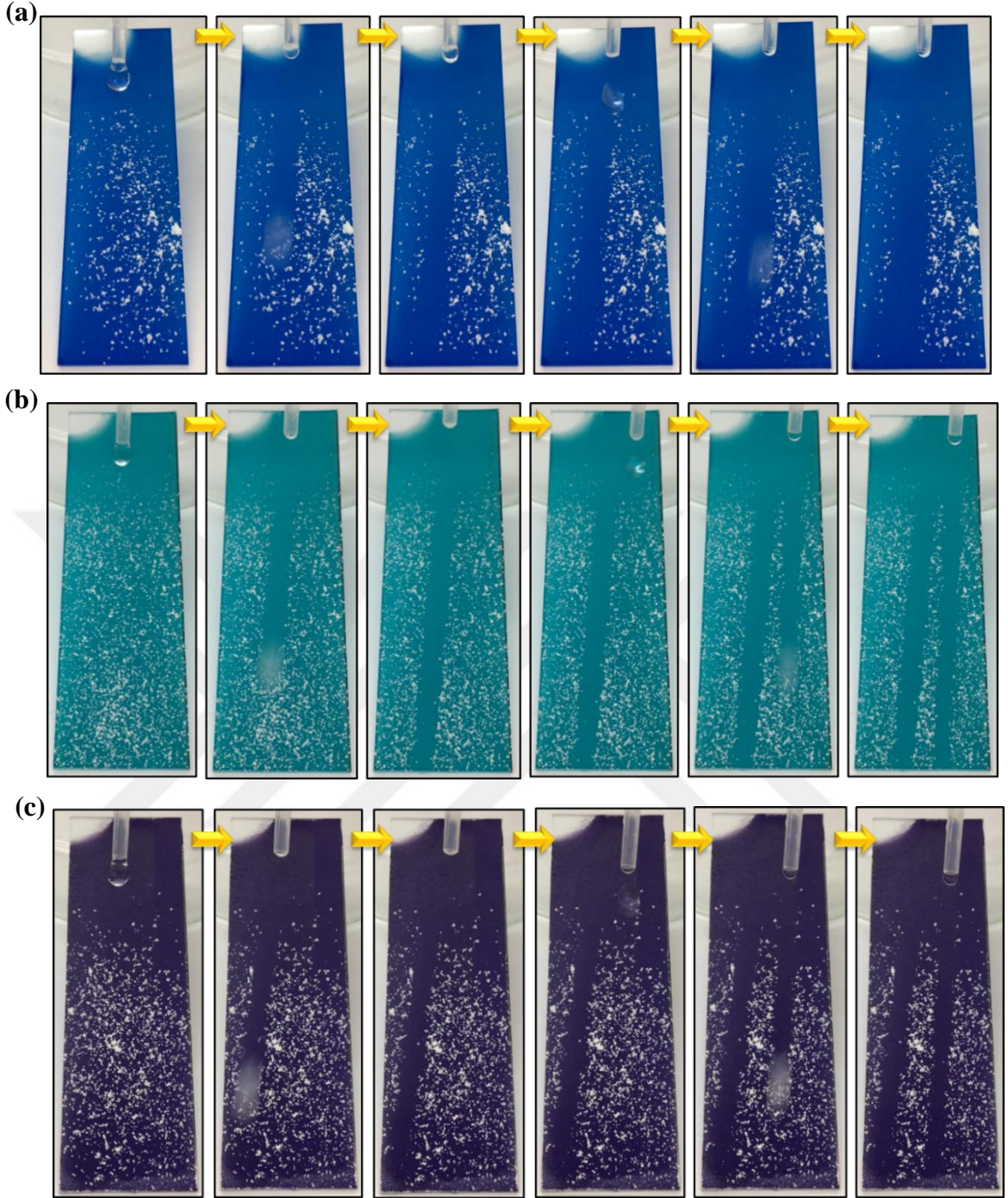
(c)



Şekil 4.101. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerinde damlacık kayma görseli

Şekil 4.101’den görüldüğü üzere; şırınga ile yüzeye damlatılan su damlası, 6°’lik açıyla yerleştirilen A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kaplanmış cam yüzeylerden kolayca kayıp gitmektedir. Bu durum, farklı renklerde hazırlanan kompozit materyallerle kaplanmış cam yüzeylerin kayma açısı değerinin, 6° veya daha küçük olduğunu göstermektedir. Bu değer, literatürde süperhidrofobik yüzeyi tanımlayan 150°’den büyük su temas açısı ve 10°’den küçük kayma açısına sahip yüzey özelliği için gerekli açı büyüklüğünü sağlamaktadır (Feng vd. 2002; Sun vd. 2005). Kaplanmış farklı renkteki cam yüzeyler üzerinden su damlasının kolayca kayıp gitmesi, su damlası ve kaplanmış yüzey arasındaki sıvı-katı yüzey etkileşiminin zayıflığını da açıklamaktadır.

Süperhidrofobik davranış gösteren yüzeylerin kendi kendini temizleme özelliği literatürde yer alan pek çok çalışmaya konu olmuştur (Zhang vd. 2016; Cui vd. 2022). Bölüm 4.9’da A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplanmış cam numune yüzeylerinde olduğu gibi (Bkz. Şekil 4.83), ayrı ayrı A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS kaplanmış farklı renklerdeki cam yüzeylerin de kendi kendini temizleme özelliği araştırılmış ve bunun için kaplanmış cam yüzeylere ince öğütülmüş tebeşir tozu serpilmiştir. Bir yükseltici destek üzerine yaslanan kaplanmış renkli cam yüzeyler üzerine damlatılan su damlacıkları ile yüzeyin kendi kendini temizleme süreci fotoğraflanmış ve Şekil 4.102’de gösterilmiştir.



Şekil 4.102. a) A-HNT/MM/HDTMS, b) A-HNT/MY/HDTMS ve c) A-HNT/BF/HDTMS kompozit materyalleri ile kaplanmış cam yüzeyler üzerindeki öğütülmüş tebeşir tozunun su damlacığı ile temizlenmesi görselleri

Kaplama üzerindeki tebeşir tozları, su damlası ve kaplama materyali arasındaki zayıf etkileşimler sayesinde, su damlacığının yüzeydeki yuvarlanma hareketi ile birlikte yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Yüzeğe üst üste damlatılan birkaç damlacığın yuvarlanma hareketiyle birlikte, cam yüzeylerin etkili bir şekilde temizlendiği Şekil 4.102'den açıkça görülmektedir.

5. SONUÇLAR

- 125, 150 ve 175 mg/L'lik farklı başlangıç konsantrasyon değerlerine sahip MM çözeltilerinin orijinal HNT ve A-HNT üzerine adsorpsiyonunda, orijinal HNT'nin adsorpsiyon kapasitesinin A-HNT'den daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminin A-HNT'nin MM adsorpsiyon kapasitesini bir miktar azalttığı görülmüştür.

- MM/HNT ve MM/A-HNT sistemleri için elde edilen kinetik verilerin psödo-birinci merteye, psödo-ikinci merteye ve Elovich kinetik modelleri ile uyumları araştırılmış ve deneysel adsorpsiyon kinetiği verilerinin en iyi psödo-ikinci merteye kinetik model ile uyum gösterdiği belirlenmiştir.

- Kinetik çalışma sonuçlarına göre MM/adsorbent sistemleri için başlangıç adsorpsiyon hızı, başlangıç boyarmadde konsantrasyon miktarıyla ters orantılı olarak değişim göstermiştir ve ayrıca, çalışılan her bir başlangıç boyarmadde konsantrasyon değeri için hesaplanan başlangıç adsorpsiyon hızı orijinal HNT'de A-HNT'dekinden daha yüksek olmuştur.

- A-HNT/MM kompozit materyalinin hazırlanmasında kullanılması gereken optimum başlangıç MM konsantrasyon değeri, çalışılan proses koşullarında 90 mg/L olarak belirlenmiştir.

- A-HNT/MM/PFOTES kompozit kaplama materyali ile süperhidrofobik renkli yüzeylerin elde edilebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalardan; optimum TEOS:PFOTES (mol:mol) oranı 5:1, optimum reaksiyon süresi 60 dk ve optimum kütleme süresi 120 dk olarak bulunmuştur.

- Optimum reaksiyon ve proses koşullarında A-HNT/MM/PFOTES ile kaplanmış cam numunenin su temas açısı değeri $163,0 \pm 2,1^\circ$ olarak ölçülmüştür.

- A-HNT/MM/PFOTES materyali ile kaplanmış cam yüzeyin mekaniksel dayanımını arttırmak için kaplamanın en üst yüzeyine uygulanan PDMS tabakasının, A-HNT/MM/PFOTES'in su temas açısı değerinde 7° 'lik bir azalma meydana getirmesine rağmen, Newton sertliği değerini 0,1 N'den 0,2 N'ye, kalem çizme sertliği değerini $<6B$ 'den $4B$ 'ye çıkararak yüzeye nispeten daha kuvvetli bir mekaniksel dayanım sağladığı görülmüştür.

- MTES, OTES ve HDTMS bileşiklerinin kullanılmasıyla hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri ile kaplanmış cam substrat yüzeylerinde sırasıyla $148,0 \pm 2,4^\circ$, $156,2 \pm 0,8^\circ$ ve $159,3 \pm 1,9^\circ$ olarak ölçülen su temas açısı değerleri, kaplama formülasyonunda kullanılan alkoksisilan bileşiğinin alkil zincir uzunluğu artışıyla birlikte kaplanmış yüzeyin su iticilik özelliğinde bir iyileşmenin meydana geldiğini göstermiştir.

- Kaplama formülasyonunda alkoksisilan bileşiği olarak aynı karbon zincir uzunluğuna sahip PFOTES ve OTES bileşikleri yer aldığında, hazırlanan A-HNT/MM/PFOTES ve A-HNT/MM/OTES materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerde su temas açısı değerleri sırasıyla $163,0 \pm 2,1^\circ$ ve $156,2 \pm 0,8^\circ$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuç,

kaplama formülasyonunda kullanılan alkoksisilan bileşiğindeki fonksiyonel alkil grubunun sahip olduğu flor (F) atomlarının kaplanan substrat yüzeyine daha yüksek bir su iticilik özelliği kazandırdığını göstermiştir.

- MTES, OTES ve HDTMS bileşikleri kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan@PDMS materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerden yalnızca A-HNT/MM/HDTMS@PDMS ile kaplanmış cam numunenin süperhidrofobik yüzey özelliğine sahip olduğu, diğer yüzeylere uygulanan PDMS kaplama işlemiyle birlikte cam yüzeylerin hidrofobik bir karakter sergilediği ölçülen su temas açısı değerleri ile tespit edilmiştir.

- A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS ile kaplanmış cam numune yüzeylerinde silan ajanının sahip olduğu alkil zincir uzunluğunun artması, kaplama formülasyonundaki organik yapı miktarının inorganik yapı miktarına oranını artırarak kaplanmış camın su iticilik özelliğini iyileştirmiş, ancak; yüzeyi daha yumuşak hale getirerek yüzeyin mekaniksel dayanımının zayıflamasına neden olmuştur.

- PFOTES ve OTES kullanılarak hazırlanan A-HNT/MM/silan materyalleri ile kaplanmış cam yüzeylerin aynı mekaniksel dayanıma sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca, bu yüzeylere PDMS tabakası uygulanmasıyla birlikte yüzeylerin mekaniksel özelliklerinde genel olarak bir iyileşmenin meydana geldiği ve bu iyileşmenin A-HNT/MM/PFOTES@PDMS ile kaplanmış cam yüzeylerde daha fazla olduğu bulunmuştur.

- Gerçekleştirilen SEM analizi görüntülerinden düz bir yüzey morfolojisine sahip olan tübüler yapıdaki A-HNT materyaline, MM tutundurulmasıyla kil minerali yüzeyinde pütürlü bir tabakanın oluştuğu ve ayrıca, A-HNT/MM'nin farklı silan bileşikleriyle kaplanması sonucunda yüzey yapısının daha da pütürlü bir görünüme sahip olduğu bulunmuştur.

- A-HNT, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan materyallerinin SEM haritalama analiz sonuçlarından; Al, Si, O ve C elementlerinden oluşan A-HNT'nin yapısına MM eklenmesiyle birlikte kil minerali yapısında N ve S elementlerinin de yer aldığı, MTES, OTES ve HDTMS ile hazırlanan A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin yüzeyinde Al, Si, O ve C elementlerinin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinde bu elementlere ek olarak F elementinin bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, MM adsorpsiyonunun ve A-HNT/MM yüzeyinin silan bileşikleriyle modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlamıştır. Gerçekleştirilen EDS analizi de bu sonucu doğrulamıştır.

- TEM analizi ile incelenen yüzeylerde A-HNT'nin çok sayıda farklı büyüklükteki nanotüplerden oluştuğu, A-HNT/MM materyalinde MM'nin A-HNT yüzeyine tutunduğunu gösteren küçük pütürlü yapıların belirdiği ve adsorpsiyon sonrasında A-HNT'nin tübüler boşluklu yapısının korunduğu tespit edilmiştir. A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinde ise organosilan gruplarının varlığı, yüzeyde oluşan saydam tabakalar şeklinde belirmiştir.

- Ölçülen su temas açısı değerini büyük ölçüde etkileyen yüzey pürüzlülüğü, 3-boyutlu AFM görüntüleri ile değerlendirilmiştir. AFM analiz sonuçlarından yalnızca

PDMS ile kaplanmış yüzeyin en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu, PDMS kaplı cam yüzeye göre A-HNT/MM/PDMS kaplı cam yüzeyin pürüzlülüğünde bir artış meydana geldiği ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kaplı yüzeyde ise en yüksek yüzey pürüzlülük düzeyine ulaşıldığı görülmüştür.

- A-HNT ile MM arasındaki etkileşimleri görmek için kaydedilen FTIR spektrumları incelendiğinde; A-HNT’de ve MM’de görülen bazı karakteristik piklerin, A-HNT/MM partiküllerine ait FTIR spektrumunda hafif kaymalar şeklinde ortaya çıktığı görülmüş ve bu sonuç, MM boyarmaddesinin A-HNT kil minerali üzerine başarılı bir şekilde adsorplandığını kanıtlamıştır.

- A-HNT/MM/silan kompozit kaplama materyalleri için kaydedilen FTIR spektrumlarında, A-HNT/MM’ye ait karakteristik piklerin tüm kompozit materyallerde benzer şekilde belirdiği, A-HNT/MM yüzeyinin modifikasyonu ile birlikte silan bileşiklerinin alkil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelen iki yeni pikin oluştuğu, bu piklerin şiddetinin, kullanılan silan bileşiğindeki alkil zincir uzunluğundaki artış ile birlikte bir artış gösterdiği, ayrıca A-HNT/MM/PFOTES kompozit materyalinin spektrumunda C-F titreşim gerilmesine ait karakteristik pikin belirdiği tespit edilmiş ve böylelikle, A-HNT/MM kompozitinin farklı silan bileşikleriyle başarılı bir şekilde kaplandığı doğrulanmıştır.

- Çalışmada yapılan boyarmadde adsorpsiyon ve silan bileşikleriyle modifikasyon işlemlerinin A-HNT’nin kristal yapısında herhangi bir ciddi değişikliğe yol açmadığı gerçekleştirilen XRD analizi ile tespit edilmiştir.

- A-HNT’nin, A-HNT/MM kompozitinin ve cama kaplanmış A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/PFOTES@PDMS kompozit materyallerinin kimyasal kompozisyonu, gerçekleştirilen XPS analizleri ile belirlenmiştir. Genel XPS spektrumlarında esas olarak Al, Si ve O elementlerini ve safsızlık olarak C elementini bulunduran A-HNT’nin yapısında MM adsorpsiyonu ile birlikte N ve S piklerinin de belirmesi adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve ayrıca, A-HNT/MM/PFOTES spektrumunda ortaya çıkan F 1s piki, F elementinin kompozit yapıya dahil olduğunu göstermiştir. Cama kaplanmış A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin XPS spektrumlarında, A-HNT/MM’ye kıyasla, kaplama formülasyonunda kullanılan silan bileşiğindeki fonksiyonel alkil zincir uzunluğunun uzamasıyla birlikte C 1s pik şiddetinde bir artışın ve O 1s pik şiddetinde bir azalışın meydana gelmesi, A-HNT/MM’nin yüzey modifikasyonunun ve cam yüzeye kaplanmasının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. Ayrıca, A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyali ile kaplanmış cam yüzeylere ait XPS analiz sonuçlarında PDMS tabakası uygulamasıyla birlikte kaplanmış cam yüzeyindeki Al, S ve F içeriklerinde bir azalma görülmesi ve spektrumda C 1s, Si 2s ve Si 2p pik alanlarında bir artış gerçekleşmesi PDMS’nin cam yüzeyine başarılı bir şekilde kaplandığını kanıtlamıştır.

- TGA sonuçlarından, MM boyarmaddesinin 200°C üzerinde termal bozunmaya uğradığı ve A-HNT’nin termal stabilitesinin yaklaşık 375°C’ye kadar ulaştığı belirlenmiştir. TGA türev kütle eğrilerinden A-HNT için 501°C’de meydana gelen dehidroksilasyona dayalı kütle kaybının, A-HNT/MM ve A-HNT/MM/PFOTES katı partiküllerinde sırasıyla 509°C’de ve 531°C’de, farklı silan bileşikleriyle hazırlanan A-HNT/MM/silan katı partiküllerinde ise yaklaşık 513°C’de meydana gelmesi,

A-HNT/MM ve A-HNT/MM/silan kompozit materyallerinin termal stabilitelerinin A-HNT'den daha yüksek olduğunu göstermiştir.

- Termal stabiliteleri etüv testi ile araştırılan A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS materyalleriyle kaplanmış tüm cam yüzeylerde, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıkla birlikte MM'nin bozulması nedeniyle kaplamaların mavi renginin değiştiği belirlenmiştir. Yapılan etüv testi sonuçları, TGA ölçümleriyle uyumlu sonuçlar sergilemiş, PDMS uygulanmayan yüzeyler arasında en yüksek termal dayanıma sahip yüzeyin A-HNT/MM/PFOTES, farklı alkil zincir uzunluklarına sahip silan bileşikleriyle kaplanan yüzeyler arasında ise A-HNT/MM/MTES olduğu ve tüm yüzeyler için uygulanan PDMS katmanının su itici yüzey özelliğini büyük ölçüde koruyarak, yüzeyi sıcaklığa karşı daha dayanıklı hale getirdiği görülmüştür.

- Farklı kimyasal ortamlara karşı en dayanıklı kaplamanın PFOTES bileşiği kullanılarak hazırlanan formülasyon ile elde edildiği ve ayrıca, PDMS tabakası içeren tüm numunelerin PDMS içermeyen numunelere kıyasla, farklı kimyasal ortamlara karşı daha yüksek stabilite gösterdiği bulunmuştur.

- UV ışını kullanılarak gerçekleştirilen çevresel stabilite test sonuçları, A-HNT/MM/silan ve A-HNT/MM/silan@PDMS materyalleri ile kaplanmış su itici renkli cam yüzeylerin çevresel stabilitelerinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir.

- A-HNT/MM/PFOTES@PDMS materyali ile kaplanmış cam yüzeyin statik su temas açısı değeri 156,0° ve kayma açısı $\leq 6^\circ$ olarak belirlenmiştir.

- Farklı renklere sahip A-HNT/MM, A-HNT/MY ve A-HNT/BF kompozit materyallerinin HDTMS ile modifiye edilmesiyle hazırlanmış kompozit materyallerin kullanılması sayesinde hazırlanan kaplama formülasyonlarının cam yüzeylere kaplanması sonrasında ölçülen yüksek su temas açısı ($>150^\circ$) ve düşük kayma açısı ($\leq 6^\circ$) değerleri, kendi kendini temizleyebilen cam yüzeylerin farklı renklerde de başarılı bir şekilde hazırlanabileceğini göstermiştir.

- A-HNT/MM/HDTMS, A-HNT/MY/HDTMS ve A-HNT/BF/HDTMS materyalleri ile kaplanmış çeşitli substrat (cam, filtre kâğıdı, ahşap ve kumaş) yüzeylerinin 150°'den daha yüksek ölçülen su temas açısı değerleri, A-HNT/MM/silan bazlı kompozit kaplama materyallerinin ihtiyaca yönelik olarak farklı renklerde süperhidrofobik malzemeler üretmek için farklı yüzeyler üzerine kolaylıkla kaplanabilir olduğunu kanıtlamıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abenojar, J., Martinez, M.A., Encinas, N. and Velasco, F. 2013. Modification of glass surfaces adhesion properties by atmospheric pressure plasma torch. *Int. J. Adhes. Adhes.* 44: 1-8.
- Ahmad, D., Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R. and Jouhara, H. 2018. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energ. Source. Part A*, 40 (22): 2686-2725.
- Alaqrarbeh, M. 2021. Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *Green Appl. Chem.* 13: 43-51.
- Al-Bayati, A.N.M. 2020. Metilen mavisi ile boyanmış silikon implantlarda kapsül oluşumu. Uzmanlık Tezi, Başkent Üniversitesi, Ankara, 74 s.
- Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L. and Mello, C.A.D. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* 332(1): 46-53.
- Altun, T. ve Ecevit, H. 2022. Adsorption of malachite green and methyl violet 2B by halloysite nanotube: batch adsorption experiments and Box-Behnken experimental design. *Mater. Chem. Phys.* 291: 126612.
- Alvarez-Torrellas, S., Boutahala, M., Boukhalfa, N. and Munoz, M. 2019. Effective adsorption of methylene blue dye onto magnetic nanocomposites. Modeling and reuse studies. *Appl. Sci.* 9: 4563.
- Anonymous 1: http://www.quartzpage.de/gen_struct.html [Son erişim tarihi: 22.08.2024].
- Aytekin, M.T. and Hoşgün, H.L. 2020. Characterization studies of heat-treated halloysite nanotubes. *Chem. Pap.* 74: 4547-4557.
- Bai, Y., Zhang, H., Shao, Y., Zhang, H. and Zhu, J. 2021. Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: an overview. *Coatings*, 11(2): 116.
- Barakat, M.A., Kumar, R., Balkhyour, M. and Abu Taleb, M. 2019. Novel Al₂O₃/GO/halloysite nanotube composite for sequestration of anionic and cationic dyes. *RSC Adv.* 9: 13916-13926.
- Barthlott, W. and Neinhuis, C. 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202: 1-8.
- Bayer, I.S. 2020. Superhydrophobic coatings from ecofriendly materials and processes: a review. *Adv. Mater. Interfaces*, 7: 2000095.
- Bayer, I.S., Steele, A., Martorana, P.J. and Loth, E. 2010. Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions. *Appl. Clay Sci.*, 257: 823-826.
- Benkhaya, S., Harfi, S.E. and Harfi, A.E. 2017. Classifications, properties and applications of textile dyes: a review. *Appl. J. Envir. Eng. Sci.* 3 (3): 311-320.
- Bilin, F. 2014. Kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi, malahit yeşili ve bakır (II) biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 105 s.

- Boinovich, L.B. and Emelyanenko, A.M. 2008. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 77 (7): 583-600.
- Boyd, L.M. 2017. Superhydrophobic Surfaces For Reducing Liquid Adhesion and Contact Time. M.Sc. Thesis, Colorado State University, Colorado, 55 p.
- Brauer, D.S. and Möncke, D. 2016. Introduction to the structure of silicate, phosphate and borate glasses. In: Boccaccini, A.R., Brauer, D.S. and Hupa, L. (Eds.), *Bioactive Glasses Fundamentals, Technology and Applications*. RSC Smart Materials No. 23, United Kingdom, pp. 61-88.
- Bretti, C., Cataldo, S., Gianguzza, A., Lando, G., Lazzara, G., Pettignano, A. and Sammartano, S. 2016. Thermodynamics of proton binding of halloysite nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 120 (14): 7849-7859.
- Buruga, K. and Kalathi, J.T. 2018. A facile synthesis of halloysite nanotubes based polymer nanocomposites for glass coating application. *J. Alloys Compd.* 735: 1807-1817.
- Calabrese, L., Bonaccorsi, L., Capri, A. and Proverbio, E. 2016. Effect of silane matrix composition on performances of zeolite composite coatings. *Prog. Org. Coat.* 101: 100-110.
- Camargo, B.C.V. and Morales, M.A.M. 2013. Azo dyes: characterization and toxicity-a review. *Text. Light Indust. Sci. Technol.* 2 (2): 85-103.
- Chao, C., Liu, J., Wang, J., Zhang, Y., Zhang, B., Zhang, Y., Xiang, X. and Chen, R. 2013. Surface modification of halloysite nanotubes with dopamine for enzyme immobilization. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (21): 10559-10564.
- Chen, B., Jia, Y., Zhang, M., Li, X., Yang, J. and Zhang, X. 2019. Facile modification of sepiolite and its application in superhydrophobic coatings. *Appl. Clay Sci.* 174: 1-9.
- Churchman, G. and Carr, R.M. 1975. The definition and nomenclature of halloysites. *Clays Clay Miner.* 23: 382-388.
- Cui, M., Qing, Y., Yang, Y., Long, C. and Liu, C. 2022. Nanofunctionalized composite-crosslinked epoxy resin for eco-friendly and robust superhydrophobic coating against contaminants. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 633 (2): 127914.
- Dalawai, S.P., Aly, M.A.S., Latthe, S.S., Xing, R., Sutar, R.S., Nagappan, S., Ha, C., Sadasivuni, K.K. and Liu, S. 2020. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: a critical review. *Prog. Org. Coat.* 138: 105381.
- Danyliuk, N., Tomaszewska, J. and Tatarчук, T. 2020. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *J. Mol. Liq.* 309: 113077.
- Daou, I., Lecomte-Nana, G.L., Tessier-Doyen, N., Peyratout, C., Gonon, M.F. and Guinebretiere, R. 2020. Probing the dehydroxylation of kaolinite and halloysite by in situ high temperature X-ray diffraction. *Minerals*, 10 (5): 480.

- Darmanin, T. and Guittard, F. 2014. Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity. *Prog. Polym. Sci.* 39: 656-682.
- Deng, S., Zhang, J., Ye, L. and Wu, J. 2008. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer*, 49 (23): 5119-5127.
- Dey, T. and Naughton, D. 2016. Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 77: 1-27.
- Diao, Z., Shi, T., Wang, S., Huang, X., Zhang, T., Tang, Y., Zhang, X. and Qiu, R. 2013. Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Res.* 47: 4391-4402.
- Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M. 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigm.* 75 (3): 701-713.
- Dong, J., Wang, Q., Zhang, Y., Zhu, Z., Xu, X., Zhang, J. and Wang, A. 2017. Colorful superamphiphobic coatings with low sliding angles and high durability based on natural nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2): 1941-1952.
- Edet, U.A. and Ifebugu, A.O. (2020). Kinetics, isotherms, and thermodynamic modelling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. *Processes*, 8 (6): 665.
- Elzaabalawy, A. and Meguid, S.A. 2020. Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites. *Chem. Eng. J.* 398: 125403.
- Faust, S.D. and Aly, O.M. 1987. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth, Stoneham, 522 p.
- Fei, L., He, Z., LaCoste, J.D., Nguyen, T.H. and Sun, Y. 2020. A mini review on superhydrophobic and transparent surfaces. *Chem. Rec.* 20: 1257-1268.
- Feng, K., Hung, G.Y., Liu, J., Li, M., Zhou, C. and Liu, M. 2018. Fabrication of high performance superhydrophobic coatings by spraycoating of polysiloxane modified halloysite nanotubes. *J. Chem. Eng.* 331: 744-754.
- Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L. and Zhu, D. 2002. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Adv. Mater.* 14 (24): 1857-1860.
- Ferrari, M., Benedetti, A. and Cirisano, F. 2019. Superhydrophobic coatings from recyclable materials for protection in a real sea environment. *Coatings*, 9 (5): 303.
- Gaaz, T. S., Sulong, A. B., Kadhum, A. A. H., Al-Amiery, A. A., Nassir, M. H. and Jaaz, A. H. 2017. The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites. *Molecules*, 22 (5): 838.
- Ganesh, V.A., Raut, H.K., Nair, A.S. and Ramakrishna, S. 2011. A review on self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* 21: 16304.
- Gulfam, R. and Chen, Y. 2022. Recent growth of wettability gradient surfaces: a review. *Research*, 2022: 9873075.

- Guo, F. and Guo, Z. 2016. Inspired smart materials with external stimuli responsive wettability: a review. *RSC Adv.* 6 (43): 36623-36641.
- Guo, Y., Li, C., Li, X., Xu, H., Chen, W., Fang, K., Zhang, L., Li, R. and Xie, R. 2023. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with multiple durability and wearing comfort via an environmentally friendly spraying method. *Ind. Crops. Prod.* 194: 116359.
- Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S. and Mazmancı, M.A. 2005. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 286 (1): 53-60.
- Haddad, M.E. 2016. Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J. Taibah Univ. Sci.* 10 (5): 664-674.
- Hanif, M., Jabbar, F., Sharif, S., Abbas, G., Farooq, A. and Aziz, M. 2016. Halloysite nanotubes as a new drug-delivery system: a review. *Clay Miner.* 51: 469-477.
- Heale, F.L., Einhorn, M., Page, K., Parkin, I.P. and Carmalt, C.J. 2019. Dual-scale TiO₂ and SiO₂ particles in combination with a fluoroalkylsilane and polydimethylsiloxane superhydrophobic/superoleophilic coating for efficient solvent-water separation. *RSC Adv.* 9 (35): 20332-20340.
- Hebbar, R.S., Isloor, A.M. and Ismail, A.F. 2017. Contact angle measurements. In: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T. and Radcliffe, D.O. (Eds.), *Membrane Characterization*. Elsevier, pp. 219-255.
- Ho, Y.S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59 (1): 171-177.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 76: 332-340.
- Hua, W. 2018. Superhydrophobic Surfaces based on TiO₂ Nanostructures, Synthesis and Applications. M.Sc. Thesis, University of Alberta, Edmonton, 54 p.
- ISO 1518-2, 2019. Paints and varnishes-Determination of scratch resistance-part 2: Variable-loading method. International Standard.
- ISO 15184, 2020. Paints and varnishes-Determination of film hardness by pencil test. International Standard.
- Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R.B., Mageshwaran, G. 2018. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *J. Coat. Technol. Res.* 15 (2): 231-250.
- Jia, Y., Chen, B., Zhang, M., Li, X. and Yang, J. 2019. A novel colorful sepiolite-based superhydrophobic coating with excellent mechanical and chemical stability and self-cleaning property. *Mater. Lett.* 254: 340-343.
- Jiang, X., Tian, M., Lei, Y. and Li, T. 2020. Fabrication of colorful wear-resistant superhydrophobic coatings based on chemical modified halloysite. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 602: 125117.

- Jin, C., Li, J., Han, S., Wang, J., Yao, Q. and Sun, Q. 2015. Silver mirror reaction as an approach to construct a durable, robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity. *J. Alloys Compd.* 635: 300-306.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, B. and Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals-a review. *Clay Miner.* 40 (4): 383-426.
- Kamal, N., Kochkodan, V., Zekri, A. and Ahzi, S. 2020. Polysulfone membranes embedded with halloysites nanotubes: preparation and properties. *Membranes*, 10 (1): 2.
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S. and Panda, B.K. 2012. Halloysite nanotubes and applications: a review. *J. Adv. Sci. Res.* 3: 25-29.
- Kameya, Y. and Yabe, H. 2019. Optical and superhydrophilic characteristics of TiO₂ coating with subwavelength surface structure consisting of spherical nanoparticle aggregates. *Coatings*, 9 (9): 547.
- Khan, T.A., Khan, E.A. and Shahjahan. 2015. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Appl. Clay Sci.* 107: 70-77.
- Khatri, N., Tyagi, S. and Rawtani, D. 2016. Removal of basic dyes auramine yellow and auramine o by halloysite nanotubes. *Int. J. Environ. Waste Manage.* 17 (1): 44-59.
- Kherroub, D. E. and Boulaouche, T. 2020. Maghnite: novel inorganic reinforcement for single-step synthesis of PDMS nanocomposites with improved thermal, mechanical and textural properties. *Res. Chem. Intermed.* 46: 5199-5217.
- Kiani, G., Dostali, M., Rostami, A. and Khataee, A.R. 2011. Adsorption studies on the removal of malachite green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes. *Appl. Clay Sci.* 54 (1): 34-39.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 24: 1-39.
- Lei, S., Wang, F., Fang, X., Ou, J. and Li, W. 2019. Icing behavior of water droplets impinging on cold superhydrophobic surface. *Surf. Coat. Technol.* 363: 362-368.
- Leite, A.M.D., Maia, L.F., Pereira, O.D., Araujo, E.M., Lira, H.L. and Castro, W.B. 2010. Mechanical properties of nylon 6/Brazilian clay nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 495 (2): 596-597.
- Li, J. Wu, R., Jing, Z., Yan, L. Zha, F. and Lei, Z. 2015. One-step spray-coating process for the fabrication of colorful superhydrophobic coatings with excellent corrosion resistance. *Langmuir*, 31 (39): 10702-10707.
- Li, L., Li, B., Dong, J. and Zhang, J. 2016. Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials. *J. Mater. Chem. A*, 4: 13677-13725.
- Li, Y., Men, X., Zhu, X., Ge, B., Chu, F. and Zhang, Z. 2016. One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparency. *J. Mater. Sci.* 51 (5): 2411-2419.

- Li, Y., Su, H., Wong, K.S. and Li, X.Y. 2010. Surface-enhanced raman spectroscopy on two-dimensional networks of gold nanoparticle-nanocavity dual structures supported on dielectric nanosieves. *J. Phys. Chem. C*, 114 (23): 10463-10477.
- Liu, G., Zhao, T., Fei, H., Li, F., Guo, W., Yao, Z. and Feng, Z. 2023. A review of various self-cleaning surfaces, durability and functional applications on building exteriors. *Constr. Build. Mater.* 409: 134084.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D., and Zhou, C. 2014. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymernanocomposite. *Prog. Polym. Sci.* 39: 1498-1525.
- Liu, M., Qing, Y., Wu, Y., Liang, J. and Luo, S. 2015. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process. *Appl. Surf. Sci.* 330: 332-338.
- Liu, M., Wu, C., Jiao, Y., Xiong, S. and Zhou, C. 2013. Chitosan-halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering. *J. Mater. Chem. B*, 1 (15): 2078-2089.
- Liu, P., Yang, F., Zhang, R., Zhou, H., Wang, Y. and Cheng, Y. 2023. Fabrication of superhydrophobic coating on brass based on polysiloxane and expanded vermiculite via spraying method and its excellent environmental adaptability. *Prog. Org. Coat.* 182: 107670.
- Liu, R., Fu, K., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H. and Liu, J. 2012. Removal of methyl orange by modified halloysite nanotubes. *J. Dispers. Sci. Technol.* 33 (5): 711-718.
- Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H. and Liu, J. 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 268 (1-3): 111-116.
- Liu, Y., Tang, Y., Wang, P. and Zeng, H. 2019. Carbonaceous halloysite nanotubes for the stabilization of Co, Ni, Cu and Zn in river sediments. *Environ. Sci. Nano*, 6: 2420-2428.
- Low, K.Y. 2014. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right. *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (4): 686-688.
- Luo, C., Zheng, H., Wang, L., Fang, H., Hu, J., Fan, C., Cao, Y. and Wang, J. 2010. Direct three-dimensional imaging of the buried interfaces between water and superhydrophobic surfaces. *Angew. Chem.* 122: 9331-9334.
- Luo, P., Zhang, B., Zhao, Y., Wang, J., Zhang, H. and Liu, J. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes. *Korean J. Chem. Eng.* 28 (3): 800-807.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y. and Liu, J. 2010. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Res.* 44 (5): 1489-1497.
- Lvov, Y., Wang, W., Zhang, L. and Fakhrullin, R. 2016. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. *Adv. Mater.* 28: 1227-1250.
- Ma, Y., Zhang, J., Zhu, G., Gong, X. and Wu, M. 2022. Robust photothermal self-healing superhydrophobic coating based on carbon nanosphere/carbon nanotube composite. *Mater. Des.* 221: 110897.

- Maharjan, S., Liao, K.S., Wang, A.J., Barton, K., Haldar, A., Alley, N.J., Byrne, H.J., and Gurran, S.A. 2020. Self-cleaning hydrophobic nanocoating on glass: A scalable manufacturing process. *Mater. Chem. Phys.* 239: 122000.
- Malas, A. and Das, C.K. 2017. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber. *J. Alloys Compd.* 699: 38-46.
- Manoharan, K. and Bhattacharya, S. 2019. Superhydrophobic surfaces review: functional application, fabrication techniques and limitations. *J. Micromanuf.* 2 (1): 59-78.
- Massaro, M., Noto, R. and Riela, S. 2020. Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals. *Molecules*, 25: 4863.
- Mishra, G. and Mukhopadhyay, M. 2019. TiO₂ decorated functionalized halloysite nanotubes (TiO₂@HNTs) and photocatalytic PVC membranes synthesis, characterization and its application in water treatment. *Sci. Rep.* 9: 4345.
- Montemor, M.F. 2014. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. *Surf. Coat. Technol.* 258: 17-37.
- Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Appl. Clay Sci.* 17: 207-221.
- Nambiar, A.P., Pillai, R., Vadikkeetil, Y., Sanyal, M. and Shrivastav, P.S. 2022. Glutaraldehyde-crosslinked poly(vinyl alcohol)/halloysite composite films as adsorbent for methylene blue in water. *Mater. Chem. Phys.* 291: 126752.
- Navarro, J.M.F. and Villegas, M.A. 2013. What is glass? An introduction to the physics and chemistry of silicate glasses. In: Janssens, K.H.A. (Ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. John Wiley & Sons, United Kingdom, pp. 1-22.
- Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V. and Maity, A. 2019. Evaluation of the efficacy of halloysite nanotubes in the removal of acidic and basic dyes from aqueous solution. *Clay Miner.* 54: 197-207.
- Nguyen, T., Park, S. and Lim, H. 2018. Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 435: 585-591.
- Nishimoto, S. and Bhushan, B. 2013. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv.* 3: 671-690.
- Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotov, A.V. and Katayama, M. 2003. *Surface Science: An Introduction*, Springer, Berlin, 440 p.
- Ovchinnikov, O.V., Evtukhova, A.V., Kondratenko, T.S., Smirnov, M.S., Khokhlov, V.Y. and Erina, O.V. 2016. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of Methylene Blue molecules. *Vib. Spectrosc.* 86: 181-189.
- Papoulis, D. 2019. Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: a review. *Appl. Clay Sci.* 168: 164-174.
- Poddighe, M. and Innocenzi, P. 2021. Hydrophobic thin films from sol-gel processing: a critical review. *Materials*, 14: 6799.

- Polizos, G., Jang, G.G., Smith, D.B., List, F.A., Lassiter, M.G., Park, J. and Datskos, P.G. 2018. Transparent superhydrophobic surfaces using a spray coating process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 176: 405-410.
- Prakash, C.G.J. and Prasanth, R. 2021. Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties. *J. Mater. Sci.* 56: 108-135.
- Pumchan, A., Cheycharoen, O., Unajak, S. and Prasittichai, C. 2021. An oral biologics carrier from modified halloysite nanotubes. *New J. Chem.* 45: 9130.
- Qiu, W., Xu, D., Liu, B., Shen, L. and Guo, Q. 2015. Fabrication of superhydrophobic surfaces by smoke deposition and application in oil-water separation. *RSC Adv.* 5: 71329-71335.
- Qu, M., Ma, L., Hou, L., Yuan, M., He, J., Xue, M., Zhou, Y., Liu, X. and He, J. 2019. Fabrication and color-gradient control of colorful superhydrophobic materials with mechanical durable, oil/water separation and recyclable properties. *Appl. Surf. Sci.* 466: 328-341.
- Qu, M., Pang, Y., Xue, M., Ma, L., Peng, L., Liu, X., Xiong, S. and He, J. 2021. Colorful superhydrophobic materials with durability and chemical stability based on kaolin. *Surf. Interface Anal.* 53 (3): 365-373.
- Rădițoiu, V., Purcar, V., Rădițoiu, A., Raduly, M.F., Frone, A.N., Anastasescu, M., Stoica, M., Alexandrescu, E., Șomoghi, R., Manea, R. et al. 2020. Sol-gel hybrid films based on organosilanes with long alkyl chains. *J. Coat. Technol. Res.* 17 (5): 1389-1399.
- Rahmawan, Y., Moon, M.W., Kim, K.S., Lee, K.R. and Suh, K.Y. 2010. Wrinkled, dual-scale structures of diamond-like carbon (DLC) for superhydrophobicity. *Langmuir*, 26 (1): 484-491.
- Raval, N.P., Shah, P.U. and Shah, N.K. 2016. Nanoparticles loaded biopolymer as effective adsorbent for adsorptive removal of Malachite Green from aqueous solution. *Water Conserv. Sci. Eng.* 1: 69-81.
- Rida, K., Bouraoui, S. and Hadnine, S. 2013. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl. Clay Sci.* 83-84: 99-105.
- Runmiao, G., Mengjie, S., Hang, C.C.Y., Shenglun, L., Long, Z. and Xuan, Z. 2024. Review on condensation frosting and defrosting experiments for superhydrophobic surfaces. *Appl. Therm. Eng.* 236: 121691.
- Sano, K., Kanematsu, H. and Tanaka, T. 2016. Overview of silane-based polymer coatings and their applications. In: Hosseini, M. and Makhlof, A. (Eds.) *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*. Springer, Cham, pp. 493-509.
- Schmidt, H. 1994. Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces. *J. Non-Cryst. Solids*, 178: 302-312.
- Scholze, H. 1991. *Glass Nature, Structure, and Properties*. Springer-Verlag, New York, 454 p.

- Sethi, S.K. and Manik, G. 2018. Recent progress in super hydrophobic/hydrophilic self-cleaning surfaces for various industrial applications: a review. *Polym. Plast. Technol.* 57 (18): 1932-1952.
- Sethy, N.K., Arif, Z., Mishra, P.K. and Kumar, P. 2019. Synthesis of SiO₂ nanoparticle from bamboo leaf and incorporated in PDMS membrane to enhance its separation properties. *J. Polym. Eng.* 39 (7): 1-9.
- Sfamini, S., Lawnick, T., Rando, G., Visco, A., Textor, T. and Plutino, M. R. 2022. Functional silane-based nanohybrid materials for the development of hydrophobic and water-based stain resistant cotton fabrics coatings. *Nanomaterials*, 12: 3404.
- Shaik, S.A., Roy, U., Sengupta, S. and Goswami, A. 2023. Adsorption of Safranin O on halloysite nanotubes: a mechanistic case study for efficient wastewater remediation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20: 5405-5426.
- Shen, L., Jiang, H., Wang, T., Chen, K. and Zhang, H. 2019. Performance of silane-based surface treatments for protecting degraded historic concrete. *Prog. Org. Coat.* 129: 209-216.
- Simsek, E., Acatay, K. and Menciloglu, Y.Z. 2012. Dual scale roughness driven perfectly hydrophobic surfaces prepared by electro spraying a polymer in good solvent-poor solvent systems. *Langmuir*, 28 (40): 14192-14201.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2007. Principles of instrumental analysis. Thomson Brooks Cole, Canada, 1039 p.
- Somasundaram, S. 2018. Silane coatings of metallic biomaterials for biomedical implants: a preliminary review. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 106 (8): 2901-2918.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. 2012. İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28: 389-401.
- Sun, T., Feng, L., Gao, X. and Jiang, L. 2005. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc. Chem. Res.* 38 (8): 644-652.
- Sun, Z., Liao, T., Liu, K., Jiang, L., Kim, J.H. and Dou, S.X. 2014. Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures. *Small*, 10 (15): 3001-3006.
- Sung, G., Park, J.J. and Ha, C.S. 2012. Fluorosilica/sepiolite hybrids for hydrophobic coating. *Compos. Interfaces*, 19 (9): 547-556.
- Tari, G., Bobos, I., Gomes, C.S.F. and Ferreira, J.M.F. 1999. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. *J. Colloid Interface Sci.* 210 (2): 360-366.
- Tien, C. 2019. Introduction to Adsorption, Basics, Analysis, and Applications. Elsevier, Amsterdam, 216 p.
- Tombesi, A., Li, S., Sathasivam, S., Page, K., Heale, F.L., Pettinari, C., Carmalt, C.J. and Parkin, I.P. 2019. Aerosol-assisted chemical vapour deposition of transparent superhydrophobic film by using mixed functional alkoxysilanes. *Sci. Rep.* 9: 7549.
- Ukkund, S.J., Puthiyillam, P., Alshehri, H.M., Goodarzi, M., Taqui, S.N., Anqi, A.E., Safaei, M.R., Ali, M.A., Syed, U.T., Mir, R.A. et al. 2021. Adsorption method

- for the remediation of Brilliant Green dye using halloysite nanotube: isotherm, kinetic and modeling studies. *Appl. Sci.* 11 (17): 8088.
- Wang, D., Sun, Q., Hokkanen, M.J., Zhang, C., Lin, F.Y., Liu, Q., Zhu, S.P., Zhou, T., Chang, Q., He, B., Zhou, Q., Chen, L., Wang, Z., Ras, R.H.A. and Deng, X. 2020. Design of robust superhydrophobic surfaces. *Nature*, 582: 55-59.
- Wang, J. and Guo, X. 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* 390: 122156.
- Wang, L., Wang, F., Huang, B. and Tang, Q. 2020. Recent advances in superhydrophobic composites based on clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 198: 105793.
- Wang, Q., Sun, G., Tong, Q., Yang, W. and Hao, W. 2021. Fluorine-free superhydrophobic coatings from polydimethylsiloxane for sustainable chemical engineering: Preparation methods and applications. *Chem. Eng. J.* 426: 130829.
- Wang, S., Liu, K., Yao, X. and Jiang, L. 2015. Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications. *Chem. Rev.* 115: 8230-8293.
- Wang, S., Xie, Y., Li, L., Chen, J., Xie, Y. and Zhao, X. 2023. Effect of chemical corrosion on the anti-pollution flashover performance of methyl-silica superhydrophobic coatings. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 678: 132536.
- Wang, Y., Liu, Y., Zhang, L., Zhang, M., He, G. and Sun, Z. 2019. Facile fabrication of a low adhesion, stable and superhydrophobic filter paper modified with ZnO microclusters. *Appl. Surf. Sci.* 496: 143743.
- Whitten, K.W., Davis, R.E., Peck, M.L. and Stanley, G.G. 2010. Chemistry. Brooks Cole Pub., 9th edition, Belmont, 1068 p.
- Wicks, Z.W. and Jones, F.N. 2013. Coatings. In: Kirk-Othmer (Ed.), Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, pp. 1-86.
- Widati, A.A., Nuryono, N. and Kartini, I. 2019. Water-repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-methyltrimethoxysilane through sol-gel coating. *AIMS Mater. Sci.* 6 (1): 10-24.
- Wu, S., Huang, J., Cui, H., Ye, T., Hao, F., Xiong, W., Liu, P. and Lou, H. 2019. Preparation of organic-inorganic hybrid methylene blue polymerized organosilane/sepiolite pigments with superhydrophobic and self-cleaning properties. *Text. Res. J.* 89: 4220-4229.
- Xu, M., Feng, Y., Li, Z., Wang, X., Li, C., Jiang, H. and Chen, Y. 2019. A novel, efficient and cost-effective synthesis technique for the development of superhydrophobic glass surface. *J. Alloys Compd.* 781: 1175-1181.
- Yang, H., Wang, J., Zhao, P., Mu, H. and Qi, D. 2021. UV-Assisted multiscale superhydrophobic wood resisting surface contamination and failure. *ACS Omega*, 6 (40): 26732-26740.
- Yousef, R., Qiblawey, H. and El-Naas, M.H. 2020. Adsorption as a process for produced water treatment: a review. *Processes*, 8 (12): 1657.
- Zeldowitsch, J. 1934. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO₂. *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 1: 364-449.

- Zeng, S., Reyes, C., Liu, J., Rodgers, P.A., Wentworth, S.H. and Sun, L. 2014. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications. *Polymer*, 55: 6519-6528.
- Zhang, J., Zhang, D., Zhang, A., Jia, Z. and Jia, D. 2013. Poly(methyl methacrylate) grafted halloysite nanotubes and its epoxy acrylate composites by ultraviolet curing method. *J. Reinf. Plast. Compos.* 32 (10): 713-725.
- Zhang, Y., Dong, J., Sun, H., Yu, B., Zhu, Z., Zhang, J. and Wang, A. 2016. Solvatochromic coatings with self-cleaning property from palygorskite@polysiloxane/crystal violet lactone. *Appl. Mater. Interfaces*, 8: 27346-27352.
- Zhang, Y., Fan, L., Chen, H., Zhang, J., Zhang, Y. and Wang, A. 2015. Learning from ancient Maya: preparation of stable palygorskite/methylene blue@SiO₂ Maya Blue-like pigment. *Microporous Mesoporous Mater.* 211: 124-133.
- Zhang, Y., Zhang, J. and Wang, A. 2016. From Maya blue to biomimetic pigments: durable biomimetic pigments with self-cleaning property. *J. Mater. Chem. A*, 4: 901.
- Zhang, Z., Gui, W., Wei, J., Cui, Y., Li, P., Jia, Z. and Kong, P. 2021. Functionalized attapulgite for the adsorption of methylene blue: synthesis, characterization, and adsorption mechanism. *ACS Omega*, 6 (30): 19586-19595.
- Zhao, Y., Abdullayev, E., Vasiliev, A. and Lvov, Y. 2013. Halloysite nanotubule clay for efficient water purification. *J. Colloid Interface Sci.* 406: 121-129.
- Zhi, J. and Zhang, L.Z. 2017. Durable superhydrophobic surfaces made by intensely connecting a bipolar top layer to the substrate with a middle connecting layer. *Sci. Rep.* 7: 9946.
- Zhou, C.H., Shen, Z.F., Liu, L.H. and Liu, S.M. 2011. Preparation and functionality of clay-containing films. *J. Mater. Chem.* 21: 15132.
- Zhou, H., Wang, H., Niu, H., Gestos, A., Wang, X. and Lin, T. 2012. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating. *Adv. Mater.* 24 (18): 2409-2412.
- Zhu, T., Cheng, Y., Huang, J., Xiong, J., Ge, M., Mao, J., Liu, Z., Dong, X., Chen, Z. and Lai, Y. 2020. A transparent superhydrophobic coating with mechanochemical robustness for anti-icing, photocatalysis and self-cleaning. *J. Chem. Eng.* 399: 125746.

ÖZGEÇMİŞ

Ceren ÖZCAN DİKER

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2019-	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2016-2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2008-2013	Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2018-	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya
------------------------------	--

ESERLER

Science Citation Index-Expanded (SCI-Expanded) tarafından taranan uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Duman O., Özcan C., Gürkan Polat T., Tunç S. (2019) Carbon nanotube-based magnetic and non-magnetic adsorbents for the high-efficiency removal of diquat dibromide herbicide from water: OMWCNT, OMWCNT-Fe₃O₄ and OMWCNT-κ-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposites. *Environmental Pollution*, 244, 723-732. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)

- 2-** Duman O., Polat T.G., Özcan C., Tunç S. (2020) Agar/ κ -carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 823-835. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 3-** Duman O., Özcan Diker C., Tunç S. (2021) Development of highly hydrophobic and superoleophilic fluoro organothiol-coated carbonized melamine sponge/rGO composite absorbent material for the efficient and selective absorption of oily substances from aqueous environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105093. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 4-** Duman O., Özcan Diker C., Uğurlu H., Tunç S. (2022) Highly hydrophobic and superoleophilic agar/PVA aerogels for selective removal of oily substances from water. *Carbohydrate Polymers*, 286, 119275. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 5-** Duman O., Uğurlu H., Özcan Diker C., Tunç S. (2022) Fabrication of highly hydrophobic or superhydrophobic electrospun PVA and agar/PVA membrane materials for efficient and selective oil/water separation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107405. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 6-** Özcan Diker C., Duman O., Tunç S. (2023) Fabrication and characterization of superhydrophobic halloysite nanotube-based colored hybrid coatings with thermal, chemical, and environmental durability and self-cleaning ability on glass substrate by spray coating technique. *Applied Clay Science*, 244, 107109. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 7-** Duman O., Cengiz U., Özcan Diker C., Cengiz C., Güreşir S. M., Tunç S. (2023) Fabrication of superhydrophobic melamine sponge composite sorbent in supercritical carbon dioxide atmosphere for selective and effective oil removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111602. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 8-** Duman O., Özcan Diker C., Güreşir S. M., Cengiz U., Tunç S. (2023) Superhydrophobic melamine sponge-sorbent fabricated using WS₂, halloysite nanotube, octyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, and polydimethylsiloxane for the selective uptake of oil from water. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104454. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 9-** Duman O., Cengiz C., Özcan Diker C., Cengiz U., Güreşir S. M., Tunç S. (2024) Effect of alkoxy silane chain length on the surface, stability, sorption and oil–water separation properties of novel superhydrophobic porous sorbent materials produced using innovative drainage technique in scCO₂ atmosphere. *Separation and Purification Technology*, 345, 127354. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)
- 10-** Özcan Diker C., Duman O., Tunç S. (2024) Design and characterization of multicolor water-repellent coatings: Impact of alkyl chain length on surface properties. *Applied Clay Science*, 262, 107626. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)

11- Duman O., Cengiz C., Özcan Diker C., Cengiz U., Güreşir S. M., Tunç S. (2025) Development of a superhydrophobic and superoleophilic halloysite nanotube/phenyltriethoxysilane-coated melamine sponge sorbent material with high performance in supercritical CO₂ atmosphere for the selective and effective oil spill cleanup and oil-water separation. *Journal of Environmental Management*, 373, 123715. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)

12- Duman O., Cengiz U., Özcan Diker C., Güreşir S. M., Tunç S., Cengiz C. (2025) Fabrication of superhydrophobic sorbent material via in-situ coating of melamine sponge with halloysite nanotube and fluoroalkylsilane using supercritical CO₂ coating system for efficient oily water treatment. *Separation and Purification Technology*, 360, 131069. (Q1 sınıfı dergide yayımlanan makale)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve özeti bildiri kitabında basılan bildiriler

1- Özcan Diker C., Duman O., Polat T.G., Tunç S. (2022) Comparison of adsorption performances of various multiwalled carbon nanotube-based adsorbent materials for the removal of diquat dibromide herbicide from water. *4th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 78, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2022.

2- Özcan Diker C., Duman O., Tunç S. (2022) Removal of Methylene Blue from Water with Halloysite Nanotube and Surface-Activated Halloysite Nanotube: Kinetic Study. *4th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 79, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2022.

3- Özcan Diker C., Duman O., Güreşir S.M., Cengiz U., Tunç S., Cengiz C. (2023) Superhydrophobic Sponge-Based Sorbent Material for the Selective Removal of Oils from Oil-Water Mixtures. *5th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 95, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.

4- Duman O., Cengiz U., Özcan Diker C., Güreşir S.M., Tunç S., Cengiz C. (2023) Superhydrophobic Sorbent Materials Fabricated under scCO₂ Atmosphere for the Selective Separation of Oil-Water Mixtures: Effect of Sorbent Density and Porosity on the Sorption Capacity, Separation Efficiency and Flux Values. *5th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 97, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.

5- Duman O., Güreşir S.M., Özcan Diker C., Cengiz U., Tunç S., Cengiz C. (2023) Selective Sorption of Oil and Organic Solvent Spills from Water by Inorganic-Organic Hybrid Material: Sorption Kinetics, and Stability, Durability and Reusability Studies. *5th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 96, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.

6- Tunç S., Duman O., Cengiz U., Özcan Diker C., Güreşir S.M., Cengiz C. (2023) Superhydrophobic Composite Sorbent Prepared from Sponge, Inorganic Mineral and Alkoxysilane with Long Chain Length for Highly Selective Diesel Recovery from Diesel-Water Mixtures. *5th International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 94, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve özeti bildiri kitabında basılan bildiriler

1- Cengiz U., Duman O., Özcan Diker C., Cengiz C., Güreşir S.M., Tunç S. (2023) Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzeme Üretimi ve Bu Malzemenin Sudaki Yağlı Kirletici Maddeyi Seçimli Şekilde Giderme Performansı. *15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, s. 570-573, Çanakkale, 04-07 Eylül 2023.

2- Cengiz C., Cengiz U., Duman O., Özcan Diker C., Güreşir S.M., Tunç S. (2023) Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Üretilen Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzemelerde Üretim Formülasyonunda Kullanılan Farklı Alkil Zincir Uzunluğuna Sahip Silanların Yağlı Madde ve Organik Çözgen Sorpsiyonuna Etkisi. *15. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, s. 1067-1071, Çanakkale, 04-07 Eylül 2023.

DESTEKLENEN PROJELER

1- Karbon nanotüp bazlı adsorbentlerin kullanılmasıyla sulu çözümlerden herbisit (dikuat dibromür) giderimi, *Akdeniz Üniversitesi BAP Yüksek Lisans Tez Projesi*, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Proje No: FYL-2017-2479, Başlangıç Tarihi: 14 Nisan 2017, Tamamlanma Tarihi: 01 Şubat 2019.

2- Yağların, petrol ürünlerinin ve organik çözümlerin etkili bir şekilde absorpsiyonu için esnek, sıkıştırılabilir, süperhidrofobik ve süperoleofilik grafen takviyeli sünger geliştirilmesi, *Akdeniz Üniversitesi BAP Araştırma Projesi*, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Proje No: FBA-2018-3931, Başlangıç Tarihi: 09 Ağustos 2018, Tamamlanma Tarihi: 05 Haziran 2020.

3- Halloysit nanotüp bazlı süperhidrofobik renkli kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu, *Akdeniz Üniversitesi BAP Doktora Tez Projesi*, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Proje No: FDK-2021-5840, Başlangıç Tarihi: 19 Kasım 2021, Tamamlanma Tarihi: Devam ediyor.

4- Deniz/okyanus yüzeyindeki petrol türevi, yağlı madde ve organik çözümlerini seçici bir şekilde temizlemek için CO₂ ortamında melamin sünger/alkoksilanol/halloysit nanotüp kompozit sorbent materyallerinin hazırlanması, *TÜBİTAK 1001 Araştırma Projesi*, Projedeki Görevi: Bursiyer, Proje No: 221M385, Başlangıç Tarihi: 01 Mart 2022, Tamamlanma Tarihi: 01 Mart 2024.

5- Florsuz yeni bir kompozit kaplama formülasyonunun hazırlanması ile yüksek derecede hidrofobisiteye/süperhidrofobisiteye sahip melamin sünger malzemesinin üretimi ve suda bulunan petrol ürünü/yağlı madde/organik çözügen kirleticilerini gidermede sorbent olarak kullanımı, *Akdeniz Üniversitesi BAP Normal Araştırma Projesi*, Projedeki Görevi: Araştırmacı, Proje No: FBA-2022-6102, Başlangıç Tarihi: 29 Temmuz 2022, Tamamlanma Tarihi: 05 Ocak 2024.

BURSLAR

TÜBİTAK 2211-A Yurt İçi Genel Doktora Bursu, 2021-Devam ediyor.

