T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUZLANMAYI ÖNLEMEK İÇİN SIVI EMDİRİLMİŞ POLİMER YÜZEYLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÇİĞDEM YÜCEEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUZLANMAYI ÖNLEMEK İÇİN SIVI EMDİRİLMİŞ POLİMER YÜZEYLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÇİĞDEM YÜCEEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID IMPREGNATED POLYMER SURFACES FOR ANTI-ICING

ÇİĞDEM YÜCEEL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2015 tarih ve 2015/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Çiğdem YÜCEEL'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

ÜYE : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yüzey buzlanması uçaklar, gemiler, rüzgâr türbinleri, telekomünikasyon antenleri gibi birçok sistemi olumsuz olarak etkilemektedir. Bu tez çalışmasında, ucuz solvent emdirilmiş kauçuk yüzeylerin buz tutmama özellikleri test edilmiştir. Uygun kauçuk/solvent çifti seçimi için buzlanmanın gerçekleştiği 0°C'nin altında kırılgan olmayan polibutadien kauçuk, doğal kauçuk, kloropren, akrilonitril butadien kauçukları oda sıcaklığında S_2Cl_2 ile çapraz bağlanarak film halinde kaplamalar yapıldı. Kauçukların emdirilen solventleri buharlaşmadan bünyesinde ne kadar süre tutabildiği saptandı. Sonuç olarak polialfa-olefin ve silikon yağı solventlerini en uzun süre bünyesinde tutabilen kauçuğun CBR olduğu saptandı. Ayrıca CBR kauçuğuna serbest radikalik kopolimerizasyonla Zonyl TA-N florlu-monomeri aşılanarak farklı ıslanabilirlikte hidrofob ve süperhidrofob kauçuk yüzeyler elde edildi. Öte yandan emdirilen sıvı özelliklerinin buz tutmama üzerindeki etkisini incelemek için de hidrojen bağı yapabilen gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş selüloz esaslı filtre kâğıdı yüzeyler hazırlandı. Tüm bu yüzeylere ve referans malzeme olarak kullandığımız alüminyum ve Teflon yüzeylere, iklimlendirme kabini içerisinde aşırı soğutulmuş su damlacıkları püskürtülerek ağırlık artışı yöntemiyle buz birikim testleri yapıldı. Ayrıca bunlar üzerinde oluşturulan buz damlasını yüzeyden uzaklaştırabilmek için buz yapışma testleri yapıldı ve su damlasının donma süreleri incelendi.

Yapılan buz birikim denemeleri sonucunda, solvent emmiş veya florlu aşı yapılmış CBR kauçuğunun Teflondan daha iyi sonuç vermediği, ancak gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş selüloz esaslı filtre kâğıdı yüzeylerin ise alüminyum yüzeye göre % 42-73 arasında daha az buz birikimine sebep olduğu; ve ayrıca sıvı emdirilmiş yüzeylerin ayrıca buz yapışması kuvveti bakımından en avantajlı olduğu saptandı.

Anahtar Kelimeler: Kauçuk, buzlanmayı önleyici kaplama, solvent emilimi ve tutulması, buz birikimi, buz yapışması, damla donma süresi.

SUMMARY

Icing on surfaces adversely affects airplanes, wind turbines and telecommunication systems etc. The surfaces swollen with cheap suitable solvents were tested regarding to their anti-icing properties in this thesis work. To select a suitable polymer/solvent pair, cis-polybutadiene rubber, natural rubber, chloroprene and acrylonitrile butadiene rubber which are non-fragile under 0°C were cross linked with S_2Cl_2. Then the retention times of various organic solvents on the rubbery coatings were determined. CBR coating surface was found to have the longest retention time for polyalphaolephin and silicone solvents. In addition, CBR rubber was grafted with Zonyl TA-N fluoro-monomer to obtain surfaces with superhydrophobic properties. In order to check the effect of the type of the swelling solvents on the anti-icing properties, cellulose based filter papers were also tested after impregnating glycerine, formamide and ethylene glycol solvents. Ice accumulation tests were performed on these surfaces together with reference surfaces of polytetrafluoroethylene and aluminium. Super-cooled water droplets were sprayed onto the test surfaces in a climatic chamber and weight increase of ice were measured. Ice adhesion force after ice drop formation and droplet freezing times were also determined.

CBR rubber coatings swollen by solvents and CBR grafted with fluoro-monomer did not reduce the ice accumulation in comparison with the PTFE surface. However, cellulose based filter papers impregnated with hydrogen-bonding solvents such as glycerine, formamide and ethylene glycol reduced ice accumulation between 42 and 73%, when compared to the aluminium surface. In addition, the lowest ice-adhesion forces were found on these hydrophilic liquid-infused filter paper surfaces.

Keywords: Rubber, anti-icing coating, liquid-infused surfaces and solvent retention time, ice accumulation, ice-adhesion force, droplet freezing time.

TEŞEKKÜR

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman esirgemeyen, bu çalışmaya başlamamda ve devam etmemde yardımcı olan çok değerli sayın hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e,

Tez savunma jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e ve Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, zorluklara karşı yılmadan mücadeleyi öğreten, hayatım boyunca her konuda destek olan, varlıklarını bütünüyle ruhumda hissettiren aileme; değerli babam Cengiz YÜCEEL'e, değerli annem Emine YÜCEEL' e ve ablam Fitnat YÜCEEL'e,

Çalışmalarım boyunca bilgilerini, tecrübelerini benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Salih ÖZBAY'a,

112T813 nolu proje çalışmasında sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK'a, sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. TEMAS AÇISI ve SERBEST YÜZEY ENERJİSİ	3
2.1. Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri	3
2.1.1. Statik Temas Açısı Ölçümü	5
2.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)	7
2.3. Serbest Yüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi	8
2.3.1. van Oss-Good Metodu ile Serbest Yüzey Enerjisi Hesabı	9
3. NEMLİ HAVA ve NEM ÖLÇME YÖNTEMLERİ	13
3.1. Buhar Basıncı	13
3.2. Mutlak Nem ve Bağıl Nem	14
3.3. Havanın Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar	16
3.3.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu (Psikrometre)	16
3.3.2. Çiğ Noktası Higrometresi	17
3.3.3. Saçlı Higrometre	17
4. YÜZEYLERDE BUZLANMA	18
4.1. Buz Oluşumunu Azaltan Katı Yüzeyler	18
4.2. Kaygan Sıvı Emdirilmiş Yüzeyler	22
4.3. Yüzeylerde Buzlanmanın Test Edilmesi	42
4.3.1. Buz Birikim Testleri	42
4.3.2. Buz Yapışma Testleri	47
4.3.3. Damla Donma Süresi	52
5. MATERYAL ve METOT	56

5.1. Materyal 56
5.1.1. Kullanılan Kauçuklar 56
5.1.1.1. Cis-polibütadien Kauçuğu (CBR) 56
5.1.1.2. Standart Malezya Doğal Kauçuğu (SMR-10) 57
5.1.1.3. Kloropren Kauçuğu (CR) 58
5.1.1.4. Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu (NBR) 58
5.1.2. Yüzey Emdirme İşleminde Kullanılan Solventler 60
5.1.2.1. Organik Solventler 60
5.1.2.2. Hidrofilik Solventler 61
5.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler 63
5.2. Metot 65
5.2.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama Yöntemi 65
5.2.1.1. Daldırma (Dipping) Yöntemi ile Cam Üzerine Kauçuk Film Kaplama 66
5.2.2. Kauçuk Yüzeylerin Çapraz Bağlanması 66
5.2.2.1. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam Üzerine Çapraz Bağlı Kauçuk Film Kaplama 67
5.2.2.2. Çapraz Bağlı Kauçuklara Solventlerin Emdirilmesi 68
5.2.2.3. Çapraz Bağlı CBR Kauçuğu için Kalınlık, S_2Cl_2 Konsantrasyonu Optimizasyonu ve Emdirme Denemeleri 68
5.2.3. Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri 69
5.2.3.1. CBR Kauçuğuna Aşı Kopolimerizasyonu 69
5.2.3.2. Kopolimer Kaplamalardan Daldırmayla Düz Film Sentezi 70
5.2.3.3. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam Üzerine Aşı Kopolimer Kauçuk Film Kaplama 71
5.2.3.4. Silika Partiküller ile Pürüzlü Yüzey Eldesi 71
5.2.4. Hidrofilik Solventlerin Filtre Kağıdına Emdirilmesi 71
5.2.5. Yüzey Karakterizasyonu 72
5.2.5.1. Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Belirlenmesi 72
5.2.5.2. Filmlerin Optik Mikroskop ile Görüntülenmesi 73
5.2.6. Buz Birikim Testi 73
5.2.7. Buz Yapışma (Adhezyon) Testi 76

5.2.8. Damla Donma Süresinin Tespiti 78
6. BULGULAR ve TARTIŞMA 79
6.1. Daldırma (Dipping) Yöntemi ile Cam Üzerine CBR Kauçuğu ile Film Kaplama 79
6.2. Çapraz Bağlı ve Spreyle Atılmış Kauçuklara Sıvı Emdirme ve Buharlaşma Denemeleri 79
6.2.1. Çapraz Bağlı CBR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi 80
6.2.2. Çapraz Bağlı SMR-10 Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi 82
6.2.3. Çapraz Bağlı CR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi 83
6.2.4. Çapraz Bağlı NBR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi 85
6.2.5. Uygun CBR Kauçuk-Solvent Çifti Seçimi 87
6.2.6. Çapraz Bağlı Olan/Olmayan ve Spreyle Atılmış Kauçukların Yüzey Karakterizasyonu 92
6.3. CBR Kauçuğuna Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri 94
6.3.1. Aşılanmış Kopolimerlerden Düz Film Sentezi ve Serbest Yüzey Enerjileri 99
6.3.2. Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinden Püskürtmeyle Film Kaplama ve Yüzey Karakterizasyonu 101
6.3.3. Silika Katılarak Aşılanmış Kopolimerlerden Pürüzlü Yüzey Sentezi ve Yüzey Karakterizasyonu 103
6.4. İklimlendirme Kabinin İçerisinde Yapılan Buz Birikim Testleri 105
6.4.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum ve PTFE Yüzeylerin Buz Birikim Testleri 105
6.4.2. CBR Kauçuğu ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı CBR Kauçuğu ile Kaplı Yüzeylerin Buz Birikim Testleri 108
6.4.3. Perfloro Akrilat Aşılanmış CBR Kauçuğu ve Silika Katılarak Elde Edilen Süperhidrofob Yüzeylerin Buz Birikim Testleri 109
6.4.4. Filtre Kağıdı ve Hidrofilik Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Üzerindeki Buz Birikim Testleri 111

6.5. İklimlendirme Kabininin İçerisinde Yapılan Buz Yapışma (Adhezyon) Testleri 115
6.5.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum ve PTFE Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Yapışma Testleri 115
6.5.2. CBR, SMR-10, CR ve NBR Kauçuğu ile Kaplı Yüzeylerin Buz Yapışma Testleri 116
6.5.3. Perfloro Akrilat Aşılanmış CBR Kauçuğu ve Silika Katılarak Elde Edilen Süperhidrofob Yüzeylerin Buz Yapışma Testleri 118
6.5.4. Filtre Kağıdı ve Hidrofilik Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Üzerinde Yapılan Buz Yapışma Testleri 119
6.6. Yüzeylerde Damla Donma Süresi Denemeleri 121
7. SONUÇLAR 123

KAYNAKLAR 125
ÖZGEÇMİŞ 131

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
θ_a-θ_r	:	İlerleyen- gerileyen temas açısı
θ_e	:	Denge temas açısı
γ_{SL}	:	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	:	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	:	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
μm	:	Mikrometre
s	:	Saniye
BPO	:	Benzoil peroksit
CAH	:	Temas açısı karmaşası
$CaCO_3$	:	Kalsiyum karbonat
CBR	:	Cis-polibütadien kauçuğu
CR	:	Kloropren kauçuğu
CLE	:	Selüloz lauril ester
cm	:	Santimetre
cSt	:	Centistoke
dk	:	Dakika
DMPA	:	Dimetilpropionik asit
FAS-17	:	Heptadekaflorodesil trimetoksisilan
kPa	:	Kilopascal
MPS	:	3-metakriloksipropil-trimetoksisilan
NBR	:	Akrilonitril-bütadien kauçuğu
nm	:	Nanometre
PAO-4	:	Polialfaolefin-4
PAO-6	:	Polialfaolefin-6
Pa	:	Pascal
PBMA	:	Polibütilmetakrilat
PC	:	Polikarbonat
PDMS	:	Polidimetil siloksan

PEMA	:	Polietilmetakrilat
PFPE	:	Perfloropolieter
PMMA	:	Polimetil metakrilat
POSS	:	Polihedral oligomerik silsesquioxane
PTFE	:	Politetrafloroetilen, teflon
PU	:	Poliüretan
PVDF	:	Polivinilidenflorit
RH	:	Bağıl nem
S_2Cl_2	:	Sülfür monoklorit
SLIPS	:	Kaygan sıvı emdirilmiş yüzey (Slippery Liquid-Infused Porous Surface)
SMR-10	:	Standart Malezya kauçuğu
ZnO	:	Çinko oksit
Zonyl TA-N	:	Perfloro alkil etil akrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Katı bir yüzey üzerindeki su damlasının temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimi bileşenleri.	3
2.2:	Su damlasının farklı yüzeyler üzerindeki temas açısı değerleri.	4
2.3:	İlerleme ve gerileme temas açılarının ölçümü.	6
2.4:	Yüzey ve sıvının içerisindeki moleküller arasındaki çekim kuvveti.	9
3.1:	Bağıl nemin sıcaklıkla değişimi.	15
4.1:	Nepenthes pitcher böcekçil bitkisi.	22
4.2:	Sıvı emdirilmiş kaygan gözenekli yüzeyin şematik gösterimi (SLIPS).	23
4.3:	Düşük yüzey enerjili hidrokarbon olan hegzanın kaygan yüzey üzerinde hareketi.	24
4.4:	Çeşitli sıvıların katı yüzey ve kaygan sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerindeki temas açısı karmaşalarının karşılaştırılması.	24
4.5:	a) Ham petrolün sıvı emdirilmiş kaygan yüzey üzerindeki hareketi ile süperhidrofobik teflon gözenekli membran ve düz hidrofobik yüzey üzerindeki hareketleri, b) Buzun SLIPS üzerindeki hareketi ile epoksi reçine bazlı nanoyapılı süperhidrofobik yüzey üzerinde yapışmasıyla karşılaştırılması.	26
4.6:	Yüksek nem koşullarında dondurma aşamasında yüzeylerdeki buz oluşumunun görüntüleri ve ısıtılarak buzun çözülmesi aşamasında yüzeylerin davranışları.	28
4.7:	-2°C ve %60 bağıl nem koşullarında çeşitli alüminyum yüzeyler üzerindeki buz oluşum görüntüleri.	29
4.8:	a) PDMS kaplı yüzey, b) Alüminyum yüzeyler üzerindeki buz oluşumu.	32
4.9:	Farklı silikon yağı içeriğine sahip PDMS kaplı yüzeylere ait buz yapışma kuvvetlerinin karşılaştırılması.	33
4.10:	Kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyinin hazırlanışı.	34
4.11:	Dört farklı yüzeyin buz yapışma kuvvetlerinin karşılaştırılması ve yüzeyler üzerindeki su denge temas açısı profilleri.	35

4.12: Aşırı ve denge halindeki kaygan yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri. 36
4.13: Yüzey doku yoğunluğu ve buz yapışma kuvveti arasındaki ilişki. 36
4.14: Kaygan CLE film kaplamalarının hazırlanış yöntemi. 37
4.15: Çeşitli sıvıların yüzey gerilimleri ile bu sıvıların kaygan CLE filmler üzerindeki kayma açısı değerleri. 38
4.16: a) Nanogözenekli CLE film, b) Kaygan CLE filmler üzerinde buz oluşumu. 39
4.17: Üç farklı yüzeyin elde edilme aşamaları. 40
4.18: a) Süperhidrofobik yüzey, b) Sıvı emdirilmiş kaygan yüzeyler üzerinde çeşitli sıvıların temas açısı ve kayma açısı değerleri. 40
4.19: Cam substrat (G), moth-eye-film (M), lotus film (L), pitcher film (P) gibi yüzeyler üzerinde buz oluşumu ve ısıl değişimin yüzeyler üzerindeki etkisi. 41
4.20: Doğal koşullarda çeşitli yüzeylerin buzlanma performansları. 43
4.21: Aşırı soğutulmuş su püskürtülen yüzeylerin buzlanma performansları. 44
4.22: Süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim denemeleri. 45
4.23: Buz yapışma kuvveti testi için kullanılan alet. 48
4.24: Buz yapışma kuvvetini test etmek için kullanılan prosedür. 49
4.25: Çeşitli yüzeylere ait buz yapışma kuvvetleri. 50
4.26: Farklı sıcaklıklarda PU-9 kaplanmış alüminyum yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri. 50
4.27: Farklı materyallerin -15°C'de buz yapışma kuvvetleri. 51
4.28: Tasarlanan buz yapışma kuvveti cihazı. 51
4.29: a) Nanoflorokarbon kaplı bakır yüzey, b) Saf bakır yüzeyler üzerindeki damla donma süreleri. 54
5.1: Cis-polibütadien kauçuğunun kimyasal yapısı. 56
5.2: Standart malezya doğal kauçuğunun kimyasal yapısı. 57
5.3: Kloropren kauçuğunun kimyasal yapısı. 58
5.4: Akrilonitril-bütadien kauçuğunun kimyasal yapısı. 59
5.5: Polialfa-olefinin kimyasal yapısı. 60
5.6: Zonyl TA-N'ın açık formülü. 64

5.7: Hidrofilik ve hidrofobik fumed silikaların kimyasal yapısı. 65
5.8: İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı. 66
5.9: Badger 175 model el spreyi. 67
5.10: Erlenli püskürtme aparatı. 67
5.11: Reaksiyonlarda kullanılan polimerizasyon sistemi. 70
5.12: Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı. 72
5.13: Yüzey fotoğraflamada kullanılan optik mikroskop. 73
5.14: İklimlendirme kabini. 74
5.15: Buz birikim testlerinde kullanılan sistem. 75
5.16: Buz yapışma testi için kullanılan sistem. 77
5.17: a) PTFE, b) Alüminyum yüzeyler üzerindeki suyun donmadan önceki profilleri. 77
5.18: Damla donma süresinin tespiti için kullanılan sistem. 78
6.1: Çapraz bağlı CBR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları. 81
6.2: Çapraz bağlı SMR-10 kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları. 83
6.3: Çapraz bağlı CR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları. 85
6.4: Çapraz bağlı NBR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları. 87
6.5: wt %3 Polimer/wt %10 S_2Cl_2 (10 g/10 g) çözeltileriyle kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi. 90
6.6: wt %3 Polimer/wt %10 S_2Cl_2 (10 g/15 g) çözeltileriyle kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi. 91
6.7: Kauçuk ve çapraz bağlı kauçuk türlerine göre yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri. 93
6.8: CBR(1) kauçuğunun 30°C'de toluen içerisindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması. 94
6.9: CBR(2) kauçuğunun 30°C'de toluen içerisindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması. 95

6.10: Polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarıyla aşılanan CBR yüzeylerin serbest yüzey enerji değerlerinin değişimi. 101
6.11: Beslenen monomer miktarına bağlı olarak püskürtme yöntemi ile elde edilen aşı kopolimer kaplamaların optik mikroskop görüntüleri. 102
6.12: Polimer miktarının ağırlıkça %30'u kadar A-R974 silikası kullanılarak püskürtme yöntemi ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri. 104
6.13: Çeşitli yüzeylere ait buz yapışma kuvvetleri. 121

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m).	11
4.1:	Çeşitli yüzeylere ait temas açısı karmaşaları ve buzun yüzeyden kopması için uygulanan kuvvet değerleri.	27
5.1:	Kullanılan kauçuklara ait spesifikasyonlar.	59
5.2:	Kauçuk kaplamalara emdirilen kimyasalların fiziksel özellikleri.	61
5.3:	Gliserinin fiziksel özellikleri.	62
5.4:	Etilen glikolün fiziksel özellikleri.	62
5.5:	Formamidin fiziksel özellikleri.	63
5.6:	Zonyl TA-N'ın fiziksel özellikleri.	64
6.1:	Çapraz bağlı CBR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.	80
6.2:	Çapraz bağlı SMR-10 kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.	82
6.3:	Çapraz bağlı CR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.	84
6.4:	Çapraz bağlı NBR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.	86
6.5:	Solvent-Polimer çifti denemelerinde kurutma esnasında 15 gün sonraki yüzeyde emilmiş %solvent oranları.	88
6.6:	Farklı konsantrasyonlarda ve farklı miktarlarda püskürtme yöntemiyle kaplanan yüzeylere ait kalınlık değerleri.	89
6.7:	Çapraz bağlı CBR kauçuğunun maksimum şişme ve kuruma esnasında %solvent emme oranları.	89
6.8:	Çapraz bağlı olan/olmayan kauçuk yüzeylerin temas açısı değerleri.	92
6.9:	CBR kauçuğunun farklı reaksiyon şartlarında intrinsik viskozite değerinin değişimi.	96
6.10:	CBR kauçuğuna perfloro akrilat monomerini aşılamak için yapılan polimerizasyonlar.	96
6.11:	Aşılanmış CBR kauçuk sentezi için yapılan polimerizasyonların sonuçları.	97
6.12:	CBR kauçuğuna perfloro akrilat monomerini aşılamak için yapılan sistematik polimerizasyonlar.	98

6.13: Aşılanmış CBR kauçuk sentezi için yapılan sistematik polimerizasyonların reaksiyon şartları ve sonuçları. 98
6.14: Daldırma kaplama yöntemiyle elde edilen aşılanmış CBR yüzeylerin temas açısı sonuçları. 99
6.15: Aşılanmış CBR yüzeylerin serbest yüzey enerji bileşenleri. 100
6.16: Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen aşılanmış CBR yüzeylerin temas açısı sonuçları. 103
6.17: -1°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 105
6.18: -1°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 106
6.19: -2°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 106
6.20: -2°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 106
6.21: -3°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 107
6.22: -3°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 107
6.23: -2°C'de CBR kauçuğu ile kaplı yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 108
6.24: -2°C'de silikon yağı emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 108
6.25: -2°C'de PAO-6 emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 109
6.26: -2°C'de ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 110
6.27: -2°C'de ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 110
6.28: -2°C'de silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler. 110
6.29: -1°C'de filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 111
6.30: -1°C'de formamid emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde

biriken buz miktarları. 112
6.31: -1°C'de etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 112
6.32: -1°C'de gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 113
6.33: -3°C'de filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 113
6.34: -3°C'de formamid emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 114
6.35: -3°C'de etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 114
6.36: -3°C'de gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları. 114
6.37: Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 116
6.38: PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 116
6.39: CBR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 117
6.40: SMR-10 kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 117
6.41: CR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 117
6.42: NBR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 117
6.43: Ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 118
6.44: Ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 119
6.45: Silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 119
6.46: Filtre kağıdı üzerinde yapılan buz yapışma testleri. 120
6.47: Farklı yüzeylere ait damla donma sürelerinin karşılaştırılması. 121

1. GİRİŞ

Buzlanma, hava sıcaklığının sıfır derecenin altına düşmesiyle bir yüzey üzerinde bulunan su damlacıklarının katılaşarak buz haline gelmesi olayını ifade eder. Yüzeylerde buz oluşumu ve birikimi yaşam şartlarını zorlaştırarak modern yaşamın birçok alt yapısını olumsuz olarak etkilemektedir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için yüzeyler üzerindeki buzu çözme ve buzlanmayı önleme gibi pek çok teknik önerilmiştir. Bunların arasında buz itici yüzeyler buz birikimini önleme veya azaltmada bir çözüm olarak ileri sürülmüştür [Farhadi et al., 2011]. Saito ve arkadaşları ilk kez süperhidrofobik yüzeylerin buzlanmayı önlemede etkili olduğunu ileri sürdüler [Saito et al.,1997]. Süperhidrofobik özelliğe sahip su ve buz itici özellikli yüzeylerin geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar olmasına rağmen, yağ iticiliğinin kısıtlanması [Tuteja et al., 2008], kendi kendini onarmadaki yetersizlik [Bocquet et al., 2011] gibi sebeplerle bu tip yüzeylerin başarılı uygulamalarını sınırlayacak birçok problem vardır. Süperhidrofobik yüzeylerle ilgili negatif raporlar da vardır: Yüksek nemli ortamlarda bunlar üzerinde önemli miktarda buz oluştuğu ve buz yapışma kuvvetinin arttığı belirtilmiştir [Varanasi et al., 2010], [Kulinich et al., 2011]. Bu yüzden yeni fikirlere ihtiyaç duyulmuştur. 2011 yılında Aizenberg grubu, yüzeyinde emdirilmiş pahalı florlu solvent içeren sünger tipli gözenekli yüzeylerin buzlanmayı ciddi olarak engellediğini rapor etmişlerdir [Wong et al.,2011]. Bu makale 3 sene içinde 127 atıf almış olup birçok araştırma grubunun ilgisini çekmiştir.

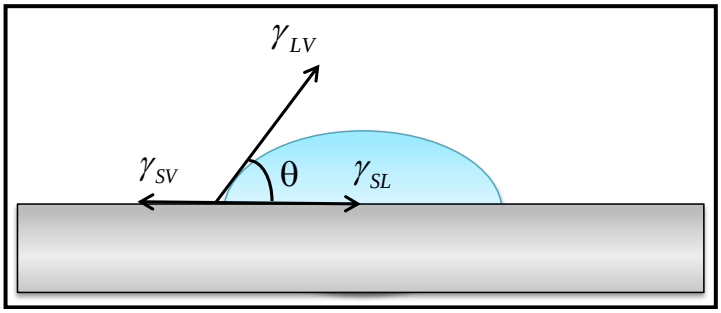
Bu çalışmada Aizenberg grubunun kullandığı çok pahalı florlu solvent yerine aynı görevi yerine getirmesi beklenen ve düşük buharlaşma basıncına sahip organik solventler S_2Cl_2 ile çapraz bağlanabilen CBR (cis-polibütadien kauçuğu), SMR-10 (standart malezya doğal kauçuğu), CR (kloropren kauçuğu) ve NBR (akrilonitril bütadien kauçuğu) kauçuklara emdirilmiştir. Önce bu solventleri buharlaşmadan bünyesinde tutabilen kauçuk-solvent çifti tespit edilmiştir. Sonuçlara göre denemelere CBR kauçuğu ile devam edilmiştir. CBR kauçuğuna perfloro alkil etil akrilat monomeri (Zonyl TA-N) aşılanarak farklı ıslanabilirlikte hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yüzeylere üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler üzerine oluşturulan buz damlasını yüzeyden koparabilmek için uygulanması gereken

kuvvet (buz yapışma testi) ve su damlasının donma süreleri rapor edilerek deneme sonuçları referans malzeme olarak kabul edilen alüminyum ve teflon ile karşılaştırılmıştır. Bunun yanı sıra emdirilen solventlerden hangilerinin buzu önlemede başarılı olduğunu saptamak için filtre kâğıdına etilen glikol, gliserin ve formamid gibi hidrofilik solventler emdirilmiştir. Hazırlanan bu yüzeylere de aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim denemeleri gerçekleştirilmiştir.

2. TEMAS AÇISI ve SERBEST YÜZEY ENERJİSİ

2.1. Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri

Düz ve yatay duran bir katı yüzey ile bu katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası arasında katı-sıvı-buhar fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğetin açısına temas açısı adı verilir. Katı yüzey üzerindeki sıvı damlası Şekil 2.1'de gösterildiği gibi 3 farklı kuvvetin etkisi altındadır. Bu kuvvetler γ_{SL} katı-sıvı ara yüzey gerilimi, γ_{SV} katı-buhar ara yüzey gerilimi ve γ_{LV} sıvı-buhar ara yüzey gerilimidir ve bu üç kuvvet birbiriyle dengededir.



Şekil 2.1: Katı bir yüzey üzerindeki su damlasının temas açısı ve damlayı etkileyen yüzey gerilimi bileşenleri.

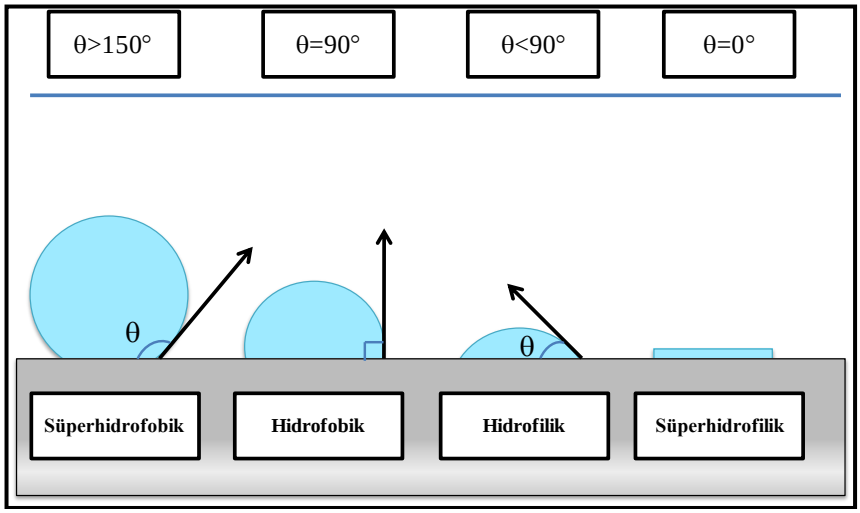
Temas açısını ilk defa 1805 yılında Thomas Young tanımlamıştır (Eşitlik 2.1). Üçlü faz temas noktası olarak adlandırılan üç fazın kesişme noktasındaki kuvvetlerin vektörel toplamı Young eşitliği ile verilir. Burada yukarı doğru olan kuvvet bileşeni $(\gamma_{LV} \sin\theta)$, aşağı doğru olan kuvvet bileşeni -$(\gamma_{LV} \sin\theta)$ ile dengelenmektedir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_0 \text{ (Young Eşitliği)} \tag{2.1}$$

Su, organik sıvılar ve cıva gibi uçucu olmayan sıvılar temas açısı sıvıları olarak kullanılabilir. Ölçümde kullanılacak olan sıvı damlasının hacmi önemlidir. Damlanın hacmi 5-10 µl gibi küçük hacimlerde olmalıdır. Yerçekiminden dolayı sıvı damlasının hacmi bu miktarları aşmamalıdır.

Temas açısı bir katının sıvı tarafından ıslatılan miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısının büyüklüğü kohezyon kuvvetleri ile adezyon kuvvetlerinin

büyüklüğüne bağlıdır. Sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri kohezyon kuvvetleri, sıvı ile katı arasındaki çekim kuvvetleri ise adezyon kuvvetleridir. Kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden ne kadar büyükse temas açısı o derece büyür. Tam tersi olarak da adezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerinden ne kadar büyükse temas açısı o derece düşer. Düşük temas açısı değerleri güçlü katı-sıvı etkileşimini gösterir. Bu durumda sıvı katıyı iyi ıslatır, katı sıvı üzerinde yayılır ve temas açısı 90°'den küçüktür. Sıvı damlasının su damlası olduğu durumlarda; temas açısı 90°'den küçük yüzeyler hidrofilik yüzeylerdir. Su damlası yüzey üzerinde tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5°'den küçükse süperhidrofilik yüzeyler olarak adlandırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Su damlasının farklı yüzeyler üzerindeki temas açısı değerleri.

Yüksek temas açısı değerleri de zayıf katı-sıvı etkileşimini gösterir. Bu durumda su katıyı ıslatmıyor demektir ve temas açısı 90°'den büyüktür. Temas açısı 90°'den büyük olan yüzeyler hidrofobik yüzeylerdir. Damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösterir. Damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150°'den büyükse süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Süperhidrofobik yüzeylerin elde edilebilmesi için hem yüzey pürüzlülüğünün artması hem de yüzey enerjisinin azaltılması gerekir. Pürüzlülük olmadan elde edilebilecek en yüksek temas açısı değeri genellikle 120°'nin üzerine çıkmamaktadır. Temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90°$ olduğu durumlarda sıvı katı yüzeyi ıslatmaktadır ve yüzey hidrofilik olarak adlandırılır. Yüzey hidrofobik özellik gösterdiğinde ise temas açısı değeri $90° \leq \theta \leq 150°$ arasında değişmektedir. Sıvının katı yüzey üzerinde neredeyse

tam bir küre halinde durduğu durumda ise temas açısı değeri 150° ≤ θ ≤ 180° arasındadır ve sıvı yüzeyi ıslatmamaktadır.

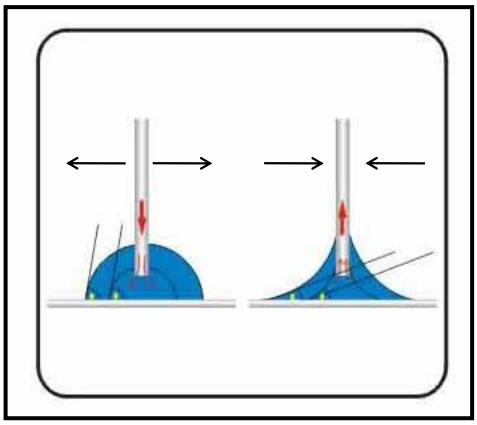
Temas açısı ölçümleri için pek çok farklı metot geliştirilmiştir. Fakat günümüzde yaygın olarak kullanılan iki yöntem pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerinde video kamera kullanarak statik temas açısı ölçümü ve hareketli bir katı levhanın test sıvısı içerisine daldırılmasıyla oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümleridir [Erbil, 2006].

2.1.1. Statik Temas Açısı Ölçümü

Statik temas açısı ölçümünde temel, damlanın şeklinin analiz edilmesidir. Statik temas açısı ölçümlerinde video kamera kullanılarak düz bir katı yüzey üzerinde durağan olarak duran damlayı belirli zaman aralıklarıyla kaydederek oluşan damlanın profilinin analizine dayanan metottur. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğrafların filmlerinden yararlanılarak açının tanjantı ölçülerek doğrudan temas açı hesaplanır. Bu sistemde katı örneğin açıölçer üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye sıvı damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Oluşan sıvı damlasının temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle hesaplanır.

Statik temas açısı ölçüm tekniğinin birçok avantajı vardır. En önemlisi kullanımının basit olmasıdır. Cihaza yerleştirilebilecek şekilde olan herhangi bir düz katı numune ile ölçüm alınabilir. Ayrıca ölçüm esnasında mikrolitre bazında sıvı kullanımı sağladığı için özellikle pahalı sıvılarla çalışılması gerektiğinde oldukça avantaj sağlamaktadır. Tek dezavantajı ölçüm sırasında tanjant çizgisinin belirlenmesinin manuel olarak yapılmasıdır. Bu dikkatli yapılmadığında temas açısının değerlerinde hatalı ölçüm alınmasına neden olabilir [Erbil, 2006].

Damlanın oluşturulduğu bölgeye ve temas açısının ölçüm tipine bağlı olarak statik temas açısı ölçümünün iki farklı türü daha bulunur (Şekil 2.3) [Web 1, 2014]. Şekil 2.3'te yer alan iki su damlasından ilkine sürekli sıvı eklenerek sıvının hacmi dolayısıyla temas açısı değeri artırılmaktadır. Bu artan temas açısı ilerleyen temas açısı (θ_{adv}) olarak adlandırılır. Tersi olarak ikinci su damlasından sürekli sıvı çekilerek damlanın hacmi azaltılmaktadır. Damla hacmi azaldıkça temas açısı değeri de azalır ve bu gerileyen temas açısı (θ_{rec}) olarak adlandırılır.



Şekil 2.3: İlerleme ve gerileme temas açılarının ölçümü.

İlerleme temas açısı ölçümünde ilk olarak yaklaşık 3 µl damla temiz bir yüzeye damlatılır. Paslanmaz çelik iğne damlanın içinde ve tam ortada olacak şekilde ayarlanır. Paslanmaz çelik iğne damlanın içindeyken toplam sıvı hacmi 8 µl olacak şekilde arttırılır. Bu artma sırasında damlanın yüzeyde ilerleyen görüntüleri sık aralıklarla video kamera tarafından kaydedilir. Kaydedilen her bir fotoğraf için temas açısı değerindeki değişim zamana karşı otomatik olarak grafiğe dökülür. Temas açısı değerinin zamanla damla hacmi arttıkça arttığı ve belli bir süreden sonra bir bant verecek şekilde sabitlendiği gözlenir. Temas açısının bant verdiği bölgede okunan değer ilerleme temas açısıdır.

Gerileme temas açısı daha önce ilerleme temas açısı ölçümünde hacmi arttırılan damlanın üzerinden yine paslanmaz çelik iğne kullanılarak belli bir miktarda sıvı damlası çekerek gerçekleştirilir. 8 µl hacmindeki damlanın üzerinden 2-3 µl kalana kadar sıvı geri çekilir. Bu ölçüm sırasında iğne damlanın içinde ve aşağıda tutulmalıdır. Böylece daha küçük temas açısı değerleri okunabilir. Damlanın hacmi azaldıkça temas açısı değeri azalacak ve bir noktada damla toparlanacaktır. Bu noktadan sonra temas açısı değerinde bir artış gözlenir ancak bu artış denge temas açısı değerine ulaşmaz. Yine zamana karşı temas açısındaki azalma grafiği çizilir. Damlayı kopmadan önce ölçtüğümüz en küçük değer yani temas açısında düşüşte meydana gelen anlık yükselmeden bir önceki değer veya yüzeye bağlı olarak bir süre sabit kaldığı değer gerileme temas açısıdır. İlerleme ve gerileme temas açılarının bir yüzeyi karakterize etmede denge temas açısı ile birlikte rapor edilmesi oldukça önemlidir.

2.2. Temas Açısı Karmaşası (Contact Angle Hysteresis)

Temas açısı karmaşası ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki fark olarak adlandırılır ve ideal halden ne kadar sapma olduğunun bir göstergesidir (Eşitlik 2.2).

$$CAH = \Delta\theta = \theta_a - \theta_r \tag{2.2}$$

CAH, temas açısı karmaşasını; θ_a ilerleyen (advancing) temas açısını; θ_r gerileyen (receding) temas açısını göstermektedir. Pratikte ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyüktür, denge temas açısı ise ilerleyen ve gerileyen temas açılarının arasında bir değerdedir. İlerleme temas açısı asla denge temas açısından küçük olamaz. Yüzey ne kadar temiz ve ideale yakın olursa, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki farkta o kadar az olur. Heterojenliğin olmadığı, tamamen homojen ve pürüzsüz yüzeylerde (ideal yüzeylerde) $\theta_a = \theta_e = \theta_r$ olarak kabul edilir.

Temas açısı karmaşasını etkileyen altı tane faktör vardır. Bu faktörler yüzey pürüzlülüğü, polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik, kirlilik, moleküler yönelim ve deformasyon, sıvı moleküllerin geçişi ve damla boyutudur.

Yüzey pürüzlülüğü; düzgün bir materyal yüzeyinin su ile yaptığı kontak açı 90°'den büyük ise bu yüzeyin pürüzlülüğü açıyı arttırır; eğer 90°'den küçük ise yüzeyin pürüzlülüğü açıyı azaltır [Wenzel,1936], [Erbil,2006]. Yüzey pürüzlülüğünün artması hem hidrofobik hem de hidrofilik özelliklerin artmasına neden olmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120°'yi geçmemektedir. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için yüzeyle damlacık arasındaki etkileşme miktarının düşürür ve böylelikle temas açısı hidrofobik yüzeylerde artış gösterir.

Polimer yüzeyindeki kimyasal heterojenlik; düzgün polimer yüzeyindeki temas açı karmaşası, yüzeydeki kimyasal heterojenliğe dayanır. Mikroskobik seviyede, katı yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olmaması, akışkan yüzeyi için yarı kararlı biçimlere neden olur. Yarı kararlı durumlarda enerji bariyerleri arasındaki yükseklik farkı, temas açının daha yakın ve dengeli bir yüzeye gelmesi için artar. Heterojen yüzeylerde üçlü faz temas çizgisinin hareketine bariyer olan bazı bölgeler vardır. Bu yüzden bu bölgelerde farklı temas açıları ölçülür. İlerleyen ve gerileyen temas

açılarının değerleri yüzeyin heterojenliği hakkında bilgi verir. Örneğin, heterojen bir yüzeyde su damlası oluşturulduğu zaman, hidrofobik bölge sıvı ilerlerken temas çizgisinin hareketine takılır ve temas açısı artar. Su gerilerken ise, hidrofilik bölgelerde temas çizgisinin akan hareketini geri çeker ve temas açısı azalır. Böylece yüzeyde bir temas açısı karmaşası oluşur ve yüzeyde heterojenlik arttıkça temas açısı karmaşası artar [Erbil, 2006].

Kirlilik; üretim esnasında, polimer yüzeyi yabancı maddelere maruz kalır. Temas açı ölçümünden önce polimer yüzeyinin temiz olması gerekmektedir. Polimer içinde çözünmeyecek fakat kirlilikten arınabileceği bir çözelti ile yıkanmalıdır [Erbil, 2006].

Moleküler yönelim ve deformasyon; hidrojen bağı olan polar yapılarda histerisisin nedeni yüzeydeki sıvı fazındaki etkinin moleküler olarak tekrar yapılandırılmasından kaynaklanır. Bu yapıda, polimerin yüzey konfigürasyonu, çevreleyen ortamı değiştirir. Yüzey konfigürasyonu yüzey yapı değişimdeki tek faktör değildir. Polimer yüzeyindeki elektron alma ve verme yüzey özelliklerini değiştiren faktörlerden biridir.

Sıvı moleküllerin geçişi; moleküllerin iki şekilde geçiş yapması mümkündür. İlki polimer yüzeyine tutunan sıvı moleküllerinin geçişidir diğeri ise, sıvı moleküllerini buharlaştırarak gaz fazına difüze eden geçiştir. Aşırı buharlaşma damla boyutunu ve kontak açıyı azaltır.

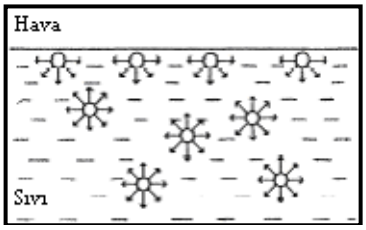
Damla boyutu; ilerleyen ve gerileyen temas açı değerleri yapışan sıvı damla boyutu farklılıklar gösterir. Temas açının, azalan damla boyutuyla azaldığı bulunmuştur.

2.3. Serbest Yüzey Enerjisi ve Yüzey Gerilimi

Sıvı yüzeyini birim miktar arttırmak için gerekli olan işe yüzey enerjisi denir. Başka bir deyişle serbest yüzey enerjisi, sabit sıcaklık koşulları altında sıvı yüzeyini 1 m^2 genişletebilmek için tüketilmesi gereken enerjidir. Katı yüzeylerde sıvı yüzeylerde olduğu gibi moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı bir serbest yüzey enerjisi değerine sahiptirler. Sıvı molekülleri sıvı yüzeyinde sürekli bir hareket halinde olmalarına rağmen katı yüzeylerde böyle bir hareketlilik söz konusu olmadığından, katı yüzeylerdeki serbest yüzey enerjisi sıvılarda olduğu gibi

kopma direnci testlerine dayanan doğrudan metotlar kullanılarak tespit edilemez, bunun için temas açısı ölçümlerine dayalı dolaylı metotlar kullanılır [Erbil, 2006].

Sıvılar söz konusu olduğunda yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur ancak birimleri farklıdır. Serbest yüzey enerjisinin birimi N/m^2 iken yüzey geriliminin birimi N/m'dir.



Şekil 2.4: Yüzey ve sıvının içerisindeki moleküller arasındaki çekim kuvveti.

Termodinamik açıdan inceleyecek olursak yüzey geriliminin temel sebebi sıvının yüzey alanını minimuma indirgemeye çalışmasıdır. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi sıvı damlalarının küre şeklini almak istemesi yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır. Bir sıvının iç kısmında bulunan moleküller çevrelerindeki moleküllerce bütün yönlerde eşit kuvvetlerle çekilmektedir. Sıvı yüzeyindeki moleküller sıvının içerisine doğru çekilirken dışarıya doğru çekim kuvveti olmaz. Yani yüzeydeki moleküller aşağıya doğru dengelenmemiş çekim kuvvetinin etkisi altındadırlar. Bunun sonucunda dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkarak sıvı yüzeyi gerilmiş esnek bir zar gibi davranır. Sıvının bu davranışına sıvının yüzey gerilimi denir. Birçok molekül, sıvının iç kısmına doğru sıvının yüzeyini terk ettiği için yüzey kendiliğinden daralmaya ve bu nedenle sıvı damlaları küre şeklini almaya eğilimlidir.

2.3.1. van Oss-Good Metodu ile Serbest Yüzey Enerjisi Hesabı

van Oss-Good metoduyla serbest yüzey enerji hesabı asit-baz yaklaşımına dayanır ve van Oss–Good metodu asit-baz metodu olarak da bilinir. 1988 yılında van Oss, Good ve Chaudhury iki fazın arasındaki adezyon serbest enerjisinin tayini için makroskopik sistemler arasındaki etkileşimi anlatan Lifshitz teorisi temel alarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [van Oss et al., 1988], [Good, 1993]. Bu yaklaşıma göre bir katı yüzey, Lifshitz-van der Waals etkileşmeleri, γ^{LW}, ve asit-baz etkileşmeleri,

γ^{AB}, olmak üzere iki tip etkileşme içermektedir. Lifshitz-van der Waals etkileşmeleri dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşmelerini; asit-baz etkileşmeleri ise hidrojen bağlarındaki gibi tüm elektron alma verme etkileşimlerini içermektedir. Bir katı yüzeye ait toplam serbest yüzey enerjisi ise Lifshitz-van der Waals ve asit-baz etkileşmelerine ait serbest yüzey enerjisi parametrelerinin toplamına eşittir:

$$\gamma_i^{Tot} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \tag{2.3}$$

Burada Lifshitz-van der Waals etkileşmeleri, γ_{SL}^{LW}

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \tag{2.4}$$

olarak verilir. Bu eşitlikte "LW" Lifshitz-van der Waals etkileşmelerini "S" katıyı "L" ise sıvıyı ifade etmektedir. Katı sıvı arasındaki araüzey geriliminin asit baz parametresi, γ_{SL}^{AB} terimi :

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_s^+}\right)\left(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_L^-}\right) \tag{2.5}$$

eşitliği ile verilir. Burada *AB* asit-baz etkileşmelerini, γ_i^+ ve γ_i^- yüzey geriliminin sırasıyla Lewis asidi ve Lewis bazı parametrelerini içermektedir. γ_i^{AB} yüzey geriliminin komponentleri cinsinden;

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-} \tag{2.6}$$

ile ifade edilir. Havada sıvı damla buharının katı yüzey üzerindeki yayılma basıncı ihmal edilebilecek kadar küçük olacağından genel temas açısı denklemi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir:

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}) \tag{2.7}$$

halini alır. Burada *V* buharı, γ_{LV} ise sıvının yüzey gerilimini simgelemektedir. γ_S^{AB} terimi eşitlik (2.6)'dan γ_S^+ ve γ_S^- değerleri belirlendikten sonra hesaplanabilir. γ_i^+ ve γ_i^- terimlerinin her ikisi de yüzeyle etkileşme halinde ise yüzey bipolar, sadece bir tanesi yoksa (yani sadece bir tanesi sıfır değeri alıyorsa) yüzey monopolar, şayet her ikisi de yoksa (yani her iki değerde sıfıra eşitse) yüzey nonpolar olarak ifade edilir. Bu yüzden γ_i^{AB} değeri nonpolar ve monopolar yüzeyler için sıfıra eşittir ($\gamma_i^{AB} = 0$). γ_i^{AB} değeri yalnızca bipolar yüzeyler için söz konusudur.

Eşitlik (2.6)'yı temas açısı verilerine uygulayabilmemiz için birtakım referans sıvılara ait $\gamma_L^{LW}, \gamma_L^+$ ve γ_L^- değerlerine ihtiyacımız olacaktır. Nonpolar sıvılar için $\gamma_{LV}^{LW} = \gamma_{LV}$ olacağından, burada problem dipolar ya da monopolar sıvılara ait γ_L^+ ve γ_L^- değerlerini bulabilmektir. van Oss ve Good su için keyfi bir ilişki tanımlamışlar ve diğer tüm sıvıları bu tanımlamayı temel alarak türetmişlerdir. van Oss- Good su için γ_L^+ ve γ_L^- değerlerinin birbirine eşit olduğunu kabul ederek ($\gamma_W^+ = \gamma_W^-$) ve su için γ^{AB}= 51.0 mJ/m^2 olduğundan γ_L^+ ve γ_L^- değerlerini eşitlik (2.2) ve (2.6)'dan yararlanarak $\gamma_W^+ = \gamma_W^-$ = 25.5 mJ/m^2 olarak bulmuşlardır ve sonunda yüzey gerilimi dataları ile birlikte bir seri sıvı için bu değerleri hesaplamışlardır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1: van Oss-Good yönteminde kullanılan yüzey gerilimi bileşenlerinin çeşitli test sıvıları için kullanılan değerleri (mN/m).

Sıvı	γ^{LV}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ_{LV}^+	γ_{LV}^-
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Gliserol	64.0	34.0	30.0	3.9	57.4
Etilen Glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Formamid	58.0	39.5	19.0	2.28	39.6
Metilen iyodür	50.8	50.8	0	0	0
Dimetil sülfoksit	44.0	36.0	8.0	0.5	32.0
Kloroform	27.2	27.2	0	3.8	0
1-Bromonaftalen	44.4	44.4	0	0	0

Polimer yüzeylerin γ_S^{LW}, γ_S^+ ve γ_S^- değerlerini hesaplamak için iki farklı metot vardır. İlk metotta eşitlik (2.6)'da iki tanesi polar sıvı olmak üzere üç farklı sıvının değeri kullanılarak çözülür. γ_S^{LW} değeri metilen iyodür ve α-bromonaftalen gibi bir non-polar sıvı kullanılarak hesaplanabilir. Diğer iki polar sıvıda γ_S^+ ve γ_S^- değerlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. Ancak bazen γ_S^+ ve/veya γ_S^- değerleri negatif kök vermektedir. Böyle durumlarda eğer polar sıvılar kullanılmış ise su mutlaka kullanılmalıdır ve ayrıca sudan başka iki polar sıvı olarak etilen glikol ve formamid kullanılırsa oldukça değişken γ_S^+ ve γ_S^- değerleri elde edilebilir. Su-etilen glikol ve su-formamid çiftlerinden elde edilen γ_S^+ ve γ_S^- değerlerinin ortalaması alınır. İkinci yol olarak eşitlik (2.6) ikisi polar üç farklı sıvının temas açısı değeri için üçlü denklem olarak birlikte çözülür [Good, 1993], [Erbil, 2006].

van Oss-Good metodu sadece dispersif ve polar etkileşmeleri dikkate alan Owens-Wendt metoduna göre hidrojen bağı etkileşmelerini de dikkate aldığından katıların serbest yüzey enerjisi değerleri rapor edilirken kullanılması gereken daha doğru ve daha gelişmiş bir metottur [van Oss et al., 1988], [Good, 1993], [Erbil, 2006].

3. NEMLİ HAVA ve NEM ÖLÇME YÖNTEMLERİ

Hava, insan ve canlıların yaşaması için hayati öneme sahiptir. Canlılar için toprak ve su ne kadar önemliyse hava da aynı şekilde önemlidir. Havanın istenilen sıcaklık, nem, basınç, temizlik ve sirkülasyon hızı bakımından otomatik olarak kontrol altına alınması için yürütülen prosese "iklimlendirme" adı verilir. İklimlendirme, kapalı mekânın havasının istenen sıcaklık, nem, hava dolaşımı, temizlik ve tazelikte tutulmasıdır. Bunların hepsinin olmasa da, birkaçının kontrol altında tutulması da iklimlendirme olarak tanımlanabilir. Bulunulan ortamda sıcaklığın yükseltilmesi, sıcaklığın düşürülmesi, ortama su buharının eklenmesi veya ortamdan su buharının çekilmesi gibi istenilen iklimlendirme işlemleri yapılabilmektedir. İklimlendirilmiş ortamlar, iş gücü veriminde artış ve sağlıklı bir yaşam sağlar.

Hava, renksiz, kokusuz, tatsız, tek başına bir gaz olmayıp çeşitli gazların karışımından oluşmaktadır. Hava içerisindeki ana bileşenler azot (N_2) ve oksijen (O_2)'dir. Havada yaklaşık olarak % 78 oranında azot ve % 21 oranında oksijen bulunur. Ayrıca hava; % 1 oranında karbondioksit, argon, neon helyum vb. gazlarını da içermektedir. Atmosfer içindeki hava bu gazların yanında bir miktar su buharı da ihtiva etmektedir. Havadaki su buharına nem adı verilir. Nemli hava, kuru hava ile su buharının karışımından meydana gelir. Havanın bileşimindeki kuru hava sabit kalırken su buharı yüzdesi daima değişir. Hava içindeki su buharı miktarı çevre şartları ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak hava bileşimini etkiler.

Psikrometri, nemli havanın termodinamik özellikleri ile bu özellikleri kullanarak nemli havadaki işlemler ile ilgilenen, termodinamiğin bir dalıdır. Hava neminin ifade edilebilmesi için buhar basıncı, mutlak nem ve bağıl nem terimleri kullanılır.

3.1. Buhar Basıncı

Sıvılar her sıcaklıkta buharlaşabilme özelliğine sahiptir. Kapalı bir kap içerisinde bir sıvıyı oluşturan taneciklerin bir kısmının enerjileri yeterince büyük olduğu zaman gaz haline geçerek sıvının yüzeyine ve kabın çeperlerine baskı yapar. Bu basınca "sıvının buhar basıncı" denir. Buhar basıncı sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık

değişmediği sürece denge buhar basıncı değişmez. Herhangi bir sıvının sıcaklığı arttırılırsa, gaz fazına geçen moleküllerin sayısı artacağından, sıcaklığa bağlı olarak buhar basıncıda artar. Belli bir sıcaklıkta kendi sıvısı ile dengede bulunan buharın yaptığı basınç "doymuş buhar basıncı" olarak tanımlanır. Her sıvıya ait doymuş buhar basıncı, sıcaklığın yükselmesi ile artar. Örneğin su için 25 ºC'de doymuş buhar basıncı değeri 23.76 mmHg iken bu değer sıcaklık 100 ºC'ye çıkınca 760 mmHg'ya yükselir.

3.2. Mutlak Nem ve Bağıl Nem

Herhangi bir sıcaklıkta nemli havanın 1 m^3'ünde bulunan su buharının gram cinsinden kütlesine "mutlak veya özgül nem" denmektedir. Birim kütledeki kuru gazın taşıdığı buhar kütlesi olarak da tanımlanır. *w* ile simgelenen mutlak nem, su buharı miktarının (m_v) kuru hava miktarına (m_a) oranıyla hesaplanır.

$$w = \frac{m_v}{m_a} \tag{3.1}$$

Ayrıca mutlak nem, kuru hava ve su buharının kısmi basınçları ve molekül ağırlıkları cinsinden de yazılabilir.

$$m_v = \frac{P_v V}{R_v T} = \frac{P_v V M_v}{\bar{R} T} \tag{3.2}$$

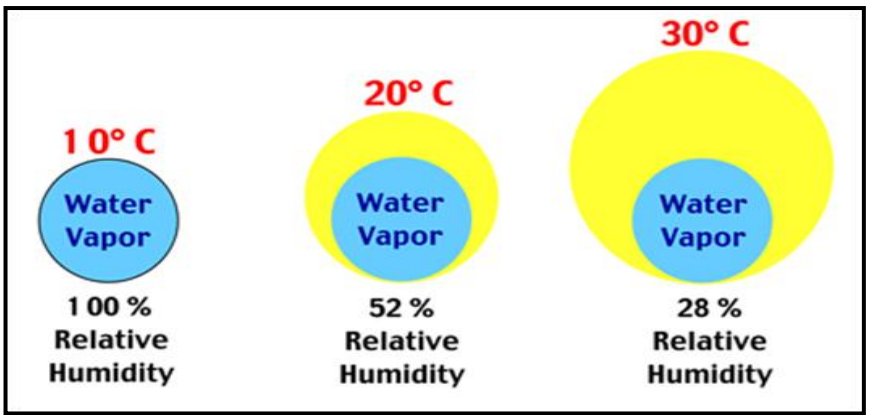
$$m_a = \frac{P_a V}{R_a T} = \frac{P_a V M_a}{\bar{R} T} \tag{3.3}$$

$$w = \frac{P_v V / R_v T}{P_a V / R_a T} = \frac{R_a P_v}{R_v P_a} = \frac{M_v P_v}{M_a P_a} \tag{3.4}$$

Bağıl nem, herhangi bir sıcaklıkta havanın buharlaşma ile yoğunlaşmanın ne kadar dengede olduğunu ve havanın neme ne oranda doymuş olduğunu gösterir. Diğer bir deyişle havanın denge buhar basıncına olan uzaklığı veya yakınlığı hakkında fikir verir. Hava sadece belirli miktardaki nemi tutabilir. Bağıl nem (% RH), bir gaz-buhar karışımı içinde bulunan buharın kısmi basıncının (P_v), aynı sıcaklıkta ve doygun halde bulunan karışım içindeki buharın kısmi basıncına (P_{vs}) oranı olarak tanımlanır (Eşitlik 3.5).

$$RH = \frac{P_v}{P_{vs}} x100 \tag{3.5}$$

Havadaki su buharının miktarı tamamen sıcaklık ve bağıl nem ile belirlenir. Sıcak olan hava daha fazla nem içerebilir. Çünkü ısınan havanın hacmi genişler ve alabileceği nem miktarı artar. Sıcaklık azaldıkça, havanın hacmi daralır ve taşıyabileceği nem azalır. Böylelikle havanın nem açıklığı azalır yani sıcaklık arttıkça bağıl nem azalır (Şekil 3.1). Bağıl nem sıcaklıkla ters orantılıdır.



Şekil 3.1: Bağıl nemin sıcaklıkla değişimi.

Bağıl nemin yerine "relatif nem" ifadesi de kullanılmaktadır. Bağıl nem yüzde değer (%) olarak ifade edilir Kuru hava için % 0 ve doymuş hava için (daha fazla su buharı tutamayacağından) % 100 değerlerini alır. Bağıl nemin % 100 olması, havanın artık suyla doyurulmuş olması demektir. Bu durumda hava daha fazla su alamayacak ve katılan buhar yoğunlaşarak sıvı haline dönüşecektir. Bağıl nem % 100'den küçük bir değerdeyse mevcut sıvıda bir buharlaşma gözlenir.

3.3. Havanın Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar

Atmosferdeki havanın nemini ölçmek için kullanılan cihazlara "higrometre" adı verilir. Higrometre, havanın veya herhangi bir gaz karışımının nemini veya neme doygunluğunu ölçmeye yarayan alettir. Havanın bağıl nemini ölçmek için kuru-yaş termometre (psikrometre), çiğ noktası higrometresi, saçlı higrometre gibi metotlar kullanılır.

3.3.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu (Psikrometre)

Bir kuru bir de yaş hazneye sahip olmak üzere iki bağımsız sıcaklık probundan oluşan bu yöntem bağıl nemi doğrudan ölçmektedir. Biri normal havaya açık ve diğeri sulu bir haznede damıtık suyla sürekli ıslak tutulan bir fitille kaplı iki ayrı termometreden oluşur. Bu metotta kuru termometre ile nemli havanın sıcaklığı ölçülürken yaş termometre ile doyma anındaki sıcaklık ölçülmektedir.

Havanın doygun olmadığı durumda, ıslak haznedeki fitilin suyu buharlaşıp hava içine difüzlenir. Fitilde kalan suyun sıcaklığı, sudan havaya doğru ısı iletimi olduğundan soğur bu nedenle yaş termometrenin gösterdiği sıcaklık kuru termometrenin gösterdiği sıcaklığın altına düşer. Hava ve fitildeki su sıcaklıkları eşitlendiğinde ısı iletimi sona erer. Ancak hava su buharı ile doygun hale ulaşmamış ise buharlaşma devam eder. Böylece suyun sıcaklığı buharlaşmadan dolayı hava sıcaklığının altına düşer. Bu durumda havadan suya ısı iletimi başlar. Havadan nemli fitile ısı geçişi aralarında bir sıcaklık dengesi kuruluncaya dek devam eder. Bu sırada konveksiyonla iletilen ısı, fitilden suyun buharlaşması için gerekli gizli ısıya eşittir.

Denge anındaki sıcaklık "Psikrometrik Yaş Termometre Sıcaklığı" (ts) olarak adlandırılır ve atmosferik şartlara ve fitilin üzerinden geçen gaz akış hızına bağlıdır. Bu sırada ölçülen yaş termometrenin sıcaklığı nemli fitil ve hava arasındaki kütle ve ısı transferi oranlarına dayanır. Su üzerinden hava cereyanı geçirmek suretiyle su en fazla bu sıcaklığa kadar soğutulabilir. Hava su buharına doygun hale geldiğinde ise ıslak fitilden daha fazla su buharlaşmaz. Bu durumda kuru ve yaş termometre sıcaklıkları birbirine eşittir (t_k=t_s). Doymamış nemli hava için her durumda yaş termometre sıcaklığı, kuru termometre sıcaklığından daha düşük olup buharlaşma hızı havanın kuruluğuna bağlıdır. Nem yüksek olduğunda buharlaşma oranı düşüktür

ve iki termometre sıcaklığı arasındaki fark da düşüktür. Buharlaşma hızı nem oranı ile ters orantılı bir şekilde değişmektedir. Psikrometrik diyagramlarla kuru ve yaş termometre sıcaklık dereceleri biliniyorsa bağıl nem belirlenebilmektedir. Psikrometrik diyagram, genel itibariyle kapalı sistemlerin istenilen (mutlak nem miktarı, entalpi, kuru ve yaş termometre sıcaklıkları, bağıl nem, çiğlenme noktası) koşullara getirmek amacıyla gerekli hesaplar yapabilmek için kullanılmaktadır.

3.3.2. Çiğ Noktası Higrometresi

Çiğ noktası havadaki nemi ifade etmek için kullanılan bir başka ölçüdür. Hava soğudukça, su buharından yeterli enerji serbest bırakılarak yoğunlaşma (kondensasyon) yani sıvılaşma başlar. Bu işlem, buharlaşma işinin tam tersidir. Nasıl ki, su buharlaşırken yeterli enerji alıp buhar haline geçiyorsa, yoğunlaşma sırasında da enerji kaybedilerek tekrar su haline dönüşmektedir. İşte suyun buhar halinden tekrar sıvı haline dönüştüğü sıcaklık derecesi, çiğ noktası derecesidir.

Çiğ noktası higrometresinin çalışma prensibi açık renkli pürüzsüz bir yüzeyin üzerini soğutarak ortamdaki su buharının yüzey üzerine yoğunlaşmasını sağlamaktır. Yüzey bu sıcaklığa soğuyunca nem yüzey üzerine çöker ve yüzey üzerinde ince bir buğu tabakası oluşur. Yüzeyin matlaşması esnasındaki yüzeyin sıcaklığı ölçülür. Ölçülen bu sıcaklığa karşılık gelen buhar basıncı (*Pv* değeri) tablolardan bulunur, buradan da bağıl neme geçilir [Drigo ve Alocco,1955].

3.3.3. Saçlı Higrometre

Saçlı higrometrenin çalışma prensibi bağıl nemin at kuyruğu veya insanın saç teli üzerindeki etkisine dayanır. Saçlı higrometrenin duyarlılığının az olmasına rağmen yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şaç teli bağıl neme bağlı olmak üzere uzar veya kısalır. Bu özellikten yola çıkılarak “mekanik higrometre” olarak da adlandırılan “saçlı higrometreler” tasarlanmıştır. Yağı alınmış birkaç saç teli bir silindire sarılarak iki destek arasında gerdirilir. Saç tellerinin boyu havadaki nem miktarı ile orantılı olarak artar. Saç telinin uzunluğundaki değişmeler sistemin bağlı olduğu bir göstergeyi hareket ettirmektedir. Göstergenin ucu kalibre edilmiş bölmelerden oluşur ve göstergenin durduğu yerden bağıl nem okunur.

4. YÜZEYLERDE BUZLANMA

Buzlanma; nemli havanın suyun üçlü noktasından (0.01 °C sıcaklık ve 612 Pa= 4.6 mmHg kısmi basınçta) daha düşük sıcaklığa sahip bir yüzey ile temas ettiği anda başlar. Bir başka deyişle nemli hava suyun donma noktasının altında olan soğuk bir yüzeyle karşılaştığında su damlacıkları yüzey üzerinde yoğunlaşır. Yoğunlaşan damlacıklar bir süre sonra buz formunu alır [He et al., 2011a], [Parent and Ilinca, 2011]. Dış ortam sıcaklığı, donma noktasının üzerinde bile olsa, eğer yüzeyin kendi sıcaklığı donma noktasının altındaysa ve havada nem varsa o zaman da buzlanma meydana gelebilir. Bu nedenle çiseleyen yağmur, 0 °C altında bulunan yüzeyler üzerine düştüğü zaman, yüzeylerin üzerlerinde buz tabakası oluşur.

Buz oluşumu ve birikimi, yaşamın birçok altyapısını olumsuz yönde etkilemektedir. Çok ince bir buz tabakasının varlığı bile karayollarında özel lastik takmamış taşıtlar tarafından kullanılamaz hale gelmesine ve uçakların havaalanlarına iniş ve kalkışlarını engellemek için yeterlidir. Uçak yüzeyinde buz, don ve kar toplanması uçağın ağırlığını arttırarak, uçağın havalanması esnasında ve çekme kuvvetlerinde önemli bir rol oynayarak uçağın performansını etkileyebilir. Trenlerin, deniz araçlarının çalışmasından; enerji aktarım hatları, rüzgâr türbinleri, elektrik iletim kuleleri, telekomünikasyon aletleri, yollara, çatılara kadar pek çok alanda buzlanma önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle buz itici veya buz oluşumunu önleyici kaplamalar ulaşım, soğutma sistemleri ve diğer birçok alanda enerji tasarrufu ve güvenliğin sağlanması için önemli bir etkiye sahiptir [Mishchenko et al., 2010], [Kim et al., 2012]. Buzlanmadan kaynaklanan birçok problemin üstesinden gelmek amacıyla son yıllarda yüzeydeki buzlanmayı önleme çalışmaları hız kazanmıştır [Parent and Ilinca, 2011], [Farzaneh, 2011]. Bu konuda son 5 yılda yaklaşık 260 adet makale yayınlanmıştır.

4.1. Buz Oluşumunu Azaltan Katı Yüzeyler

Sıcaklık sıfır derecenin altına düştüğü anda buzlanma olayı kaçınılmazdır. Buz neredeyse tüm yüzeylere sıkı bir şekilde bağlanarak buzun yüzey üzerinden kaldırılmasını zorlaştırmaktadır. Buzlanmayı önlemek için öncelikle bu olaya izin verilmemelidir. Çünkü çoğu zaman yüzey üzerini işgal etmiş olan kalın bir buz

tabakasının, o yüzey üzerinden fiziksel yöntemlerle (mekanik) uzaklaştırılması zordur, bazen de imkânsızdır. Bu nedenle birçok ülkede buzlanmayı önleyici kaplamaların geliştirilmesi konusunda yoğun bir faaliyet başlatılmıştır. Buzlanmayı önleyici kaplamalarda kullanılmak üzere süperhidrofobik özelliğe sahip su ve buz itici özel yüzeylerin geliştirilmesi konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Süperhidrofobik olarak adlandırılan su temas açısı 150°'den büyük ve temas açısı karmaşası (CAH) ise 10°'den küçük yüzeyler buz itici yüzey olarak ilk kez Saito ve arkadaşları tarafından test edilmiştir [Saito et al., 1997]. Süperhidrofobik yüzeylerin buz itici kaplamaların yapılmasında kullanılımının düşünülmesindeki sebep, yüzey üzerinde biriken su miktarını azaltma veya tamamen ortadan kaldırma yoluyla su damlacıklarının donmaya fırsat bulmadan yüzey üzerinden yuvarlanarak akıp ayrılmasının sağlanmasıdır.

Buzlanmayı önleme uygulamaları için sentezlenen hidrofob yüzeylerde çoğunlukla florlu polimerler kullanılmaktadır. Bunun sebebi florlu polimerlerin flor atomlarının düşük polarizabilite ve yüksek elektronegativite özelliklerinden dolayı su itici ve düşük serbest yüzey enerji özelliğine sahip olmasıdır. Tang ve arkadaşları % 75 nem ve 23 °C koşullarında yüzeyler üzerine nemli hava püskürtmüşlerdir. -8 °C'deki bakır plakada buzlanma 50 s'de başlarken üzeri floro akrilat kaplı aynı bakır plakada buzlanmanın 115 s'de başladığını rapor etmişlerdir [Tang et al., 2004]. Wang ve arkadaşları nanoboyutlu kalsiyum karbonat partikülleri heptadekaflorodesil trimetoksi silan (FAS-17) ile modifiye ederek süperhidrofobik yüzey elde etmişlerdir. Poliakrilat olarak da metakrilat, bütil akrilat, akrilik asit ve B-hidroksietil metakrilatın radikal kopolimerizasyonu yapılmıştır. $CaCO_3$/poliakrilat karışımları bakır yüzeyler üzerine kaplanmıştır. $CaCO_3$/poliakrilat kaplamalardaki en yüksek temas açısı (155°) kütlesel oranın 8/2 olduğu durumda elde edilmiştir. -7 °C'de % 55 relatif nem koşullarında çeşitli yüzeyler üzerinde buz oluşumlarını gözlemlemişlerdir. Hiçbir işleme tabi tutulmamış bakır yüzey üzerinde hemen buzlanmanın oluştuğunu, hidrofobik yüzeyler üzerinde önce küresel damlacıkların oluştuğunu ve bir süre sonra buzlanmanın meydana geldiğini belirtmişlerdir. Süperhidrofobik yüzeylerde ise yoğunlaşan damlacıkların daha büyük olduğunu ve uzun süre buzlanmayı geciktirdiğini rapor etmişlerdir. Yüzeylerin düşük kayma açısına sahip olması nedeniyle karbon siyahı tozunun, yuvarlanan su damlacıkları ile yüzeyden kolayca temizlendiği ve bunun yanında yüzeylerin buğulanmama özelliklerinin de denendiği belirtilmiştir [Wang et al., 2007]. Liu ve arkadaşları

süperhidrofobik kaplanmış bakır yüzey üzerindeki buz oluşumunu incelemişlerdir. Bağıl nemin % 37 olduğu şartlarda sıcaklık 18.4 °C'den -10.1 °C'ye soğutulup denemeler soğuk plakalarda gerçekleştirilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyleri karbon tetraflorid plazmanın florlanmasıyla elde etmişlerdir. Yapılan denemelerde süperhidrofobik bakır yüzeyler üzerindeki buz oluşumunun hiç işlem görmemiş bakır yüzeylere göre zayıf, ince, gevşek ve kolayca yüzeyden uzaklaştırılabilir formda olduğunu tespit etmişlerdir [Liu et al., 2008]. He ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ZnO çubuk dizilerinden oluşan bir süperhidrofob yüzey sentezlenmiştir. Sıfır derecenin altında yoğunlaştırılmış makro ve mikro boyutlu damlacıkların bu yüzeyler üzerinde ıslanabilirliği incelenmiştir. Yüzey sıcaklığının 0 °C'nin altındaki ZnO çubuk yüzeylerde artan zamanla ZnO çubuk dizilerinin büyüdüğünü gözlemlemişlerdir. Bu büyümeye bağlı olarak yüzey alanlarınında arttığını fakat su ile yaptıkları temas açılarının azaldığını belirtmişler. Bu nedenle büyümenin en kısa olduğu an buzlanmaya karşı en iyi performansı gösterdikleri bulunmuştur. Buz oluşumu ile yüzey ıslanabilirliği arasında ilişki olduğunun sonucuna varmışlardır [He et al., 2011a].

Bazı çalışmalarda süperhidrofobik yüzeylerin buzlanmayı önlemedeki performansı tartışılmıştır. Kaplamalara buzlanma ve eritme çevrimleri uygulanarak buzlanmayı önleyici özelliklerini kaybedip kaybetmeyeceği test edilmiştir [Kulinich et al., 2011], [Kulinich and Farzaneh, 2011]. Kulinich ve arkadaşları çeşitli süperhidrofobik yüzeylerin buzlanmayı önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Sıfır derecenin altındaki sıcaklıklarda rüzgar tüneli içerisinde yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş mikrodamlacıklar püskürtülerek şeffaf buz oluşumu sağlanmıştır. Hazırladıkları süperhidrofob yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı 152° ve temas açısı karmaşasının 5° olduğu rapor edilmiştir. Su damlasının yüzey üzerinden kolaylıkla kaydığı yani yüzeyin su damlasını ittiği fakat yüzey soğutulduğunda temas açısının değiştiği ve süperhidrofobluğunu kaybettiği belirtilmiştir Yüksek nemli ortamlarda pürüzlü süperhidrofobik yüzeyler üzerinde önemli miktarda buz oluştuğu ve bu yüzeylerin her zaman buzlanmayı önlemede etkili olamadığı rapor edilmiştir. Yüzeylerin dayanıklılığını değerlendirmek için kaplamalara 20'den fazla buzlanma ve eritme çevrimleri uygulanarak buzlanmayı önleyici özellikleri araştırılmıştır. Pürüzlü süperhidrofob yüzeylerin buzlanma eritme çevrimi sırasında aşınmaya karşı dayanıklılıkları düşük olduğunu bu yüzden yüzeyin buzlanmayı önleme performansının gitgide azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca süperhidrofobik yüzeylerin

hazırlanması oldukça maliyetlidir. Tüm bu sebeplerden dolayı süperhidrofobik yüzeylerin buzlanmayı önleme amaçlı kullanılması oldukça kısıtlıdır [Kulinich et al., 2011]. Kulinich ve Farzaneh hem nanopartikülleri floropolimerlere katarak hem de alüminyum alaşımını HCl ile kimyasal aşındırarak organosilan monotabakasıyla yüzeyleri hidrofoblaştırılıp pürüzlü yüzeyler hazırlamışlardır. Bu yüzeylere 6 kez buzlanma eritme çevrimi uygulanarak dayanıklılıkları karşılaştırılmıştır. Bu aşamada kimyasal yolla aşındırılmış alüminyum yüzeyin buzu çözme performansının floropolimer yüzeylere göre çok daha iyi olduğu saptanmıştır [Kulinich and Farzaneh, 2011]. He ve arkadaşları oda sıcaklığında süperhidrofobik özellik gösteren yüzeylerin düşük yüzey sıcaklıklarında süperhidrofob özelliklerini kaybettiğini rapor etmiştir [He et al., 2011b]. Jung ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada farklı pürüzlülüğe ve ıslanabilirliğe sahip yüzeylerin buz oluşumunu geciktirme performansları değerlendirilmiştir. Beklenmedik bir şekilde yüzeylerin ıslanabilirliği ile doğru orantılı ve pürüzlülüğü ile ters orantılı olarak buz geciktirme zamanı da artmıştır. Bu sebeplerden dolayı buzlanmayı geciktirme amaçlı süperhidrofobik yüzeylerin iyi bir seçim olmadığını vurgulamışlardır [Jung et al., 2011].

Chen ve arkadaşları süperhidrofobik dokulu yüzeylerin düz yüzeylere göre daha yüksek buz yapışma kuvveti gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunun nedeninin de yüzey dokusu ile buz arasında oluşan mekanik ara-kilitlenmeden dolayı olduğunu yani yüzeye su damlatıldığında damla ile doku arasına hava girdiğini ve sıcaklık düştükçe dokuların içerisinde yoğunlaşma olduğundan dolayı dokunun tamamıyla su ile kaplanarak buz yapışma kuvvetini arttırdığı belirtilmiştir [Chen et al., 2012]. Bharathidasan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerini inceleyerek, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi gibi parametrelerin buz yapışma kuvvetine önemli ölçüde etki ettiğini vurgulamışlardır. Bu yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri karşılaştırıldığında, düşük yüzey enerjisine sahip silikon bazlı hidrofobik düz yüzeylerin düşük buz yapışma kuvveti gösterdiğini ve süperhidrofob yüzeylerin ise yüksek su iticilik özellikleri olmasına rağmen buzlanmayı önlemede düşük performansa sahip olduğunu rapor etmişlerdir [Bharathidasan et al., 2014].

Suyu iten yüzey, buzu da iter prensibinden yola çıkarak ilk kez Saito ve arkadaşları tarafından süperhidrofobik yüzeylerin buz yapışma performansları test edilmiştir [Saito et al., 1997]. Ardından günümüze kadar süperhidrofobik yüzeylerin buz oluşumunu nasıl etkilediği hakkında yukarıda da ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi

birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bu yüzeyler üzerine yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen, yüksek temas açısı karmaşasına sahip durumlarda yağ iticiliğinin kısıtlanması [Tuteja et al., 2008], basınç altındaki ve kendi kendini onarmadaki yetersizliği, yüksek üretim maliyeti [Bocquet et al., 2011] gibi sebeplerle bu tip yüzeylerin uygulamalarını sınırlayacak problemlerle karşı karşıya kalınmaktadır [Wong et al., 2011]. Bu nedenlerden dolayı süperhidrofobluğun buzu önlemede tek başına yeterli olmadığı saptanmış ve yeni fikirlere ihtiyaç duyulmuştur.

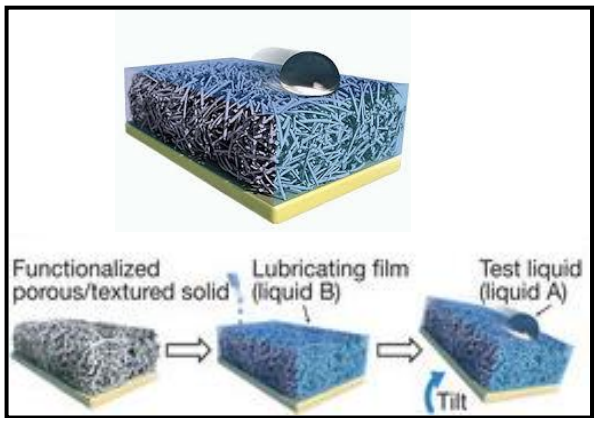
4.2. Kaygan Sıvı Emdirilmiş Yüzeyler

Aizenberg ve arkadaşları Şekil 4.1'de görülen böcekçil bitkilerin kaygan yüzeylerinden esinlenerek kararlı, son derece düz, düşük temas açısı karmaşasına sahip kaygan sıvı emen gözenekli yüzeyler olarak adlandırılan sentetik sıvı iten yüzeylerin iyi bir fikir olacağını düşünmüştür [Wong et al., 2011]. Bu düşünce kavramsal olarak nilüfer çiçeğinden ilham alınarak yapılan çalışmalardan farklıdır. Şöyle ki böcekçil bitkinin peristom yüzeyinde bulunan su, bitkinin mikro/nano yapılı pürüzlülüğü sayesinde üzerine konan avı kaydırarak hapsetmektedir [Bohn and Federle, 2004], [Bauer and Federle, 2009].

Şekil 4.1: Nepenthes pitcher böcekçil bitkisi.

Burdan yola çıkarak Aizenberg ve arkadaşları kaygan sıvı emen gözenekli yüzeyleri SLIPS (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) 3 ana kritere göre tasarlamıştır.

- Katı yüzeyi, emdirilen sıvıyı alıkoymak ve yüzey alanı artışı sağlamak için pürüzlü nano yapılara sahip olmalıdır.
- Emdirilecek (yağlayıcı) sıvı ile katı yüzeyi arasındaki kimyasal ilgi, itilecek sıvı ile katı yüzeyi arasındaki kimyasal ilgiden daha yüksek olmalıdır. Katı yüzeyi yağlayıcı sıvı tarafından tamamıyla ıslatılmalıdır.
- Emdirilecek (yağlayıcı) ve yüzeye çarpacak olan sıvılar birbirleriyle karışmamalıdır.

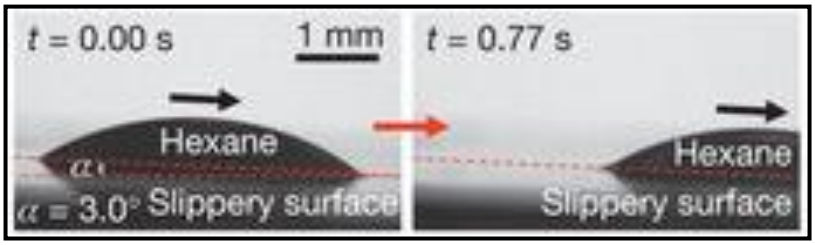


Şekil 4.2: Sıvı emdirilmiş kaygan gözenekli yüzeyin şematik gösterimi (SLIPS).

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi katı ve sıvı yüzey enerjileri birbirleriyle uyumlu yapılar mikro dokulu pürüzlülükle birleştirilerek, dokunun boşlukları sıvı ile doldurulup oldukça kararlı bir hal ve yüzeyi örten sürekli bir film oluşturulur. Nano veya mikro yapılı gözenekli yüzeyler, aşılanan sıvıları hapsederek yüzey içerisinde kalmasını sağlarlar. Böylelikle kaygan bir yüzey oluşumu sağlanır. Moleküler olarak düz ve kimyasal olarak homojen olan yağlayıcı sıvı tabakası yüzeylerine çarpan sıvı damlaları en küçük teğetsel kuvvet verecek şekilde yüzeyden kolayca ayrılırlar. Bu yaklaşım buz birikimini en aza indiren bir potansiyel olarak sunulmaktadır.

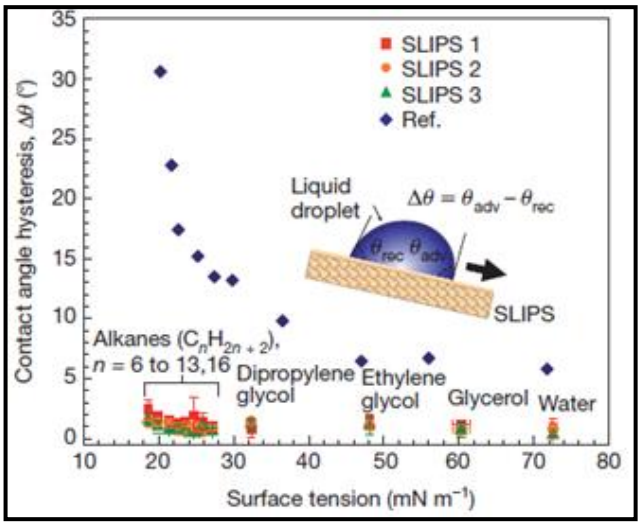
Aizenberg ve arkadaşları kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeyler elde etmek için iki çeşit gözenekli yapıya sahip katıları kullanmışlardır: Düzenli aralıklarla sıralı

dizilmiş epoksi reçine bazlı perfloroalkille fonksiyonlandırılmış gözenekli yapı ve teflon nanolifli membranlarla rastgele oluşturulan ağsı yapılar.



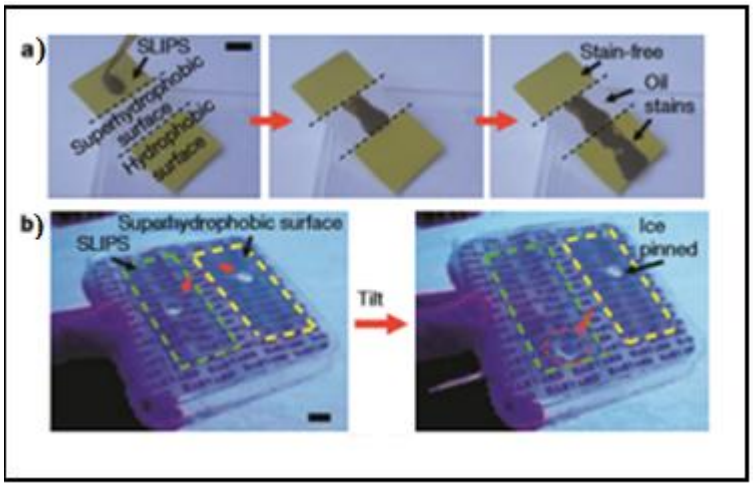
Şekil 4.3: Düşük yüzey enerjili hidrokarbon olan hegzanın kaygan yüzey üzerindeki hareketi.

Kaygan yüzey elde etmek için uçucu olmayan, hem sulu hem de hidrokarbon fazlarla karışmayan ve böylelikle kararlı yapı oluşturan düşük yüzey gerilimine sahip florlu sıvıları (3M Fluorinert FC–70; γ_B= 17.1 mNm^{-1} ya da DuPont Krytox yağları) kullanmışlardır. Bu iki çeşit gözenekli yapıya sahip katı substratlar üzerine yüzey gerilimi 17.1 mN/m olan FC-70 kodlu florlu solvent emdirilmiştir. Elde edilen kaygan yüzeyler üzerine çeşitli sıvıların damlaları oluşturulup yüzey üzerindeki hareketleri, kayma açıları (Şekil 4.3) ve temas açısı karmaşasına olan etkileri incelenmiştir (Şekil 4.4). Kaygan sıvı emdirilmiş yüzey üzerinde oluşturulan düşük yüzey enerjisine sahip (γ_A= 18.6±0.5 mNm^{-1}) hekzan damlasının yüzeyin 3°'lik kayma açısıyla eğilim verildiğinde damlacıkların yüzey boyunca küçük teğetsel kuvvet vererek kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4: Çeşitli sıvıların katı yüzey ve kaygan sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerindeki temas açısı karmaşalarının karşılaştırılması.

Çalışmada kullanılan SLIPS-1 yüzeyler, teflon gözenekli membrandan elde edilen yüzeyleri ifade etmektedir. SLIPS-2 ve SLIPS-3 yüzeyler sıralı dizilmiş epoksi reçine bazlı nanoyapılı yüzeyleri ifade etmektedir. Fakat SLIPS-2 ve SLIPS-3 yüzeylerin gözenek çapları, yükseklikleri ve iki gözenek arasındaki mesafeleri birbirinden farklıdır. SLIPS-2 yüzeyler gözenek çapları ≅ 300 nm, gözenek yükseklikleri ≅ 5 μm ve iki gözenek arasındaki uzaklığı ≅ 2 μm olan bir geometriye sahipken, SLIPS-3 yüzeyler gözenek çapları ≅ 300 nm, gözenek yükseklikleri ≅ 500 nm ve iki gözenek arasındaki uzaklığı ≅ 900 μm olan bir geometriye sahiptir. Şekil 4.4'te yüzey gerilimine karşı temas açısı karmaşası grafiğe geçirilmiştir. Sıvıların yüzey gerilimleri 17.2±0.5 mN/m (n-pentan) ile 72.4±0.1 mN/m (su) arasında değişmektedir. Tuteja ve arkadaşlarının nilüfer yapraklarından esinlenilerek yaptığı omnifobik (hem süperhidrofobik hem de oleofobik) yüzeylerde temas açısı karmaşasının yüzey enerjisine bağlı olduğu ve yüzey gerilimi düştükçe temas açısı karmaşasının önemli ölçüde arttığı gözlenmektedir [Tuteja et al., 2008]. Bu çalışmada ise her bir sıvı emdirilmiş yüzeyin oldukça düşük temas açı karmaşası (CAH<2.5°) ve düşük kayma açısı (α≤5°) ile sıvı itici özellik gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca temas açısı karmaşası sıvıların yüzey geriliminden etkilenmemektedir [Wong et al., 2011]. Bu çalışmada Aizenberg ve arkadaşları düzenli aralıklarla sıralı dizilmiş epoksi reçine bazlı perfloroalkille fonksiyonlandırılmış gözenekli yapı ve teflon nanolifli membranlarla rastgele oluşturulan ağsı yapı şeklindeki sünger tipli pürüzlü yüzeylere florlu sıvıların (3M Fluorinert FC–70) aşılanmasıyla SLIPS yüzeyler hazırlamışlardır. Buzun ve ham petrolün SLIPS yüzey, süperhidrofobik teflon gözenekli membran ve düz hidrofobik yüzeyler üzerindeki hareketleri kıyaslanmıştır (Şekil 4.5). Kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeylerin ham petrolü ittikleri, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerinde ise yavaş hareket ederek bir süre sonra yağ lekesi oluşturdukları gözlenmiştir. Buz denemeleri açık havada sıcaklığın -4 °C ve bağıl nemin % 45 olduğu ortamda yapılmıştır. Açık havada kaygan sıvı emdirilmiş pürüzlü yüzeylerin buz oluşumunu engellediğini rapor etmişlerdir. Süperhidrofobik yüzey üzerinde ise buzun takılıp kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Sıvı emdirilmiş kaygan yapıların su, yağ ve buz itici yüzey yapımı gibi çok yönlü çalışmalarda farklı şekillerde kullanılabileceğini kanıtlamışlardır [Wong et al., 2011].



Şekil 4.5: a) Ham petrolün sıvı emdirilmiş kaygan yüzey üzerindeki hareketi ile süperhidrofobik teflon gözenekli membran ve düz hidrofobik yüzey üzerindeki hareketleri, b) Buzun SLIPS üzerindeki hareketi ile epoksi reçine bazlı nanoyapılı süperhidrofobik yüzey üzerinde yapışmasıyla karşılaştırılması.

Aizenberg ve arkadaşları diğer çalışmasında buz ve don tutmayan yüzeyler geliştirmek için temas açısı karmaşasının minimize edilmesi prensibinden faydalanmışlardır. Sıvının yüzeye takılmasının esas sebebi, yüksek temas açısı karmaşasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle kusursuz ve moleküler olarak düz sıvı ara yüzeyi oluşturmak için düşük temas açısı karmaşasına sahip kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeyler tasarlanmıştır. Yaptıkları bu çalışmada alüminyum plaka üzerine elektro kaplama yöntemiyle yüksek dokulu polipirol kaplanmıştır. Polipirol kaplı alüminyum örnekler tridekafloro-1,1,2,2-tetrahidrooktil trikloro silan ile 48 saat boyunca vakum altında florlandırılarak hidrofobik özellik kazandırılmıştır. Hidrofobik özellik kazanan bu yüzeylere damla damla florlu sıvı emdirilerek kaygan sıvı emdirilmiş pürüzlü yüzeyler oluşturulmuştur. Sıvı emdirilmiş nano yapılı yüzeylerin buzlanmayı ve donmayı önleyici özelliklerini incelemiştir [Kim et al., 2012]. Kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeylerin, endüstriyel olarak uygun bir metal üzerinde doğrudan üretim yöntemini geliştirmişlerdir. Uygun metal olarak, en yaygın kullanılan hafif yapı malzemelerinden biri olan alüminyumu kullanmışlardır. Alüminyum üzerine nano yapılı polipirol kaplamanın birikimi için elektrokaplama yöntemi seçilmiştir. Elektrokaplama yöntemi, düşük yüzey enerjili pürüzlü süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için kullanılan metotlardan biridir. Bu yöntemin seçilmesinin nedenleri; polipirolün iyi bir pas önleyici kaplama maddesi olması, şekilli metalik yüzeylere rastgele uygulanabilmesi, kaplamanın geniş alanlarda

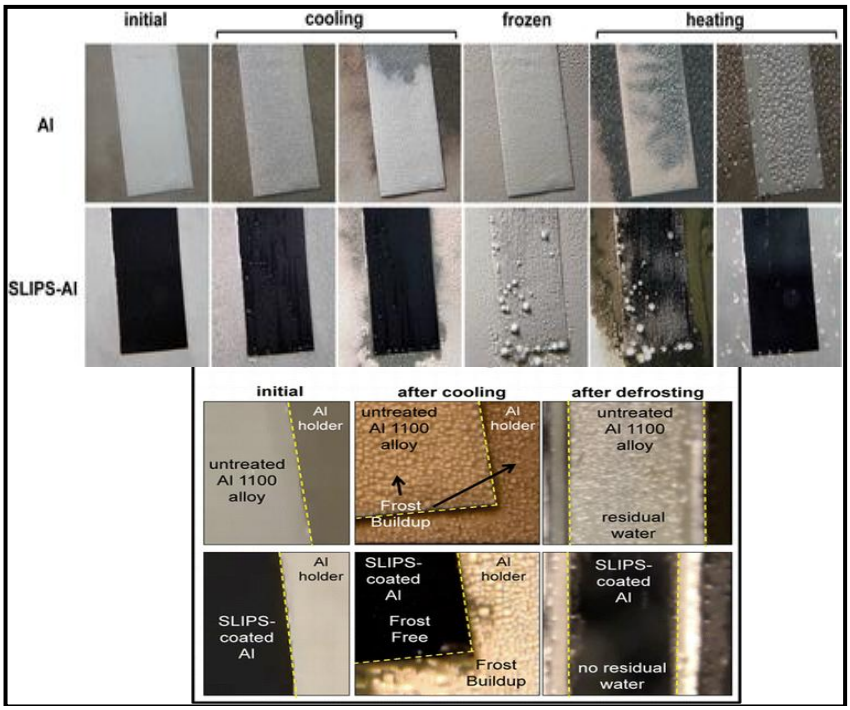
uygulanabilmesi, kaplamanın düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi ve kurutma işlemleri için yüksek sıcaklık gerektirmemesi olarak sıralanabilir. Emdirme solventi olarak düşük viskoziteye sahip florlu yağlayıcı sıvının seçilmesinin nedeni ise (Krytox 100) düşük donma noktasına (<-70°C) sahip olması ve florlu silanlanmış katı substratla güçlü bir kimyasal yakınlığının olmasıdır.

Tablo 4.1: Çeşitli yüzeylere ait temas açısı karmaşaları ve buzun yüzeyden kopması için uygulanan kuvvet değerleri.

Numune adı	İlerleyen temas açısı (°)	Gerileyen temas açısı (°)	Temas açısı karmaşası (°)	Buz yapışma kuvveti (-10°C, kPa)
Al	46 ± 5	6 ± 2	41 ± 4	1360 ± 210
K100-Al	75 ± 8	7 ± 2	68 ± 7	1070 ± 150
F13-Al	107 ± 3	30 ± 4	77 ± 2	1145 ± 310
K100-F13-Al	118 ± 5	41 ± 10	78 ± 12	515 ± 130
F13-PPy-Al	143 ± 4	62 ± 1	81 ± 4	845 ± 52
K100-F13-PPy-Al (SLIPS-Al)	117 ± 3	115 ± 3	2 ± 1	15.6 ± 3.6

Oluşturulan SLIPS/Al yüzeyleri karakterize etmek için işlenmemiş alüminyum alaşımı (Al), Krytox 100 kaplı alüminyum (K100-Al), hidrofobik olarak değiştirilmiş alüminyum (F13-Al), Krytox 100 kaplı hidrofobik alüminyum (K100-F13-Al), süperhidrofobik polipirol kaplı alüminyum (F13-PPy-Al) ve SLIPS-Al (K100-F13-PPy-Al) gibi çeşitli yüzey işlemleri yapılmıştır. Bu yüzeylerin temas açısı karmaşaları ve buz yapışma özellikleri incelenmiştir (Tablo 4.1). Tablo 4.1'e bakıldığında SLIPS-Al yüzeyi ($\Delta\theta$= 2±1°), işlenmemiş alüminyum örneğine ($\Delta\theta$= 41±4°) ve diğer yüzeyi işlem görmüş alüminyum örneklerine göre oldukça düşük temas açısı karmaşasına sahiptir. Alüminyum yüzey üzerinde buzun yüzey üzerinden kopması için uygulanan kuvvet 1359 kPa iken SLIPS kaplı alüminyum yüzeylerde buzun yüzey üzerinden kopması için uygulanan kuvvet 15.6 kPa'dır. Bu yüzeylerde

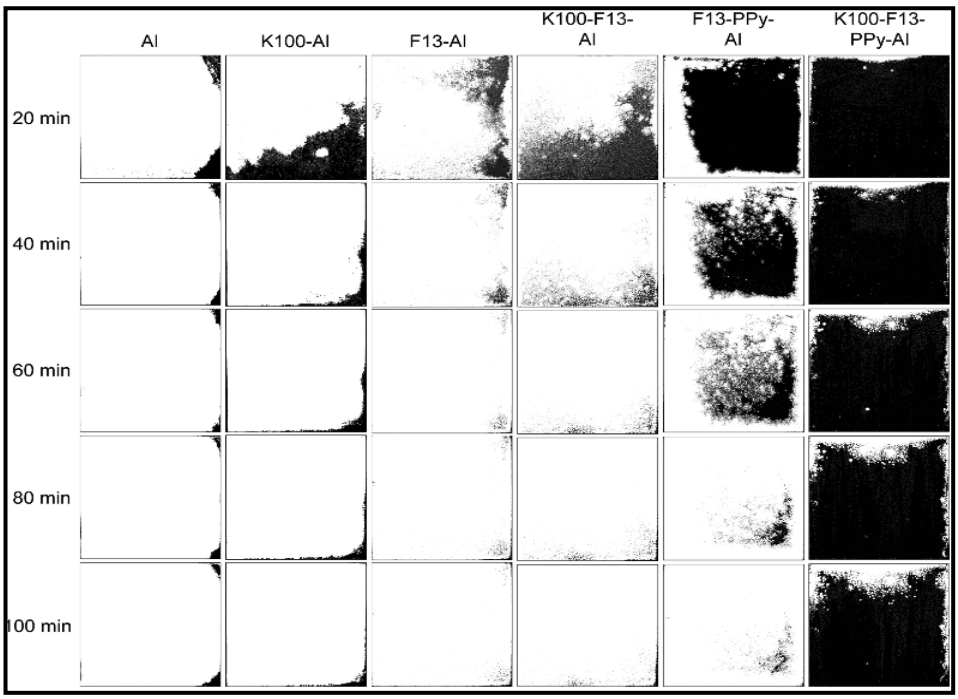
buz yapışma özelliğinin en düşük olduğu gözlenmiştir. SLIPS yüzeylerin bu denli düşük yapışma kuvvetinin olması süperhidrofobik yüzeylerden daha az kusurlara, daha az heterojenliğe ve yüzeye daha az tutunduğunu göstermektedir. Yüksek bağıl nem şartlarında SLIPS alüminyum yüzey ile işlenmemiş alüminyum yüzeylerin denemelerden önce, soğutma çevrimi sırasında, derin dondurmadan sonra ve erime evresi sırasında yüzeyler üzerinde meydana gelen durumlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Yüksek nem koşullarında dondurma aşamasında yüzeylerdeki buz oluşumunun görüntüleri ve ısıtılarak buzun çözülmesi aşamasında yüzeylerin davranışları.

Yüksek nem koşullarında tüm yüzeylerde su yoğunlaşır ve damlacıklar birikir. Hızlı soğutmayla, yüzey 75°'lik eğimlendirildiğinde SLIPS-Al yüzey üzerinden büyüyen damlacıklar donmadan önce ayrılırlarken diğer yüzeyler üzerindeki damlacıklar ise ayrılamadan donarlar. SLIPS-Al yüzeyler aşırı soğutmaya (<-10°C, 60%RH) uzun süre maruz kaldıklarında Al yüzeyle karşılaştırıldığında sadece kenarlarında buz birikimi oluştuğu, erime evresinde ise buz parçalarının SLIPS-Al yüzeyden ayrıldığı, Al yüzey üzerinde ise buzun eriyerek damlaların yüzeye takıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.6). Sonuçlar değerlendirildiğinde SLIPS-Al yüzeyler işlenmemiş alüminyum ile karşılaştırıldığında SLIPS-Al yüzeylerin sadece buz

oluşumunu geciktirmekle kalmadığı, aynı zamanda yüzeye tutunma kuvvetlerinin küçük olmasından dolayı düşük enerji girdisini kullanarak buzun kaldırılmasını hızlandırdığı rapor edilmiştir [Kim et al., 2012]. Kim ve arkadaşları çeşitli yüzey işlemleri uyguladıkları yüzeyleri 10.5cmx10.5cm boyutuna getirerek uzun süreli buz denemelerine tabi tutmuşlardır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: -2 °C ve % 60 bağıl nem koşullarında çeşitli alüminyum yüzeyler üzerindeki buz oluşum görüntüleri.

Bu yüzeylerin -2 °C ve yüksek bağıl nem (% 60) koşullarında bile SLIPS-Al yüzeyler haricindeki tüm alüminyum yüzeylerin 20 dk içerisinde hızlı bir şekilde buzla kaplandığı gözlenmiştir. SLIPS-Al yüzeylerin ise bu koşullar altında en az 100 dk boyunca buzlanmayı önlediği rapor edilmiştir. Yüksek nem koşulları altında başarısız olunan Lotus yaprağından ilham alınarak yapılan buz itici yüzeylerin aksine, kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeylere dayanılarak elde edilen yüzeylerin 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda buz oluşumunu önlediği, buz yapışmasını azalttığı gözlenmiştir [Kim et al., 2012].

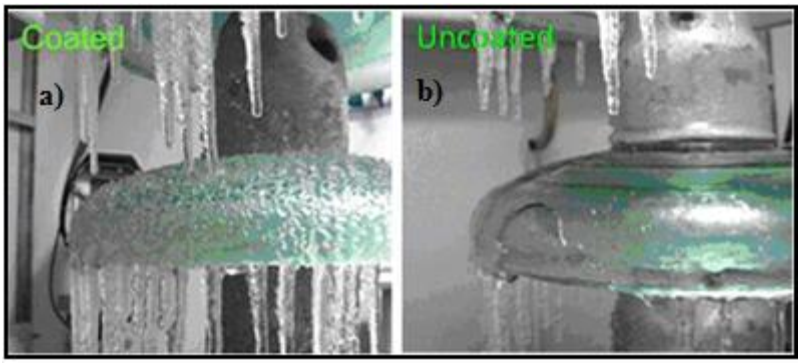
Aizenberg ve grubu daha önceki çalışmalarından biraz farklı bir yaklaşımla çeşitli yüzeylerin aşırı soğutulmuş suyun buzlanmasını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Bu amaç için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) küvetleri çeşitli işlemlerden geçirilerek hidrofilik, hidrofobik, süperhidrofobik ve sıvı

emdirilmiş gözenekli yüzey özelliği kazandırılmıştır. Yapılan bu çalışma daha önceden sıvı emdirilmiş gözenekli yüzeyler üzerinde yüksek nem şartlarında yapılan buz yapışma çalışmalarından oldukça farklıdır. Aşırı soğutulmuş suyun donma prensibi düzensiz (karmaşık) olduğundan, aynı örnek için birçok deney yapılmıştır. Bu şekilde, elde edilen yüzeylerin aşırı soğutulmuş suyun donma sıcaklığını ne ölçüde etkilediği ve bu etkinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını araştırmışlardır. Deiyonize su kullanarak yaklaşık 150 kez aşırı soğutulmuş su dondurulmuş ve ardından eritilerek bir çevrim elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda sıvı emdirilmiş gözenekli yüzey özelliği kazanmış küvetlerin diğer hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik küvetlere oranla aşırı soğutulmuş suyun donma noktasını düşürdüğünü ve bu düşüşün istatiksel olarak anlamlı olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca birçok kez dondurulan ve eritilen yüzeyler üzerinde hiçbir bozulmanın olmadığını gözlemişlerdir [Wilson et al., 2013].

Stone, Aizenberg ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayı özetlemek amacıyla yazdığı makalede sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin süperhidrofobik yüzeylere nazaran buzlanmayı daha iyi şekilde önlediğini ve donmaya karşı daha dayanıklı olduğunu belirtmiştir. Süperhidrofobik yüzeylerin -2 °C ve altında buz oluşumunu engelleyemediğini rapor etmiştir. Sıvı emdirilmiş yüzeylerin buzlanmayı önleyici yüzey yapımında başarılı sonuçlar verebileceğini öngörmüştür [Stone, 2012]. Nosonovsky üzerine sıvı emdirilmiş yüzeylerin pek çok alanda yeni materyallerin gelişimine yol açabileceğini belirtmiştir. Biyomedikal cihazlardan, buzlanmayı ve kirlenmeyi önleyici yüzeylere kadar birçok alanda kullanılabileceğini fakat emdirilen florlu solventin kısa sürede buharlaşması ve gözenekli yapılardan sızdırması nedeniyle kullanım alanının şimdilik sınırlı olduğunu rapor etmiştir [Nosonovsky, 2011]. Lafuma ve Quere tarafından yapılan çalışmada üzerindeki sıvıyı kolayca kaydıran yüzeyler elde etmek için sıvı emdirilen yüzeylerin öncelikle dokusal yapısı olması gerektiğini vurgulamışlardır. Bu amaç için tercihen hidrofobik yüzeyler kullanılabilmesine rağmen emdirilen kaygan sıvının yüzeyin dokusunda tutulabilmesi gerektiğini rapor etmişlerdir. Kaygan sıvı emdirilmiş yüzeyler elde etmenin değerlendirme ölçütlerini nilüfer çiçeğinin yüzey etkisine (lotus) ve kahve lekesi etkisine dayandırmışlardır [Lafuma and Quere, 2011]. Smith ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sıvı emdirilmiş kaygan yüzeyler üzerindeki damlaların hareketi incelenmiştir. Bu amaç için yaptıkları çalışmada, emdirilen yağlayıcı sıvı ile karışmayan damlaları yüzeyler üzerine yerleştirmişler ve bu damlaların yüzey

üzerinden kaymaları sırasındaki fizikokimyasal özelliklerini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, çalışmalarında damlaların yüzey üzerinden kayıp giderken yaptıkları hareketleri matematiksel eşitliklerle ifade ederek, sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin tasarlanması sırasında başarılı ıslanmayan yüzeyler elde etmek için optimum koşulların belirlenmesi gerektiğini rapor etmişlerdir [Smith et al., 2013]. Rykaczewski ve arkadaşları 5 ile 25 μm arasında gözeneklere sahip nano dokulu Rykaczewski silikon micropostlar üzerine florlu sıvı (Krytox-1506, Dupont) emdirmiş ve bu yüzeylerin buzlanmayı önlediğini rapor etmiştir. Bu çalışmada yüzey üzerindeki sıvının birkaç testten sonra özelliğini kaybettiği fakat bol miktarda emdirilecek sıvı mevcutsa buz önlemenin devamlı yapılabileceği rapor edilmiştir [Rykaczewski et al., 2013]. Ma ve arkadaşları da nano-dokulu alüminyum jel filmlerin içine perfloropolieter (PFPE) yağlayıcı sıvısını emdirmişlerdir. Düşük enerjili yüzey elde etmek için sıvı emdirilmiş bu yüzeyleri perfloroalkil fosfonik asit ile modifiye etmişlerdir. Bu sıvı tabakasının hem polar hem de apolar sıvılar için kararlı ve kaygan yüzey oluşturduğunu gözlemişlerdir [Ma et al., 2013]. Yang ve arkadaşlarının çalışmasında alüminyum yüzey florlandırdıktan sonra perfloropolieter yağlayıcısı, kapilerite etkisiyle dokulu alüminyum yüzey üzerine yayılmıştır. Yağlayıcı emdirilmiş dokulu alüminyum yüzeyin düşük kayma açısıyla sıvı iticilik özelliği gösterdikleri belirtilmiştir [Yang et al., 2014].

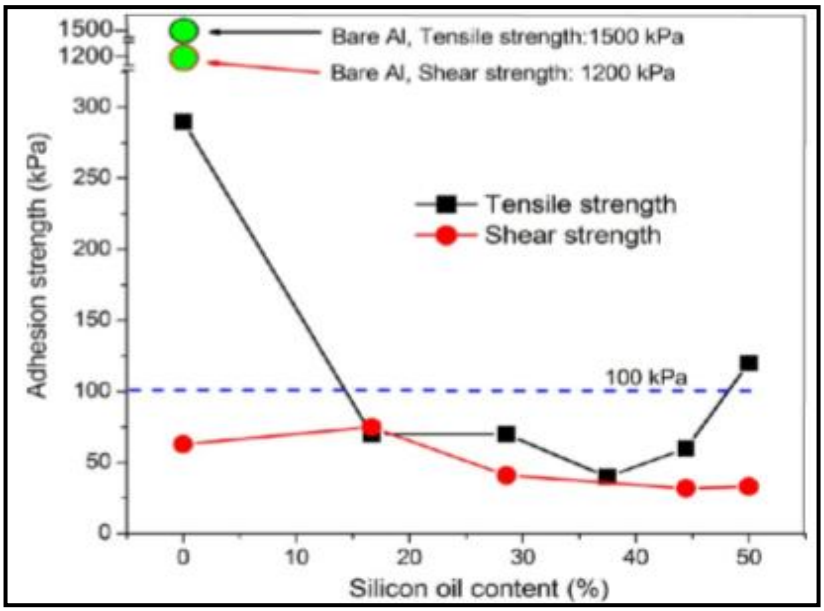
Zhu ve arkadaşları benzer şekilde PDMS kaplamaya silikon yağı emdirmiştir. Silikon yağı emdirilmiş PDMS kaplı yüzeylerin hiç kaplama yapılmamış alüminyum yüzey ve silikon yağı emdirilmemiş PDMS yüzeylerin buz birikim testleri ve buzun yüzeyler üzerinden kopması için uygulanan kuvvetler test edilmiştir [Zhu et al., 2013]. Yüzeyler üzerindeki su damlasının buzlanma hareketliliği, sıcaklık nem kontrollü kabin içerisinde kontrol edilmiştir. Farklı hava koşullarını taklit edebilmek için 0, -5, -10 °C sıcaklıklarda ve % 80±2 bağıl nem koşullarında, yağmur damlalarını simüle edebilmek için ise 15 μl hacminde su damlasıyla çalışmışlardır. PDMS kaplı yüzeyler ve alüminyum yüzeylerde su damlasının yüzeye olan çarpma uzaklığının artmasıyla su temas açısının azaldığı, sıcaklık yükseldikçe su temas açısının arttığı rapor edilmiştir. PDMS kaplı yüzeylerin su temas açılarının alüminyum yüzeylere göre daha fazla olduğu belirtilmiştir. Alüminyum yüzey ve PDMS kaplı insulator yüzeyler üzerine -5 °C ve doygun nem koşulları altında su püskürtüldüğünde her iki yüzey üzerinde de buz oluşumunu incelemişlerdir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: a) PDMS kaplı yüzey, b) Alüminyum yüzeyler üzerindeki buz oluşumu.

Önceki çalışmalarında PDMS kaplı yüzeyler üzerindeki su damlalarının küresel şekle sahip olduğu ve -10 °C'de su damlasının donmaya başladığında yüzeyle teması azalarak kar topu şeklini aldığı belirtilmiştir. Alüminyum yüzeylerde ise su damlasının yayıldığı ve aynı sıcaklıkta buz tabakası oluşturacak şekilde donduğunu belirtmişlerdir [Yin et al., 2010]. Buna bağlı olarak -5 °C'de Şekil 4.8'deki PDMS kaplı yüzeyin üzeri daha fazla buzlanmış gibi gözükse de bu yüzey üzerindeki buzlanmanın kaplı olmayan alüminyum yüzeye göre oldukça gevşek olduğunu ve kaplanmamış alüminyum yüzey üzerinde kuvvetli buz oluştuğunu rapor etmişlerdir. PDMS kaplı yüzeyler üzerindeki gevşek buz oluşumunun nedeni yüzeyle buz arasında zayıf bir etkileşim olmasıdır. Böylece yüzeydeki buzların titreşim, rüzgar gibi doğal güçlerle kolayca yüzey üzerinden ayrılabileceğini belirtmiştirler.

Aynı çalışmada farklı silikon yağı içeriğine sahip silikon yağı emdirilmiş PDMS kaplamanın, silikon yağı emdirilmemiş PDMS kaplamanın ve alüminyum yüzeylerin buz yapışma özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.9'da bu yüzeylere ait buz yapışmasının germe ve kesme kuvvetleri karşılaştırılmıştır.

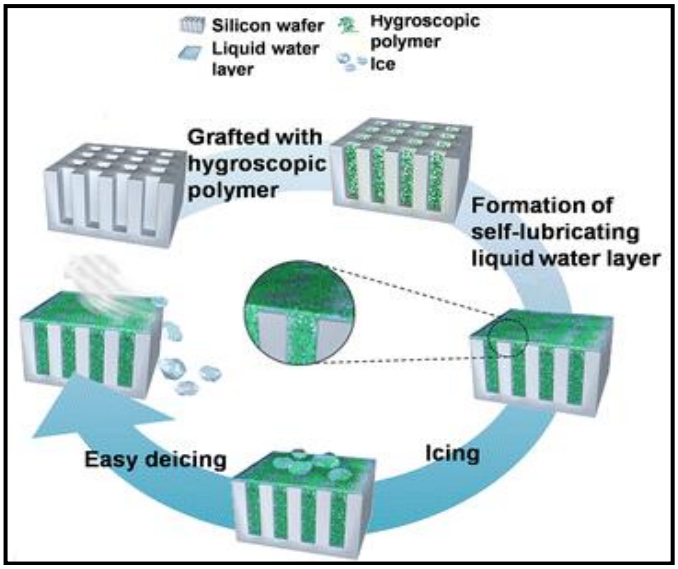


Şekil 4.9: Farklı silikon yağı içeriğine sahip PDMS kaplı yüzeylere ait buz yapışma kuvvetlerinin karşılaştırılması.

PDMS kaplı yüzeyler alüminyum yüzey ile karşılaştırıldığında germe kuvvetinin 1500'den 290 kPa ve kesme kuvvetlerinin 1210'dan 55 kPa değerlerine düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca silikon yağı içeriği % 20'den fazla olan silikon yağı emdirilmiş PDMS kaplı yüzeylerde ise germe kuvvetinin 75 kPa altına, kesme kuvetinin de 40 kPa değerine kadar indiği rapor edilmiştir. Silikon yağı emdirilmiş yüzeylerin alüminyum yüzey ve silikon yağı emdirilmemiş PDMS yüzeylere göre daha düşük buz yapışmasına sahip olduğu belirtilmiştir. Daha önceki yaptıkları çalışmaları baz alarak buz ile yüzey arasındaki yapışma germe kuvvetinin 100 kPa kuvvetin altına indiğinde rüzgar, yerçekimi ve titreşim gibi dış müdahalelerin etkisiyle buzun kolayca yüzeyden ayrılabileceği ve bu tür yüzeylerin kış şartlarında buz birikimini önlemek için kullanılabilir olabileceği rapor edilmiştir. Yaptıkları bu çalışmada da silikon yağı emdirilmiş yüzeyler üzerindeki buzu koparabilmek için uygulanan kuvvetin 100 kPa altında olması yüzeyin buz birikimini önlemede yeterli olabileceğini belirtmişlerdir. PDMS ve silikon yağının düşük yüzey enerjisine sahip olması ve silikon yağının hareketliliğinin fazla olması gibi faktörler yüzeyler üzerinde gevşek buz oluşumuna neden olup buzun yüzeye tutunma kuvvetinin düşük olmasına yol açmıştır [Zhu et al., 2013].

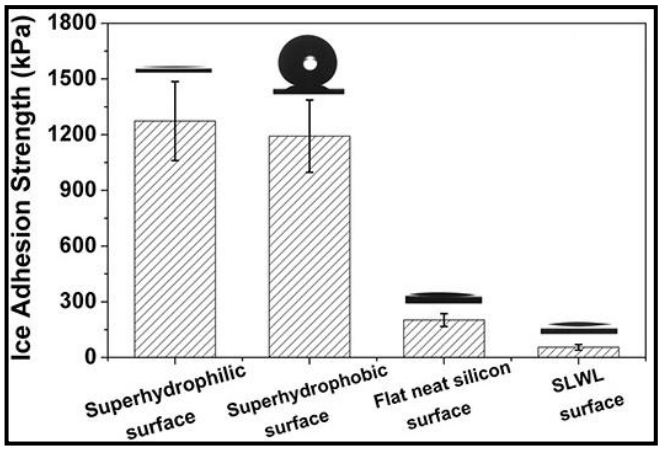
Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, silikon wafer piranha çözeltisiyle (1:3 w/w H_2O_2/H_2SO_4) 80°C'de 20 dk süreyle işlem gördükten sonra ultra saf suyla yıkanıp nitrojen ortamında kurutularak hidroksillenmiş silikon wafer elde edilmiştir.

Hidroksillenmiş silikon substratlar hacimce % 1 oranında 3-metakriloksipropil-trimetoksisilan (MPS) içeren metanol çözeltisi içerisinde 60 °C'de 12 saat boyunca bekletilerek MPS'nin silikon wafera bağlanması sağlanmıştır [Chen et al., 2013]. Modifiye edilen silikon wafer, çapraz bağlanmış poliakrilik asit çözeltisi içerisine daldırılarak self-lubricating liquid water layer (SLWL) olarak adlandırılan poliakrilik asit bazlı kendiliğinden yağlı su tabakası yüzeyi sentezlenmiş ve sentezlenen yüzey üzerinde oluşan buz birikiminin rüzgarın etkisiyle yüzey üzerinden kolaylıkla ayrılabileceği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyinin hazırlanışı.

Aynı çalışmada yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri de test edilmiştir. Çevresel buzlanma koşullarını taklit edebilmek için buz yapışma testleri rüzgar tüneli içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyinin buz yapışma kuvveti, farklı kimyasal bileşime ve fiziksel morfolojiye sahip süperhidrofilik, süperhidrofobik ve düz hidrofilik yüzey olmak üzere 3 farklı yüzey ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca yüzeyler üzerindeki su temas açılarının profilleri de Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

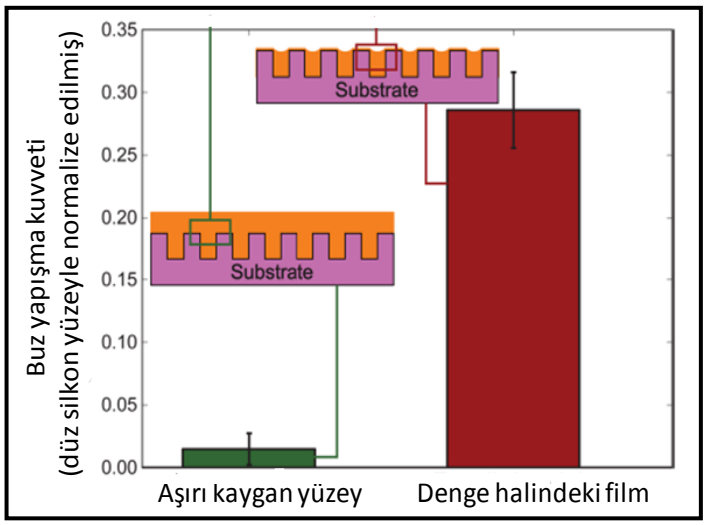


Şekil 4.11: Dört farklı yüzeyin buz yapışma kuvvetlerinin karşılaştırılması ve yüzeyler üzerindeki su denge temas açısı profilleri.

Süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzeylerin aynı morfolojiye sahip olduğu belirtilmiştir. Süperhidrofilik yüzeyler mikrogözenekli silikon waferların piranha çözeltisi ile işlem görmesiyle, süperhidrofobik yüzeyler ise mikrogözenekli silikon waferların heptadekafloro-1, 1, 2, 2-tetradesil-trimetoksisilan ile işlem görmesiyle elde edilmiştir. Süperhidrofilik ve süpehidrofobik yüzeyler üzerindeki su denge temas açı değerleri sırasıyla 2.8±0.5° ve 152.0±1.3° olduğu ve süperhidrofobik yüzey üzerindeki damlanın kayma açısının 6.3° olduğu rapor edilmiştir. Düz silikon waferın piranha çözeltisiyle işlem görmesiyle düz hidrofilik yüzey elde etmişlerdir. Elde edilen düz hidrofilik yüzeyin su denge temas açısı değerini 8.5±1.2° ve kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyinin su denge temas açısı 8.7±1.4° olarak ölçmüşlerdir. Yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri incelendiğinde süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerinden buzu koparmak için uygulanan kuvvetlerin yaklaşık olarak aynı olduğu ve sırasıyla bu kuvvetlerin 1273±212 ve 1192±195 kPa olduğu rapor edilmiştir. Düz hidrofilik yüzey için bu kuvvet 202±34 kPa olarak, kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyi üzerinden buzu koparmak için uygulanan kuvvet ise 55±15 kPa olarak ölçülmüştür. Kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeylerin buz yapışmasını diğer yüzeylere oranla önemli ölçüde azalttığı ve yüzey üzerinde oluşan buz birikiminin kolayca temizlenebileceği rapor edilmiştir [Chen et al., 2013].

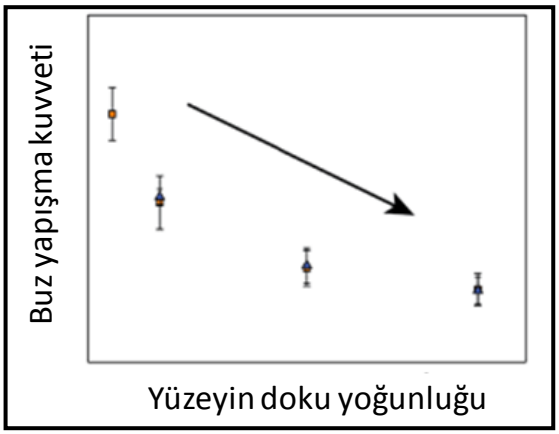
Subramanyam ve arkadaşları yağlayıcı sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerindeki buz yapışma özelliklerini incelemişlerdir [Subramanyan et al., 2013]. Bu amaç için silikon yüzeylere 25°C'deki yüzey gerilimi 20 mN/m olan silikon yağı ve yüzey gerilimi 37.3 mN/m olan DC704 (Dow Corning-tetrametil tetrafenil trisiloksan)

emdirmişlerdir. Buz yapışma testleri karşılaştırıldığında aşırı sıvı emdirilmiş olan yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerinin termodinamik halde kararlı durumda olan sıvı emdirilmiş yüzeylere göre daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 4.12).



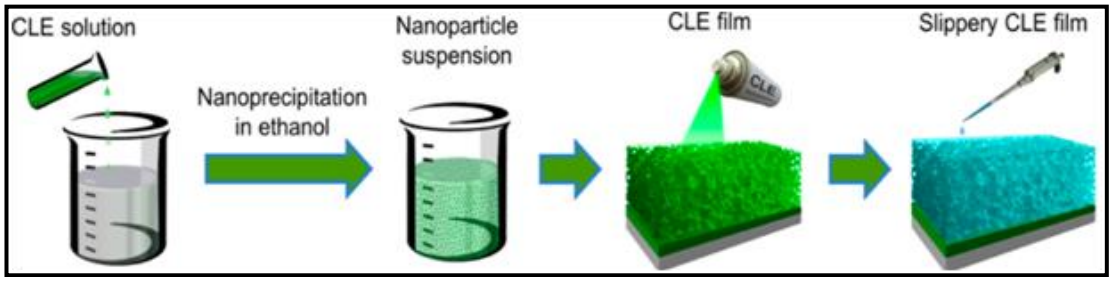
Şekil 4.12: Aşırı ve denge halindeki kaygan yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri.

Yaptıkları sistematik buz yapışma testlerinde buzun yapışma kuvvetinin yüzeyin dokusuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Artan yüzey doku yoğunluğu ile birlikte buz yapışma kuvvetinin azaldığını saptamışlardır (Şekil 4.13). Yağlayıcı sıvı emdirilmiş yüzeylerin doku yoğunluğunu arttırma etkisi olduğundan, bu yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerini azalttığını ifade etmişlerdir. Ayrıca yağlayıcı sıvı emdirilmiş yüzeylerden en uygun verimi almak için bu yüzeyler elde edilirken optimize edilmesi gerektiğini rapor etmişlerdir [Subramanyan et al., 2013].



Şekil 4.13: Yüzey doku yoğunluğu ve buz yapışma kuvveti arasındaki ilişki.

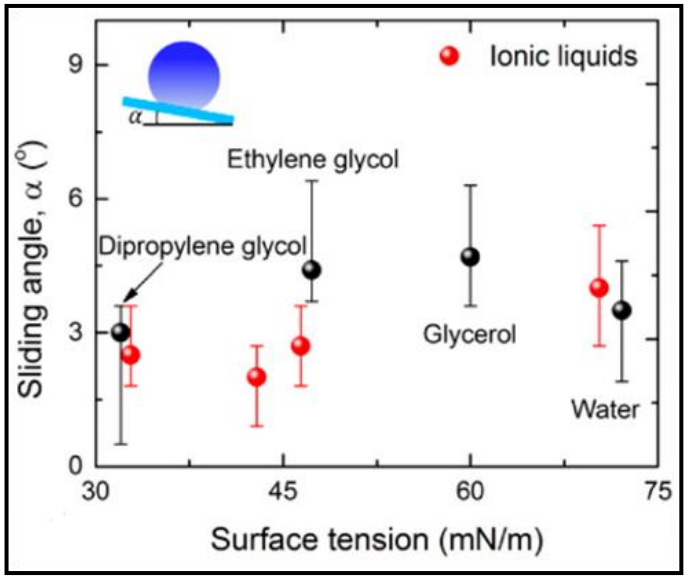
Chen ve arkadaşları çalışmalarında nanogözenekli, dayanıklı selüloz lauril ester filmleri (CLE) temel alarak püskürtme yöntemiyle elde ettikleri geçirgen kaygan yüzeylerin basit, hızlı, tekrarlanabilir, birçok geniş alanda kullanmaya elverişli olduğunu rapor etmişlerdir [Chen et al., 2014]. Püskürtme yöntemi, geniş alanda uygulanabilir bir kaplama tekniği olduğundan yüzeylerin büyüklüğü ve geometrisi CLE kullanılarak hazırlanan kaygan yüzeylerin kullanımını kısıtlamadığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada öncelikle cam lameller ve silikon wafer yüzeyler sentezledikleri CLE çözeltileri içerisine daldırarak kaplama yöntemiyle daldırılıp bir ön kaplama hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan CLE çözeltisi üzerine pipetle damla damla etanol damlatılıp, CLE nanopartiküllü süspansiyon elde etmişlerdir. Bu hazırlanan süspansiyon daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan yüzeyler üzerine püskürtülerek kaplanmıştır. Püskürtülerek hazırlanan yüzeyler üzerinden etanolun buharlaştırılmasıyla nanoyapılı gözenekli CLE film elde etmişlerdir. Kaplanan yüzeylerin kalınlığına ve yüzey alanına bağlı olarak kaplanan CLE filmler perfloropolieter yağlayıcısına daldırılarak kaygan yüzeyler elde etmişlerdir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14: Kaygan CLE film kaplamalarının hazırlanış yöntemi.

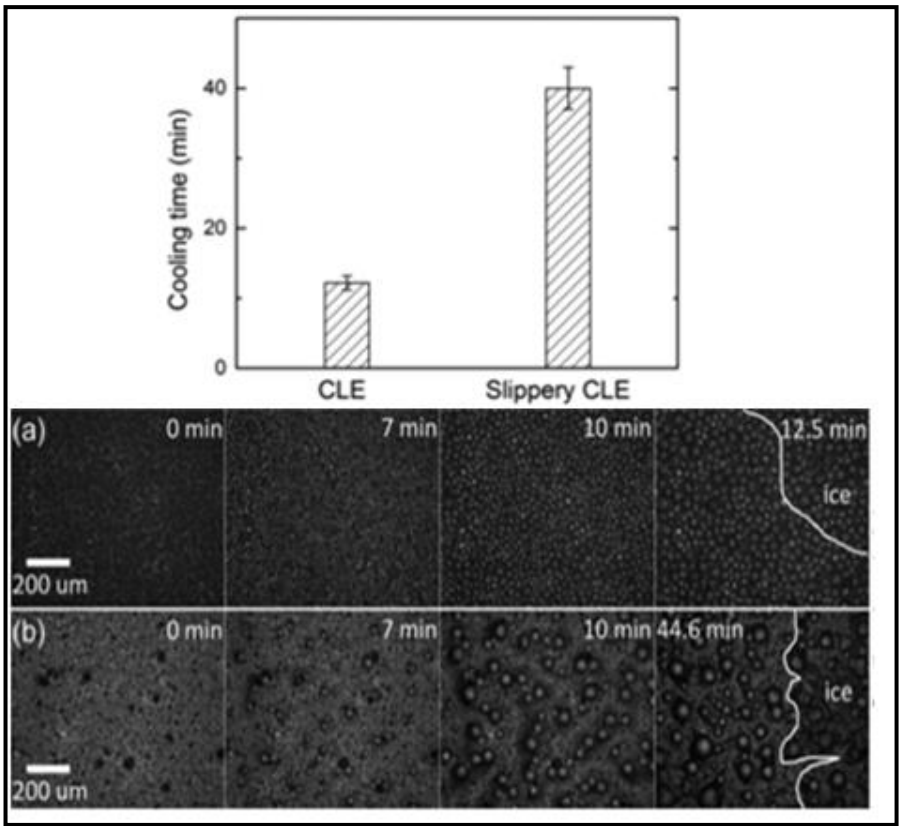
Daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilen düz film yüzeylerinin hidrofobik olduğu ve su ile yaptıkları açı 101±2° iken, bu filmin üzerine püskürtülerek hazırlanan kaplamayla ikinci bir film tabakası oluşturduklarında hidrofobluğun artışı ile gözenekli film elde edildiği ve su ile yapılan açının 140±1° olduğu rapor edilmiştir. Hidrofobluğun artmasına rağmen gözenekli filmler sıvılar için yüksek yapışma gösterdiğinden kullanımının kısıtlı olduğu ve bu durumun gözenekli filmlere perfloropolieterin emdirilmesiyle geliştiği belirtilmiştir. Böylece sıvı emdirilen gözenekli CLE filmler sıvı iticilik özelliği göstermişlerdir. Perfloropolieter emdirilmiş kaygan CLE film yüzeylerin su ile yaptıkları temas açı değeri gözenekli

CLE filmlerin su denge temas açısı değerinden daha küçüktür ve 112±1°'dir. Düşük denge temas açısı göstermesine rağmen sıvı yüzeyinin kimyasal homojenliği ve aşırı pürüzlülüğünden dolayı temas açısı karmaşası 2°'dir. Yüzey üzerine 5 µl su damlası damlatıldığında, damlanın 3°'lik kadar küçük bir kayma açısıyla yüzey üzerinden ayrıldığı belirtilmiştir. Ayrıca kaygan CLE filmler üzerinde çeşitli organik sıvıların ve iyonik sıvıların kayma açısı değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.15). Sıvıların yüzey gerilimleri 32.8 ile 72.7 mN/m değerleri arasında, kayma açıları ise 2° ile 6° arasında değişmektedir. Bu nedenle kaygan CLE filmlerin süperomnifobik olarak düşünülebileceği rapor edilmiştir [Chen et al., 2014].



Şekil 4.15: Çeşitli sıvıların yüzey gerilimleri ile bu sıvıların kaygan CLE filmler üzerindeki kayma açısı değerleri.

Chen ve arkadaşları elde ettikleri kaygan CLE filmlerin buz oluşumunu geciktirebileceğini açıklamışlardır. Bu denemeler hava ile soğutmalı termoelektrik soğuk plakalarda gerçekleştirilmiştir. Bağıl nem 45±%3 ve oda sıcaklığı 22±2°C'dir. Sıcaklık 22 °C'den -10 °C'ye kadar soğutulunca soğuk plakalar üzerine yerleştirilen yüzeyler üzerindeki yoğunlaşan damlacıkların davranışlarını ve yüzeylerin buzlanma süreçlerini incelemişlerdir (Şekil 4.16).

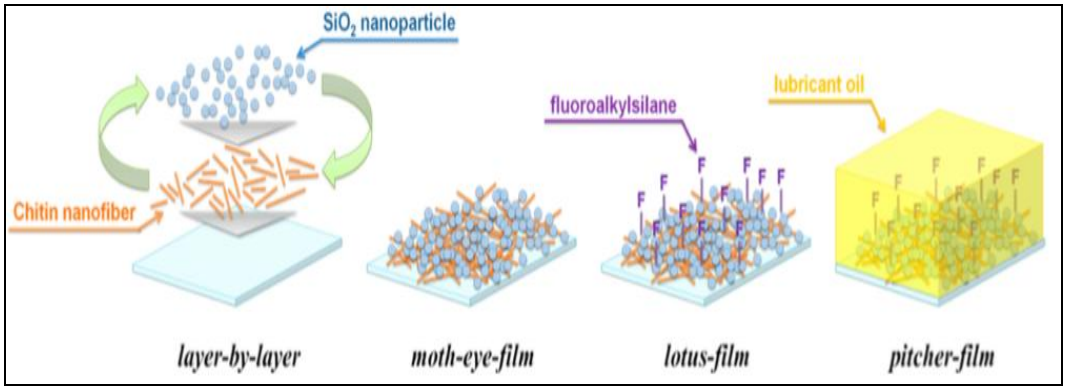


Şekil 4.16: a) Nanogözenekli CLE film, b) Kaygan CLE filmler üzerinde buz oluşumu.

Yoğunlaşan damlacıkların kaygan CLE film üzerinde düşük temas açısı karmaşasından dolayı çok hareketli olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi kaygan CLE filmler üzerinde yoğunlaşan damlacıkların kapladığı alan nanogözenekli CLE filmler üzerinde yoğunlaşan damlacıkların kapladığı alana göre oldukça düşüktür. Yüzeylerin buzlanma süreçleri incelendiğinde, nanogözenekli CLE filmler üzerinde buz çekirdeklenmesinin 12±1.dk'dan itibaren gözlenmesine rağmen kaygan CLE film üzerinde buz çekirdeklenmesinin 40±3.dk'dan sonra gözlendiği belirtilmiştir. Nanogözenekli CLE film üzerindeki damlacıklar 41±5.s'de donmaya başlarken kaygan CLE film üzerindeki damlacıkların 150±10.s'de donduğunu gözlemişlerdir. Kaygan filmler diğer (süper)hidrofobik filmler ile karşılaştırıldığında buz çekirdeklenmesini geciktirdikleri saptanmıştır. Ayrıca kaygan filmler -10 °C'de buzlanma zamanını önemli ölçüde geciktirerek buzlanmayı önleyici özellik sergilemişlerdir [Chen et al., 2014].

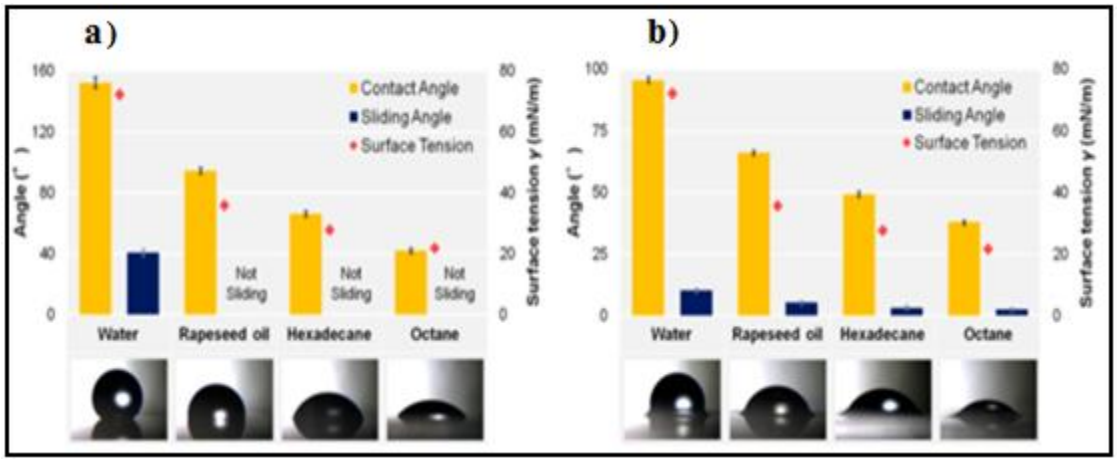
Manabe ve arkadaşları da aynı materyallerden oluşan fakat farklı biyolojik yapıları yansıtan 3 farklı yüzey üzerinde çalışmışlardır. Güve böceğinin gözü ışığı yansıtmayan bir yapıya sahip olduğundan bu böceğin göz yapısından ilham alınarak

ışığın yansımasını önleyen yüzey elde etmişlerdir. Bunun için kitin nanoyapıları tabaka tabaka sıralanıp en üst katmanda silika nanoparçacıkları olacak şekilde süperhidrofilik ve ışığı yansıtmayan (moth-eye-film) yüzey oluşturulmuştur. Oluşturulan bu film nilüfer yaprağının yüzey yapısını taklit etmek amacıyla floroalkil silanla modifiye edilerek süperhidrofobik özellik (lotus-film) kazandırılmıştır. Ardından süperhidrofobik yüzeyler perfloropolieter ile emdirilip, kaygan sıvı emdirilmiş ışığı yansıtmayan yüzeyler (pitcher-plant) oluşturmuşlardır. Bu üç farklı yüzeyin elde edilme aşamaları Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Üç farklı yüzeyin elde edilme aşamaları.

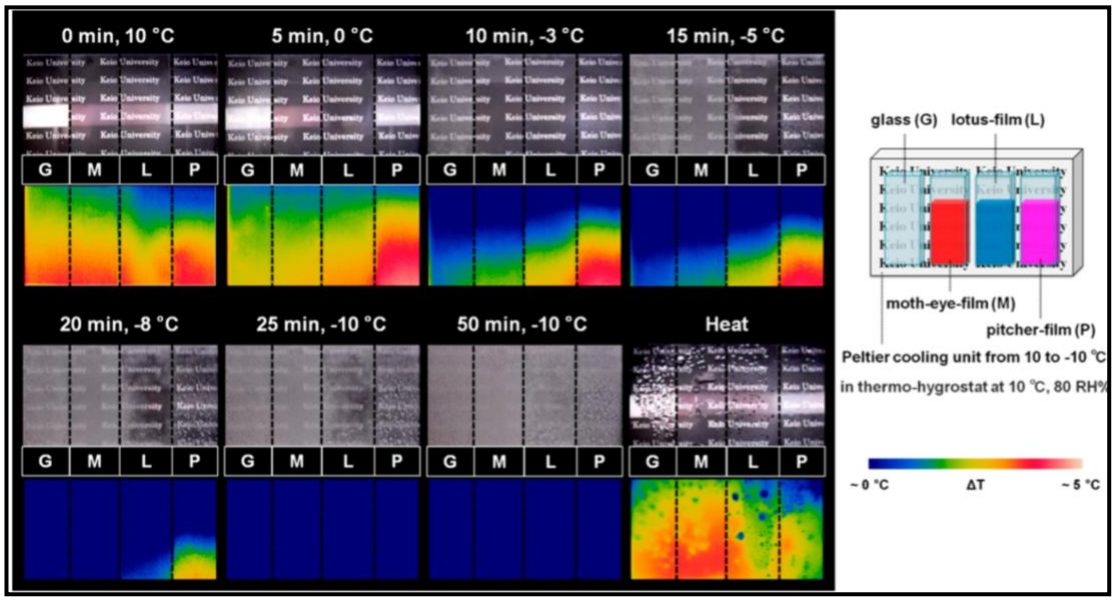
Bu üç farklı yüzey üzerine çeşitli sıvılar damlatılıp temas açıları, kayma açısı değerleri ve sıvıların yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiler değerlendirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: a) Süperhidrofobik yüzey, b) Sıvı emdirilmiş kaygan yüzeyler üzerinde çeşitli sıvıların temas açısı ve kayma açısı değerleri.

Süperhidrofobik yüzey üzerine damlatılan sıvıların temas açısı değerlerinin yüzey gerilimlerinin azalmasıyla birlikte azaldığı ve yüzeyin su ile yaptığı temas açısı değerinin ortalama 152° olduğu saptanmıştır. Kanola yağı, hegzadeken ve oktan gibi yüzey gerilimi düşük olan sıvılar yüzey üzerinde kaymaktan ziyade yüzey üzerine yapıştığı görülmüştür. Perfloropolieter emdirilmiş kaygan yüzey üzerine damlatılan sıvılarda ise temas açısı ve kayma açısı değerlerinin yüzey gerilimiyle orantılı olarak azaldığı belirtilmiştir. Yüzey üzerindeki suyun kayma açısı değeri 10° iken kanola yağı, hegzadekan ve oktanın yüzey üzerindeki kayma açısı değerlerinin 2'den 5°'ye kadar sıralandığı rapor edilmiştir [Manabe et al., 2014].

Hazırlanan yüzeyler ve cam substrat peltier soğutmaların üzerlerine koyularak, ısıl-nemölçerler 10 °C ve bağıl nem % 80 olacak şekilde ayarlanmıştır. Peltier soğutma birimi 10 °C'den -10° C'ye soğutulup yüzeyler üzerindeki buz oluşumlarını test etmişlerdir. Daha sonra sıcaklık 30 °C'ye ısıtılıp her bir yüzeyin sıcaklık değişimine karşı gösterdikleri davranışlar incelenmiştir.



Şekil 4.19: Cam substrat (G), moth-eye-film (M), lotus film (L), pitcher film (P) gibi yüzeyler üzerinde buz oluşumu ve ısıl değişimin yüzeyler üzerindeki etkisi.

Peltier soğutma açıldıktan 10 dk sonra cam substratın bazı bölümlerinin buğulandığı ve buğulanmadan dolayı yüzey üzerinde homojen olmayan bir sıcaklık dağılımı meydana geldiği belirtilmiştir. 15. dk sonunda ise cam substrat ve süperhidrofilik (moth-eye-film) yüzeylerin tamamen buzlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.19). 15 dk ile 50 dk arasında süperhidrofobik (lotus film) ve sıvı emdirilmiş kaygan

(pitcher-film) yüzeyler üzerinde zamanla buzlanma oluşumu gözlenmesine rağmen bu yüzeylerin cam substrat ve süperhidrofilik yüzeylere göre çok daha iyi buzlanmayı önleyici performans sergiledikleri rapor edilmiştir. Yüzeyler öncelikle 10 °C'den -10 °C'ye soğutulmuştur. Daha sonra sıcaklık yükseltilip yüzeyler üzerindeki ısıl değişimler incelenmiştir. Yüzeylerin ısıl değişimleri incelendiğinde; süperhidrofobik yüzey üzerindeki ısıl değişiminin sıvı emdirilmiş yüzeye göre çok daha hızlı olduğu bunun nedeninin de pürüzler arasındaki buğulanmadan kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Hatta sıvı emdirilmiş yüzeylerin ısıl dağılımı diğer tüm yüzeylere oranla çok daha yavaştır. Bunun sebebi üzerine emdirilmiş olan yağlayıcı sıvı tabakasıdır. Sıcaklık arttıkça su damlacıklarının süperhidrofobik yüzey üzerinde kaldığı sıvı emdirilmiş yüzey üzerinden ise kolayca akıp gittiği gözlenmiştir. Kaygan sıvı emdirilmiş yüzeylerin sadece buzlanmayı ve buğulanmayı önlemekle kalmadığı aynı zamanda emdirilen yağlayıcının düşük ısı transferinden dolayı sıcaklık değişimlerinin bastırıldığı sonucuna vardılar [Manabe et al., 2014].

Sıvı emdirilmiş yüzeyler antibakteriyal uygulamalarda [Li et al., 2013], biyolojik kirliliği önlemede [Epstein et al.,2012], [Xiao et al., 2013], damla yoğunlaşmasında [Anand et al., 2012], kendi kendini temizleyen yüzeylerde [Liu et al., 2013], korozyonu önleme [Qiu et al., 2014], omnifobik yüzeylerde [Canter, 2012], [Daniel et al., 2013], [Kim et al., 2013], [Ma et al., 2013], [Shillingford et al., 2014], buzlanmayı önleme ve geciktirme gibi pek çok uygulama alanlarında geniş bir araştırma konusu olmuştur.

4.3. Yüzeylerde Buzlanmanın Test Edilmesi

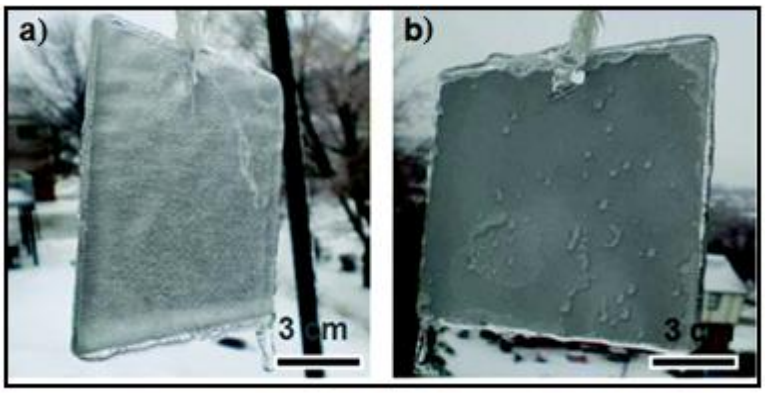
Açık havadaki yüzeyler üzerinde buz oluşumu, birikimi ve buz yapışması hayatımızda birçok probleme sebep olmaktadır. Buz oluşumunu önleyebilmek veya gecikitirebilmek için araştırmacılar test metotları geliştirmişlerdir.

4.3.1. Buz Birikim Testleri

Donma sıcaklığının altındaki yüzeyler soğuk nemli rüzgârlı hava ve soğuk iklim koşullarına maruz kaldığında yüzeyler üzerinde buz birikimi meydana gelir.

Yüzeyler üzerindeki buz birikimi yüzeyin sıcaklığına çevrenin atmosferik şartlarına ve buzun yüzeye çarpma hızına bağlıdır.

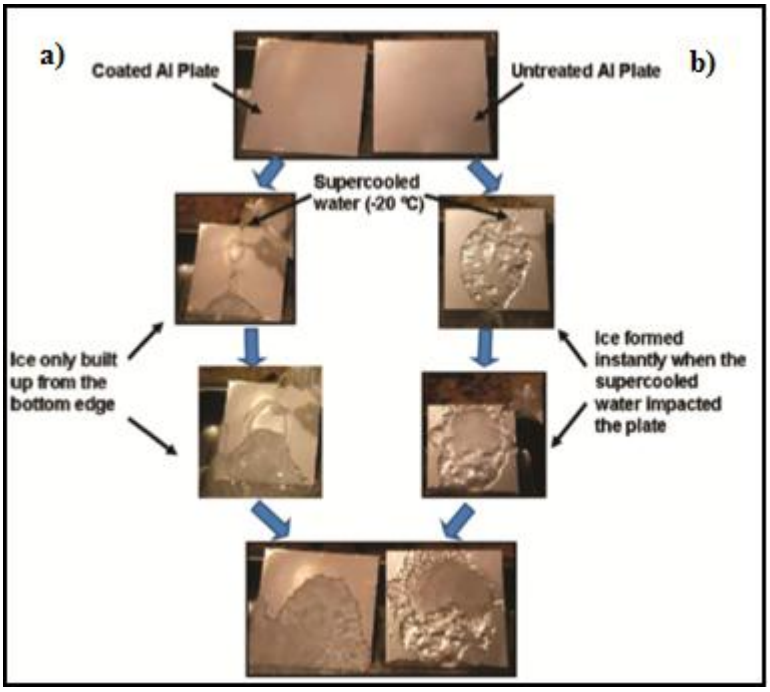
Cao ve arkadaşları nano-partikül/akrilik polimer kompoziti kullanarak elde edilen süperhidrofobik kaplamaların hem doğal kış çevre koşullarında hem de aşırı soğutulmuş su kullanarak buzlanmayı önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Aşırı soğutulmuş su vasıtasıyla meydana gelen buzlanma çeşidi makalelerde atmosferik buzlanma olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada da kış aylarında atmosferik buzlanma gerçekleşmeden önce 1 hafta boyunca süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum plaka ile hiç kaplama atılmamış alüminyum plakalar doğal dış ortam şartlarına bırakılmıştır. -10 °C'de yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları kıyaslanmıştır.



Şekil 4.20: Doğal koşullarda çeşitli yüzeylerin buzlanma performansları. a) Kaplama yapılmamış alüminyum yüzey, b) Süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum yüzey.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi kaplama yapılmamış plaka yüzeylerin neredeyse tamamen buzlandığı, üzeri süperhidrofob özellik gösterecek şekilde kaplanan plaka yüzeylerinde buzlanmanın kısmen önlenebildiği rapor edilmiştir. Aynı grup yüzeyler üzerine 5 cm uzaklıktan aşırı soğutulmuş su dökülerek yüzeylerin buzlanmayı önleyici davranışlarını da incelemişlerdir. İçerisine saf su koyulan plastik şişeler derin dondurucuda -20 °C'de 3 saat bekletildikten sonra yüzeyler üzerine dökülmüştür. Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi kaplama yapılmamış alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su döküldüğü gibi yüzey buz ile kaplanmıştır. Süperhidrofobik kaplı alüminyum yüzey üzerinde ise buz oluşumu gözlenmemiştir. Bu kaplı yüzey aşırı soğutulmuş su ile temas ettiğinde buzlanmayı önlemede etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Buz oluşumunun önlenmesinin sadece süperhidrofobikliğe değil aynı zamanda da yüzey morfolojisini etkileyen nano-

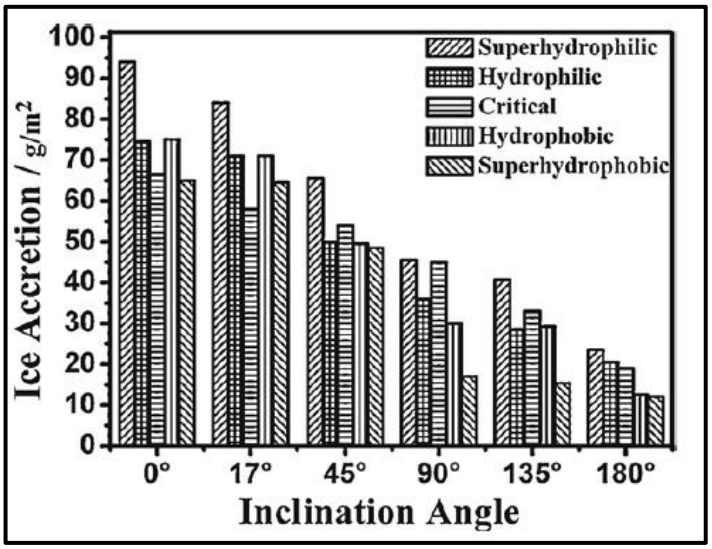
partikül çapına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Partikül çapının küçülmesi ve yüzey pürüzlülüğünün azalmasıyla yüzey üzerindeki buzlanma miktarının azaldığı belirtilmiştir [Cao et al., 2009].



Şekil 4.21: Aşırı soğutulmuş su püskürtülen yüzeylerin buzlanma performansları. a) Süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum yüzey, b) Kaplama yapılmamış alüminyum yüzey.

Yin ve grubu yüzey ıslanabilirliğini temsil eden 5 farklı yüzey ile çalışmışlardır [Yin et al., 2010]. Süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürterek eğilim açıları farklı olan yüzeyler üzerinde biriken buz miktarlarını saptamışlardır. Bu değerler Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Buz birikim testleri iklimlendirme kabini içerisinde -8 °C'de gerçekleştirilmiştir. İklimlendirme kabini içerisine yerleştirilen yüzeyler üzerine 2 saat boyunca 350 ml/h hızında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim miktarları saptanmıştır. Bu çalışmada yüzeyler sprey tabancasının önüne farklı eğilimlerde yerleştirilmiştir. Şekil 4.22'de gözüktüğü gibi yüzeyin eğikliğinin 90°'den küçük olduğu durumlarda süperhidrofob yüzeyler avantaj sağlamamıştır. Yüzeyin eğiklik açısı 90° olduğu zaman yüzey sprey tabancasının karşısına dik olarak yerleştirilmiş demektir. Diğer taraftan, 90°'lik açı ile yerleştirilen yüzeyde süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler sırasıyla 45, 35, 45, 29 ve 17 g/m^2 buz birikimine sebep olmuştur. Yüzeyin eğiklik açısı 135°

olduğu zaman süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerde sırasıyla 40, 28, 32, 29 ve 15 g/m^2'lik buz birikimi gözlenmiştir.



Şekil 4.22: Süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim denemeleri.

Benzer şekilde yüzeyin eğiklik açısı 180° olduğu zaman süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerde sırasıyla 23, 20, 19, 12 ve 11 g/m^2'lik buz birikimi gözlenmiştir. Yüzeyin sprey tabancası ile olan eğilimi 90°'den büyük olduğunda süperhidrofobik yüzeyler üzerinde diğer yüzeylere nazaran daha az buz birikimi gözlenmiştir [Yin et al., 2010].

Yang ve arkadaşları da farklı yüzey özelliklerine sahip pristin politetrafloroetilen (P-PTFE) plakaları, kumlanmış PTFE plakaları, iki PTFE (SNF-1 ve SNF-CO1) kaplama, oda sıcaklığında florine edilmiş vulkanize silikon elyaf kaplama (F-RTV) ve florine edilmiş poliüretan kaplamayı (F-PU) içeren bir dizi floropolimer materyallerin üzerine aşırı soğutulmuş su püskürterek farklı kayma açılarında kabin içerisinde -8 °C'de yüzeyler üzerinde oluşan buz birikim miktarlarını karşılaştırmışlardır. 0, 17, 45, 90, 135 ve 180°'lik farklı eğilimlerde süperhidrofob özelliğe sahip olan yüzeyin diğer yüzeylere oranla buz birikimini azalttığı saptanmıştır. Kayma açısı değerinin artmasıyla; yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarının azaldığı belirtilmiştir. Kayma açısı değerleri ne kadar çok artarsa, aşırı soğutulmuş suyun yüzeye çarparak yere yuvarlanmasının o kadar kolay olduğu saptanmıştır. Diğer taraftan bu çalışmada PTFE ve alüminyum yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları da karşılaştırılmıştır. Sprey tabancası önüne dik olarak

yerleştirilen yüzeylerde PTFE yüzey üzerinde 47 g/m^2'lik buz birikimi gözlenirken Alüminyum yüzey üzerinde 45 g/m^2'lik buz birikimi gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre -8 °C'de yapılan buz birikim testinde alüminyum ile PTFE yüzey üzerinde kayda değer bir fark gözlenmemiştir [Yang et al., 2011].

Peng ve arkadaşları rüzgar tribünlerinin üzerini hidrofilik ve gözenekli süperhidrofobik PVDF ile kaplayarak buzlanmayı önleyici özelliklerini incelemişlerdir. İklimlendirme kabini içerisinde -10 °C sıcaklıkta yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testlerini gerçekleştirmişlerdir. Püskürtmenin ilk dakikalarında hidrofilik yüzey su damlacıkları ile kaplanmıştır. Süperhidrofob PVDF kaplı yüzeyde ise su damlacıkları hızlı bir şekilde yüzey üzerinden ayrılmıştır. Hidrofilik yüzey üzerinde zamanla buz birikim miktarının doğrusal bir şekilde arttığı süperhidrofob PVDF kaplı yüzeyde ise sıfıra yakın olduğu rapor edilmiştir [Peng et al., 2012].

Yuan ve arkadaşları düz ve süperhidrofobik düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kaplamaların buzlanma özellikleri ikimlendirme kabini içerisinde -5 °C'de gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler yatay olacak şekilde kabinin alt kısmından 20 cm yukarısına sabitlenmiştir. Yaklaşık 0 °C sıcaklığındaki aşırı soğutulmuş su kabin içerisinde sabitlenen yüzeyler üzerine püskürtülmüştür. 1 dk aralıklarla tartım alınarak yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarları belirlenmiştir. Aşırı soğutulmuş su püskürtülmeden önce doğal kar fırtınası koşullarındaki soğukluğu simüle edebilmek için yüzeyler kabinin içerisinde -5 °C'de yarım saat bekletilmiştir. Düz film yapısına sahip olan LDPE kaplamalar üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtüldüğünde püskürtmenin ilk dakikalarında yüzey su damlacıkları ile 5 dk sonra ise tüm yüzey buz ile kaplanmıştır. Yüksek kayma açısı değerlerindeki düz ve süperhidrofobik LDPE kaplamalar buzlanmayı önlemede bir avantaj sağlayamamıştır. Düşük kayma açısına sahip süperhidrofob LDPE kaplamalar üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtüldüğünde ise damlacıklar yüzey üzerinden hızla ayrılmışlardır. Püskürtmeden 60 dk sonra bile süperhidrofobik LDPE kaplamalar üzerinde buz kristali dahi gözlenmediği rapor edilmiştir [Yuan et al., 2012].

Jiang ve arkadaşları stiren ve bütil akrilat monomerlerini asıl monomerler olarak kullanıp yarı kesikli emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile wt%4'lük viniltrietoksisilan kullanılarak Latex Si, wt%4'lük dodekafloroheptilmetakrilat ile Latex F ve oktametil siklotetrasiloksan (D4) ile Latex D4 hazırlanmıştır. Hazırlanan lateksler paslanmaz çelik çubuklar üzerine kaplanıp buzlanmayı önleyici

performansları değerlendirilmiştir. Rüzgar tüneli içerisinde -8 °C'de, kaplanan çelik çubukların buz birikim testleri gerçekleştirilmiştir. Latex D4 ile kaplı çubukların diğer kaplı yüzeylere göre buz birikim miktarını en iyi oranla % 31 azalttığı rapor edilmiştir [Jiang et al., 2014].

Yukarıda ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi literatürde buz birikim testleri için uygulanan prosedürler birbirleri ile farklılık göstermektedir. Test sıcaklığının düşmesiyle beraber yüzeyler üzerinde biriken buz miktarının artması kaçınılmazdır. Buz birikim testlerinin yapılması sırasında yüzeyler üzerine püskürtülen aşırı soğutulmuş suyun sıcaklığı ve püskürtme hızı gibi özellikleri de buz birikim testlerini etkileyen diğer faktörlerdendir. Fakat yapılan çalışmalarda bu özellikler birbirinden farklılık göstermektedir. Bu durumda çalışmamaların tam olarak birbirleri ile karşılaştırılması zorlaşmaktadır. Araştırılan literatür bilgisi ve uzun süren laboratuvar ön çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, bizim çalışmamızda doğal şartları en iyi şekilde simüle edebilmek amacıyla buz birikim testlerinin gerçekleştirildiği iklimlendirme kabininin sıcaklığı ve nemi belli değerlere getirildikten sonra buz birikim testleri yapılmıştır.

4.3.2. Buz Yapışma Testleri

Literatürde buz itici yüzeylerin tasarlanmasına yönelik çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bunlardan biri buzun yüzeye yapışmasını azaltmak amacıyla yapılan çalışmalardır. Bu çalışmaların temeli katı yüzey ile suyun temas alanının küçük olmasına dayanır. İlk aşamada yüzey üzerinde az miktarda buzlanmaya izin verilir. Ardından buzun yüzey üzerinden ne ölçüde bir kuvvet uygulanarak uzaklaştırıldığı araştırılır. Elde edilen kaplamayla buzun yüzey üzerinden yer çekimi, titreşim ve rüzgâr gibi doğal güçlerle yüzeyler üzerinden ayrılıp ayrılamayacağı tespit edilir.

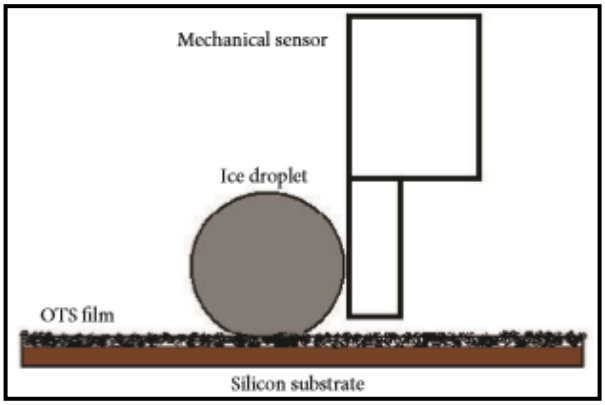
Kulinich ve Farzaneh florlu polimerleri alüminyum plakalar üzerine kaplayarak elde ettikleri düz hidrofobik ve pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerde temas açısı ve temas açısı karmaşası değerinin değişimi ile buz adezyonu arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu amaç için -10 °C'de ve 10 m/s hızla dönen rüzgar tribününde gözlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Düz hidrofobik yüzey, kaplama yapılmamış alüminyum plakaya göre 2.5 kat daha düşük buz adezyonu gösterirken pürüzlü süperhidrofobik yüzeyler ise düz hidrofobik yüzeye göre ortalama 2 kat daha düşük

buz adezyonu göstermiştir [Kulinich and Farzaneh, 2009a]. Aynı grup suyun denge temas açısından ziyade temas açısı karmaşası ile buz yapışması arasında bağıntı olduğunu belirtmiştir [Kulinich and Farzaneh, 2009b].

Islanabilirlik buz yapışmasını etkileyen önemli bir faktördür. Islanabilirliği sıfıra yakın olan süperhidrofobik yüzeyler üzerine damlatılan damlalar yüzey üzerinde yapışmaya fırsat bulamadan yüzeyler üzerinden kayıp gitmektedir. Meuler ve arkadaşları da PMMA, PC, PBMA, PDMS, PEMA ve florodesil POSS içerikli polimerler kullanarak ıslanabilirlik ve buz yapışma kuvveti arasındaki ilişkiyi incelemek için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaya göre temas açısı yükselmesi yani ıslanabilirliğin azalmasıyla polimerik kaplamalarda buz yapışma kuvvetinin azaldığı belirtilmiştir. PMMA kaplı yüzeyde −10 °C'de buz adezyonu 463 kPa iken en düşük buz adezyonu 80/20 PEMA/fluorodecyl POS kaplı yüzeyde 250 kPa olarak rapor edilmiştir [Meuler et al., 2010].

Zou ve arkadaşları silikon ve florlanmış karbon katkılı ince filmlerde serbest yüzey enerjisinin ve yüzey pürüzlülüğünün buz adezyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Buz adezyonunun sadece birbirlerine çok yakın pürüzlülüğe sahip yüzeylerde su temas açısıyla ilişkilendirilebileceğinden bahseden bu grup pürüzlü yüzeylerin pürüzsüz yüzeylere göre daha kuvvetli buz adezyonu özelliği gösterdiğini rapor etmiştir. Ayrıca yüksek pürüzlülüğe sahip durumda buz iten yüzey elde etmek için yüzeyin yüksek su temas açısı değerine sahip olması gerekmediğini vurgulamışlardır [Zou et al., 2011].

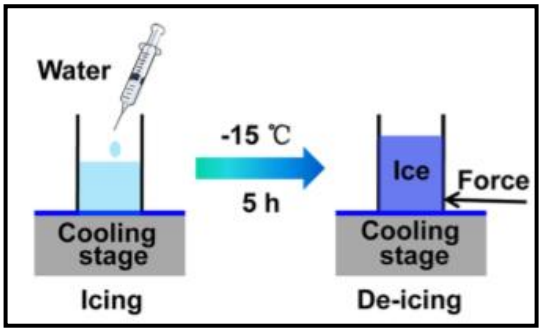
Ge ve arkadaşları diklorometan ile işlenmiş oktadesiltriklorosilan (OTS) kaplı süperhidrofobik filmler ile silikon wafer yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerini incelemişlerdir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23: Buz yapışma kuvveti testi için kullanılan alet.

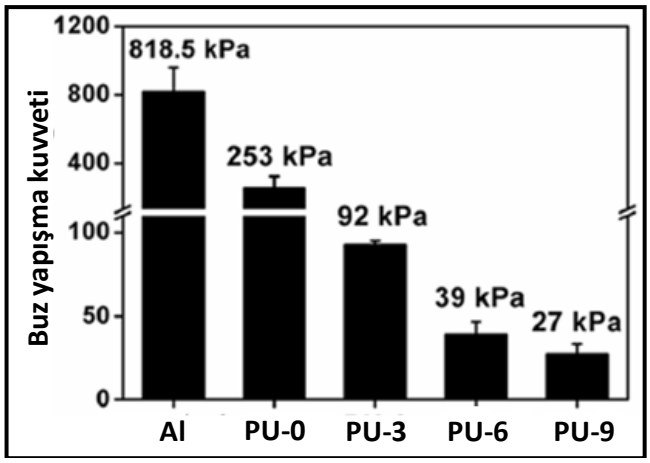
1 °C sıcaklığında 1 ml hacmindeki damla yüzeyler üzerine damlatılmıştır. Sıcaklık -9 °C'den -15 °C'ye düşürülüp yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri test edilmiştir. Diklorometan ile işlenmiş OTS kaplı filmlerin buz yapışma kuvvetinin sıfır kPa değerine yakın olduğu rapor edilmiştir [Ge et al., 2013].

Dou ve arkadaşları farklı materyaller üzerine sulu kaygan tabakalar oluşturarak bu yüzeylerin buz itme performansları hakkında bir çalışma yapmışlardır. Bu amaç için alüminyum, bakır, çelik ve kauçuk gibi endüstride çok geniş kullanım alanlarına sahip çeşitli yüzeyler kullanmışlardır [Dou et al., 2014]. Bu yüzeyler üzerinde ve birçok farklı katı materyal üzerinde yapışma özelliği olduğundan kaplama malzemesi olarak poliüretanı seçmişlerdir. Bu aşamada hidrofilik yapıların buz itme özelliklerini de test etmek için poliüretana hidrofilik bir komponent olan dimetilpropionik asidi (DMPA) farklı miktarlarda (ağırlıkça % 0, 3, 6 ve 9) bağlamışlardır. Böylece 4 farklı poliüretan kaplama malzemesini sırasıyla PU-0, PU-3, PU-6 ve PU-9 olarak adlandırmışlardır. Hidrofilik komponent bağlı yüzeylerin (PU-3, PU-6 ve PU-9) hidrofilik komponent bağlanmamış yüzeye (PU-0) göre daha pürüzlü bir yapısı vardır. Dou ve arkadaşları yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetini test edebilmek için Şekil 4.24'te görüldüğü gibi soğutma tablası ve kuvvet dönüştürücüden oluşan ev yapımı aparat kullanılmıştır.



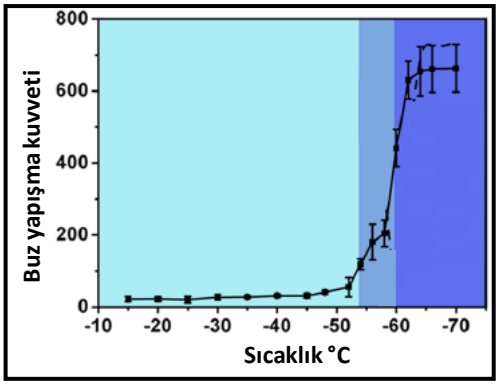
Şekil 4.24: Buz yapışma kuvvetini test etmek için kullanılan prosedür.

Kaplı yüzeyler üzerindeki küvetler su ile doldurulmuştur. Donmanın tamamlanması için alüminyum yüzeyler üzerinde bu farklı kaplama malzemeleri -15 °C'de 5 saat tutulmuştur. Yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerini test etmişlerdir. Şekil 4.25'te görüldüğü gibi kaplanmamış alüminyumun buz yapışma kuvveti hidrofilik komponent içermeyen kaplamaya oranla yaklaşık 3 kat daha büyüktür.



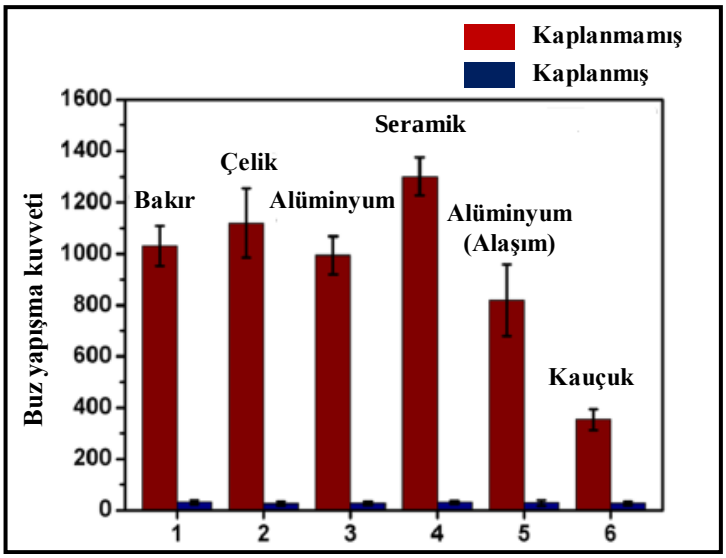
Şekil 4.25: Çeşitli yüzeylere ait buz yapışma kuvvetleri.

Dou ve arkadaşları -15 °C'de buz yapışma kuvveti en az olan PU-9 kaplanmış alüminyum yüzeylerin farklı sıcaklıklardaki buz itme performanslarını da incelemişlerdir (Şekil 4.26). Sıfırın altında 50 °C'ye kadar neredeyse buz yapışma kuvvetinin hiç artmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca -70 °C'nin altında bile buz yapışma kuvveti -15 °C'deki kaplanmamış alüminyumun buz yapışma kuvvetinden daha düşük olduğunu saptamışlardır.



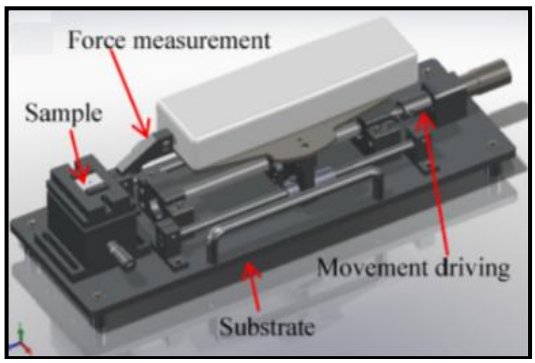
Şekil 4.26: Farklı sıcaklıklarda PU-9 kaplanmış alüminyum yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri.

Şekil 4.27'de kaplanmış ve kaplanmamış farklı materyallere ait -15 °C'de buz yapışma kuvvetleri görülmektedir. Materyalden bağımsız olarak -15 °C'de tüm yüzeylerin buz yapışma kuvvetleri 30 kPa'dan düşüktür. Bu sonuç poliüretan kaplamanın buz itme amaçlı çok geniş alanlarda kullanılabileceğini göstermektedir [Dou et al., 2014].



Şekil 4.27: Farklı materyallerin -15°C'de buz yapışma kuvvetleri.

He ve arkadaşları mikronanopillar yapılı yüzeylerin buz yapışma testlerini uygulayabilmek için ev yapımı sistem geliştirmişlerdir (Şekil 4.28). Numuneler -15 °C'deki soğutucu bölüme yerleştirilip 10 µl hacmindeki deiyonize su yüzeyler üzerine damlatılmıştır.



Şekil 4.28: Tasarlanan buz yapışma kuvveti cihazı.

Mikronanopillar yapıların; mikro pillar ve düz yüzeylere oranla buz yapışma kuvvetini yaklaşık 3-5 kat daha azalttığı belirtilmiştir [He et al., 2014].

Süperhidrofobik yüzeylerin, düşük neme ve düşük sıcaklığa sahip ortamlarda (-25 °C, -30 °C) buz oluşumunu önleyici davranış gösterdikleri bulunmuştur [Tourkine et al., 2009], [Mishchenko et al., 2010], [Cao et al., 2009]. Fakat süperhidrofobik yüzeylerde yüksek nemli ortamlarda geniş yüzey alanlarından dolayı yüzey üzerinde yoğunlaşan damlacıklar çekirdek yoğunluğunun artmasına ve buz oluşumuna neden

olmuştur [Wier et al., 2006], [Jung et al., 2011]. Buz oluşumuna duyarlı süperhidrofobik yüzeylerin toplam yüzey alanı ile buz yapışması arasında kuvvetli bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır. Süperhidrofobik dokular üzerinde buz çekirdeklenmesinin oluştuğu gözlemlenmiş ve yüzeyler üzerinde buz yapışma özelliğinin kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. Yüksek nemli ortamlarda süperhidrofobik yüzeyler üzerinde önemli miktarda buz oluştuğu ve buz yapışma kuvvetinin arttığı belirtilmiştir [Varanasi et al., 2010], [Kulinich et al., 2011].

4.3.3. Damla Donma Süresi

Yüzeyler üzerinde buz oluşumu günlük hayatta olumsuzluklara neden olduğu için damla donma süresinin uzatılması da oldukça önemlidir. Bu konu hakkında pek çok çalışma mevcuttur.

Liu ve arkadaşları parafin kaplı bakır levha (hidrofobik yüzey) ile saf bakır levhaların (hidrofilik yüzey) farklı bağıl nem ve farklı yüzey sıcaklık koşullarında yüzeyler üzerindeki damla donma sürelerini karşılaştırmışlardır. Başlangıçta hidrofilik yüzey üzerinde geniş su damlacıkları oluşurken hidrofobik yüzey üzerindeki damlacıklar daha küçüktür. Oda sıcaklığı 24 °C, yüzey sıcaklığı -8 °C ve bağıl nem % 62 iken hidrofobik yüzey üzerindeki yoğunlaşan su damlacıklarının daha da küçüldüğü ve hidrofilik yüzey üzerindeki damlacığa göre 60 s daha geç donduğu belirtilmiştir. Sadece yüzey sıcaklığı azaltıldığında ise donma sıcaklığının 60 s'den 35 s'ye düştüğü rapor edilmiştir. Hidrofobik yüzeyler hidrofilik yüzey ile karşılaştırıldığında hidrofobik yüzey üzerinde oluşan buzun gevşek olduğu ve yüzeyden kolayca ayrılabileceği belirtilmiştir [Liu et al., 2007].

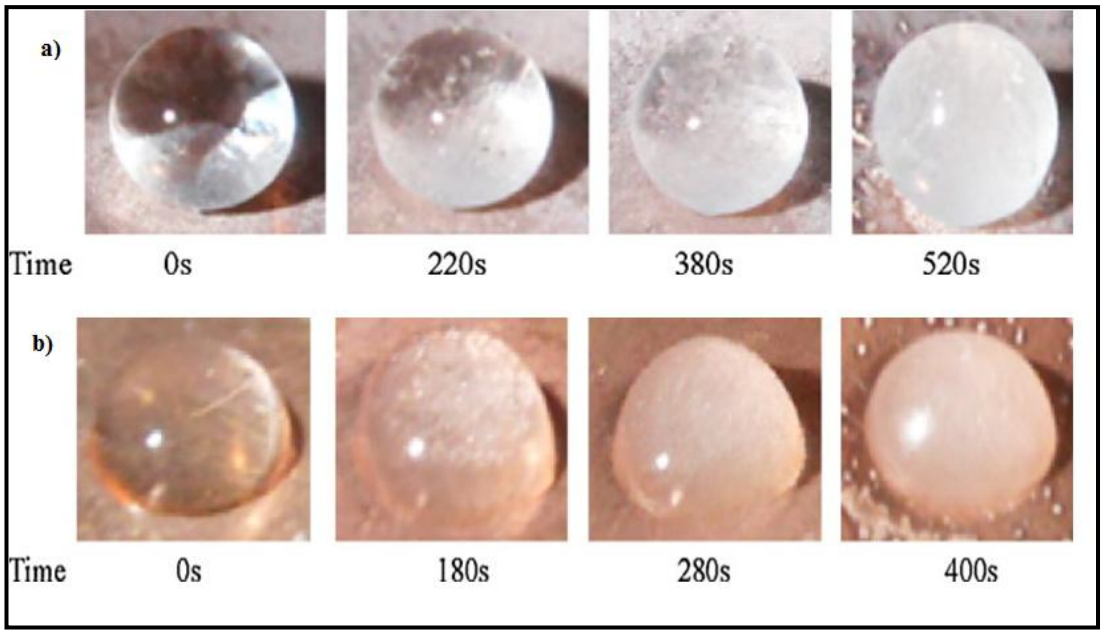
He ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada buzlanma denemeleri -10 °C'de % 50 relatif nem koşullarında gerçekleştirilmiştir. Hidrofobik ve süperhidrofobik izotaktik polipropilen filmlerin buz oluşum süreçleri incelenmiştir. Damla hidrofobik yüzey yüzeyler üzerinde 85 s'de donarken süperhidrofobik yüzey üzerinde 515 s'de donmaya başlamıştır. Süperhidrofobik yüzeylerin buz oluşum zamanını oldukça geciktirdiği rapor edilmiştir [He et al., 2010].

Guo ve arkadaşları mikronanoyapılı (MN), nanoyapılı (N), mikroyapılı (M) ve düz (S) yüzeyler üzerine oluşturulan 7 μl'lik su damlacıklarının -10 °C'de ne kadar sürede donacaklarını yüksek çözünürlüklü kamerayla gözlemlemişlerdir. Bu aşamada

donma zamanı olarak da damlanın saydamlığının yitirdiği zaman olarak tanımlamışlardır. Bu şekilde yaptıkları deneylerde damlacıkların -10 °C'de ne kadar sürede donacaklarını gözlemlemişlerdir. M yüzey üzerindeki damlacığın 30.5 s'de S yüzey üzerindekinin 1260 s'de N yüzeyinin 1740 s'de donduğu belirtilmiştir. MN yüzeyler damla donma süresini 7220 s olarak en uzun süreli geciktiren yüzey olarak rapor edilmiştir [Guo et al., 2012].

Huang ve arkadaşları hazırladıkları çeşitli yüzeyler üzerine -5.6 °C'de 5 µl saf su damlatarak buzlanmayı geciktirici özelliklerini incelemişlerdir. Cam, alüminyum yüzeylerin ve ağırlıkça SiO_2/kopolimer oranı 0.3 ve 0.8 olarak hazırladıkları hibrid filmleri alüminyum ve cam yüzeyler üzerine kaplayıp donma sürelerini karşılaştırmışlardır. Cam ve alüminyum yüzey üzerindeki damlaların bir kaç dakika içinde donduğu belirtilmiştir. Ağırlıkça SiO_2/kopolimer oranı 0.3 olan cam ve alüminyum kaplı yüzeylerin sırasıyla 32 dk ve 11 dk içerisinde donduğu, oranı 0.8 olan cam ve alüminyum kaplı yüzeylerin de 95 dk ve 37 dk içerisinde dondukları belirtilmiştir. Hibrid kaplamaların buzlanmayı geciktirdiği ve cam yüzeyle hibrid kaplı cam yüzey karşılaştırıldığında kaplı cam yüzeyin 90 dk buzlanmayı geciktirmiştir. Hibrid kaplamaların esnekliği ve sadeliği sayesinde geniş ölçekte kullanılabileceği belirtilmiştir [Huang et al., 2012].

Wang ve arkadaşları nanoflorokarbon kaplı yüzey ve bakır yüzey üzerindeki suyun donmaya başlama zamanını gözlemlemek için çalışma yapmışlardır. Denemeler iklimlendirme kabini içerisinde -8 °C'de gerçekleştirilmiştir. Doğal konveksiyon durumu oluşturmak için numuneleri pleksiglas ile çevrili geniş bir alana yerleştirmişler ve sıcaklığı bir soğutma birimi ile ayarlamışlardır. Damla yüzeyler üzerine enjektör ile damlatılıp, test boyunca yüksek hızlı dijital bir kamera ile su damlaların şeklini görüntülemişlerdir [Wang et al., 2012].



Şekil 4.29: a) Nanoflorokarbon kaplı bakır yüzey, b) Saf bakır yüzeyler üzerindeki damla donma süreleri.

Şekil 4.29a'da görüldüğü gibi su damlası nanoflorokarbon kaplı bakır yüzey üzerinde top gibi duruyor iken Şekil 4.29b'deki bakır yüzey üzerinde su damlası yarım küre şeklinde durmaktadır. Bakır yüzey üzerindeki damlanın donması için 400 s gerekirken nanoflorokarbon kaplı yüzey üzerindeki damla 520 s'de donduğu belirtilmiştir. Nanofloro kaplı bakır yüzeyin donma süresini geciktirdiği saptanmıştır. Deneysel şartlar altında bakır yüzey ile karşılaştırıldığında yüksek temas açısı ve düşük temas açısı karmaşasına sahip olan kaplanmış yüzeyin yalnızca buzlanma süresini geciktirmekle kalmadığı aynı zamanda toplam buzlanma süresinde de önemli etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır [Wang et al., 2012].

Hao ve arkadaşları da farklı materyaller üzerindeki damlaların donma sürelerine odaklanmışlardır. Laboratuar şartları 20°C±1°C ve bağıl nem %20±2 olarak ayarlanmıştır. Peltier soğutma biriminde gerçekleştirilen denemelerde yüzeyler üzerine 8 µl'lik damlacıklar oluşturulup -8 °C'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Alüminyum ve düz hidrofobik yüzeyler üzerindeki damlaların yaklaşık 11 s ve 14 s'de donduğu saptanmıştır. Mikropillar süperhidrofobik yüzeylerin 24 s'de, mikro/nanoyapılı süperhidrobik yüzeylerin 60 s'de tamamen donduğu belirtilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyler diğer yüzeylerle kıyaslandığında süperhidrofobik yüzeylerin donmayı önemli ölçüde geciktirdiği belirtilmiştir. Damla donma süresinin katı-sıvı temas alanına bağlı olduğu rapor edilmiştir. Bu yüzden

mikronanoyapılı yüzeylerin düşük katı-sıvı temas alanlarından dolayı damla donma süresini geciktirdiği saptanmıştır [Hao et al., 2014].

Farklı sıcaklılarda ve farklı yüzeyler üzerinde yapılan damla donma süresi denemelerinde temas açısı değerleri ve yüzeylerin damlayla olan temas alanı etkileşimleri damla donma sürelerini etkilemektedir.

5. MATERYAL ve METOT

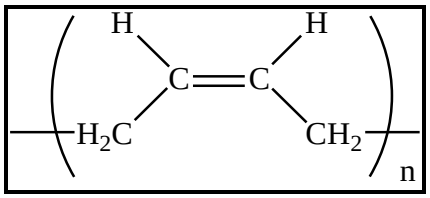
5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Kauçuklar

Kauçuk seçiminde; düşük camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerine sahip yani buzlanmanın gerçekleştiği eksi sıcaklıklarda kırılgan hale geçmeyen cis-polibütadien kauçuğu (CBR), kloropren kauçuğu (CR), Standard Malezya doğal kauçuğu (SMR-10) ve akrilonitril bütadien (NBR) kauçukları tercih edildi. Tercih edilen bu kauçuklar ana zincirinde çift bağ içermekte olup denemelerde çapraz bağlayıcı olarak kullandığımız S_2Cl_2 (sülfür monoklorid) ile oda sıcaklığında çapraz bağlanma reaksiyonuna girmektedirler.

5.1.1.1. Cis-Polibütadien Kauçuğu (CBR)

1,3-bütadien monomerinin özel şartlarda polimerizasyonu ile elde edilen sentetik kauçuk türüdür. Kimyasal yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Cis-polibütadien kauçuğunun kimyasal yapısı.

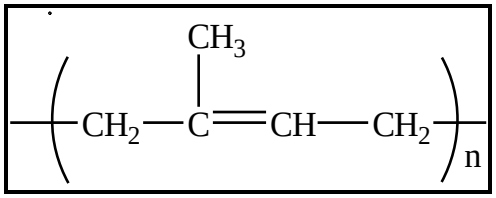
Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) -103°C olması sebebiyle, cis-polibütadien kauçuğu düşük sıcaklıklarda yüksek elastik yapıya sahiptir. Bu kauçukların kopma mukavemeti oldukça düşüktür. Bu nedenle doğal kauçuk ve SBR (stiren bütadien kauçuk) ile birlikte kullanılması avantaj sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışmaya uyumludurlar. Yakıtlara ve mineral yağlara karşı dayanıklı değildirler. Yaşlanmaya dayanımları iyidir ve elektriğe karşı dirençleri yüksektir. Bu özellikleri sebebiyle, cis-polibütadien kauçuğunun %90'ı tekerlek lastiği üretiminde, hortum

imalatı, ayakkabı tabanı, golf topları ve yer döşemesinin yapımında kullanılmaktadır [Vahapoğlu, 2006].

Bu çalışmada kullanılan cis-polibütadien kauçuğunun özel adı CB-24'tür. Rekor Kauçuk A.Ş. firmasından satın alınmıştır.

5.1.1.2. Standart Malezya Doğal Kauçuğu (SMR-10)

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir. Kimyasal yapısı Şekil 5.2'de görüldüğü gibidir.



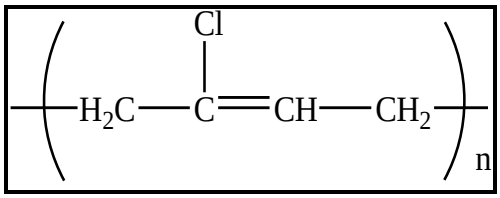
Şekil 5.2: Standart malezya doğal kauçuğunun kimyasal yapısı.

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alırlar. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR ve Singapur üretimi SSR adını alır. Doğal kauçuğun T_g değerinin –72°C olması, düşük sıcaklık özelliklerinin çok iyi olmasını sağlamaktadır. Doğal kauçuğun çok iyi çekme, yırtılma ve yorulma dayanımı vardır. Ayrıca, doğal kauçuk polar olmayan yapısı nedeniyle SBR ve BR (bütadien kauçuk) gibi polar olmayan kauçuklarla homojen bir karışım sağlayarak aşınma dayanımı ve ısı dayanımı gibi özellikleri arttırılabilmektedir. NBR (nitril kauçuk) ile karıştırılması ile yağ ve yakıtlara karşı olan dayanıklılığı arttırılabilir. Kloropren kauçukla karıştırılması ile de havaya karşı dayanımını arttırılabilmektedir. Fakat doğal kauçuğun özellikle ısıya ve yaşlanmaya karşı dayanımı, yağlara ve solventlere dayanımı kötüdür. Yaşlanma özelliği uygun vulkanizasyon seçimi ve koruyucular ile iyileştirilebilir. Organik solventlerle kullanılmamasına karşı, polar sıvılara karşı dayanıklıdır. Başlıca kullanım alanları konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, otomotiv parçaları, yer döşemesi, diyafram, yapışkan imalatı, sünger imalatı, gıda sanayinde, sağlık ürünleri, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır.

Bu çalışmada kullanılan standart malezya doğal kauçuğunun özel adı SMR 10'dur. Teklas Kauçuk A.Ş.'den satın alınmıştır.

5.1.1.3. Kloropren Kauçuğu (CR)

Kloropren kauçuğu, 2-kloro-1,3-butadienin polimerizasyonu sonucu elde edilen ilk sentetik kauçuktur. Neopren ticari adı ile bilinir [Saçak, 2005]. Yapısı Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



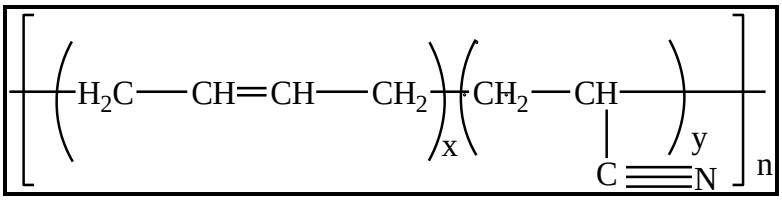
Şekil 5.3: Kloropren kauçuğunun kimyasal yapısı.

Kloropren kauçuklar yüksek kopma mukavemetine sahiptirler. Doğal kauçuk kadar olmasa da uygun karışımlar hazırlandığında yüksek elastikiyette ürünler elde edilebilir. Isı ve oksidasyon dayanımları doğal kauçuktan ve diğer dien kauçuklardan daha iyidir. Kloropren kauçuğu havaya ve ozona karşı dayanıklıdır. Yapıda klor atomunun bulunması, polar özelliklerinin artmasına neden olur. Polaritelerden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve yanmaya karşı direnç gösterir. Su ve kimyasallara uzun süreli dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliğine sahip olup su bazlı yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek donma noktasına sahip olmaması ve maliyetinin yüksek olması kloropren kauçuğunun kullanımını sınırlamaktadır. Günlük kullanımda yukarıdaki iki olumsuz yönüne rağmen kloropren kauçuğu hortum imalatı (yüksek basınçlı hidrolik ve fren hortumları), conta, motor takozları, tamponlar, silecek lastikleri, elektrik kablo izolasyonu, silindir kaplamaları ve V kayışı imalatında kullanılmaktadırlar [Vahapoğlu, 2006].

Bu çalışmada kullanılan kloropren kauçuğunun özel adı Baypren 230'dur. Teklas Kauçuk A.Ş'den satın alınmıştır.

5.1.1.4. Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu (NBR)

Nitril kauçuğu olarak da adlandırılan akrilonitril-bütadien kauçuğu, akrilonitril ve bütadienin kopolimeridir. Yapısı Şekil 5.4'te gösterildiği gibidir.



Şekil 5.4: Akrilonitril-bütadien kauçuğunun kimyasal yapısı.

NBR kauçuğunun yapısındaki butadienin görevi temel kauçuksu özellikleri sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağ oluşturmaktır. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi ise polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır. Polimer, akrilonitril birimlerindeki polar nitril gruplarından dolayı yağlara ve çözücülere karşı dirençlidir. Nitril gruplarının sayısı arttıkça NBR'nin yağ ve çözücülere karşı direnci, aşınma direnci, diğer polimerlerle karışma özelliği, gaz geçirgenliği artar, aynı zamanda kopma dayanımı ve camsı geçiş sıcaklığı yükselir [Saçak, 2005]. Polar yapıdaki nitril kauçuğunun polar olmayan kauçuklarla uyumu iyi değildir fakat buna rağmen az miktarda doğal kauçuk ile karıştırılmasının yapışkanlık özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Kendisi gibi polar yapıda olan kloropren kauçuk ile iyi uyum sağlar. Ayakkabı tabanı (askeri ve güvenlik botları), fren parçaları, konveyör kayışları, koruyucu giyim eşyaları, kapı ve pencere profilleri, gıda ile temas eden parça uygulamaları diğer kullanım alanlarıdır [Vahapoğlu, 2006].

Bu çalışmada kullanılan nitril kauçuğunun özel adı Perbunan 3945 F'tir. Teklas Kauçuk A.Ş.'den satın alınmıştır. Kullandığımız kauçuklara ait spesifikasyonlar Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

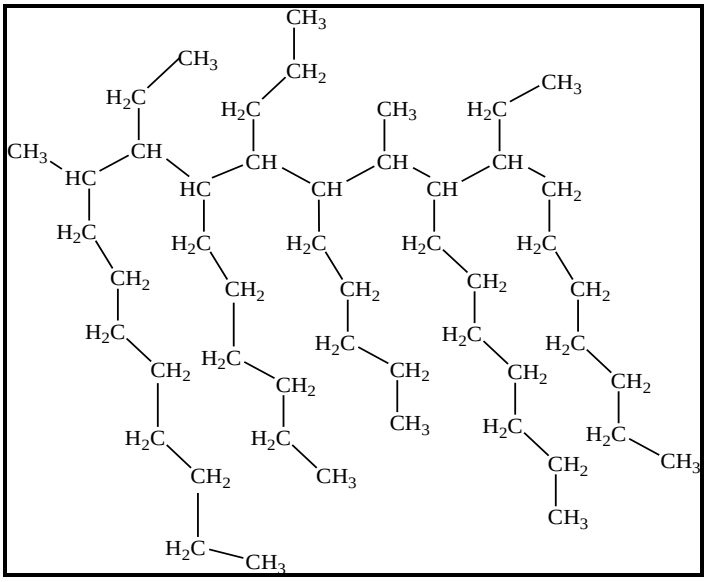
Tablo 5.1: Kullanılan kauçuklara ait spesifikasyonlar.

Kauçuk	Özel İsim	Tg(°C)	ρ(g/ml)	Fiyat (£/KG)
Cis-polibütadien Kauçuğu CBR	CB-24	-103	0.91	2.0
Standard Malezya Doğal Kauçuğu	SMR-10	-72	0.92	1.96
Kloropren Kauçuğu CR	Baypren 230	-50	1.23	4.0
Akrilonitril Bütadien Kauçuğu NBR	Perbunan 3945 F	-34	0.99	3.0

5.1.2. Yüzey Emdirme İşleminde Kullanılan Solventler

5.1.2.1. Organik Solventler

Kauçuk malzemelere ve daha sonra da filtre kağıtlarına emdirmek ve buz birikim testlerinde kullanılmak amacıyla yüksek kaynama noktasına ve düşük buharlaşma basıncına sahip solventler seçildi. Bu kimyasallardan oktan, dekan, dekametilsiklopentasiloksan, siklohegzanon Merck firmasından temin edildi. Riedel marka 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon ve BDH marka hekzan-1-ol kullanıldı. Denemelerde düşük viskoziteye sahip polialfa-olefin-4 (PAO-4) ve yüksek viskoziteye sahip polialfa-olefin-6 (PAO-6) kullanıldı. Şekil 5.5'te açık formülü verilen PAO'lar Dolunay Madeni Yağlar Sanayi Ticaret Limited Şirketi'nden temin edildi.



Şekil 5.5: Polialfa-olefin'in kimyasal yapısı.

Ayrıca hazırlanan kaplamalara silikon yağı emdirildi. Farklı viskozite değerlerine sahip silikon yağlarından kinematik viskozitesi 20 cSt olan Dow Corning'den temin edilirken, 100 cSt olan Sigma-Aldrich'ten temin edildi. 350 ve 1000 cSt viskozite değerlerine sahip silikon yağları ise Epsilon Kimya Sanayi ve Dış Ticaret Limited Şirketi'nden temin edildi.

Kauçuk kaplamalara emdirilen solventlere ait kaynama noktası, erime noktası ve buharlaşma basınçları Tablo 5.2'de gösterilmektedir.

Tablo 5.2: Kauçuk kaplamalara emdirilen kimyasalların fiziksel özellikleri.

Solvent	Formül	Kaynama noktası (°C)	Erime noktası (°C)	25°C'deki Buharlaşma basıncı (mmHg)
Oktan	C_8H_{18}	126	-107	13.6
Dekan	$C_{10}H_{22}$	174	-30	1.27
Dekametil siklopentasiloksan	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	210	-47	0.2
Hegzan-1-ol	$C_6H_{14}O$	155	-53	0.75
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	$C_6H_{12}O_2$	172	-47	1.2
Siklohegzanon	$C_6H_{10}O$	156	-32	5
Polialfa olefin	C_nH_{2n}	200-230	-60	1.70
Silikon yağı	$(-Si(CH_3)_2O-)_n$	NA	>140	5.25

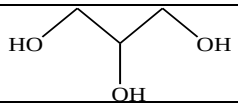
5.1.2.2. Hidrofilik Solventler

Filtre kağıdına emdirilen organik solventler yüzeyler üzerinden kısa sürede buharlaştığı için filtre kağıtlarına hidrofilik solventler emdirildi.

- Gliserin

Diğer adı gliserol olan sıvı halde bulunan, hafif tatlı, zehirleyici olmayan, polar organik bir trihidroksi alkoldür [Web 2, 2014]. Renksiz ve kokusuzdur. İçerdiği hidrofilik alkolik hidroksil grupları suda kolayca erimesini sağlar. Gliserin, endüstrinin hemen hemen bütün sektörlerinde kullanılan bir maddedir. Yatıştırıcı ve deriyi yumuşatıcı özelliklerinden dolayı çoğu ilaç ve kozmetiğin bileşiminde bulunur. Çoğu diş macunu, ağız gargaraları, cilt ve saç bakım ürünleri gliserin içerir. Donmayı geciktirici özelliğe sahiptir [Web 3, 2014]. Gliserinin fiziksel özellikleri Tablo 5.3'te gösterilmiştir. Denemelerimizde %97'lik BDH marka gliserin kullanıldı.

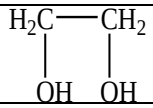
Tablo 5.3: Gliserinin fiziksel özellikleri.

Kimyasal İsmi	1,2,3-propantriol
Açık Formülü	
Molekül Ağırlığı	92.09 g/mol
Yoğunluk, 25°C	1.26 g/ml
Kaynama Noktası, Erime Noktası (760 mm Hg)	290°C, 18°C
Buharlaşma Basıncı, 50°C (mm Hg)	0.0025

- Etilen Glikol

Glikol ya da etandiol olarak da bilinen etilen glikol bir alkol türevidir. Renksiz, kokusuz ve yağ kıvamındadır. Su ve alkol ile her oranda karışır. Kaynama noktası yüksek, donma noktası ise düşüktür. Suyla karıştırıldığında donma noktası daha da düşer ve radyatörlerde antifriz olarak kullanılır. Uçak yüzeylerine buzun tutunmasını ve yüzeyler üzerindeki buzlanmayı engellemek amacıyla kullanılır. Denemelerimizde Merck firmasından satın alınan etilen glikol kullanıldı. Etilen glikolün fiziksel özellikleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

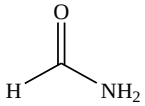
Tablo 5.4: Etilen glikolün fiziksel özellikleri.

Kimyasal İsmi	Etilen Glikol
Açık Formülü	
Molekül Ağırlığı	62.07 g/mol
Yoğunluk, 25°C	1.11 g/ml
Kaynama Noktası, Erime Noktası (760 mm Hg)	197.3 °C, -12.9 °C
Buharlaşma Basıncı, 20°C (mm Hg)	0.06

• Formamid

Metanamin olarak da bilinen formamid, formik asitten elde edilir. Amonyağa benzer bir kokuya sahiptir. Su ile homojen olarak karışabilir. Birçok polimerin çözücüsü olarak da kullanılmaktadır [Web 4, 2014]. Denemelerimizde Merck marka formamid kullanılmıştır. Formamidin fiziksel özellikleri Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5: Formamidin fiziksel özellikleri.

Kimyasal İsmi	Metanamit
Açık Formülü	
Molekül Ağırlığı	45.04 g/mol
Yoğunluk, 25°C	1.13 g/ml
Kaynama Noktası, Erime Noktası (760 mm Hg)	210 °C, 2°C
Buharlaşma Basıncı, 20°C (mm Hg)	0.08

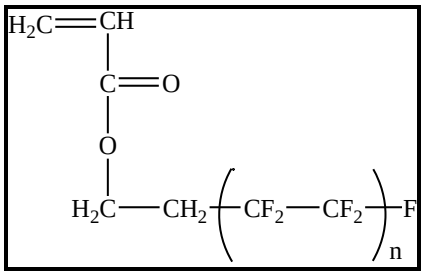
5.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler

Solvent-kauçuk çifti emdirme denemelerinde tercih edilen kauçuklara çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için çapraz bağlama ajanı olarak Sigma Aldrich'ten temin edilen S_2Cl_2 kullanıldı.

Sıvı emdirme denemelerinde kauçuk kaplamalara ek olarak black ribbon filtre kağıdı (Ref. No. 300 011) da kullanıldı. Kullanılan filtre kağıtları daire şeklinde yüzey alanları 0.005675 m^2 olacak şekilde kesilerek çalışıldı.

Pnösan Pnomatik ve Hidrolik Limited Şirketi'nden temin edilen Teflon, 1 mm kalınlığına sahip bir ürün olup köşe uzunluğu 10.89 cm ve 0.005928 m^2 yüzey alanına sahip olacak şekilde kare olarak kesildikten sonra buz birikim testi denemelerinde kullanıldı.

Aşı kopolimerizasyon denemelerinde Dupont'un üretmiş olduğu Zonyl TA-N monomeri kullanıldı. Açık formülü Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Zonyl TA-N'ın açık formülü.

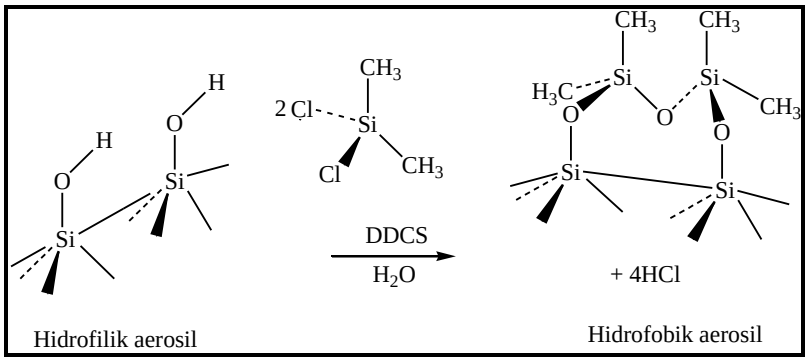
Zonyl TA-N monomerine ait fiziksel özellikler Tablo 5.6'da verilmiştir. Bu monomeri aşılamak için gerçekleştirilen polimerizasyonlarda başlatıcı olarak Merck firmasından temin edilen BPO (benzoil peroksit) kullanıldı. BPO kullanılmadan önce kloroform/metanol (vol: %50/50) çözeltisinde yeniden kristallendirildikten sonra reaktöre beslendi. Polimerizasyonda çözücü olarak kullanılan toluen ise Merck firmasından temin edildi.

Tablo 5.6: Zonyl TA-N'ın fiziksel özellikleri.

CAS İsmi	1H,1H,2H,2H- Perfloroalkilakrilat esterleri
Diğer İsmi	Zonyl TA-N
Molekül Formülü	Rf-$CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$
Molekül Ağırlığı	569 g/mol
Biçimi, Renk	Yarı katı, Bal sarısı
Erime Noktası	50-60°C
Kaynama Noktası	100-220°C
Yoğunluğu (40°C)	1.6 g/ml
Sudaki Çözünürlüğü, wt%	0
Alevlenme (Flash) Noktası	>100
Florin, %	63.5

Sprey kaplama yöntemiyle hazırlanan pürüzlü yüzeylerde kullanılan hidrofobik özellikte olan silika (Aerosil R974) ve hidrofilik özellikte olan (Aerosil A200, Aerosil A380) silikalar Evonik Industries firmasından temin edilmiştir. Kopolimer-toluen çözeltilerinde silika partikül olarak kullanılan A200 ve R974'ün ortalama

partikül çapı 12 nm iken A380'nin partikül çapı 7 nm'dir. Hidrofilik ve hidrofobik fumed silikaların kimyasal yapısı Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7: Hidrofilik ve hidrofobik fumed silikaların kimyasal yapısı.

Kaplamalarda kullanılan 76x26 mm boyutlu ISOLAB marka cam yüzeylerinin temizliği için kromik asit çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan yıkama çözeltisi içerisinde camlar yaklaşık 1 gün bekletildi. Kromik asitten çıkarılan camlar önce distile ve daha sonra ultra saf su ile yıkanıp etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı.

Sentezlenen polimerler cam lameller üzerine daldırmayla kaplama yöntemiyle oluşturulan filmlerin yüzey özelliklerini tespit etmede Merck marka ultra saf su, formamit, etilen glikol, metilen iyodür ve α−bromonaftalen kullanıldı. Kaplanan yüzeylerinin hegzadekan temas açısı ölçümleri için Sigma-Aldrich'ten temin edilen hegzadekan kullanıldı. Çöktürme işlemleri için distile metanol kullanıldı.

5.2. Metot

5.2.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama Yöntemi

Kullanılan CBR, SMR-10 ve CR kauçukları toluen içerisinde ağırlıkça %3 konsantrasyonunda geri soğutucu altında; NBR kauçuğu ise kloroformda, aynı konsantrasyonda çözüldü. Heidolph marka hot plate ve termokupl ile su banyosu içerisinde sıcaklık kontrolü sağlandı. Çözeltinin homojen karışımı manyetik balık ile gerçekleştirildi. Kauçuğun tamamen çözünmesi sağlanınca daldırma yöntemiyle CBR kauçuğu, püskürtme yöntemiyle ise CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçukları kullanılarak hazırlanan çözeltiler cam lameller üzerine kaplandı.

5.2.1.1. Daldırma (Dipping) Yöntemi ile Cam Üzerine Kauçuk Film Kaplama

Temiz cam lameller ağırlıkça %3 CBR-toluen polimer çözeltileri içerisine manuel kontrol ile daldırıldı. İstenilen daldırma hızı elektronik sistemle manuel olarak ayarlandı. Şekil 5.8'de görülen dipper cihazı ile polimer çözeltileri cam lameller üzerine ince düz film olarak kaplandı.

Şekil 5.8: İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı.

5.2.2. Kauçuk Yüzeylerin Çapraz Bağlanması

Dört farklı kauçuk türü (CBR, SMR-10, CR ve NBR) yapısında çift bağ içerdikleri için S_2Cl_2 ile çapraz bağlanma reaksiyonuna girebilmektedir. Kauçuğun tamamen çözünmesi sağlanınca ağırlıkça %10 S_2Cl_2-toluen çözeltisi kaplanan cam yüzeyler üzerine sonradan püskürtülerek çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

5.2.2.1. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam Üzerine Çapraz Bağlı Kauçuk Film Kaplama

Ağırlıkça %3 kauçuk-toluen çözeltisi Şekil 5.9'da görülen sıkıştırılmış hava ile çalışan Badger 175-7 el spreyi ile püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplandı. Kaplanan ve oda sıcaklığında kurutulan yüzeylerin temas açısı değerleri ölçüldü. Püskürtme esnasında hava basıncı 5 bar ve el spreyi ile yüzey arasındaki mesafe yaklaşık 30 cm olarak ayarlandı.

Şekil 5.9: Badger 175 model el spreyi.

Çapraz bağlanma reaksiyonu için ise Şekil 5.10'da görülen 100 ml hacimli erlenli püskürtme aparatı içerisindeki %10 S_2Cl_2-toluen çözeltisi ağırlıkça %3 konsantrasyonundaki kauçuk-toluen çözeltileriyle kaplanan cam yüzeyler üzerine sonradan püskürtüldü.

Şekil 5.10: Erlenli püskürtme aparatı.

Sırasıyla 1 kat ağırlıkça %3 kauçuk-toluen çözeltisi, 1 kat ağırlıkça %10 S_2Cl_2-toluen çözeltisi şeklinde her birinden 5 kat kaplama olacak şekilde cam lameller üzerine püskürtülerek kaplandı. Kaplanan cam lameller vakum etüvünde 45°C'de sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Kaplama kalınlıkları ağırlık artışı yöntemiyle tespit edildi. Temas açısı değerleri ve optik mikroskop görüntüleri belirlendi.

5.2.2.2. Çapraz Bağlı Kauçuklara Solventlerin Emdirilmesi

Püskürtme yöntemiyle kaplanan çapraz bağlı kauçuk yüzeylerin üzerine buharlaşma basınçları ve erime noktaları düşük olan dekametilsiklopentasiloksan, hekzan-1-ol, siklohegzanon 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, oktan, dekan, PAO-4, PAO-6, silikon yağı 20 cSt ve silikon yağı 100 cSt gibi çeşitli organik solventler emdirildi. Bu solventlerin kauçukların içinde emildikten sonra yüzey üzerinde buharlaşmadan uzun süre (15 gün kadar) kalmaları hedeflendi. 24 saat boyunca bu solventler içerisinde şişmeye bırakılan yüzeyler maksimum solvent emiliminin sağlandığı durumda 25°C'de laboratuvar şartlarında dik olarak yerleştirilip kurumaya bırakıldı. Belli aralıklarla tartım alınan yüzeylerin ağırlık azalması not edilerek zamana bağlı solvent emilim yüzdeleri belirlendi. Yapılan deneyler sonucunda çalışmalara devam etmek için kauçuk olarak sadece CBR kauçuğu, solvent olarak ise PAO-4, PAO-6, silikon yağı 350 cSt ve 1000 cSt solventleri seçildi.

5.2.2.3. Çapraz Bağlı CBR Kauçuğu için Kalınlık, S_2Cl_2 Konsantrasyonu Optimizasyonu ve Emdirme Denemeleri

CBR kauçuğu kullanılarak 30 ile 50 μm kalınlığında yüzeyler elde edebilmek için çözelti konsantrasyonu ve atılan kat sayısı üzerine denemeler yapıldı. % 2.5, % 3, %3.5, %4, %5 konsantrasyonlarındaki CBR-toluen çözeltileri ve farklı konsantrasyonlardaki S_2Cl_2-toluen çözeltileri püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine 1 kat, 3 kat, 5 kat olacak şekilde kaplandı. Belirtilen konsantrasyonlarda her bir katta 2 gr polimer çözeltisi ve 2 gr S_2Cl_2-toluen çözeltisi kullanıldı. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı miktarlarda atılan kaplamalara ait kalınlıklar belirlendi. Belirlenen kalınlıklara göre hangi konsantrasyonda çalışılacağına ve cam lameller üzerine atılması gereken kat miktarına karar verildi.

CBR/S_2Cl_2 oranının yüzeyde solvent tutması üzerine etkisini inceleyen optimizasyon denemeleri yapıldı. Ağırlıkça %3 polimer/ağırlıkça %10 S_2Cl_2 oranları değiştirilerek (10 gr/10 gr)-(10 gr/15 gr) oranlarındaki çözeltiler püskürtme aparatlarıyla cam lameller üzerine kaplandı. Kaplanan cam lameller vakum etüvünde 45°C'de sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Sabit tartıma gelen kaplama yüzeyleri PAO-4, PAO-6, silikon yağı 350 cSt ve 1000 cSt içerisinde şişmeye bırakıldı. Belirli aralıklarla tartımlar alınarak maksimum şişme değerleri belirlendi. Maksimum solvent emilimi sağlandığında 25°C'de laboratuar şartlarında dik vaziyette kurumaya bırakıldı. Kurumaya bırakılan yüzeylerin zamana bağlı solvent emilim yüzdeleri belli aralıklarla tartım alınarak saptandı. Üzerlerindeki solventi oda sıcaklığında kaç gün tutabildikleri tespit edildi. Maksimum şişme ve kurutma esnasındaki emdirilmiş solventi tutma performansları zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi.

5.2.3. Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri

İşlenmesi kolay bir kauçuk olan CBR kauçuğuna Zonyl TA-N monomerini aşılayarak CBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısını arttırmayı ve buna bağlı olarak buz oluşum miktarının azaltılabileceği düşünüldü.

5.2.3.1. CBR Kauçuğuna Aşı Kopolimerizasyonu

Toluen içerisinde yapılan serbest radikalik kopolimerizasyon ile başlatıcı olarak BPO ve Zonyl TA-N monomeri kullanılıp, flor gruplarına sahip zincirlerin CBR kauçuğuna aşılanmasıyla graft kopolimerler sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonları Şekil 5.11'de görülen 250 ml hacimde 3 boyunlu balonda geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Karıştırma mekanik karıştırıcı ile sağlandı. Bütün reaksiyonlar 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Polimerizasyon ortamının sıcaklık kontrolü yağ banyosu ile sağlandı. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı sürelerde denemeler gerçekleştirildi.

Graft kopolimerizasyon denemelerinde mol kütleleri farklı iki çeşit CBR kauçuğu ile çalışıldı. Bu iki kauçuğun mol kütleleri birbirine yakın olsa da farklı mol kütlelere sahip oldukları için kauçuklar CBR(1) ve CBR(2) olarak ifade edildi. Ön denemelerde bu iki kauçukla çalışıldı. Fakat daha sonraki sistematik denemelere, mol kütlesi diğerine göre fazla olan CBR(2) kauçuğu ile devam edilmesine karar verildi.

Şekil 5.11: Reaksiyonlarda kullanılan polimerizasyon sistemi.

Farklı reaksiyon süreleri, farklı sıcaklıklar ve farklı Zonyl TA-N miktarlarında yapılan aşı kopolimerizasyon çalışmalarında reaksiyon verimi katı kütle tayiniyle hesaplandı. Ağırlıkça %4'lük CBR-toluen çözeltisi ile gerçekleştirilen reaksiyonların sonunda ortamda kalan homopolimer süzülerek ayrıldı. Süzülüp homopolimerlerinden ayrılmış ürün metanolde çöktürülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Sentezlenen polimerlerin viskozite mol kütlesini kontrol edebilmek için Ubbelohde viskozimetresi ile toluen içerisinde intrinsik viskozite tayini yapıldı. Reaksiyonların sonunda ortamda oluşan homopolimer yüzdeleri, aşılanan Zonyl TA-N yüzdeleri ve reaksiyona giren toplam Zonyl TA-N yüzdeleri gravimetrik olarak hesaplandı. Sentezlenen kopolimer çözeltileri cam lameller üzerine hem daldırma yöntemiyle hem de püskürtme yöntemiyle kaplandı.

5.2.3.2. Kopolimer Kaplamalardan Daldırmayla Düz Film Sentezi

Cam lameller öncelikle ağırlıkça %3 CBR(2)-toluen çözeltisi ile daldırmayla kaplama yöntemiyle kaplanarak bir ön kaplama hazırlandı. Kaplanan yüzeylerin sabit tartıma gelmesi beklendikten sonra bu kaplamalar ağırlıkça % 4.5'lik kopolimer-

toluen çözeltisine daldırılarak ince filmler elde edildi. Daldırmayla kaplama hızı 125 mm/dk olacak şekilde ayarlandı. Beslenen monomer miktarına bağlı olarak serbest yüzey enerji değerleri arasındaki ilişki saptandı.

5.2.3.3. Püskürtme (Sprey) Yöntemi ile Cam Üzerine Aşı Kopolimer Kauçuk Film Kaplama

Elde edilen aşı kopolimerizasyon çözeltileri el spreyi ile püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplandı. Püskürtme esnasında hava basıncı 5 bar ve el spreyi ile yüzey arasındaki mesafe yaklaşık 30 cm'dir. Kaplanan cam lameller vakum etüvünde 45°C'de sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Temas açısı değerleri ve optik mikroskop görüntüleri belirlendi.

5.2.3.4. Silika Partiküller ile Pürüzlü Yüzey Eldesi

Pürüzlü yüzeyler sprey kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. İlk olarak CBR-g-Zonyl TA-N kopolimerler toluen içerisinde ağırlıkça %3 konsantrasyonda çözülmüştür. Daha sonra kopolimer toluen çözeltisi içerisine farklı tiplerde fumed silika partiküller ilave edilerek çözelti 20 ml'lik dibi yuvarlak cam balonda manyetik balık yardımıyla 30°C'de 30 dk boyunca homojen olana kadar karıştırıldı. Karıştırılan kopolimer çözeltileri oda sıcaklığında Badger 175-7 el spreyi ile püskürtme yöntemi ile temiz cam lameller üzerine kaplandı. Püskürtme esnasında hava basıncı 5 bar ve el spreyi ile yüzey arasındaki mesafe yaklaşık 10 cm'dir. Hazırlanan kopolimer filmlerin kalınlıkları yaklaşık 15 μm'dir. Kopolimer-toluen çözeltilerinde kullanılan silikalardan A380'nin partikül çapı 7 nm iken, A200 ve R974'ün ortalama partikül çapı 12 nm'dir. Hiç silika kullanılmadan kopolimer çözeltisinin cam üzerine kaplanması ile silika partiküller kullanılarak kaplanan yüzeylerin temas açısı değerleri karşılaştırıldı.

5.2.4. Hidrofilik Solventlerin Filtre Kağıdına Emdirilmesi

Kesilen filtre kağıtları içerisinde solvent bulunan petri kaplarına şişmeye bırakıldı. Filtre kağıtlarına emdirilen organik solventler yüzeyler üzerinden kısa sürede buharlaştığı için filtre kağıtlarına hidrofilik solventler emdirildi. Etilen glikol,

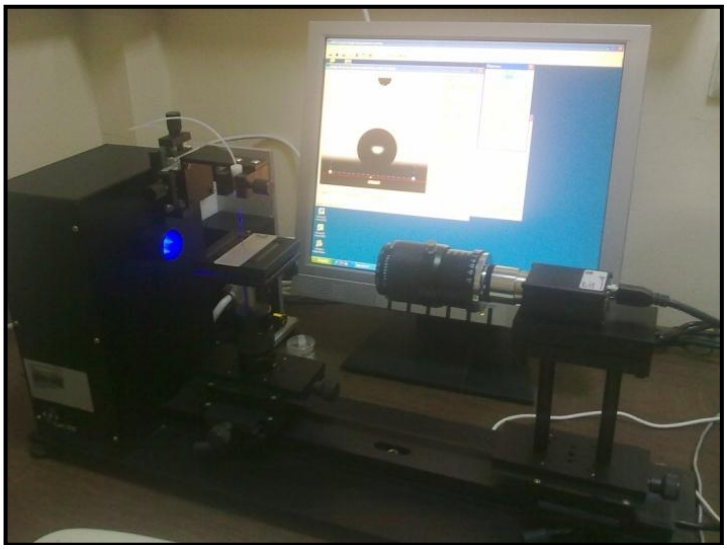
gliserin ve formamid gibi hidrofilik solventler filtre kağıtlarına emdirilip buz birikim testleri ve buz yapışma denemelerine tabi tutuldu. Sonuçlar referans malzeme olarak kabul edilen alüminyum ve teflon ile kıyaslandı.

5.2.5. Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey elde etmede daldırmayla kaplama (dip coating) ve sprey kaplama yöntemi kullanıldı. Yüzeylerin temas açısı ölçümleri KSV CAM-200 cihazı ile gerçekleştirildi. Yüzey morfolojileri optik mikroskop ile belirlendi.

5.2.5.1. Yüzeylerin Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjilerinin Belirlenmesi

Hem daldırma yöntemiyle hem de püskürtülerek kaplanan yüzeylerin temas açılarını belirlemek için Şekil 5.12'de gösterilen KSV CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Denge temas açısı ölçümü için yüzeyler üzerine cihaza bağlı motorize dispenser (sıvı dağıtıcı) yardımıyla 5 µl saf su damlası oluşturuldu. Damlanın hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açıları tespit edildi.

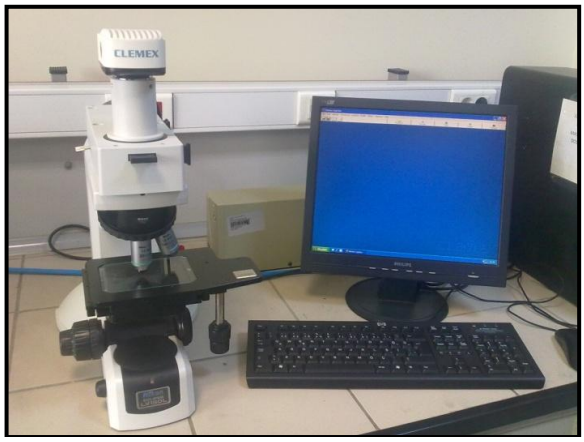


Şekil 5.12: Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.

Polimerik yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerinin hesaplanması için kaplanan yüzeyler üzerinde su (θ_e), metilen iyodür (θ_{MeI}), formamid (θ_{Form}), etilen glikol (θ_{EG}) ve ve α-bromonaftalen (θ_{Br}) damlalarının temas açıları ölçüldü. Sudan farklı olan bu kimyasalların yüzey ile yaptığı denge temas açılarının ölçümleri için Hamilton marka şırınga kullanıldı. Serbest yüzey enerji değerleri, van Oss-Good yöntemiyle hesaplandı.

5.2.5.2. Filmlerin Optik Mikroskop ile Görüntülenmesi

Sentezlenen polimerlerin cam lameller üzerine kaplanmasıyla elde edilen örnekler Şekil 5.13'te görülen NIKON Eclipse LV 150L optik mikroskop kullanarak fotoğraflandı. Elde edilen görüntüler bilgisayar ortamına aktarılarak analiz edildi.



Şekil 5.13: Yüzey fotoğraflamada kullanılan optik mikroskop.

5.2.6. Buz Birikim Testi

Şekil 5.14'te gösterilen Memmert CTC 256 model sıcaklık ve nem kontrollü iklimlendirme kabini içerisinde çeşitli yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testleri yapıldı.

Şekil 5.14: İklimlendirme kabini.

Satın alınan Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini 10°C'nin üzerinde %10 ile %90 RH arasında nem kontrolü yapabilirken 10°C'nin altında doğrudan RH kontrolü yapamamaktadır. Fakat koşullar uygun şekilde ayarlanırsa ve belli bir metot uygulanırsa RH kontrolü sağlanabilmektedir. Kabinin içerisindeki sprey tabancası ile püskürtme sağlanabilmektedir. Yüzey ile sprey tabancası arasındaki mesafe 18 cm olarak sabittir.

Öncelikle kış koşulları göz önünde bulundurulup sistemin -2°C'de %53±2 RH koşullarına ayarlanabilmesi için sistem geliştirildi. İklimlendirme kabininin içerisi ilk olarak 10°C ve %40 RH koşullarına ayarlanıp sistemin bu değerlere gelmesi beklendi. Yaklaşık 1 saat sonunda sistem dengeye gelmektedir. Bu değere ulaştıktan sonra cihazın nem set ayarı kapatılıp sıcaklık -2°C'ye setlendi. Cihaz içerisindeki 3 farklı higrometrenin ortalaması %53±2 RH koşullarını gösterdiğinde PTFE, alüminyum, CBR, perfloro akrilat aşılanmış CBR, perfloro akrilat aşılanmış süperhidrofob CBR, polialfa olefin ve silikon yağı emdirilmiş CBR yüzeyler üzerine yaklaşık 30 ml -1°C'deki aşırı soğutulmuş su 0.05±0.005 ml/s hızında püskürtüldü. Yüzey üzerindeki ağırlık artışından buz birikim miktarı ve bu değerin yüzey alanına (0.005928 m^2) bölünmesiyle birim alandaki ağırlık artışı tespit edildi. Buz birikim testlerinde Şekil 5.15'te gösterilen düzenek kullanıldı. Yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarları karşılaştırıldı.

Şekil 5.15: Buz birikim testlerinde kullanılan sistem.

Ayrıca filtre kağıdına farklı sıvılar emdirilerek buz birikim denemeleri yapıldı. Filtre kağıtları 24 saat boyunca gliserin, formamid ve etilen glikol solventleri içerisinde bekletildi. Gliserin, etilen glikol ve formamid emdirilmiş filtre kağıtları buz birikim testine tabi tutuldu. Hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kağıdının -1°C ve -3°C sıcaklıklardaki buz birikim miktarları da belirlendi. Sonuçlar referans malzeme olarak kullandığımız PTFE ve alüminyum yüzeyler ile karşılaştırıldı.

-1°C'deki denemeler için sistem 10°C %40 RH koşullarına setlendi. Yaklaşık 40 dk sonunda kabinin içerisi %51±2 RH değerine gelmektedir. Bu değere ulaştıktan sonra cihazın nem set ayarı kapatılıp sıcaklık -1°C'ye setlendi. Sistem 20 dk sonunda 3 farklı higrometrenin ortalaması olan %56±3 RH değerine gelmektedir. 30 ml -1°C'deki aşırı soğutulmuş su, alüminyum ve PTFE yüzeyler üzerine, üzeri hiç sıvı emdirilmemiş filtre kağıdına, üzerine gliserin, etilen glikol, formamit emdirilmiş filtre kâğıtları üzerine püskürtüldü. Yüzeyler üzerindeki ağırlık artışından buz birikim miktarı saptandı. Bu değerin yüzey alanına (0.005675 m^2) bölünmesiyle

birim alandaki ağırlık artışı tespit edildi. Yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarları karşılaştırıldı.

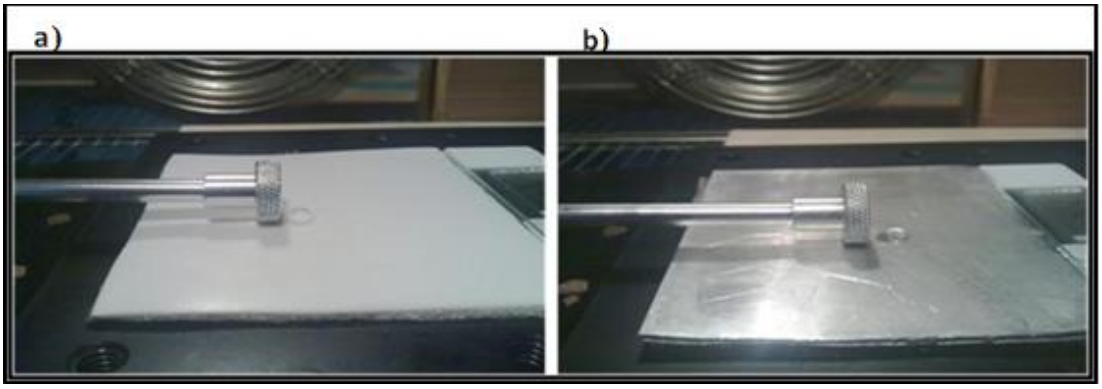
-3°C'deki denemeler için sistem 10°C %25 RH koşullarına setlendi. Kabinin içerisi yaklaşık 40 dk sonunda %46±3 değerine gelmektedir. Bu değere ulaştıktan sonra cihazın nem set ayarı kapatılıp sıcaklık -3°C'ye setlendi. Sistem 20 dk sonunda 3 farklı higrometrenin ortalaması olan %56±3 RH değerine gelmektedir. 30 ml -1°C'deki aşırı soğutulmuş su, alüminyum ve PTFE yüzeyler üzerine, hiç solvent emdirilmemiş filtre kağıdına, gliserin, etilen glikol ve formamid emdirilmiş filtre kâğıtları üzerine püskürtüldü. Yüzeyler üzerindeki ağırlık artışından buz birikim miktarı saptandı. Bu değerin yüzey alanına (0.005675 m^2) bölünmesiyle birim alandaki ağırlık artışı tespit edildi.

5.2.7. Buz Yapışma (Adhezyon) Testi

PTFE, alüminyum, CBR, ağırlıkça %14.29 perfloro akrilat aşılanmış CBR, ağırlıkça %50 perfloro akrilat aşılanmış CBR, perfloro akrilat aşılanmış süperhidrofob CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuk kaplamalar üzerinde buz yapışma testleri gerçekleştirildi. Bahsedilen çeşitli yüzeyler üzerine 50 µl hacminde saf su oluşturulduktan sonra bu yüzeyler -30°C'deki derin dondurucuda 15 dk boyunca donmaya bırakılmıştır. Donmuş damla -10°C ve %58±3 RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisine alınıp burada yaklaşık 15 dk bekletildikten sonra dinamometre ile buz damlasının kopması için harcanması gereken kuvvet saptanarak rapor edilmiştir. Bu denemelerde kullanılan sistem Şekil 5.16'da görüldüğü gibidir. Ayrıca filtre kağıdı, gliserin emdirilmiş filtre kağıdı, formamit emdirilmiş filtre kağıdı ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıtları üzerinde de oluşturulan buzların yüzey üzerinden kopması için uygulanması gereken kuvvetler saptandı. Bunun için teflon üzerine 50 µl hacminde saf su oluşturulduktan sonra -30°C'deki derin dondurucuda 15 dk boyunca donmaya bırakılmıştır. Daha sonra donmuş damla filtre kağıdı, gliserin emdirilmiş filtre kağıdı, formamit emdirilmiş filtre kağıdı ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdının üzerine aktarıldı. -10°C ve %58±3 RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisine alınıp 15 dk bekletilip donan damlanın yüzeye yapışması sağlandı. Daha sonra dinamometre ile buz damlasının kopması için harcanması gereken kuvvet saptanarak rapor edilmiştir.

Şekil 5.16: Buz yapışma testi için kullanılan sistem.

Burada, donmuş damla dinamometreye doğru dönel mikrometre çevrilerek itilmekte ve tam kopma anında dinamometrede okunan kuvvet kaydedilmektedir. Referans malzeme olarak kullanılan teflon ve alüminyum yüzeyler üzerine damlatılan 50 μl hacmindeki saf suyun görüntüleri Şekil 5.17'deki gibidir.

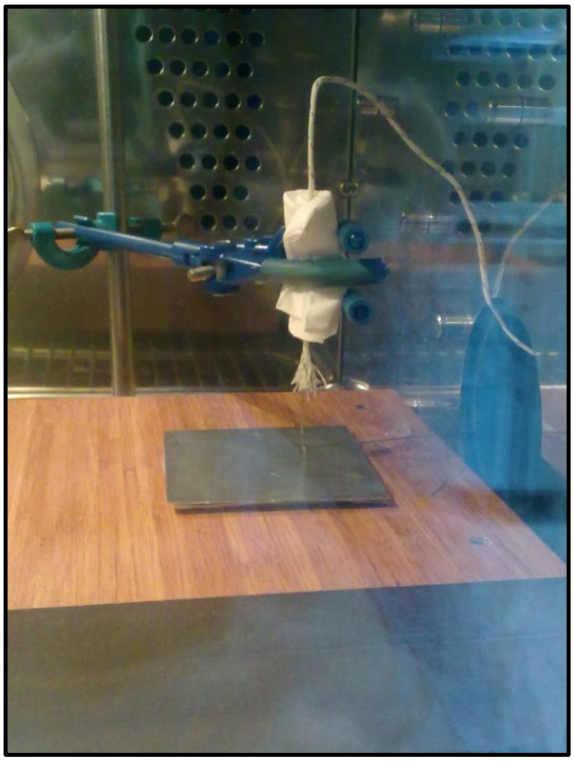


Şekil 5.17: a) PTFE, b) Alüminyum yüzeyler üzerindeki suyun donmadan önceki profilleri.

Donan damlanın çapı ölçülerek yüzeyler üzerindeki buz parçasının yüzey ile temas ettiği bölgenin alanı $A=\pi D^2/4$ formülüyle hesaplanmıştır. Saptanan kuvvet değerinin yüzey alanına bölünmesiyle buzu yüzey üzerinden koparabilmek için gereken basınç değerine ulaşılmıştır. Yüzeyler üzerinde oluşan buzu koparabilmek için Sundoo SN-10 ve Geratech SN-20/50 marka kuvvetölçer analog dinamometreleri kullanıldı.

5.2.8. Damla Donma Süresinin Tespiti

Farklı yüzeyler üzerine 24 µl hacimde damla damlatılarak damlanın yüzeyler üzerinde donma süreleri tespit edilmiştir. Kabinin içerisi -10°C iken damla damlatılır damlatılmaz damlanın ilk sıcaklığı 9±0.2°C, 30 s sonra -5±0.2°C ve 45 s sonra -7.5±0.2°C olarak belirlenmiştir. Ultra saf su 0°C'nin altında aşırı soğutulmuş su davranışı gösterdiği ve bunun donma süreleri tutarsız sonuçlar verdiği için literatürdeki bazı makalelerde olduğu gibi bu denemelerde de musluk suyu kullanıldı. Kabinin içi -10°C ve %58±3 RH koşullarına ayarlandıktan sonra yüzey üzerine 24 µl musluk suyu damlatılarak damlatılan su damlası tel yardımıyla 15-20 s aralıklarla rahatsız edilerek damlanın donduğu süre kronometre yardımıyla belirlenmiştir (Şekil 5.18). Yapılan denemeler sonucu kullanılan yüzeyin özelliklerinin damla donma süresine olan etkileri irdelenmiştir.



Şekil 5.18: Damla donma süresinin tespiti için kullanılan sistem.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Daldırma (Dipping) Yöntemi ile Cam Üzerine CBR Kauçuğu ile Film Kaplama

Bölüm 5.2.1.1'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi daldırma yöntemi ile cam lameller üzerine düz film kaplamak için sadece ağırlıkça %3 CBR-toluen polimer çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaç için yapılan ön çalışmalarda kaplanan yüzeylerin su ile yaptığı temas açısı 102° olarak bulunmuştur. Sıvı emdirilmiş yüzey elde etmek için kauçuğun çapraz bağlanması gerektiğinden ve bu işlemin sadece püskürtme yöntemi ile yapılabileceğinden dolayı daldırma yöntemi ile cam lameller üzerine film kaplama çalışması sadece ön bir çalışma olarak sonlandırıldı. Tezin bundan sonraki bölümünde çapraz bağlı ve sprey ile atılmış kauçuklar kullanılarak çalışmalara devam edildi.

6.2. Çapraz Bağlı ve Spreyle Atılmış Kauçuklara Sıvı Emdirme ve Buharlaşma Denemeleri

İlk olarak, toluen içinde çözünmüş olan ağırlıkça %3 CBR çözeltisi püskürtme yöntemi ile cam lameller üzerine kaplandı. Kaplanan yüzeyler organik solventlerde şişmeye bırakıldı. Fakat bu deneme başarısız oldu çünkü bu solventler kauçuk kaplamayı tamamen çözmektedir. Bundan sonra, bu denemelerde sadece çapraz bağlı kauçukların kullanılmasına karar verildi.

Kullanılan 4 farklı kauçuk türü yapısında çift bağ içerdikleri için S_2Cl_2 ile çapraz bağlanma reaksiyonuna girebilmektedir. Ağırlıkça %3 konsantrasyonundaki kauçuk-toluen çözeltileri ile ağırlıkça %10 S_2Cl_2-toluen çözeltileri sırasıyla, 1 kat ağırlıkça %3 kauçuk-toluen çözeltisi, 1 kat ağırlıkça %10 S_2Cl_2-toluen çözeltisi şeklinde 5 kat kaplama olacak şekilde cam lameller üzerine püskürtülerek kaplandı. Kaplanan cam lameller vakum etüvünde 45°C'de sabit tartıma gelene kadar bekletildi ve sonra oktan, dekan, dekametil-siklopentasiloksan, hekzan-1-ol, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, siklohegzanon, PAO-4, PAO-6, silikon yağı 20 cSt ve silikon yağı 100 cSt solventleri içerisinde şişmeye bırakıldı. Şişmeye bırakılan yüzeylerin hepsinin maksimum şişme oranına 24 saat sonra ulaştığı saptandı.

Maksimum solvent emiliminin sağlanmasından sonra kauçuk kaplı cam yüzeyler 25°C'de laboratuar şartlarında dik olarak yerleştirilip kurumaya bırakıldı ve zamana bağlı solvent kaybı yüzdeleri belli aralıklarla tartım alınarak saptandı ve 15 günlük performansları grafiğe geçirildi. Çapraz bağlı 4 kauçuğun sonuçları altta verilmektedir.

6.2.1. Çapraz Bağlı CBR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi

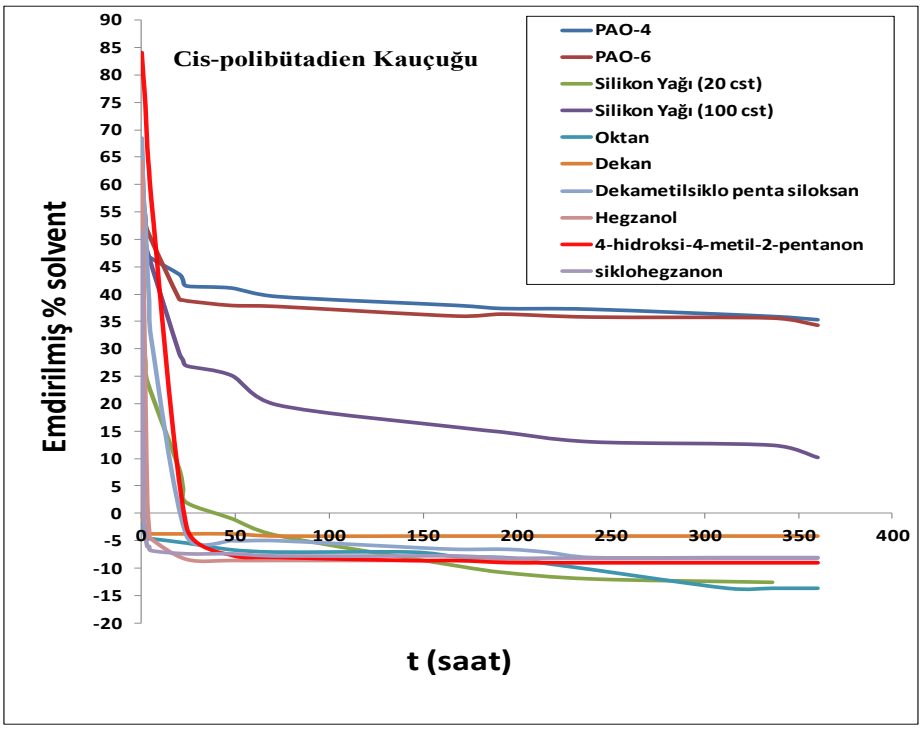
On farklı solvent içerisinde 24 saat şişmeye bırakılan çapraz bağlı CBR kauçuğu ile kaplanan yüzeylerin farklı solventlerdeki maksimum şişme oranları yani % ne kadar solventi bağladıkları Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Çapraz bağlı CBR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.

Emdirilen Solventler	Maksimum % Şişme Oranı
PAO-4	58
PAO-6	68
Silikon Yağı (20 cSt)	38
Silikon Yağı (100 cSt)	60
Oktan	1
Dekan	6
Dekametilsiklopentasiloksan	69
Hegzan-1-ol	64
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	84
Siklohegzanon	51

Tablo 6.1'de görüldüğü gibi kullanılan 10 farklı solvent içinde ilk 24 saat baz alınarak elde edilen maksimum şişme oranı en fazla olan solvent 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon ve en az olan solvent oktan olarak belirlendi. Fakat sıvı emdirme denemelerinde emdirilen solventlerin maksimum şişme oranlarından ziyade buharlaşma sonrasında solventlerin kaplama üzerinde ne kadarının tutulduğu önemlidir. Bu amaç için, 10 farklı solvent emdirilmiş çapraz bağlı CBR kauçuğu maksimum şişme oranına ulaştıktan sonra dik vaziyette laboratuar şartlarında

(25±1°C) kururken 15 gün boyunca ne kadar solventi bünyelerinde tutabildikleri Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Çapraz bağlı CBR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları.

Şekil 6.1'den görüldüğü gibi PAO-4, PAO-6 ve silikon yağı (100 cSt) hariç diğer bütün solventler yüzey üzerinden hızla buharlaşmışlardır. Bunlar bir miktar polimeri baştaki kaplama esnasında çözdüklerinden, belli bir süre sonra kauçuk üzerindeki % solvent miktarları negatif çıkmıştır. Bazı solventler çapraz bağlı yapı içindeki çapraz bağlanmamış CBR kauçuğunu çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları gibi negatif olmaktadır. Şekil 6.1'deki sonuçlara göre çapraz bağlı CBR kauçuğu PAO-4 ve PAO-6 solventlerini bünyesinde uzun süre tutabilmektedir. Aynı şekilde 100 cSt viskoziteye sahip silikon yağı da bu kaplamadan uzun süre buharlaşmadan ancak daha düşük oranlarda kalabilmektedir. Ancak (20 cSt) viskoziteye sahip silikon yağı yaklaşık 1 gün sonra tamamen buharlaştı. Silikon yağı (100 cSt), (20 cSt)'ye göre daha uzun zincir yapısına sahip olduğundan kauçuk yüzeylerin bünyesinde daha uzun süre kalmış olabilir. Çapraz bağlı CBR kauçuğunun bünyesinden 15 gün boyunca buharlaşmadan kalabilen PAO-4, PAO-6 ve silikon yağı (100 cSt) solventleri bu kauçuk buz birikim testlerinde denenmek üzere seçildi.

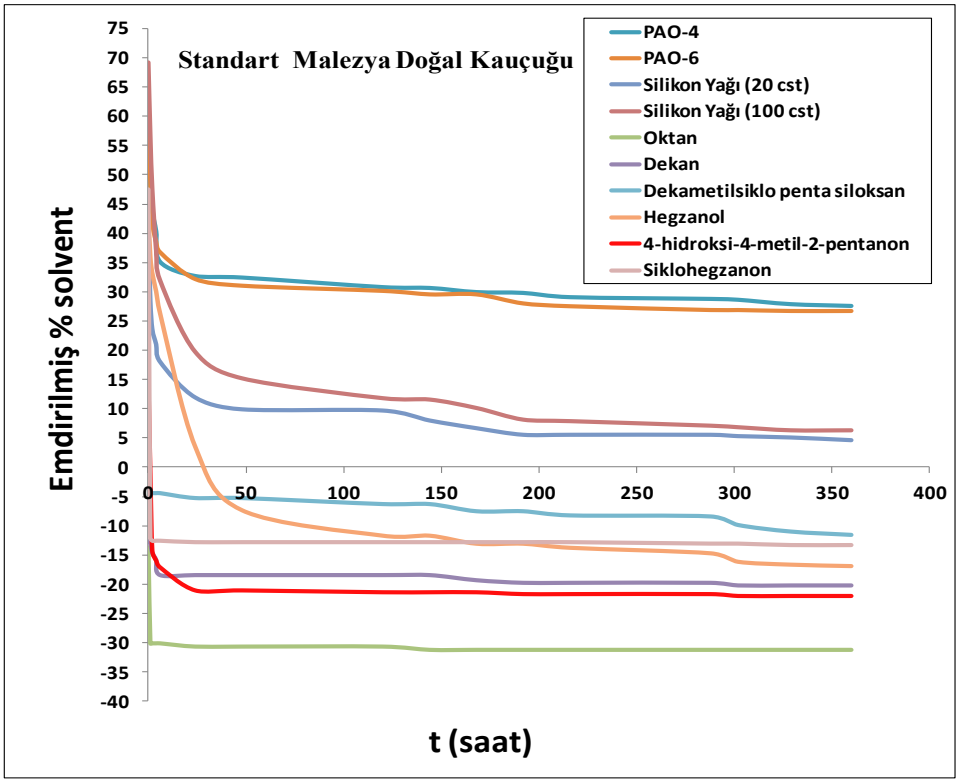
6.2.2. Çapraz Bağlı SMR-10 Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi

On farklı solvent içerisinde 24 saat şişmeye bırakılan çapraz bağlı SMR-10 kauçuğu ile kaplanan yüzeylerin farklı solventlerdeki maksimum şişme oranları yani % ne kadar solventi bağladıkları Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2: Çapraz bağlı SMR-10 kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.

Emdirilen Solventler	Maksimum % Şişme Oranı
PAO-4	61
PAO-6	63
Silikon Yağı (20 cSt)	41
Silikon Yağı (100 cSt)	69
Oktan	-14
Dekan	-13
Dekametilsiklopentasiloksan	0
Hegzan-1-ol	43
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	15
Siklohegzanon	47

Tablo 6.2'de görüldüğü gibi kullanılan 10 farklı solvent içinde ilk 24 saat baz alınarak elde edilen maksimum şişme oranı en fazla olan solvent Silikon Yağı (100 cSt) ve en az olan solvent oktan olarak belirlendi. Oktan ve dekan ise çapraz bağlanmamış SMR-10 kauçuğunu çözmektedir. Bu solventler içerisinde emdirilmiş çapraz bağlı SMR-10 kauçuğu maksimum şişme oranına ulaştıktan sonra dik vaziyette laboratuar şartlarında (25±1°C) kururken 15 gün boyunca ne kadar solventi bünyelerinde tutabildikleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Çapraz bağlı SMR-10 kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları.

Polialfa olefinler ve silikon yağları hariç diğer bütün solventler bir kaç saat içerisinde yüzey üzerinden buharlaşıp ilk ağırlıklarına dönmüşlerdir. Birçok solvent çapraz bağlı yapı içindeki çapraz bağlanmamış SMR-10 kauçuğunu kolayca çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları Şekil 6.2'de görüldüğü gibi ciddi olarak negatif çıkmıştır. Silikon yağı (20 cSt), silikon yağı (100 cSt), PAO-4 ve PAO-6 solventlerinin emdirildiği yüzeyler ise oda sıcaklığında bünyesindeki sıvıları üzerinden 15 gün geçmesine rağmen tutabilmiştir.

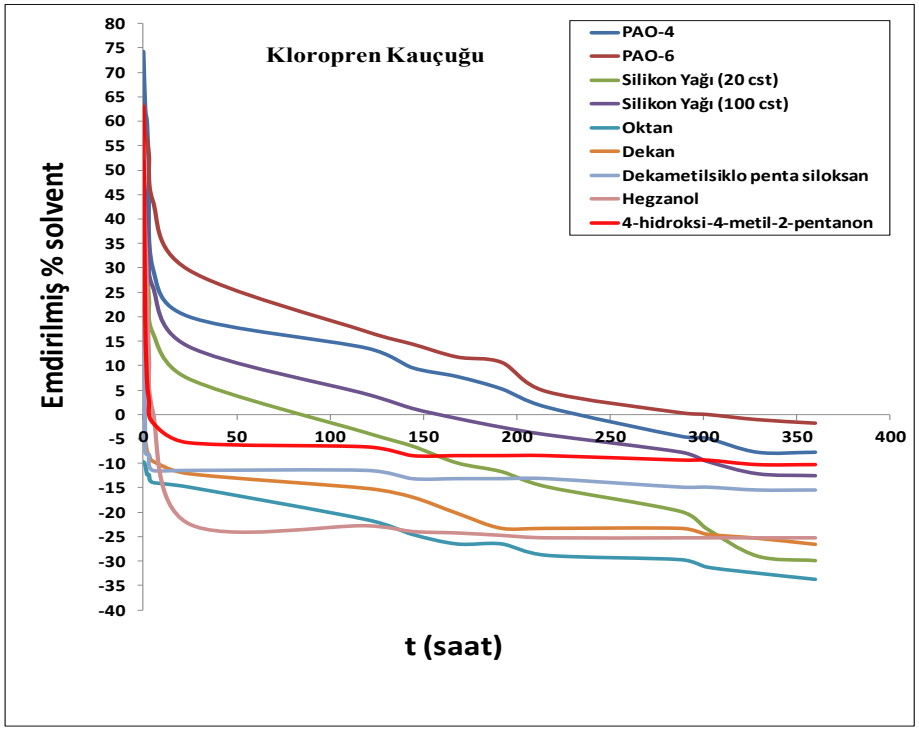
6.2.3. Çapraz Bağlı CR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi

On farklı solvent içerisinde 24 saat şişmeye bırakılan çapraz bağlı CR kauçuğu ile kaplanan yüzeylerin farklı solventlerdeki maksimum şişme oranları yani % ne kadar solventi bağladıkları Tablo 6.3'te gösterilmiştir.

Tablo 6.3: Çapraz bağlı CR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.

Emdirilen Solventler	Maksimum % Şişme Oranı
PAO-4	74
PAO-6	63
Silikon Yağı (20 cSt)	45
Silikon Yağı (100 cSt)	52
Oktan	-10
Dekan	-6
Dekametilsiklopentasiloksan	46
Hegzan-1-ol	48
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	63
Siklohegzanon	<<0

Tablo 6.3'te görüldüğü gibi kullanılan 10 farklı solvent içinde ilk 24 saat baz alınarak elde edilen maksimum şişme oranı en fazla olan solvent PAO-4 ve en az olan solvent siklohegzanon olarak belirlendi. Oktan ve dekan ise çapraz bağlanmamış CR kauçuğunu çözmektedir. Bu solventler içerisinde emdirilmiş çapraz bağlı CR kauçuğu maksimum şişme oranına ulaştıktan sonra dik vaziyette laboratuar şartlarında (25±1°C) kururken 15 gün boyunca ne kadar solventi bünyelerinde tutabildikleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Çapraz bağlı CR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları.

Yapısında bulunan klor atomundan dolayı CR kauçuğu denenen tüm solventlerde kolayca çözünmüştür. Polialfa olefinler ve silikon yağları hariç diğer solventlere emdirilen kaplama yüzeyleri kurumaya bırakıldığı gibi yüzey üzerinden buharlaşmışlardır. PAO-4 ve PAO-6 emdirilen yüzeyler ilk bir hafta içerisinde kendi ağırlıklarına geri dönerken silikon yağı 20 cSt ve 100 cSt emdirilen yüzeyler 10 ile 12 gün boyunca solventleri bünyesinde tutabildiler. Birçok solvent çapraz bağlı yapı içindeki çapraz bağlanmamış CR kauçuğunu kolayca çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları Şekil 6.3'te görüldüğü gibi belli bir süre sonra ciddi olarak negatif çıkmıştır.

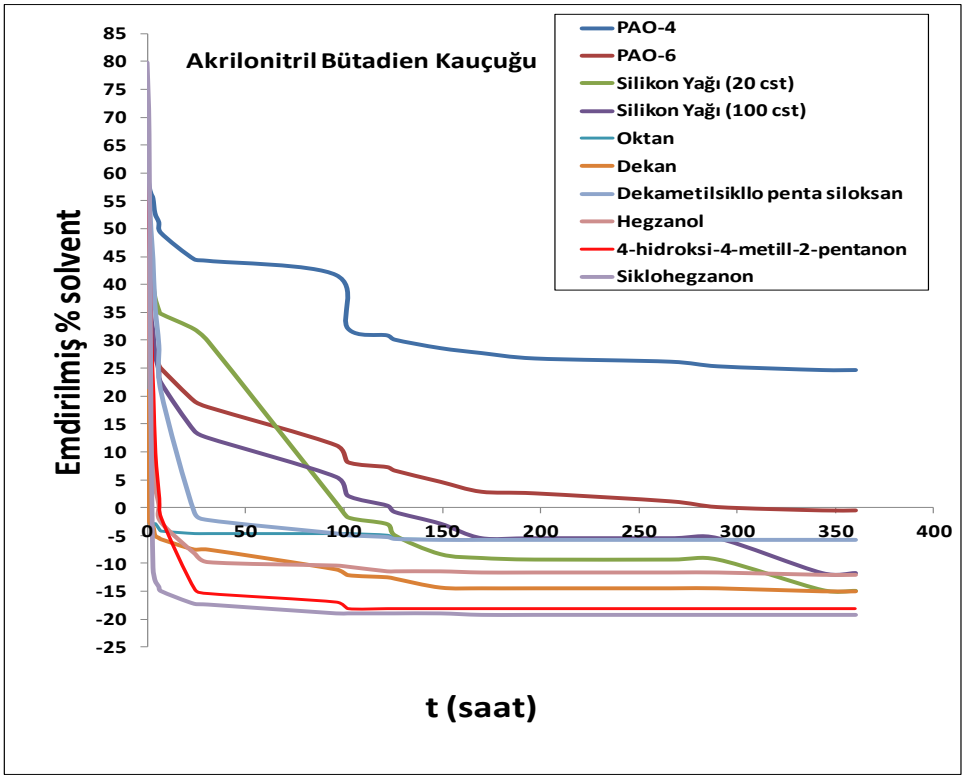
6.2.4. Çapraz Bağlı NBR Kauçuğunun Sıvıyı Emme ve Emen Sıvıyı Üzerinde Tutma Kapasitesi

NBR kauçuğu toluen içinde iyi çözünmediği için kloroform içinde çözünmüştür. On farklı solvent içerisinde 24 saat şişmeye bırakılan çapraz bağlı NBR kauçuğu ile kaplanan yüzeylerin farklı solventlerdeki maksimum şişme oranları yani % ne kadar solventi bağladıkları Tablo 6.4'te gösterilmiştir.

Tablo 6.4: Çapraz bağlı NBR kauçuğunun farklı solventleri bağlama oranları.

Emdirilen Solventler	Maksimum % Şişme Oranı
PAO-4	60
PAO-6	49
Silikon Yağı (20 cSt)	51
Silikon Yağı (100 cSt)	58
Oktan	1
Dekan	21
Dekametilsiklopentasiloksan	65
Hegzan-1-ol	59
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	62
Siklohegzanon	80

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi kullanılan farklı solventler içinde ilk 24 saat baz alınarak elde edilen maksimum şişme oranı en fazla olan solvent siklohegzanon ve en az olan solvent oktan olarak belirlendi. Bu solventler içerisinde emdirilmiş çapraz bağlı CBR kauçuğu maksimum şişme oranına ulaştıktan sonra dik vaziyette laboratuar şartlarında (25±1°C) kururken 15 gün boyunca ne kadar solventi bünyelerinde tutabildikleri Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4: Çapraz bağlı NBR kauçuğu ile kaplı yüzeylerin kuruma esnasında emilmiş solventi tutma performansları.

NBR kauçuğunun yapısındaki polar siyanür gruptan dolayı, kauçuk tüm solventlerde kolayca çözünmüştür. Silikon yağı 20 cSt ve 100 cSt yaklaşık 5 gün sonra yüzey üzerinden buharlaşırken PAO-6 solventi 13 gün boyunca kauçuğun bünyesinde kalabilmiştir. Çapraz bağlı NBR kauçuğu PAO-4 solventini 15 gün boyunca buharlaşmadan bünyesinde tutabilmiştir. Birçok solvent çapraz bağlı yapı içindeki çapraz bağlanmamış NBR kauçuğunu kolayca çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları Şekil 6.4'te görüldüğü gibi ciddi olarak negatif çıkmıştır.

6.2.5. Uygun CBR Kauçuk-Solvent Çifti Seçimi

Çapraz bağlanmış 4 farklı kauçuk türü on farklı solvent de şişip maksimum şişme oranına ulaştıktan sonra kurutma sonuçları yukarıda Şekil 6.1-6.4 arasında verilmişti. Kurutma denemelerinde 15 gün sonraki yüzeyde emilmiş % solvent oranları Tablo 6.5'te gösterilmiştir.

Tablo 6.5: Solvent-Polimer çifti denemelerinde kurutmada 15 gün sonraki yüzeyde emilmiş % solvent oranları.

Emdirme Solventi	CBR	SMR-10	CR	NBR
PAO-4	35	28	-8	25
PAO-6	34	27	-2	0
Silikon Yağı (20 cSt)	-13	5	-30	-9
Silikon Yağı (100 cSt)	10	6	-13	-6
Oktan	-14	-31	-34	-6
Dekan	-4	-20	-27	-14
Dekametilsiklopentasiloksan	-8	-12	-15	-6
Hegzan-1-ol	-9	-17	-25	-12
4-hidroksi-4-metil-2-pentanon	-9	-22	-10	-18
Siklohegzanon	-8	-13	<<0	-19

Sonuçlar değerlendirildiğinde PAO-4, PAO-6, silikon yağı 20 cSt ve silikon yağı 100 cSt hariç diğer emdirilen solventlerin çapraz bağlı 4 kauçuk üzerinden hızla buharlaştığı ve ayrıca çapraz bağlanmamış olan kauçuk zincirlerini çözdükleri görülmüştür. En başarılı sonuçların, yani PAO-4, PAO-6 ve silikon yağı 100 cSt solventlerini bünyesinde en uzun süre tutan kaplamanın, çapraz bağlı CBR kauçuğu olduğu Tablo 6.5'te görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki aşamadaki buz birikim ve diğer buz testlerinde CBR kauçuğu ile devam edilmesine karar verildi.

Bundan sonra Bölüm 5.2.2.3'te anlatıldığı gibi CBR kauçuğu için kaplama kalınlığı optimizasyonu yapıldı. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı miktarlarda püskürtme yöntemiyle kaplanan yüzeylere ait kalınlıklar belirlendi. Ortalama kalınlık değerleri Tablo 6.6'da gösterilmiştir.

Tablo 6.6: Farklı konsantrasyonlarda ve farklı miktarlarda püskürtme yöntemiyle kaplanan yüzeylere ait kalınlık değerleri.

Kat Sayısı	wt %CBR	wt %Toluen	Ortalama Kalınlık (μm)
1 Kat	2.5	8.33	8
5 Kat	2.5	8.33	19
1 Kat	3	10	9
3 Kat	3	10	26
5 Kat	3	10	39
1 Kat	3.5	11.67	12

Ağırlıkça %3 CBR ile hazırlanan 5 kat kaplamaların kalınlıkları ağırlık artışına göre yapılan hesap ile genel hatlarıyla 30 mikron ile 40 mikron arasında değiştiğinden bizim için CBR ile %3'lük konsantrasyonda 5 kat çalışmak ve her katta yüzey üzerine ortalama 2 g çözelti püskürtmek uygundur.

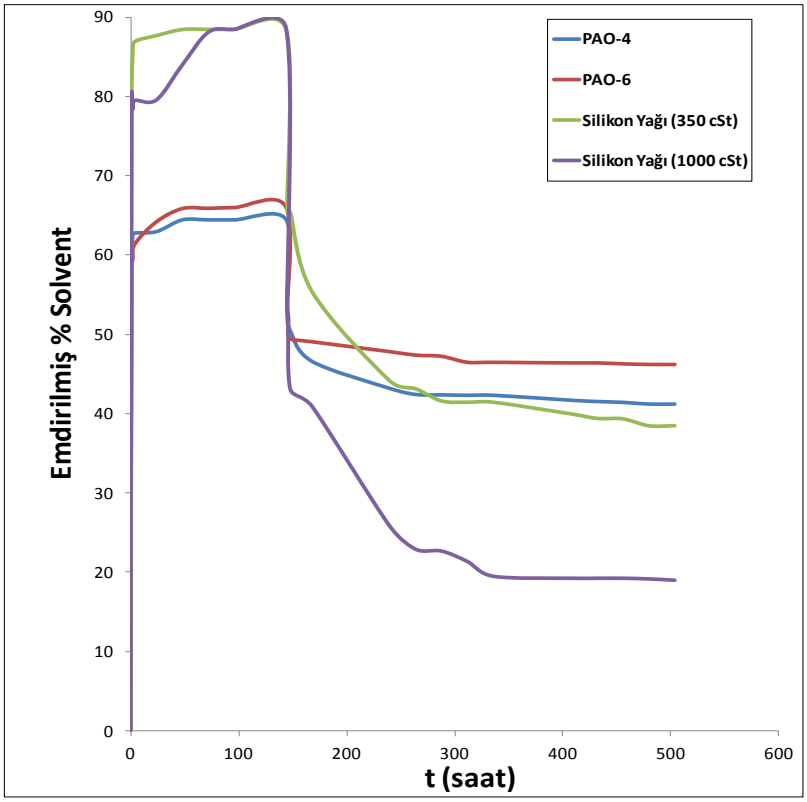
CBR kauçuğu ile kaplanan yüzeylerin S_2Cl_2 kontrolü ile optimizasyonu Bölüm 5.2.2.3'te ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi yapılarak, kurumaya bırakılan yüzeylerin zamana bağlı solvent emilim yüzdeleri belli aralıklarla tartım alınarak saptandı. Tablo 6.7'de gösterilmektedir.

Tablo 6.7: Çapraz bağlı CBR kauçuğunun maksimum şişme ve kuruma esnasında % solvent emme oranları.

Emdirilen Solventler	Kaplamada tüketilen çözeltiler		Şişme Esnası	Kuruma Esnası
	wt%3 polimer çözeltisi (g)	wt %10 S_2Cl_2 çözeltisi (g)	6 Gün Sonunda % Solvent Emme Oranı	15 Gün Sonunda % Kalan Solvent Miktarı
PAO-4 (15-20 cSt)	10	10	64	41
	10	15	60	46
PAO-6 (26-33 cSt)	10	10	66	46
	10	15	57	46
Silikon Yağı (350 cSt)	10	10	88	38
	10	15	76	14
Silkon Yağı (1000 cSt)	10	10	89	19
	10	15	77	15

Çapraz bağlı CBR kauçuğunun bünyesinde 15 gün boyunca buharlaşmadan kalabilen ve kuruma esnasında en fazla yüzde solvent emiliminin sağlandığı solventler PAO-4 ve PAO-6'dır. Bu solventlerin emdirildiği denemelerde gerek 10 g polimer çözeltisi ve 10 g S_2Cl_2 kullanılarak gerekse 10 g polimer çözeltisi ve 15 g S_2Cl_2 kullanılarak yapılan denemelerde sonuçlar birbirine çok yakın çıkmıştır. 350 cSt ve 1000 cSt viskoziteye sahip silikon yağı kullanılarak yapılan denemelerde en fazla % solvent miktarını bünyesinde tutabilen deneme 10 g polimer çözeltisi ve 10 g S_2Cl_2 çözeltileri kullanılarak yapılan denemelerdir. PAO'lar silikon yağlarına nazaran kauçuk yüzeyler üzerinde daha uzun süre buharlaşmadan kalabilmişlerdir. 10 g polimer çözeltisi ve 20 g S_2Cl_2 kullanılarak da denemeler yapılmıştır. Fakat S_2Cl_2 çözeltisinin miktarının artmasıyla kaplamalar yüzey üzerinden sıyrıldığından bu denemelere devam edilmemiştir.

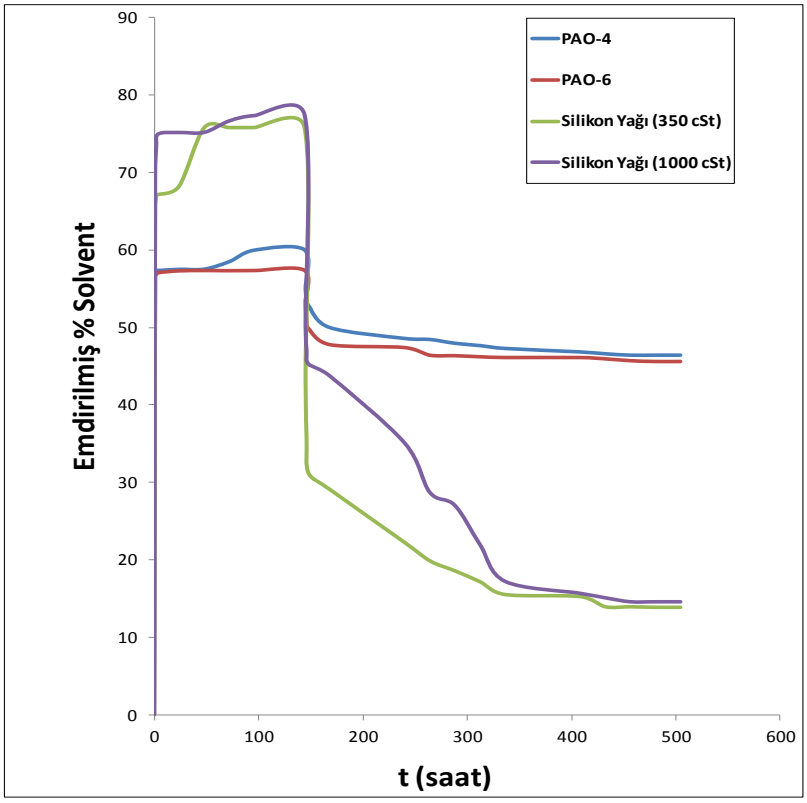
Farklı miktarlarda S_2Cl_2 ile çapraz bağlanmış CBR kauçuklarının polialfa-olefin ve silikon yağının içerisinde maksimum şişmeye gelmesinin zamanla değişimi ve maksimum şişmeden itibaren 15 gün boyunca kuruma esnasındaki ağırlık değişimleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da gösterilmektedir.



Şekil 6.5: wt %3 Polimer/wt %10 S_2Cl_2 (10 g/10 g) çözeltileriyle kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi.

10 g polimer çözeltisi ve 10 g S_2Cl_2 çözeltileri kullanılarak kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Kuruma esnasında PAO-4, PAO-6 ve silikon yağı 350 cSt solventlerinin emdirildiği durum en fazla yüzde solvent emiliminin sağlandığı durumdur. Çapraz bağlı CBR kauçuk yüzeyi bu solventleri rahatlıkla bünyesinde tutabilmiştir. Fakat kuruma esnasında çapraz bağlı CBR kauçuk yüzeyi silikon yağı 1000 cSt'yi üzerinde tutabilmesine rağmen bu değer diğer üç solvente göre oldukça düşüktür.

10 g polimer çözeltisi ve 15 g S_2Cl_2 çözeltileri kullanılarak kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Bu deneme için PAO-4 ve PAO-6 solventleri uygundur. PAO'lar silikon yağlarına göre daha fazla solvent emilimi göstermiştir.



Şekil 6.6: wt %3 Polimer/wt %10 S_2Cl_2 (10 g/15 g) çözeltileriyle kaplanan çapraz bağlı yüzeye emdirilmiş solvent miktarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi 10 g ağırlıkça %3 CBR ve 10 g ağırlıkça %10 S_2Cl_2 çözeltisi kullanarak denemelere devam edildi. Ayrıca buz

birikim testlerinde denenmek üzere emdirilen solvent olarak da PAO-6 ve silikon yağı 350 cSt seçilmiştir.

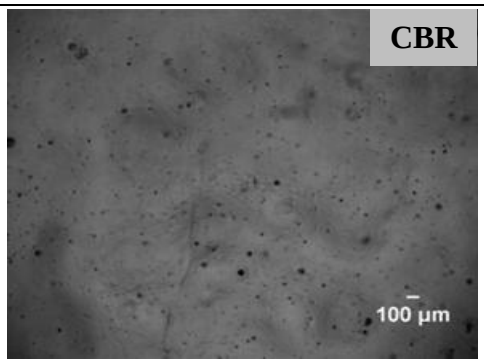
6.2.6. Çapraz Bağlı Olan/Olmayan ve Spreyle Atılmış Kauçukların Yüzey Karakterizasyonu

Çapraz bağlı olan/olmayan CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçukları püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplanmıştır. Kaplamaların suyla yaptıkları denge temas açıları ölçülmüştür. Yüzey özellikleri optik mikroskop ile belirlenmiştir. Yüzeylere ait mikroskop görüntüleri Şekil 6.7'deki gibidir. CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuklarının S_2Cl_2 ile çapraz bağlanması sonucu yüzey görüntülerinde farklılıklar gözlenmiştir. Yüzey morfolojisindeki bu değişimler kauçukların çapraz bağlandığını belirtmiş olabilir. Kauçuk ve çapraz bağlı kauçuk yüzeylere ait temas açısı değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir.

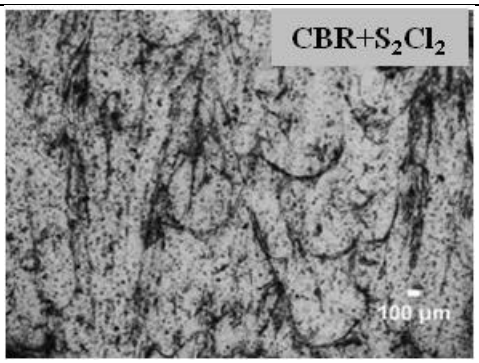
Tablo 6.8: Çapraz bağlı olan/olmayan kauçuk yüzeylerin temas açısı değerleri.

Kauçuk	**Su θ_e (^{o})**
CBR	107
Çapraz Bağlı CBR	100
SMR-10	101
Çapraz Bağlı SMR-10	103
CR	84
Çapraz Bağlı CR	97
NBR	84
Çapraz Bağlı NBR	108

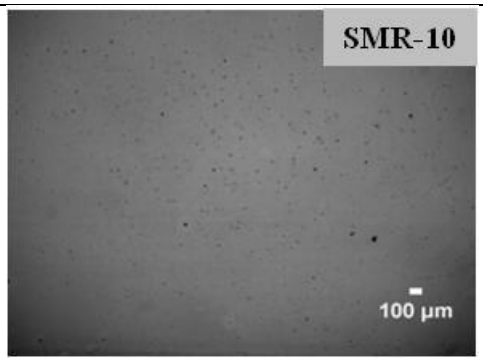
CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuklarının çapraz bağlanmasıyla birlikte temas açısı değerlerinde büyük farklılıklar gözlenmemiştir.



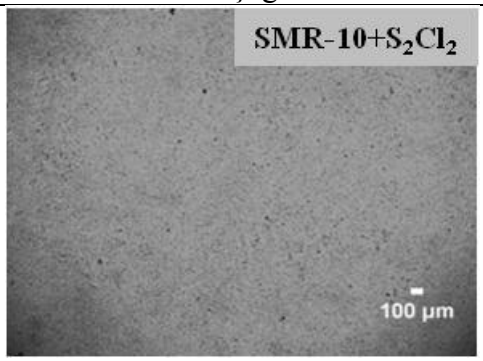
Cis-polibutadien kauçuğu



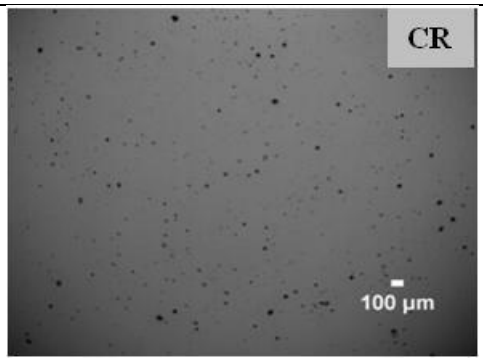
Çapraz bağlı Cis-polibutadien kauçuğu



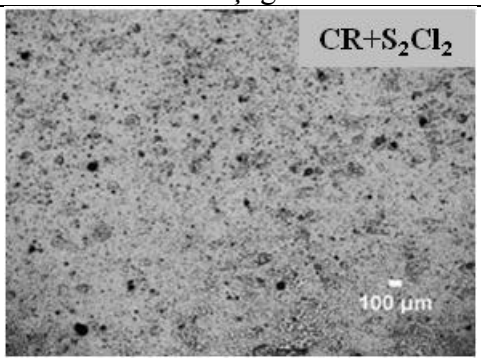
Standart malezya doğal kauçuğu



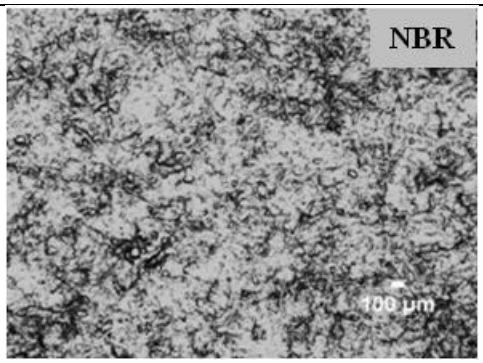
Çapraz bağlı Standart malezya doğal kauçuğu



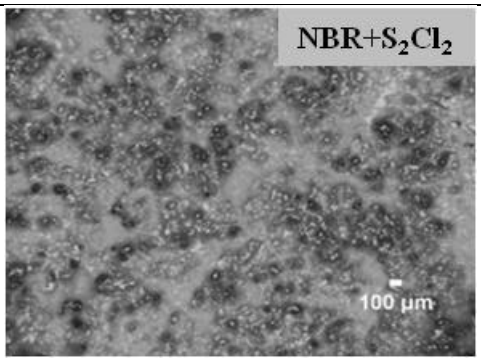
Kloropren kauçuğu



Çapraz bağlı Kloropren kauçuğu



Akrilonitril butadien kauçuğu

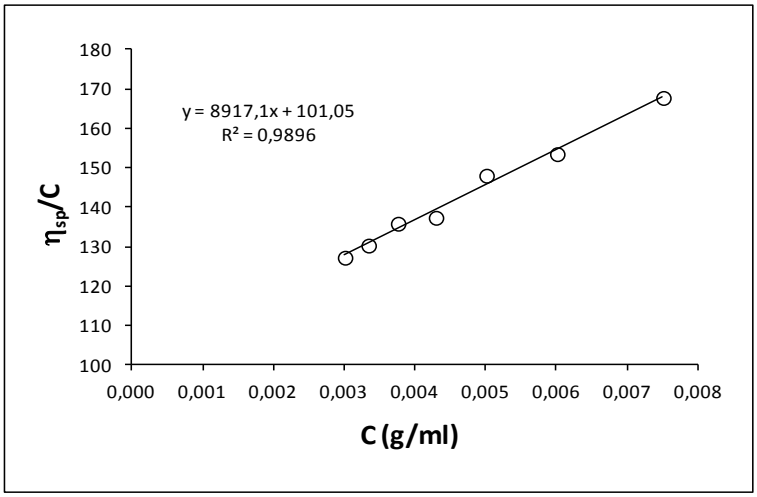


Çapraz bağlı Akrilonitril butadien kauçuğu

Şekil 6.7: Kauçuk ve çapraz bağlı kauçuk türlerine göre yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.

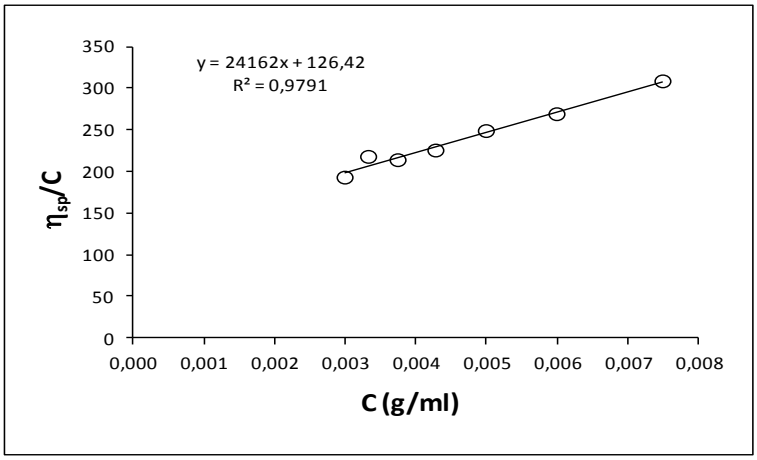
6.3. CBR Kauçuğuna Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri

Bölüm 5.2.3.1'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi aşı kopolimerizasyon denemelerinde mol kütleleri farklı iki çeşit CBR kauçuğu ile çalışıldı. Bu iki kauçuğun mol kütleleri birbirine yakın olsa da farklı mol kütlelere sahip oldukları için kauçuklar CBR(1) ve CBR(2) olarak ifade edildi. Mol kütleleri farklı olan CBR kauçuklarının intrinsik viskozite değerleri CBR(1) için Şekil 6.8'de CBR(2) için Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.8: CBR(1) kauçuğunun 30°C'de toluen içerindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması.

Şekil 6.8'de gösterilen grafiğin ordinat eksenindeki kayma değeri (η= 101.05 ml/g) kullandığımız CBR(1) kauçuğunun intrinsik viskozite değerini vermektedir. Literatürde CBR kauçuğunun 30°C'de toluen içerisindeki Mark-Houwink sabitleri K= 0.0305ml/g ve α= 0.725 olarak rapor edilmiştir [Mello et al., 2006]. İntrinsik viskozitesi ile birlikte K ve α değerleri kullanılarak $[\eta]= K \times Mv^{\alpha}$ eşitliğinden denemelerde kullandığımız CBR(1) kauçuğunun viskozite ortalama mol kütlesi değeri (M_v) ≅ 72.000 g/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.9: CBR(2) kauçuğunun 30°C'de toluen içerindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması.

Şekil 6.9'da gösterilen grafiğin ordinat eksenindeki kayma değeri (η= 126.42 ml/g) kullandığımız CBR(2) kauçuğunun intrinsik viskozite değerini vermektedir. Literatürde CBR kauçuğunun 30°C'de toluen içerisindeki Mark-Houwink sabitleri K= 0.0305ml/g ve α= 0.725 olarak rapor edilmiştir. $[\eta]= K \times Mv^{\alpha}$ eşitliğinden denemelerde kullandığımız CBR(2) kauçuğunun M_v değeri ≅ 98.000 g/mol olarak hesaplandı. Ön denemelerde bu iki kauçukla çalışılmasına rağmen, daha sonraki sistematik denemelere, mol kütlesi diğerine göre fazla olan CBR(2) kauçuğu ile devam edildi.

Öncelikle CBR kauçuğunun aşı kopolimerizasyonunda kullanılacak olan BPO başlatıcısı ile hangi şartlarda ne kadar parçalandığını tespit etmek için reaksiyonlar yapılmıştır (Tablo 6.9). Kullanılan CBR(1) kauçuğunun miktarının ağırlıkça %0.5'i oranındaki BPO ile 75°C de gerçekleştirilen reaksiyonda hiçbir koşul değiştirilmeden sadece reaksiyon sıcaklığının 105°C'ye çıkarılması sonucunda CBR(1) kauçuğunun intrinsik viskozite değeri azalmıştır. CBR(2) kauçuğunun miktarının ağırlıkça %0.5 oranında BPO ile 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyonda ise saf CBR(2) kauçuğuna göre intrinsik viskozite değeri azalmıştır.

Tablo 6.9: CBR kauçuğunun farklı reaksiyon şartlarında intrinsik viskozite değerinin değişimi.

No	CBR (g)	Toluen (g)	BPO (wt%)	t (s)	T (°C)	η (ml/g)
CBR(1)	Kullandığımız saf CBR(1)'e ait veriler					101.05
CBR(1)	6	144	0.5	3	75	58.56
CBR(1)	6	144	0.5	3	105	30.68
CBR(2)	Kullandığımız saf CBR(2)'e ait veriler					126.42
CBR(2)	6	144	0.5	6	75	60.94

CBR kauçuğuna perfloro alkil etil akrilat monomerini aşılayabilmek için Tablo 6.10'daki denemeler yapıldı.

Tablo 6.10: CBR kauçuğuna perfloro akrilat monomerini aşılamak için yapılan polimerizasyonlar.

No	CBR (g)	Zonyl TA-N (g)	BPO (wt%)	t (s)	T (°C)	η (ml/g)
CBR(1)	6	0.5	0.5	3	75	76.26
CBR(1)	6	0.5	1.0	3	75	56.88
CBR(1)	6	0.5	2.0	24	75	17.34
CBR(2)	6	0.2	0.5	6	75	72.20
CBR(2)	6	0.5	0.5	16	75	34.51
CBR(2)	6	1	0.5	16	75	57.76

Tablo 6.10'daki sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, BPO miktarının artması aşı kopolimeri kauçukların intrinsik viskozite değerlerini azaltmıştır. Ayrıca artan reaksiyon süresi de polimer zincirlerini parçalamıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin çözeltileri cam lameller üzerine daldırma yöntemiyle ince film olarak kaplanmıştır. Suyla yaptıkları denge temas açısı değerleri, reaksiyon sonunda ortamda oluşan homopolimer yüzdesi, aşılanan Zonyl

TA-N yüzdesi ve reaksiyona giren toplam Zonyl TA-N yüzdesi gravimetrik olarak hesaplanmış ve Tablo 6.11'de gösterilmiştir.

Tablo 6.11: Aşılanmış CBR kauçuk sentezi için yapılan polimerizasyonların sonuçları.

No	Poly (Zonyl TA-N) (%)	Aşılanmış Zonyl TA-N (%)	Reaksiyona Giren Zonyl TA-N (%)	Reaksiyona Girmeyen Zonyl TA-N (%)	$\theta_e \pm 1$ (^{o})
Kullandığımız saf CBR'a ait veriler					107
CBR(1)	0.00	48.9	48.9	51.1	118
CBR(1)	1.66	51.8	53.4	46.6	114
CBR(1)	7.28	87.4	94.7	5.3	119
CBR(2)	0.00	41.6	41.6	58.4	109
CBR(2)	3.92	14.7	18.7	81.4	108
CBR(2)	2.46	31.8	34.3	65.7	119

Yapılan reaksiyonlarda BPO miktarının arttırılması ve reaksiyon süresinin uzatılmasıyla reaksiyona girmemiş Zonyl TA-N miktarı azalmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin çözeltileri cam lameller üzerine daldırmayla yöntemiyle ince film olarak kaplanmıştır. CBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 107° iken perfloro alkil etil akrilat aşılanmış CBR kauçuğunun temas açısı flor atomlarının hidrofob özelliğinden dolayı 119° değerine kadar çıkmıştır. Pürüzsüz bir yüzeyde ulaşılabilecek maksimum temas açışının 120° olduğu göz önünde bulundurulduğunda ulaşılan 119°'lik açı yeterli olup reaksiyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarını arttırma ihtiyacı duyulmadı.

CBR(2) kauçuğunun mol kütlesinin yüksek olması sebebiyle bundan sonraki aşamada bu kauçuk kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir. Reaksiyonların tamamında ağırlıkça %3'lük CBR-toluen çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyonlar 75°C sabit sıcaklıkta ve reflux altında gerçekleştirilmiştir. Beslenen Zonyl TA-N miktarı ağırlıkça %3.23 değerinden %50 değerine kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Reaksiyonların tamamında toplam kauçuk+monomer miktarının %1'i kadar BPO kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimer çözeltileri püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplanmıştır. Yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları tespit edilmiştir. Sistematik olarak yapılan CBR(2) kauçuğuna Zonyl TA-N monomerini aşılayarak yapılan denemelerin 25ºC'de toluen içerisindeki intrinsik viskozite değerleri ve

temas açısı değerleri Tablo 6.12'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında reaksiyonlarda ortama beslenen CBR ve BPO miktarları sabit tutularak Zonyl TA-N miktarlarının ve reaksiyon süresinin intrinsik viskozite ve temas açısına olan etkisi incelenmiştir. Hiçbir koşul değiştirilmeden Zonyl TA-N miktarının artması ile sentezlenen kopolimer kauçukların intrinsik viskozite değerleri azalmıştır. Püskürtme yöntemiyle kaplanan yüzeylerde CBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 104° iken perfloro alkil etil akrilat aşılanmış CBR kauçuğunun temas açısı 119° değerine kadar çıkmıştır. CBR kauçuğuna aşılanan Zonyl TA-N miktarlarının artmasıyla yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açılarında farklılık gözlenmemiştir.

Tablo 6.12: CBR kauçuğuna perfloro akrilat monomerini aşılamak için yapılan sistematik polimerizasyonlar.

No	CBR (g)	Zonyl TA-N (g)	BPO (wt%)	t (s)	T (°C)	η (ml/g)	$\theta_e \pm 1$ (°)
Kullandığımız saf CBR'a ait veriler						159.35	104
TA-N-3.23	6	0.2	1.0	6	75	73.31	116
TA-N-7.69	6	0.5	1.0	6	75	62.00	117
TA-N-14.29	6	1.0	1.0	6	75	55.25	117
TA-N-20.00	6	1.5	1.0	6	75	51.95	117
TA-N-25.00	6	2.0	1.0	6	75	40.34	118
TA-N-36.84	6	3.5	1.0	24	75	27.39	119
TA-N-50.00	6	4.5	1.0	24	75	25.80	119

Tablo 6.13: Aşılanmış CBR kauçuk sentezi için yapılan sistematik polimerizasyonların reaksiyon şartları ve sonuçları.

Polimer	CBR (g)	Zonyl TA-N (g)	BPO (wt%)	Graft Kopolimer (g)	Toplam Kopolimer Dönüşümü (%)
TA-N-3.23	6	0.2	1	5.3834	87
TA-N-7.69	6	0.5	1	5.3840	83
TA-N-14.29	6	1.0	1	5.4339	78
TA-N-20.00	6	1.5	1	5.6650	76
TA-N-25.00	6	2.0	1	5.8915	74
TA-N-36.84	6	3.5	1	4.5044	47
TA-N-50.00	4.5	4.5	1	3.8405	43

Reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 6.13'te gösterilmektedir. Reaksiyon ortamına beslenen Zonyl TA-N yüzdesinin 3.23'den %50.00 değerine kadar arttırılmasıyla elde ettiğimiz kopolimer verimi %87'den %43 değerine kadar kademeli olarak azalmıştır.

6.3.1. Aşılanmış Kopolimerlerden Düz Film Sentezi ve Serbest Yüzey Enerjileri

Bölüm 5.2.3.2'de anlatıldığı gibi ince filmler elde edilmiştir. Filmlerin kalınlıkları 1 ile 1.5 μm arasında değişmektedir. Elde edilen ince film kaplamaların su ile ve farklı yüzey gerilimi değerlerine sahip organik sıvılar ile yaptığı denge temas açısı değerleri Tablo 6.14'te gösterilmiştir.

Tablo 6.14: Daldırma kaplama yöntemiyle elde edilen aşılanmış CBR yüzeylerin temas açısı sonuçları.

Kopolimer	Su (°)	Metileni yodür (°)	α-brom naftelen (°)	Formamid (°)	Etilen Glikol (°)	Hegzadekan (°)
CBR	97	64	60	80	67	54
TA-N-3.23	111	77	73	98	96	72
TA-N-7.69	117	89	78	101	102	72
TA-N-14.29	118	91	81	103	102	71
TA-N-20.00	118	93	83	104	103	70
TA-N-25.00	118	94	87	105	104	70

Yüzeylerin temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının artmasıyla temas açısı değerlerinde genel olarak artış gözlenmiştir. CBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 97° iken CBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin suyla yaptığı denge temas açısı 111° ile 118° arasında değişmektedir. Küçük miktardaki monomer ilavesiyle temas açısı değeri 97°'den 111°'ye kadar çıkmıştır.

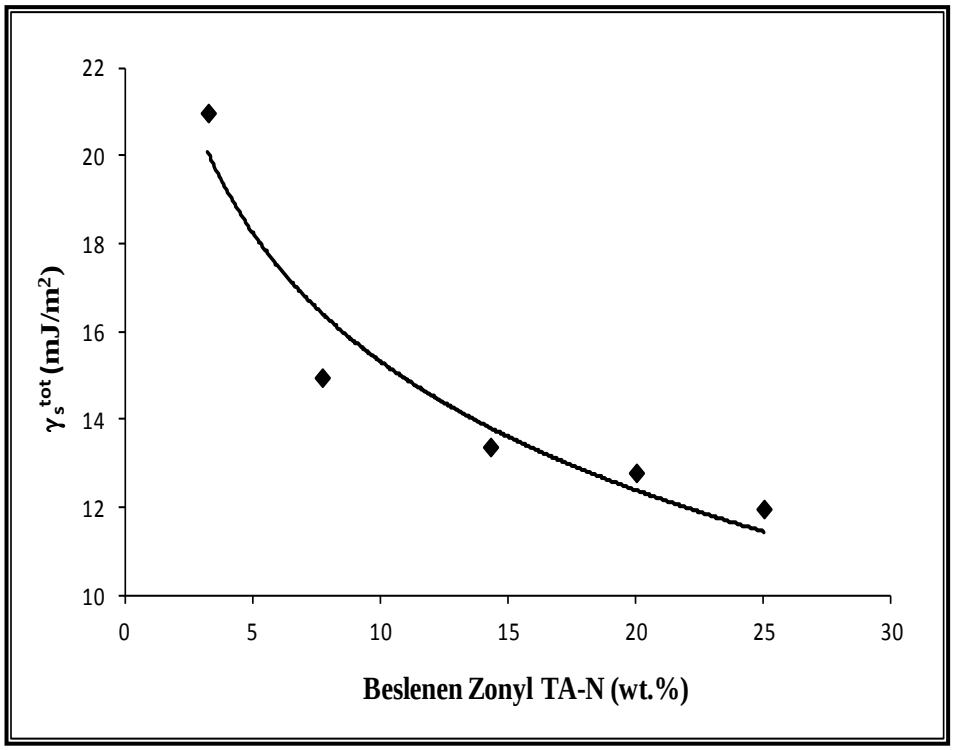
Polimerik yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri van Oss-Good yöntemiyle hesaplandı. Farklı yüzey gerilimine sahip su, metilen iyodür, α-brom naftalen,

formamid ve etilen glikol gibi organik sıvıların yüzey ile yaptığı denge temas açısı değerleri ölçüldü. Van Oss Good denklemindeki γ_s^{LW} değeri metilen iyodür ve α–brom naftalen denge temas açıları kullanılarak γ_s^{+} ve γ_s^{-} değerleri ise su-etilen glikol ve su-formamid denge temas açıları kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzeylere ait serbest yüzey enerji bileşenleri Tablo 6.15'te gösterilmiştir.

Tablo 6.15: Aşılanmış CBR yüzeylerin serbest yüzey enerji bileşenleri.

Kopolimer	γ_s^{-}	γ_s^{+}	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{Tot}
CBR	1.90	0.25	1.37	25.63	27.00
TA-N-3.23	1.45	0.35	1.42	18.80	20.22
TA-N-7.69	0.52	0.11	0.48	14.67	15.15
TA-N-14.29	0.47	0.07	0.36	13.55	13.91
TA-N-20.00	0.60	0.06	0.38	12.69	13.07
TA-N-25.00	0.76	0.04	0.35	11.64	11.99

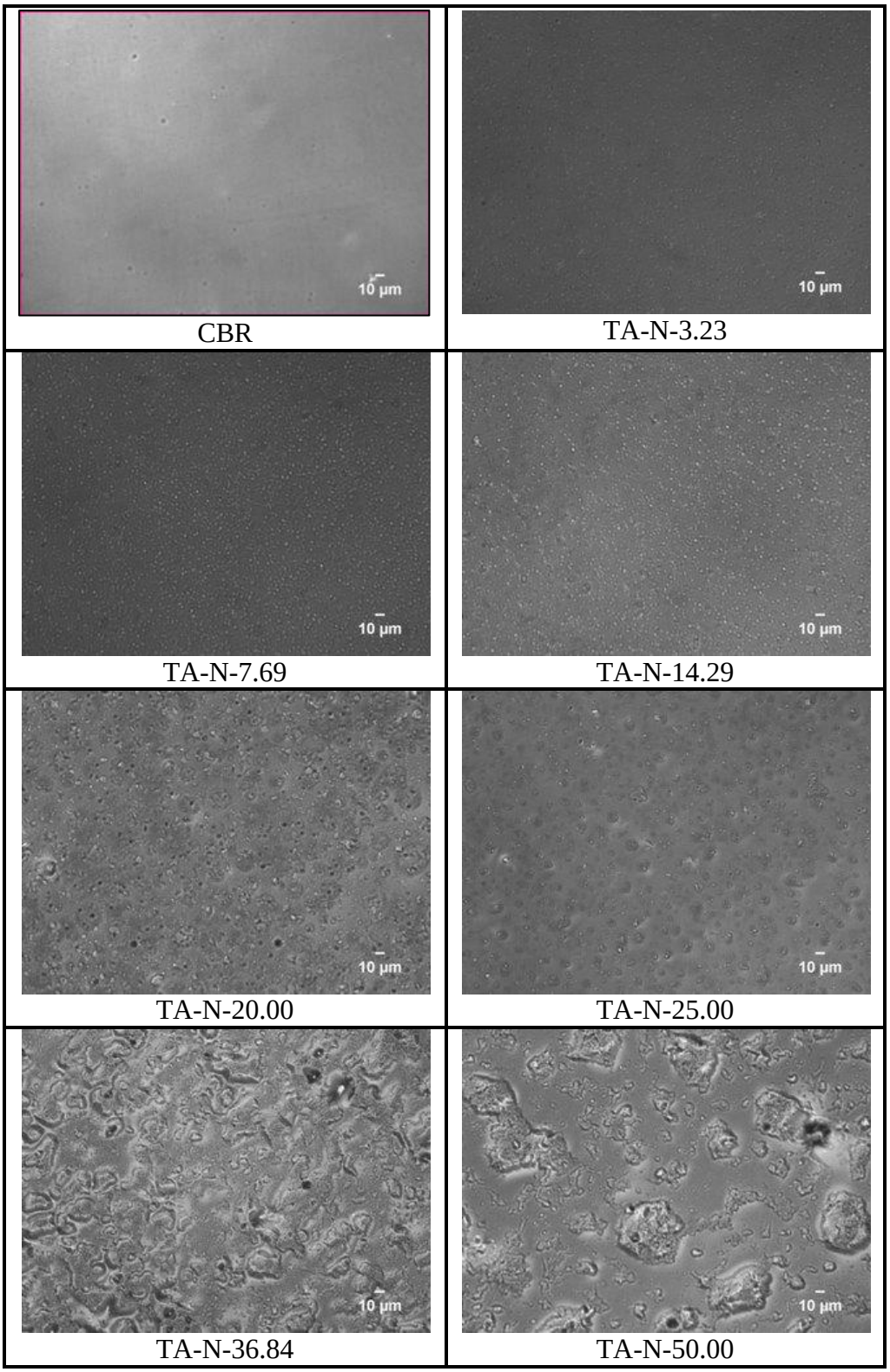
Elde edilen yüzeylerde CBR kauçuğunun serbest yüzey enerjisi 27 mJ/m^2 olarak hesaplanırken polimerizasyon ortamına beslenen perfloro alkil etil akrilat (Zonyl TA-N) miktarının artmasıyla 20.22 değerinden 11.99 mJ/m^2 değerine kadar düşmüştür. Kopolimer yapısına Zonyl TA-N molekülünün girmesiyle beslenen flor miktarına bağlı olarak γ_S^{-} değerleri 1.90'dan 0.76 mJ/m^2 değerine kadar kademeli olarak azalmıştır. CBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin serbest yüzey enerji değerlerinin polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarı ile bağıntısını gösteren grafik Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10: Polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarıyla aşılanan CBR yüzeylerin serbest yüzey enerji değerlerinin değişimi.

6.3.2. Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinden Püskürtmeyle Film Kaplama ve Yüzey Karakterizasyonu

CBR (2) kauçuğu kullanılarak sentezlenen aşı kopolimer çözeltilerine beslenen monomerin (Zonyl TA-N) miktarı ağırlıkça %3.23 değerinden %50 değerine kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Sentezlenen kopolimer çözeltileri püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplanmıştır. Yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları tespit edilmiştir. Tablo 6.16'da görüldüğü gibi püskürtme yöntemiyle kaplanan yüzeylerde CBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 104° iken perfloro alkil etil akrilat aşılanmış CBR kauçuğunun temas açısı 116° ile 119° arasında değişmektedir. CBR kauçuğuna aşılanan Zonyl TA-N miktarlarının artmasıyla yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açılarında farklılık gözlenmemiştir. Kaplamalara ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.11'de gösterilmiştir.



Şekil 6.11: Beslenen monomer miktarına bağlı olarak püskürtme yöntemi ile elde edilen aşı kopolimer kaplamaların optik mikroskop görüntüleri.

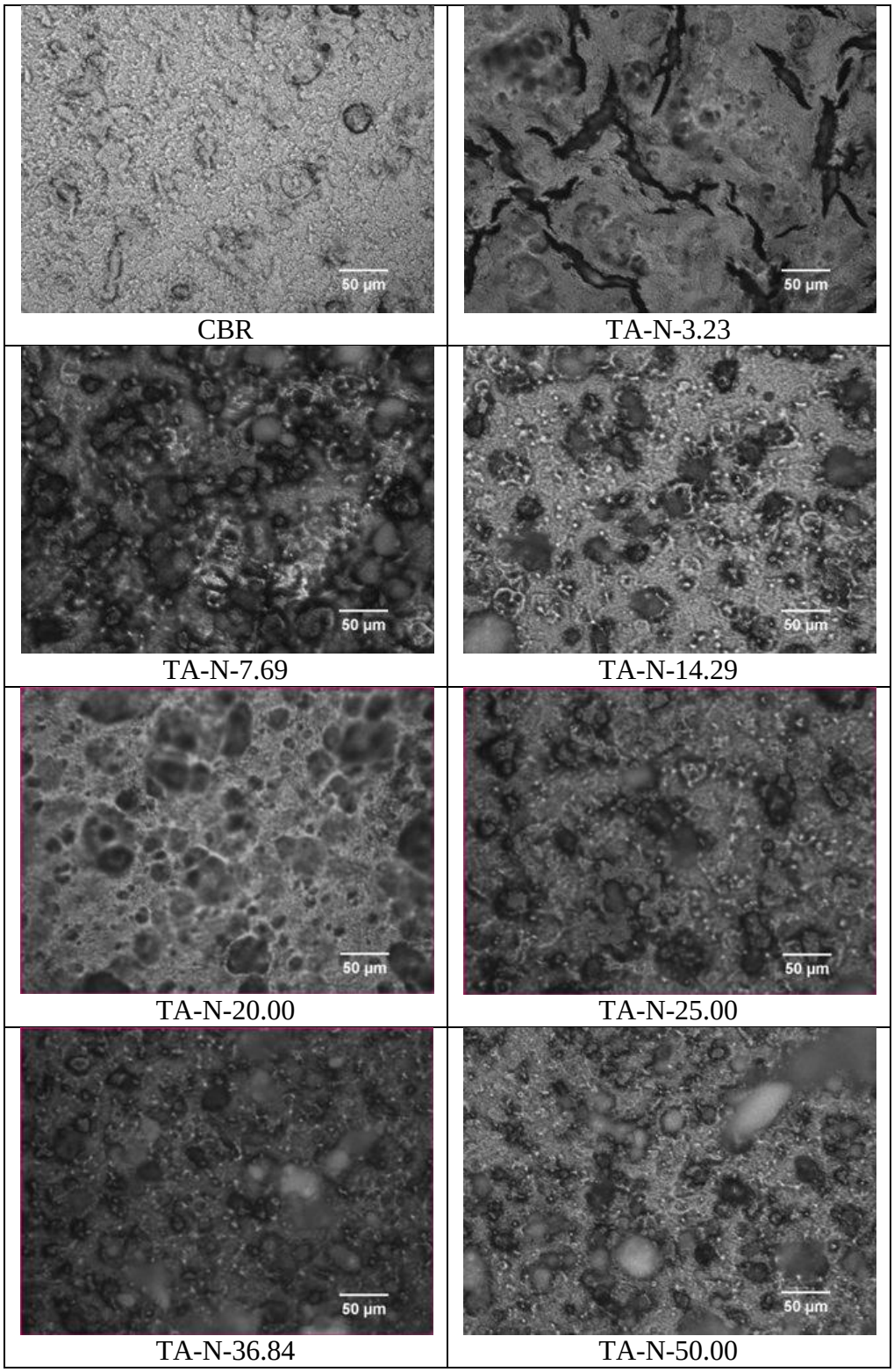
6.3.3. Silika Katılarak Aşılanmış Kopolimerlerden Pürüzlü Yüzey Sentezi ve Yüzey Karakterizasyonu

Bölüm 5.2.3.4'te ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi silika partiküller ile püskürtme yöntemi kullanılarak pürüzlü yüzeyler elde edildi. Elde edilen yüzeylerin su ile yaptığı temeas açısı değerleri Tablo 6.16'da görüldüğü gibidir.

Tablo 6.16: Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen aşılanmış CBR yüzeylerin temas açısı sonuçları.

Kopolimer	wt. %0 Silika	wt. %30 A380	wt. %30 A200	wt. %20 R974	wt. %30 R974	wt. %40 R974
TA-N-3.23	116	147	146	135	148	149
TA-N-7.69	117	147	147	135	154	149
TA-N-14.29	117	148	148	136	155	149
TA-N-20.00	117	148	147	138	157	150
TA-N-25.00	118	149	145	138	158	147
TA-N-36.84	119	149	148	143	158	152
TA-N-50.00	119	150	148	143	159	162

Hiç silika kullanmadan kopolimer çözeltisinin cam üzerine püskürtme yöntemiyle kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değerleri 116° ile 119° arasında değişirken kaplama çözeltisinin içerisine silika partikül ilave etmek temas açısı değerlerini arttırmıştır. Ağırlıkça %3'lük kopolimer-toluen çözeltisi içerisine kopolimer miktarının %30'u kadar A380 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değerleri 147° ile 150° arasında değişirken aynı konsantrasyonda A200 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değerleri 146° ile 148° arasında değişmiştir. Ağırlıkça %3'lük kopolimer toluen çözeltisi içerisine kopolimer miktarının %30'u kadar hidrofobik R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değeri ise 148° ile 159° arasında değişmiştir. Ağırlıkça %3'lük kopolimer toluen çözeltisi içerisine kopolimer miktarının %40'ı kadar hidrofobik R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin temas açısı değerlerinde azalış görüldüğü için kopolimer miktarının %30'u kadar hidrofobik R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeyler uygun bulundu.



Şekil 6.12: Polimer miktarının ağırlıkça %30'u kadar A-R974 silikası kullanılarak püskürtme yöntemi ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.

Hidrofobik silika (R974) ile daha yüksek temas açılarına ulaşılırken hidrofilik özellikte fakat partikül çapları farklı olan A200 ve A380 silikalarının arasında önemli

bir fark gözlenmemiştir. Yapılan denemelerin tamamında beslenen perfloro alkil etil akrilat miktarının arttırılmasıyla elde edilen yüzeylerin suyla yaptığı temas açı değerlerinde artış gözlenmiştir. Kaplamalara ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.12'de gösterilmiştir.

6.4. İklimlendirme Kabininin İçerisinde Yapılan Buz Birikim Testleri

Bölüm 6.1.5'te açıklandığı gibi solvent emdirilmiş çapraz bağlı CBR kauçuk yüzey bünyesinde en fazla solvent miktarını barındırdığı için buz birikim testlerine bu kauçukla devam edilmiştir. Bölüm 5.2.6'da ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi çeşitli yüzeyler üzerinde buz birikim testleri yapılmıştır. Farklı yüzeylerle yapılan buz birikim testlerine ait sonuçlar aşağıda ayrıntı olarak tartışılmıştır.

6.4.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum ve PTFE Yüzeylerin Buz Birikim Testleri

Alüminyum ve PTFE yüzeyleri kullanılarak elde edilen buz birikim testlerine ait -1°C'de yapılan denemelerin sonuçları sırasıyla Tablo 6.17 ve Tablo 6.18'de verilmiştir.

Tablo 6.17: -1°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.7	17.2161	22.1463	4.9302	575	32.2	4.5934	775	4.88
2	56.6	17.2837	22.9193	5.6356	605	35.5	4.7625	803	1.37
3	57.1	17.2824	23.5586	6.2762	610	36.7	5.1304	865	6.25
4	57.1	17.2836	22.4605	5.1769	605	32.2	4.8232	814	0.12
5	57.5	17.2158	22.3517	5.1359	602	32.1	4.7999	810	0.60
6	57.5	17.2162	22.5497	5.3335	610	32.9	4.8634	820	0.72
Ort	57.1				601		4.8288	815	2.32

Tablo 6.18: -1°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.2	15.9745	20.8173	4.8428	575	33.9	4.2857	723	0.85
2	57.4	15.8407	19.8434	4.0027	605	28.6	4.1986	708	2.87
3	57.2	15.8347	20.1217	4.2870	590	31.2	4.1221	695	4.64
4	58.0	15.9710	20.1128	4.1418	560	31.2	3.9825	672	7.87
5	56.3	15.9756	20.2250	4.2494	585	27.7	4.6022	776	6.47
6	54.6	15.9765	20.3572	4.3807	580	27.7	4.7444	800	9.76
Ort	56.6				583		4.3226	729	5.41

Alüminyum yüzey için birim alan başına biriken buz miktarı 815 g/m^2 iken PTFE yüzey için 729 g/m^2 olarak bulundu.

Alüminyum ve PTFE yüzeyleri kullanılarak elde edilen buz birikim testlerine ait -2°C'de yapılan denemelerin sonuçları sırasıyla Tablo 6.19 ve Tablo 6.20'de verilmiştir.

Tablo 6.19: -2°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	54.0	17.2193	22.3410	5.1217	568	28.8	5.3351	900	2.30
2	53.9	17.2869	22.0696	4.7827	543	27.7	5.1798	874	0.68
3	55.6	17.2157	22.0562	4.8405	620	28.3	5.1313	866	1.61
Ort	54.5				577		5.2154	880	1.53

Tablo 6.20: -2°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	55.6	15.8554	20.2838	4.4284	574	30.4	4.3701	737	0.15
2	53.3	15.8334	20.4903	4.6569	592	31.2	4.4778	755	2.62
3	53.3	15.8329	20.2448	4.4119	623	31.2	4.2442	716	2.78
Ort	54.1				596		4.3634	736	1.85

Alüminyum yüzey için birim alan başına biriken buz miktarı 880 g/m^{2}iken PTFE yüzey için 736 g/m^2 olarak bulundu.

Alüminyum ve PTFE yüzeyleri kullanılarak elde edilen buz birikim testlerine ait -3°C'de yapılan denemelerin sonuçları sırasıyla Tablo 6.21 ve Tablo 6.22'de verilmiştir.

Tablo 6.21: -3°C'de Alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.4	17.2827	22.6554	5.3727	590	28.6	5.6357	951	0.88
2	57.2	17.2836	22.7400	5.4564	585	29.5	5.5489	936	0.68
3	57.1	17.2913	22.4282	5.1369	595	27.7	5.5634	939	0.42
4	56.6	17.2837	23.1562	5.7125	590	29.5	5.8093	980	3.98
5	57.3	17.2832	22.4089	5.1257	595	28.6	5.3766	907	3.76
Ort	56.9				591		5.5868	942	1.94

Tablo 6.22: -3°C'de PTFE yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.1	15.9728	20.6467	4.6739	600	27.7	5.0620	854	2.08
2	57.8	15.9751	20.8905	4.9154	580	30.4	4.8507	818	2.18
3	57.1	15.9726	21.1565	5.6546	585	30.4	5.5802	941	12.5
4	55.7	15.9756	20.7052	4.7296	585	29.5	4.8098	811	3.01
5	56.8	15.9782	20.7265	4.5517	590	30.4	4.4918	758	9.42
Ort	56.7				588		4.9589	837	5.84

Alüminyum yüzey için birim alan başına biriken buz miktarı 942 g/m^{2}iken PTFE yüzey için 837 g/m^2 olarak bulundu.

-1, -2 ve -3°C' de Alüminyum ve PTFE yüzey üzerinde yapılan buz birikim testlerinden elde edilen sonuçlara göre Alüminyum yüzeyler PTFE yüzeylere oranla % 11-19 daha fazla buzlandığı görülmektedir.

6.4.2. CBR Kauçuğu ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı CBR Kauçuğu ile Kaplı Yüzeylerin Buz Birikim Testleri

Sadece CBR kauçuğu kullanılarak elde edilen buz birikim test sonuçları Tablo 6.23'te, çapraz bağlı CBR kauçuğu üzerine silikon yağı emdirilmiş buz birikim test sonuçları Tablo 6.24'te ve çapraz bağlı CBR kauçuğu üzerine PAO-6 emdirilmiş buz birikim test sonuçları Tablo 6.25'te özetlenmiştir.

Tablo 6.23: -2°C'de CBR kauçuğu ile kaplı yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	52.1	19.2900	25.4825	6.1925	650	31.8	5.8420	985	2.89
2	54.2	20.0314	25.8225	5.7911	652	30.5	5.6962	961	0.32
3	53.8	19.2896	25.0318	5.7422	700	30.9	5.5750	940	1.82
4	53.0	19.1608	24.0985	4.9377	685	26.1	5.6755	957	0.05
5	52.9	20.0215	26.2648	6.2433	645	30.9	6.0615	1023	6.75
6	53.8	20.9421	26.2478	5.3057	650	30.5	5.2187	880	8.09
Ort	53.3				664		5.6781	958	3.32

Tablo 6.24: -2°C'de silikon yağı emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	53.1	23.7520	29.5085	5.7565	540	30.9	5.5888	943	2.85
2	52.7	23.4910	28.4225	4.9315	545	28.8	5.1370	867	5.47
3	53.3	23.6215	29.1050	5.4835	550	29.5	5.5764	941	2.62
Ort	53.1				545		5.4341	917	3.64

Tablo 6.25: -2°C'de PAO-6 emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	53.0	20.1767	25.4315	5.2548	540	30.5	5.1687	872	0.01
2	52.7	20.0950	25.4799	5.3849	600	30.9	5.2281	882	1.16
3	52.9	20.1765	25.4211	5.2446	542	30.9	5.0918	859	1.47
4	54.0	20.0945	25.4543	5.3598	580	31.2	5.1537	869	0.28
5	53.2	20.1698	25.4084	5.2386	595	30.5	5.1527	869	0.30
6	54.9	20.0952	25.4646	5.3694	575	30.9	5.2130	879	0.87
Ort	53.4				572		5.1680	872	0.68

CBR yüzey üzerine birim alan başına biriken buz miktarı 958 g/m^2, silikon yağı emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey için 917 g/m^2 ve PAO-6 emdirilmiş çapraz bağlı CBR yüzey için 872 g/m^2 olarak saptandı. Tablo 23-25'ten elde edilen verilere göre üzerinde buz birikimini engellemesi açısından çapraz bağlı CBR kauçuğu üzerine PAO-6 emdirilmiş yüzey en avantajlı yüzeydir. Ardından sırasıyla çapraz bağlı CBR kauçuğu üzerine silikon yağı emdirilmiş yüzey ve sadece CBR kauçuğu kullanılarak elde edilen yüzey gelmektedir. Bu sonuç da sıvı emdirilen çapraz bağlı kauçuk yüzeylerin CBR kauçuğuna göre buz birikimini azalttığını kanıtlamaktadır.

6.4.3. Perfloro Akrilat Aşılanmış CBR Kauçuğu ve Silika Katılarak Elde Edilen Süperhidrofob Yüzeylerin Buz Birikim Testleri

Ağırlıkça %14.29 ve ağırlıkça %50.00 Zonyl TA-N monomer içeren aşılanmış CBR kopolimerler ile kaplı yüzeyler ve ağırlıkça %7.69 monomer içeren CBR kopolimeri ağırlıkça %3 konsantrasyonunda toluen içerisinde çözüldükten sonra polimer miktarının ağırlıkça %30'u oranında A-R974 silikası ilave edilerek hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığında temiz cam lameller üzerine püskürtülmesiyle süperhidrofob hale getirilen yüzeyler üzerine 30 ml -1°C'deki aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları belirlendi. Ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk için yapılan denemeler Tablo 6.26'da gösterilmektedir.

Tablo 6.26: -2°C'de ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.5	19.8944	25.7975	5.9031	540	31.2	5.6761	957	2.83
2	53.0	19.8733	26.0594	6.1861	540	30.9	6.0059	1013	2.82
3	53.6	19.8715	25.8889	6.0174	545	30.9	5.8421	986	0.01
Ort	54.4				542		5.8414	985	1.89

Ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk için yapılan denemeler Tablo 6.27'de gösterilmektedir.

Tablo 6.27: -2°C'de ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	54.1	20.2533	25.9314	5.6781	610	29.2	5.8337	984	0.44
2	52.0	20.2525	26.4329	6.1804	550	30.5	6.0791	1025	4.67
3	54.6	20.2532	25.9852	5.7320	605	31.2	5.5115	930	5.11
Ort	53.6				589		5.8081	980	3.40

Polimer miktarının ağırlıkça %30'u kadar R974 hidrofobik silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler için yapılan denemeler Tablo 6.28'de gösterilmektedir.

Tablo 6.28: -2°C'de silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yapılan denemeler.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	52.8	20.3533	25.4162	5.0629	600	31.2	4.8682	821	0.04
2	53.5	20.3535	25.3785	5.0250	595	30.9	4.8786	823	0.17
3	54.4	20.3530	25.1358	4.7828	595	29.5	4.8639	820	0.13
Ort	53.6				597		4.8702	822	0.12

Yüzeyler üzerine birim alan başına biriken buz miktarı ise ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk için 985 g/m^2, ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk için 980 g/m^2 ve süperhidrofob yüzey için 822 g/m^2 olarak bulundu.

-2°C'de CBR kauçuğunun yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı 958 g/m^2 olarak bulundu. CBR kauçuğuna perfloro akrilat aşılanması buz birikim miktarını azaltmayıp aksine arttırdı. Silika partiküller ile süperhidrofob hale getirilen CBR kauçuğu ise buz birikim miktarını 822 g/m^2 değerine kadar azaltsa da bu değer PTFE yüzeyine göre dezavantajlıdır. CBR kauçuğuna PAO-6 ve silikon yağı emdirmek CBR yüzeyine göre az da olsa buz birikim miktarını azaltabilmiştir. Fakat yine de -2°C'deki tüm yüzeyler karşılaştırıldığında en az buz birikim miktarı PTFE yüzey üzerinde görülmüştür. PTFE yüzeye göre hiç bir yüzey avantaj sağlayamamıştır.

6.4.4. Filtre Kağıdı ve Hidrofilik Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Üzerindeki Buz Birikim Testleri

Bölüm 5.2.6' da ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi -1°C'de hiçbir solvent emdirilmemiş filtre kağıdı yüzeyler için yapılan denemeler Tablo 6.29'da gösterilmektedir.

Tablo 6.29: -1°C'de filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	54.6	0.4364	5.0023	4.5659	585	27.3	5.0175	884	6.77
2	54.5	0.4461	4.8533	4.4072	580	26.8	4.9334	869	4.98
3	54.7	0.4485	4.5758	4.1273	590	27.7	4.4700	788	4.88
4	54.2	0.4471	4.6017	4.1546	585	27.7	4.4996	793	4.25
5	54.4	0.4485	4.6125	4.1640	575	27.3	4.5758	806	2.63
Ort	54.6				583		4.6993	828	4.70

-1°C'de formamid emdirilmiş filtre kağıdı için yapılan denemeler Tablo 6.30'da gösterilmiştir.

Tablo 6.30: -1°C'de formamid emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	54.1	0.4515	1.2312	0.7797	2.8370	500	12.66
2	55.6	0.4583	1.2384	0.7801	2.4205	427	3.88
3	57.1	0.4633	1.2292	0.7659	2.2921	404	8.98
4	55.0	0.4485	1.2517	0.8032	2.5277	445	0.38
5	54.8	0.4622	1.2862	0.8240	2.5134	443	0.19
Ort.	55.3	0.4568		0.7906	2.5181	444	5.22

-1°C'de etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı için yapılan denemeler Tablo 6.31'de gösterilmiştir.

Tablo 6.31: -1°C'de etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	54.3	0.4701	1.2673	0.7972	2.5643	452	8.14
2	54.5	0.4782	1.3317	0.8535	2.1356	376	9.94
3	55.2	0.4793	1.2745	0.7952	2.4306	428	2.50
4	55.3	0.4752	1.2517	0.7765	2.3409	413	1.28
5	56.4	0.4657	1.2562	0.7905	2.3849	420	0.57
Ort	55.1	0.4737		0.8026	2.3713	418	4.49

-1°C'de gliserin emdirilmiş filtre kağıdı için yapılan denemeler Tablo 6.32'de gösterilmiştir.

Tablo 6.32: -1°C'de gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	52.6	0.4671	1.2533	0.7862	1.3384	236	5.40
2	53.5	0.4536	1.2672	0.8136	1.1373	200	10.44
3	54.7	0.4245	1.1824	0.7579	1.2704	224	0.05
4	53.1	0.4334	1.2112	0.7778	1.2783	225	0.67
5	54.9	0.4221	1.2225	0.8004	1.3247	233	4.32
Ort	53.8	0.4401		0.7872	1.2698	224	4.17

Yapılan denemeler sonucunda -1°C'de filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı 828 g/m^2, formamid emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 444 g/m^2, etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 418 g/m^2 ve gliserin emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 224 g/m^2 olarak bulundu.

Aynı prosedür kullanılarak -3°C'de sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı, formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş yüzeyler için elde edilen buz birikim test sonuçları sırasıyla Tablo 6.33, 6.34, 6.35 ve 6.36'da verilmiştir.

Tablo 6.33: -3°C'de filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (s)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	56.5	0.4325	4.4586	4.0261	585	26.1	4.6277	816	4.18
2	58.1	0.4505	5.6058	5.0553	565	28.6	5.3028	934	9.80
3	58.1	0.4555	5.9017	5.4462	580	35.1	4.6549	820	3.61
4	57.3	0.4416	5.8045	4.7586	590	28.6	4.9915	880	3.36
5	57.5	0.4452	5.8045	4.3568	570	28.6	4.5701	805	5.37
Ort	57.5				578		4.8294	851	5.26

Tablo 6.34: -3°C'de formamid emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	58.3	0.4475	1.2876	0.8401	2.9851	526	3.78
2	56.5	0.4682	1.3098	0.8416	3.2312	569	4.15
3	57.5	0.4662	1.2904	0.8242	3.0753	542	0.87
4	56.9	0.4526	1.2017	0.7491	2.8846	508	7.02
5	57.7	0.4563	1.2112	0.7549	3.3360	588	7.53
Ort.	57.4	0.4582		0.8020	3.1025	547	4.67

Tablo 6.35: -3°C'de etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	57.4	0.4765	1.2548	0.7783	2.9457	519	2.28
2	56.6	0.4702	1.3635	0.8933	2.7068	477	10.21
3	58.0	0.4792	1.2853	0.8061	3.0607	539	1.53
4	58.0	0.4765	1.2956	0.8191	2.9739	524	1.34
5	57.1	0.4835	1.2728	0.7893	3.3852	597	12.30
Ort.	57.4	0.4772		0.8172	3.0145	531	5.53

Tablo 6.36: -3°C'de gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	%Sapma
1	57.8	0.4258	0.9178	0.4920	2.4770	437	11.64
2	57.8	0.4421	1.2016	0.7595	2.1643	381	2.45
3	58.3	0.4518	1.209	0.7572	2.0807	367	6.22
4	56.4	0.4417	1.2518	0.8101	2.2624	399	1.97
5	57.2	0.4408	1.2296	0.7888	2.1144	373	4.70
6	56.4	0.4486	1.2018	0.7532	2.2135	390	0.23
Ort.	57.3	0.4418		0.7268	2.2187	391	4.54

Yapılan denemeler sonucunda -3°C'de filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı 851 g/m^2, formamid emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 547 g/m^2, etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 531 g/m^2 ve gliserin emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde 391 g/m^2 olarak bulundu.

Yüzeyler üzerine emdirilen sıvının cinsi ve iklimlendirme kabininin sıcaklığının yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarına olan etkisi incelendi. Yapılan denemelerin tamamında ortam sıcaklığının -1°C'den -3°C'ye azaltılmasıyla yüzey üzerinde biriken buz miktarı kademeli olarak artmıştır. Bünyesine formamit, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş filtre yüzeyler; hiç sıvı emdirilmemiş filtre yüzey, PTFE ve Alüminyum yüzeye göre çok daha az buz biriktirdiği gözlendi. Filtre kağıdı üzerine etilen glikol ve formamit emdirmekle buzlanma miktarı azaltıldı fakat fazla fark gözlenmedi. Filtre kağıdına emdirilen solventlerden en iyi sonuç gliserin ile sağlandı. Gliserinin yapısında bulunan hidroksil gruplarının hareketliliğinden dolayı en iyi sonuç bu solvent ile sağlanmış olabilir Buzlanmayı önemli ölçüde azaltan solvent gliserin olarak tespit edildi.

6.5. İklimlendirme Kabininin İçerisinde Yapılan Buz Yapışma (Adhezyon) Testleri

Bölüm 5.2.7'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi çeşitli yüzeyler üzerinde buz yapışma testleri yapılmıştır. Farklı yüzeylerle yapılan buz yapışma testlerine ait sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

6.5.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum ve PTFE Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Yapışma Testleri

Alüminyum ve PTFE yüzeyleri kullanılarak elde edilen buz yapışma testlerine ait -10°C'de yapılan denemelerin sonuçları sırasıyla Tablo 6.37 ve Tablo 6.38'de verilmiştir.

Tablo 6.37: Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.685	3.685	29.2	792	8.45
2	0.685	3.685	23.0	624	14.58
3	0.685	3.685	27.0	733	0.28
4	0.685	3.685	28.5	773	5.85
Ort.			26.9	731	7.29

Tablo 6.38: PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.577	2.61	7.5	287	7.14
2	0.577	2.61	6.5	249	7.14
3	0.577	2.61	7.0	268	0
Ort.			7.0	268	4.76

Sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyler üzerine 50 µl saf su damlatılarak oluşturulan buzun Alüminyum yüzey üzerinden koparılması için 26.9 N'luk bir kuvvet ve 731 kPa değerinde basınç, oluşturulan buzun PTFE yüzey üzerinden koparmak için 7.0 N'luk bir kuvvet ve 268 kPa değerinde basınç gereklidir.

Menini ve Farzaneh PTFE ve alüminyum yüzeyler üzerindeki buzun koparılması için gerekli olan kuvvetleri sırasıyla 210 kPa ve 505 kPa olarak [Menini and Farzaneh, 2009], Dou ve arkadaşları da alüminyum yüzey üzerindeki buzun koparılması için gerekli olan kuvveti yaklaşık 800 kPa olarak belirtmişlerdir [Dou et al., 2014]. Bu çalışmada da yüzeyler üzerindeki buzu koparmak için PTFE için 268 kPa ve alüminyum için 731 kPa olarak bulunmuştur. Bulunan değerler literatür değerleri ile orantılıdır.

6.5.2. CBR, SMR-10, CR ve NBR Kauçuğu ile Kaplı Yüzeylerin Buz Yapışma Testleri

CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen buz yapışma test sonuçları sırasıyla Tablo 6.39, 6.40, 6.41 ve 6.42'de verilmiştir.

Tablo 6.39: CBR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.635	3.17	13.0	410	3.45
2	0.635	3.17	13.5	425	7.03
3	0.635	3.17	11.3	355	10.48
Ort.			12.6	397	6.98

Tablo 6.40: SMR-10 kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.640	3.22	12.9	401	4.68
2	0.640	3.22	13.0	404	3.94
3	0.640	3.22	14.7	457	8.62
Ort.			13.5	421	5.75

Tablo 6.41: CR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.635	3.17	12.6	398	8.70
2	0.635	3.17	14.0	440	1.09
3	0.635	3.17	14.9	469	7.61
Ort.			13.8	436	5.80

Tablo 6.42: NBR kauçuğu ile kaplı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.615	2.97	16.3	547	5.16
2	0.615	2.97	17.4	584	1.26
3	0.615	2.97	17.8	599	3.89
Ort.			17.1	577	3.44

Sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyler üzerine 50 µl saf su damlatılarak oluşturulan buzun CBR kauçuğu ile kaplı yüzey üzerinden koparılması için 12.6 N'luk bir kuvvet ve 397 kPa değerinde basınç, SMR-10 kauçuğu ile kaplı yüzey

üzerinden koparılması için 13.5 N'luk bir kuvvet ve 421 kPa değerinde basınç, CR kauçuğu ile kaplı yüzey üzerinden koparılması için 13.8 N'luk bir kuvvet ve 436 kPa değerinde basınç ve NBR kauçuğu ile kaplı yüzey üzerinden koparmak için 17.1 N'luk bir kuvvet ve 577 kPa değerinde basınç gereklidir.

Dou ve arkadaşları kauçuk yüzeyler üzerindeki buzu koparmak için gerekli olan kuvveti yaklaşık 400 kPa olarak belirtmişlerdir [Dou et al., 2014]. Bu çalışmada da farklı kauçuk yüzeyler üzerinde bulunan buz yapışma kuvvetleri 397 ile 577 kPa arasında değişmektedir. Dou ve arkadaşlarının rapor ettiği değerler ile bulunan değerler birbirlerini doğrular niteliktedir.

6.5.3. Perfloro Akrilat Aşılanmış CBR Kauçuğu ve Silika Katılarak Elde Edilen Süperhidrofob Yüzeylerin Buz Yapışma Testleri

Ağırlıkça %14.29 ve ağırlıkça %50.00 Zonyl TA-N monomer içeren aşılanmış CBR kopolimerler ile kaplı yüzeyler ve ağırlıkça %7.69 monomer içeren CBR kopolimeri ağırlıkça %3 konsantrasyonunda toluen içerisinde çözüldükten sonra polimer miktarının ağırlıkça %30'u oranında A-R974 silikası ilave edilerek hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığında temiz cam lameller üzerine püskürtülmesiyle süperhidrofob hale getirilen yüzeyler üzerine oda sıcaklığında 50 µl hacminde saf su oluşturulmuştur. Bu yüzeyler -30°C'deki derin dondurucuda 15 dk boyunca donmaya bırakılmıştır. Donmuş damla -10 °C ve %58±3 RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisine alınıp yaklaşık 15 dk bekletildikten sonra dinamometre ile buz damlasının kopması için gereken kuvvetler saptanmıştır. Ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk için yapılan denemeler Tablo 6.43'te gösterilmektedir.

Tablo 6.43: Ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.550	2.38	4.5	189	22.86
2	0.550	2.38	7.5	316	28.57
3	0.550	2.38	5.5	231	5.71
Ort.			5.8	246	19.05

Ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk için yapılan denemeler Tablo 6.44'te gösterilmektedir.

Tablo 6.44: Ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.575	2.6	9.0	347	11.18
2	0.575	2.6	9.4	362	7.24
3	0.575	2.6	12.0	462	18.42
Ort.			10.1	390	12.28

Polimer miktarının ağırlıkça %30'u kadar R974 hidrofobik silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler için yapılan denemeler Tablo 6.45'te verilmiştir.

Tablo 6.45: Silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.455	1.63	12.2	750	4.72
2	0.455	1.63	10.5	646	9.87
3	0.455	1.63	12.3	753	5.15
Ort.			11.7	716	6.58

Yapılan denemeler değerlendirildiğinde yüzeyler üzerine 50 µl hacminde saf su damlatılarak oluşturulan buzu ağırlıkça %14.29 monomer içeren CBR kauçuk yüzeyinden koparmak için 5.8 N'luk bir kuvvet ve 246 kPa değerinde basınç, ağırlıkça %50.00 monomer içeren CBR kauçuk için 10.1 N'luk bir kuvvet ve 390 kPa değerinde basınç ve silika katılarak elde edilen süperhidrofob yüzeyler için 11.7 N'luk bir kuvvet ve 716 kPa değerinde basınç gereklidir.

6.5.4. Filtre Kağıdı ve Hidrofilik Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Üzerinde Yapılan Buz Yapışma Testleri

Filtre kağıdı, gliserin emdirilmiş filtre kağıdı, formamit emdirilmiş filtre kağıdı ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıtları üzerinde de oluşturulan buzların yüzey

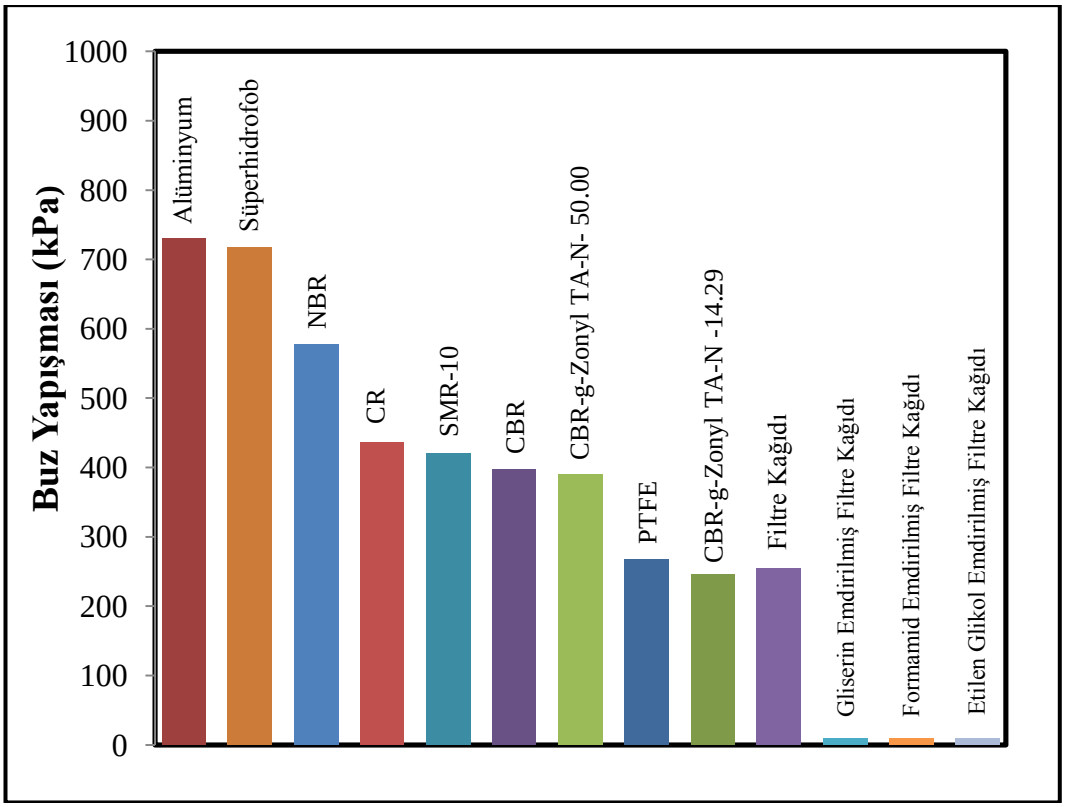
üzerinden kopması için uygulanması gereken kuvvetler saptandı. Tablo 6.46'da gösterildiği gibi filtre kağıdı üzerinden buzun koparılması için 6.63 N'luk bir kuvvet ve 254 kPa değerinde basınç gereklidir. Yapılan denemelerin ortalama sapma değeri % 4.31 olarak belirtilmiştir.

Tablo 6.46: Filtre kağıdı üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m^2)×10^5	F (N)	P (kPa)	% Sapma
1	0.577	2.615	6.20	237	6.65
2	0.577	2.615	6.90	264	3.89
3	0.577	2.615	6.80	260	2.38
Ort.			6.63	254	4.31

Gliserin, formamit ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı üzerine aktarılan donmuş damlanın çapı 0.577 cm olarak ölçüldü. Buzun emdirilmiş yüzeyler üzerinden kopması için uygulanan kuvvet 1 ile 19 kPa arasında değiştiğinden bu değerlerin ortalaması 9.5 kPa olarak kaydedildi. Zhu ve arkadaşları ise PDMS kaplamaya %20'den fazla silikon yağı emdirerek buz yapışma kuvvetini bu çalışmada gözlemlenen buz yapışma kuvvetinin yaklaşık iki katından fazla bir değerle 40 kPa olarak rapor etmişlerdir [Zhu et al., 2013].

PTFE, alüminyum, CBR, ağırlıkça %14.29 perfloro akrilat aşılanmış CBR, ağırlıkça %50 perfloro akrilat aşılanmış CBR, perfloro akrilat aşılanmış süperhidrofob CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuk kaplamalar ile filtre kağıdı, gliserin emdirilmiş filtre kağıdı, formamit emdirilmiş filtre kağıdı ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıtları üzerinde oluşturulan buzların yüzey üzerinden kopması için uygulanması gereken kuvvetler Şekil 6.13'te görüldüğü gibi karşılaştırıldı. Alüminyum yüzey üzerinden buzu koparmak için uygulanan kuvvet en fazla iken sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerindeki buzu koparmak için uygulanan kuvvetin en az olduğu tespit edilmiştir. Hidrofilik solvent emdirilmiş filtre kağıdı yüzeylerin buz yapışma kuvvetlerinin neredeyse 0 olduğu görülmektedir.



Şekil 6.13: Çeşitli yüzeylere ait buz yapışma kuvvetleri.

6.6. Yüzeylerde Damla Donma Süresi Denemeleri

Bölüm 5.2.8'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi, her bir yüzey için on farklı deneme yapılıp damla donma sürelerinin ortalaması kaydedilmiştir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 6.47'de özetlenmiştir.

Tablo 6.47: Farklı yüzeylere ait damla donma sürelerinin karşılaştırılması.

Yüzeyler	Damla Donma Süresi (s)	Ortalama % Sapma
PTFE	327	13
CBR-g-Zonyl TA-N (süperhidrofob)	90	11
Al	61	16
CBR kauçuğu ile kaplı yüzey	61	15
CBR-g-Zonyl TA-N-50	60	5
CBR-g-Zonyl TA-N-14.28	47	8

Tablo 6.47'de görüldüğü gibi çeşitli yüzeyler üzerindeki damla donma süreleri referans yüzeyler olan alüminyum ve PTFE yüzeyler ile karşılaştırıldığında süperhidrofob yüzeyin alüminyum yüzeye göre avantaj sağladığı fakat PTFE yüzeye oranla geri kaldığı görülmektedir. Ayrıca diğer tüm yüzeyler PTFE ve alüminyum yüzeye göre avantaj sağlayamamıştır. Öte yandan sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerine damla oluşturulduğunda yüzey üzerinde yayıldığı için damla donma süreleri tespit edilememiştir.

7. SONUÇLAR

Uygun kauçuk/solvent çifti seçimi için buzlanmanın gerçekleştiği sıfır altındaki sıcaklıklarda kırılgan hale geçmeyen ve esnek yapıda kalan CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçukları kullanıldı. Bunlar, oda sıcaklığında S_2Cl_2 ile çapraz bağlanarak film halinde kaplamalar yapıldı. Emilecek solvent olarak buharlaşma basıncı ve erime noktası çok düşük organik solventler seçilerek kaplanan çapraz bağlı polimerik yüzeylerin bu solventleri ne kadar emdiği ve buharlaşmadan bünyesinde ne kadar uzun süre tutabildiği saptandı. Sonuç olarak polialfaolefin ve silikon yağı solventleri hazırlanan çapraz bağlı kauçuk yüzeyler üzerinde 15 günden fazla tamamen buharlaşmadan kalabilmiştir. En fazla solvent miktarını en uzun süre bünyesinde tutabilen kauçuk CBR kauçuğu olduğundan CBR kauçuğu ile buz tutmayan yüzey testi denemelerimize devam edildi.

Yukarıdaki çalışmaya ilave olarak temas açısının buz birikimine olan etkisini incelemek amacıyla CBR kauçuğuna serbest radikalik kopolimerizasyonla perfloro alkil etil akrilat monomeri (Zonyl TA-N) aşılanarak farklı ıslanabilirlikte hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. Beslenen Zonyl TA-N miktarının arttırılmasıyla elde edilen yüzeylerin suyla yaptığı temas açı değerlerinde artarken serbest yüzey enerji değeri 20.2 değerinden 12.0 mN/m değerine kadar kademeli olarak azalmıştır.

Sentezlenen yüzeyler üzerine iklimlendirme kabini içerisinde aşırı soğutulmuş su damlacıkları püskürtülerek ağırlık artışı yöntemiyle buz birikim testleri yapılmıştır. Yapılan buz birikim denemeleri sonucunda CBR kauçuğu, Zonyl TA-N aşılanmış CBR kauçuğu, su temas açısı 154° olan süperhidrofob özellik kazandırılmış CBR kauçuğu, silikon yağı ve polialfa-olefin emdirilmiş çapraz bağlı CBR kauçuk yüzey, referans olarak kullanılan PTFE ve alüminyum yüzeylere göre önemli bir avantaj sağlamamıştır. Daha sonra, kullanılan solvent etkisi anlayabilmek için buz birikim denemelerimize selüloz esaslı filtre kağıdına gliserin, formamid ve etilen glikol emdirerek devam ettik. İklimlendirme kabininin içi -1°C ve -3°C sıcaklık ve %56±3 RH değerine ayarlandıktan sonra gerçekleştirilen buz birikim testlerinde hidrojen bağı yapabilen gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş selüloz esaslı filtre kâğıdı yüzeylerin, referans malzeme olarak kullandığımız alüminyum yüzeye göre %42 ile %73 arasında daha az buz birikimine sebep olduğu,

ve ayrıca PTFE yüzeye göre de %35 ile %69 arasında avantaj sağladığı saptandı. Buz birikim testlerinde iklimlendirme kabinin sıcaklığı -1°C'den -3°C'ye getirildiğinde yüzeyler üzerinde biriken buz miktarı artarken sıvı emdirilmiş yüzeylerin PTFE ve alüminyum yüzeylere göre çok daha az buz biriktirdiği gözlendi.

PTFE, alüminyum, CBR kauçuğu ile kaplı yüzey, Zonyl TA-N aşılanmış CBR, süperhidrofob özellik kazandırılmış CBR, SMR-10, CR ve NBR kauçuk kaplamalar üzerinde buz yapışma kuvveti testleri ayrıca gerçekleştirildi. PTFE ve alüminyum yüzey üzerinde buz yapışma kuvveti sırasıyla 268 ve 731 kPa olarak tespit edilirken kauçuk yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvveti 397-577 kPa aralığında değişmiştir. Gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş yüzeylerde ise buz yapışma kuvveti 1 ile 19 kPa arasında bulunarak bu değer referans olarak aldığımız alüminyum ve PTFE yüzeye göre çok düşüktür. Sıvı emdirilmiş yüzeylerin buz yapışması kuvvetini diğer yüzeylere oranla önemli şekilde azalttığı saptandı.

Bunların dışında, PTFE, alüminyum, CBR kauçuğu ile kaplı yüzey, Zonyl TA-N aşılanmış CBR kauçuğu ve süperhidrofob özellik kazandırılmış CBR kauçuğu üzerinde musluk suyu damlası oluşturularak damla donma süreleri incelendi. PTFE ve alüminyum yüzey üzerinde su damlasının donma süresi sırasıyla 327±13 s ve 61±16 s olarak tespit edilirken CBR kauçuğunda, ağırlıkça %14.28 Zonyl TA-N aşılanmış CBR kauçuğu, ağırlıkça %50 Zonyl TA-N aşılanmış CBR kauçuğu ve süperhidrofob CBR kauçuğu üzerinde bu değerler sırasıyla 61±15 s, 47±8, 60±5 ve 90±11 s olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sıvı damlasının yüzey üzerinde donma süresini en fazla geciktiren yüzey PTFE olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Anand S., Paxson A. T., Dhiman R., Smith D. J., Varanasi K. K., (2012), "Enhanced condensation on Lubricant-Impregnated nanotextured surfaces", ACS Nano, 6, 10122-10129.

Bauer U., Federle W., (2009), "The insect-trapping rim of Nepenthes pitchers Surface structure and function", Plant Signaling Behaviour, 4, 1019–1023.

Bharathidasan T., Kumar S. V., Bobji M. S., Chakradhar R. P. S., Basu B. J., (2014), "Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces", Applied Surface Science, 314, 241–250.

Bocquet L., Lauga E. A., (2011), "A smooth future?" Nature Materials, 10, 334-337.

Bohn H. F., Federle W., (2004), "Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 101, 14138–14143.

Canter N., (2012), "Self-lubricating omniphobic surface", Tribilogy & Lubrication Technology, 68, 10-11.

Cao L., Jones A. K., Sikka V. K., Wu J., Gao D., (2009), "Anti-Icing superhydrophobic coatings", Langmuir, 28, 12444–12448.

Chen J., Dou R., Cui D., Zhang Q., Zhang Y., Xu F., Zhou X., Wang J., Song Y., Jiang L., (2013), "Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate", Applied Materials & Interfaces, 5, 4026-4030.

Chen J., Liu J., He M., Li K., Cui D., (2012), "Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion", Applied Physics Letters, 101 (11), 1-3.

Chen L., Geissler A., Bonaccurso E., Zhang K., (2014), "Transparent slippery surfaces made with sustainable porous cellulose lauroyl ester films", Applied Materials & Interfaces, 6, 6969-6976.

Daniel D., Mankin M. N., Belisle R. A., Wong T. S., Aizenberg J., (2013), "Lubricant-infused micro/nano-structured surfaces with tunable dynamic omniphobicity at high temperatures", Applied Physics Letters, 102 (23), 1-4.

Dou R., Chen J., Zhang Y., Wang X., Cui D., Song Y., Jiang L., Wang J., (2014), "Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer", Applied Materials & Interfaces, 6, 6998-7003.

Drigo A., Alocco G., (1955), Pratik Fizik, 2. Cilt, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Epstein A. K., Wong T. S., Belisle R. A., Boggs E. M., Aizenberg J., (2012), “Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance”, Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109, 13182-13187.

Erbil H. Y., (2006), “Surface chemistry of solid and liquid interfaces”, 1st Edition, Blackwell.

Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S. A., (2011), “Anti-icing performance of superhydrophobic surface”, Applied Surface Science, 257, 6264-6269.

Farzaneh M., (2011), “Anti-icing and deicing techniques”, Cold Regions Science and Technology, 65, 1-4.

Ge L., Ding G., Wang H., Yao J., Cheng P., Wang Y., (2013), “Anti-icing property of superhydrophobic octadecyltrichlorosilane film and its ice adhesion strength”, Journal of Nanomaterials, 278936, 1-5.

Good R. J., (1993), “Contact angle wettability and adhesion”, 1st Edition, VSP Utrecht.

Guo P., Yongmei Z., Mengxi W., Cheng S., Yucai Li., Lei J., (2012), “Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces”, Advanced Materials, 24, 2642–2648.

Hao P., Lv C., Zhang X., (2014), “Freezing of sessile water droplets on surfaces with various roughness and wettability”, Applied Physics Letters, 104 (16), 1-5.

He M., Wang J., Li H., Song Y., (2011a), “Super-hydrophobic surfaces to condensed micro-droplets at temperatures below the freezing point retard frost/ice formation”, Soft Matter, 7, 3993-4000.

He M., Li H., Wang J., Song Y., (2011b), “Superhydrophobic surface at low surface temperature”, Applied Physics Letters, 98 (9), 1-3.

He M., Wang J., Li H., Jin X., Wang J., Liu B., Song Y., (2010), “Super-hydrophobic film retards frost formation”, Soft Matter, 6 (11), 2396–2399.

He Y., Jiang C., Cao X., Chen J., Tian W., Yuan W., (2014), “Reducing ice adhesion by hierarchical micro-nano-pillars”, Applied Surface Science, 305, 589–595.

Huang Y., Hu M., Yi S., Liu X., Li H., Huang C., Luo Y., Li Y., (2012), “Preparation and characterization of silica/fluorinated acrylate copolymers hybrid films and the investigation of their icephobicity”, Thin Solid Films, 520 (17), 5644–5651.

Jiang X., Zou D., Xiang Z., Kong X. Z., Zhu X., Zhang Z., (2014), “Styrene-butyl acrylate copolymers latexes prepared with different functional monomers and their application as anti-icing coatings.” Journal of Polymer Research, 21 (6), 473.

Jung S., Dorrestijn M., Raps D., Das A., Megaridis C. M., Poulikakos D., (2011), “Are superhydrophobic surfaces best for icephobicity?”, Langmuir, 27, 3059–3066.

Kim P., Kreder M. J., Alvarenga J., Aizenberg J., (2013), “Hierarchical or not? Effect of the length scale and hierarchy of the surface roughness on omniphobicity of lubricant-ınfused substrates”, Nano Letters, 13, 1793-1799.

Kim P., Wong T. S., Alvarenga J., Kreder M. J, Adorno-Martinez W. E., Aizenberg J., (2012), “Liquid-infused nano-structured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance”, ACS Nano, 6, 6569-6577.

Kulinich S. A., Farhadi S., Nose K., Du X. W., (2011), “Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?,” Langmuir, 27, 25–29.

Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009a), “Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces”, Applied Surface Science, 255, 8153-8157.

Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009b), “How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces,” Langmuir, 25, 8854–8856.

Kulinich S. A., Farzaneh M., (2011), “On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings”, Cold Regions Science and Technology, 65, 88-96.

Lafuma A., Quere D., (2011), “Slippery pre-suffused surfaces”, EPL: A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, 96 (56), 1-4.

Li J., Kleintschek T., Rieder A., Cheng Y., Baumbach T., Obst U., Schwartz T., Levkin P. A., (2013), “Hydrophobic liquid-infused porous polymer surfaces for antibacterial applications”, ACS Applied Materials & Interfaces, 5, 6704-6711.

Liu H., Zhang P., Liu M., Wang S., Jiang L., (2013), “Organogel-based thin films for self-cleaning on various surfaces”, Advanced Materials, 25, 4477-4481.

Liu Z., Gou Y., Wang J., Cheng S., (2008), “Frost formation on a super-hydrophobic surface under natural convection conditions”, International Journal of Heat and Mass Transfer, 51, 25–26, 5975–5982.

Liu Z., Zhang X., Wang H., Meng S., Cheng S., (2007), “Influences of surface hydrophilicity on frost formation on a vertical cold plate under natural convection conditions”, Experimental Thermal and Fluid Science, 31, 7, 789–794.

Ma W., Higaki Y., Otsuka H., Takahara A., (2013), “Perfluoropolyether-infused nano-texture: a versatile approach to omniphobic coatings with low hysteresis and high transparency”, Chemical Communications, 49, 597-599.

Manabe K., Nishizawa S., Kyung K. H., Shiratori S., (2014), “Optical phenomena and antifrosting property on biomimetics slippery fluid-infused antireflective films via layer-by-layer comparison with superhydrophobic and antireflective films”, Applied Materials & Interfaces, 6, 13985-13993.

Mello I. L., Delpech M. C., Coutinho F. M. B., Albino F. F. M., (2006), “Viscometric study of high-cis polybutadiene in toluene solution”, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17, 194–199.

Meuler A. J., Smith J. D., Varanasi K. K., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E., (2010), “Relationship between water wettability and ice adhesion”, ACS Applied Materials and Interfaces, 2, 3100-3110.

Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J. A., Krupenkin T., Aizenberg J., (2010), “Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets”, ACS Nano, 4, 7699–7707.

Nosonovsky M., (2011), “Slippery when wetted”, Nature, 477, 412-413.

Parent O., Ilinca A., (2011), “Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review”, Cold Regions Science and Technology, 65, 88–96.

Peng C., Xing S., Yuan Z., Xiao J., Wang C., Zeng J., (2012), “ Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade”, Applied Surface Science, 259, 764-768.

Qiu R., Zhang Q., Wang P., Jiang L., Hou J., (2014), “Fabrication of slippery liquid-infused porous surface based on carbon fiber with enhanced corrosion inhibition property”, Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects, 453, 132-141.

Rykaczewski K., Anand S., Subramanyam S. B., Varanasi K. K., (2013), “Mechanism of frost formation on Lubricant-Impregnated Surfaces”, Langmuir, 29, 5230-5238.

Saçak M., (2005), “Polimer teknolojisi”, 2. Baskı, Gazi Kitabevi.

Saito H., Takai K., Yamauchi G., (1997), “Water and ice-repellent coatings”, Surface Coatings International, 80, 168-171.

Shillingford C., MacCallum N., Wong T. S., Kim P., Aizenberg J., (2014), “Fabrics coated with lubricated nanostructures display robust omniphobicity”, Nanotechnology, 25 (1), 1-12.

Smith J. D., Dhiman R., Anand S., Reza-Garduna E., Cohen R. E., McKinley G. H., Varanasi K. K., (2013), “Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces”, Soft Matter, 9, 1772-1780.

Stone H. A., (2012), “Ice-phobic surfaces that are wet”, ACS Nano, 6, 6536–6540.

Subramanyam S. B., Rykaczewski K., Varanasi K. K., (2013), “Ice adhesion on Lubricant-Impregnated textured surface”, Langmuir, 29, 13414-13418.

Tang L., Li Y., Wu X., Shan X., Wang W., (2004), “Synthesis and properties of fluoropolyacrylate coatings”, Polymers for Advanced Technologies, 15, 39-42.

Tourkine P., Merrer L. M., Quéré D., (2009), “Delayed freezing on water repellent materials”, Langmuir, 25, 7214–7216.

Tuteja A., Choi W., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E., (2008), "Robust omniphobic surfaces", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105, 18200–18205.

Vahapoğlu V., (2006), "Kauçuk türü malzemeler II. sentetik kauçuk", Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 9 (1), 44-55.

van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J., (1988), "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", Chemical Reviews, 88, 927-941.

Varanasi K. K., Deng T., Smith J. D., Hsu M., Bhate N., (2010), "Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces", Applied Physics Letter, 97 (23), 1-3.

Wang H., He G., Tian Q., (2012), "Effects of nano-fluorocarbon coating on icing", Applied Surface Science, 258, 7219–7224.

Wang H., Tang L., Wu X., Dai W., Qiu Y., (2007), "Fabrication and anti-frosting performance of super hydrophobic coating based on modified nano-sized calcium carbonate and ordinary polyacrylate", Applied Surface Science, 253, 22, 8818–8824.

Web 1, (2014), http://www.surface-tension.org/news/54.html, (Erişim Tarihi: 18/11/2014).

Web 2, (2014), http://tr.wikipedia.org/wiki/Gliserin, (Erişim Tarihi: 9/10/2014).

Web 3, (2014), http://www.biyoner.com.tr/sayfa.asp?ID=12&k=teknik-gliserin, (Erişim Tarihi: 9/10/2014).

Web 4, (2014), http://en.wikipedia.org/wiki/Formamide, (Erişim Tarihi: 9/10/2014).

Wenzel, R. N., (1936), "Resistance of solid surfaces to wetting by water", Industrial and Engineering Chemistry, 28, 98.

Wier K. A., McCarthy T. J., (2006), "Condensation on ultrahydrophobic surfaces and its effect on droplet mobility: ultra-hydrophobic surfaces are not always water repellant", Langmuir, 22, 2433–2436.

Wilson P. W., Lu W., Xu H., Kim P., Kreder M. J., Alvarenga J., Aizenberg J., (2013), "Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS)", Physical Chemistry Chemical Physics, 15, 581-585.

Wong T. S., Kang S. H., Tang S. K. Y., Smythe E. J., Hatton B. J., Grinthal A., Aizenberg J., (2011), "Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity", Nature, 477, 443–447.

Xiao L., Li J., Mieszkin S., Fino A. D., Clare A. S., Callow M. E., Callow J. A., Grunze M., Rosenhahn A., Levkin P. A., (2013), "Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties", ACS Applied Materials & Interfaces, 5, 10074-10080.

Yang J., Song H., Ji H., Chen B., (2014), “Slippery lubricant-infused textured aluminum surfaces”, Journal of Adhesion Science and Technology, 28 (19), 1949-1957.

Yang S., Xia Q., Zhu L., Xue J., Wang Q., Chen Q., (2011), “Research on the icephobic properties of fluoropolymer-based materials”, Applied Surface Science, 257, 4956-4962.

Yin L., Xia Q., Xue J., Yang S., Wang Q., Chen, Q., (2010), “ In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability”, Applied Surface Science, 256, 6764−6769.

Yuan Z., Bin J., Wang X., Liu Q., Zhao D., Chen H., Jiang H., (2012), “Preparation and anti-icing property of a lotus-leaf-like superhydrophobic low-density polyethylene coating with low sliding angle”, Polymer Engineering and Science, 52 (11), 2310-2315.

Zhu L., Xue J., Wang Y., Chen Q., Ding J., Wang Q., (2013), “Ice-phobic coatings based on silicon-oil-infused polydimethylsiloxane”, ACS Applied Materials & Interface, 5, 4053-4062.

Zou M., Beckford S., Wei R., Ellis C., Hatton G., Miller M., (2011), “Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength”, Applied Surface Science, 257, 3786-3792.

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem YÜCEEL, 1988 yılında Gebze'de doğdu. İlk ve orta öğretimini Gebze Atatürk İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini Darıca Neşet Yalçın (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki lisans eğitimini 2011 yılında tamamlayarak, aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.