

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUZLANMAYI ÖNLEYİCİ POLİMER KAPLAMA SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

SALİH ÖZBAY
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUZLANMAYI ÖNLEYİCİ POLİMER
KAPLAMA SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

SALİH ÖZBAY
DOKTORA 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
ANTI-ICING POLYMER COATINGS

SALİH ÖZBAY
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL

GEBZE
2015



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/06/2015 tarih ve 2015/36 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/06/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Salih Özbay'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

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

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ

ÜYE : Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE : Prof. Dr. Veli DENİZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Buzlanma uçaklar, gemiler, rüzgâr türbinleri, telekomünikasyon antenleri gibi modern yaşamın birçok altyapısını olumsuz olarak etkilemektedir. Bu çalışmada sıvı emdirilmiş kauçuk, PP-elyaf ve selüloz esaslı filtre kâğıdı gibi farklı özelliklere sahip çeşitli yüzeylerin ve ayrıca referans olarak kullanılan alüminyum, PTFE yüzeylerin buz tutmama özellikleri buz birikimi, buz yapışma kuvveti ve damla donma süresi testleri ile karakterize edildi. Hazırlanan tüm yüzeylerin üzerine iklimlendirme kabini içerisinde aşırı soğutulmuş su damlacıkları püskürtülerek, ağırlık artışı yöntemiyle buz birikim testleri yapıldı. SBR kauçuğuna serbest radikalik polimerizasyonla perfloroalkil etil akrilat monomeri aşılandı ve silika partikül ilavesiyle süperhidrofob yüzeyler hazırlandı ve bu yüzeylerin buz tutmama özellikleri karakterize edildi. Pürüzlü olmayan numunelerin serbest yüzey enerjileri, temas açısı ölçümlerinden hesaplandı ve bu yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile buz tutmama özellikleri arasındaki ilişki incelendi. Su denge temas açısı değerlerinin 75°'den 105°'ye kadar artmasına ve serbest yüzey enerji değerinin 39.2 mJ/m²'den 21.8 mJ/m²'ye kadar azalmasına bağlı olarak buz yapışma kuvveti değerleri 1217 kPa değerinden 268 kPa değerine kadar azaldı ve buz oluşum süresi 40 saniyeden 315 saniyeye kadar arttı. Yapılan denemeler sonucunda hidrojen bağı yapabilen gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarı, diğer solventlerin emdirildiği yüzeyler ve katı referans yüzeylere göre daha düşük bulundu. En az buz birikimine sebep olan gliserin emdirilen filtre kâğıdı yüzeyi, -2°C'de ve benzer şartlar altındaki buz birikimi testine sokulan PTFE yüzeye göre % 64, alüminyum yüzeye göre ise % 70 daha az buz birikimine sebep oldu.

Anahtar Kelimeler: Buzlanmayı önleyici kaplama, sıvı emdirilmiş yüzeyler, buz birikimi, buz yapışma kuvveti, damla donma süresi, süperhidrofob yüzey.

SUMMARY

Icing adversely affects airplanes, ships, wind turbines and telecommunication antennas which are infrastructure of the modern life. In this study, we investigated the anti-icing properties of various solvent impregnated rubber, PP-fiber and cellulose based filter paper surfaces and also aluminium and PTFE surfaces which were selected as reference materials by using ice accretion, ice adhesion strength and drop freezing time methods. Supercooled droplets were sprayed in an environmental chamber to determine the weight increase of formed ice on the surface. Superhydrophobic surfaces were prepared with perfluoroalkyl ethyl acrylate grafted SBR rubber after addition of fumed silica powders. Anti-icing tests were also applied to these superhydrophobic surfaces. Surface free energy values of the reference materials were calculated by using contact angle results, relationship between surface free energy and anti-icing properties of the surfaces was investigated. It was found that ice adhesion strength decreased from 1217 kPa to 268 kPa and ice formation time increased from 40 s to 315 s with increase of equilibrium contact angle from 75° to 105° and with decrease of surface free energy from 39.2 mJ/m² to 21.8 mJ/m². It was found that ice accretion on surfaces impregnated with hydrogen bonding solvents such as glycerine, formamide and ethylene glycol were substantially lower than other solvent impregnated surfaces and solid reference surfaces. The best performance was determined for glycerin impregnated filter paper at -2 °C, where ice accretion was 64 % lower than that of reference PTFE and 70 % lower than that of aluminum surfaces.

Keywords: Anti-icing coating, liquid-infused surfaces, ice accretion, ice adhesion force, drop freezing time, superhydrophobic surface.

TEŞEKKÜR

Lisanüstü eğitimime başladığımdan bu yana çalışmalarımın tamamında engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bitmek tükenmek bilmeyen azmiyle bizlere örnek olan çok değerli sayın hocam Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Beni yetiştiren, hayatımın her anında sürekli yanımda olan, benden maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren babam Mehmet Nuri Özbay, annem Dilek Özbay, kardeşim Hakkı Özbay ve aile büyüklerim Perihan Özbay ve Zehra Özbay'a,

Çalışmalarım esnasında dostluğunu, bilgisini ve desteğini esirgemeyen Çiğdem Yüceel, Fatih Tarlak, Melik Öksüz, Merve Dandan Doğancı, Fırat Kayabaşı, Ruhi Çiçek, Sibel Bölek, Gülşah Ozan Aydın, Öznur Kayhan, Bedriye Nur Yeşil, Ömür Aras, İbrahim Korkut, İkrime Orkan Uçar, Uğur Cengiz, Nevin Atalay Gengeç, Elif Öztürk ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

Tez çalışmalarımında kullandığım kauçukların temininde benden yardımını esirgemeyen Sn. Bekir Sönmez'e, SEM görüntülerinin temininde bilgi ve desteğini esirgemeyen Sn. Ahmet Nazım'a,

Tez çalışmamın temelini oluşturan "Poröz Polimer/Emdirilmiş Sıvı Çifti İçeren Buzlanmayı Önleyici Kaplama Sentezi ve Karakterizasyonu" konulu proje çalışmasına sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK'a,

Son olarak ve benim için en önemlisi Türk Milleti'ne kendi bayrağımız altında özgürce yaşama, çalışma ve eğitim imkânı sunan Mustafa Kemal Atatürk, silah arkadaşları ve aziz şehitlerimizi rahmetle anar, şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	2
2. BUZ OLUŞUMU	4
2.1. Aşırı Soğutulmuş Su	7
2.2. Buzlanmayı Önleyici Katı Yüzeyler	9
2.3. Kaygan Sıvı Emdirilmiş Yüzeyler	25
2.4. Yüzeylerde Buzlanmanın Test Edilmesi	31
2.4.1. Buz Birikim Testleri	32
2.4.2. Buz Yapışma Testleri	37
2.4.3. Damla Donma Süresi Testleri	41
3. NEMLİ HAVA VE ÖZELLİKLERİ	45
3.1. Bağlı Nem ve Mutlak Nem	45
3.2. Havanın Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar	47
3.2.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu	47
3.2.2. Çiğ Noktası Sıcaklığı ile Bağlı Nemin Tespiti	49
3.2.3. Saçlı Higrometre Metodu ile Bağlı Nemin Tespiti	49
4. TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİ	51
4.1. Temas Açısı Kavramı	51
4.2. Yüzey Gerilimi	54
4.3. Serbest Yüzey Enerji	54
4.3.1. Owens-Wendt Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı	55
4.3.2. Van Oss-Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı	58

5. MATERYAL-METOT	61
5.1. Materyal	61
5.1.1. Kullanılan Kauçuklar	61
5.1.2. Solvent Emdirme İşleminde Kullanılan Kimyasallar	61
5.1.2.1. Organik Solventler	61
5.1.2.2. Hidrofilik Solventler	62
5.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler	63
5.2. Metot	66
5.2.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama Yöntemi	66
5.2.2. Kauçuk Yüzeylerin Çapraz Bağlanması	66
5.2.2.1. Püskürtme (Sprey) Yöntemiyle Çapraz Bağlı Kauçuk Film Kaplama	67
5.2.2.2. Çapraz Bağlı Kauçuklara Solventlerin Emdirilmesi	68
5.2.3. Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri	68
5.2.3.1. SBR Kauçuğunun Zonyl TA-N Monomeri ile Aşı Kopolimerizasyonu	68
5.2.3.2. Kopolimer Karakterizasyonu	70
5.2.3.3. SBR ve Zonyl TA-N Aşılansmış SBR Kopolimerlerinden İnce Düz Film Eldesi	71
5.2.3.4. SBR ve Zonyl TA-N Aşılansmış SBR Kopolimerlerinden Pürüzlü Yüzey Eldesi	72
5.2.4. PP-Elyaf ve Filtre Kağıdına Çeşitli Solventlerin Emdirilmesi	72
5.2.5. Yüzey Karakterizasyonu	73
5.2.5.1. Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerji Hesabı	73
5.2.5.2. Yüzeylerin Optik Mikroskop ile İncelenmesi	74
5.2.6. Buz Birikim Testleri	75
5.2.7. Buz Yapışma Testleri	81
5.2.8. Damla Donma Süresi Testleri	83
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	85
6.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama	85
6.2. Çapraz Bağlı Kauçukların Çeşitli Sıvıları Emme Kapasitesi ve Bu Sıvıları Üzerinde Tutma Süreleri	87

6.3. SBR Kauçuğunun Perfloro Akrlat Monomer ile Aşı	90
Kopolimerizasyonu	
6.3.1. Farklı Zonyl TA-N Besleme Şartlarında Gerçekleştirilen Aşı	93
Polimerizasyonları	
6.3.2. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Yüzey Eldesi	101
6.3.2.1. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Düz Film Eldesi	101
6.3.2.2. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Pürüzlü Yüzey	104
Eldesi	
6.4. Buz Birikim Testleri	116
6.4.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan PTFE Üzerinde Yapılan	117
Buz Birikim Testleri	
6.4.2. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum Üzerinde	118
Yapılan Buz Birikim Testleri	
6.4.3. Cam Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	119
6.4.4. PP-Elyaf Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	120
6.4.5. PP Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	121
6.4.6. Bakır Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	123
6.4.7. Çelik Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	123
6.4.8. SBR ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı SBR Kauçuğu ile	124
Kaplı Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	
6.4.9. EPDM ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı EPDM Kauçuğu ile	126
Kaplı Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	
6.4.10. Zonyl TA-N Aşılınmış SBR Kauçuk Kaplamalar Üzerinde	127
Yapılan Buz Birikim Testleri	
6.4.11. Farklı Sıvılar Emdirilmiş PP-Elyaf Üzerinde Yapılan Buz	129
Birikim Testleri	
6.4.12. Filtre Kağıdı ve Farklı Sıvılar Emdirilmiş Filtre Kağıdı	131
Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri	
6.4.13. Çeşitli Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testlerinin	136
Karşılaştırılması	
6.5. Buz Yapışma Testleri	142
6.5.1. Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Yüzeyler Üzerinde Yapılan	146
Buz Yapışma Testleri	

6.5.2. Buz Yapışma Testlerinin Karşılaştırılması	146
6.6. Damla Donma Süresi Testleri	150
7. SONUÇLAR	154
KAYNAKLAR	158
ÖZGEÇMİŞ	168
EKLER	169

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
C_p	: Sabit basınçta özgül ısı
cm	: Santimetre
cSt	: Centistoke
dk	: Dakika
h	: Entalpi
F	: Kuvvet
k_H	: Huggins sabiti
k_K	: Kraemer sabiti
kPa	: kilopascal
m_1	: Yüzeyin buz birikim testinden önceki ağırlığı
m_2	: Yüzeyin buz birikim testinden sonraki ağırlığı
M_n	: Sayıca ortalama mol kütlesi
M_v	: Viskozite ortalama mol kütlesi
M_w	: Kütlece ortalama mol kütlesi
nm	: Nanometre
P	: Basınç
Pa	: Pascal
R_{rms}	: Karakök ortalama pürüzlülük
sn	: Saniye
t	: Aşırı soğutulmuş suyun püskürtülme süresi
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
W_a	: Adezyon işi
W_c	: Kohezyon işi
wt. %	: Ağırlıkça yüzde
X	: Metrekaredeki buz birikimi
μm	: Mikrometre
η	: İntrensik viskozite
ρ	: Yoğunluk

θ_e	: Denge temas açısı
$\theta_a-\theta_r$: İlerleyen ve gerileyen temas açısı
γ_s^{Tot}	: Toplam serbest yüzey enerjisi
γ_{SL}	: Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	: Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
RH	: Bağıl nem
V	: Püskürtülen aşırı soğutulmuş suyun hacmi
V=30 ml	: Eğer yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtmüş olsaydı yüzey üzerinde briket buz miktarı
Al	: Alüminyum
BA	: Butil akrilat
BPO	: Benzoil peroksit
Br	: α -bromonaftalen
CAH	: Temas açısı karmaşası
EG	: Etilen glikol
EPDM	: Etilen propilen kauçuğu
FAS-17	: Heptadekaflorodesil trimetoksisilan
Form	: Formamid
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HD	: Heptadekan
HEMA	: β -hidroksi etil metakrilat
IR	: İzopren kauçuğu
MeI	: Metilen iyodür
MMA	: Metil metakrilat
MPS	: 3-metakriloksipropil-trimetoksisilan
NR	: Doğal kauçuk
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SBR	: Stiren butadien kauçuğu
PAO	: Polialfaolefin
PBMA	: Poli(butil metakrilat)
PC	: Polikarbonat

PDMS	: Poli(dimetil siloksan)
PEMA	: Poli(etil metakrilat)
POSS	: Polihedral oligomerik silsesquioxane
PP	: Polipropilen
PTFE	: Politetrafloroetilen, teflon
PU	: Poliüretan
PVDF	: Poliviniliden florid
SLIPS	Kaygan sıvı emdirilmiş yüzey (Slippery Liquid-Infused Porous Surface)
THF	: Tetrahidrofuran
Zonyl TA-N	: Perfloroalkil etil akrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Suyun faz diyagramı.	4
2.2: Su için deneysel olarak bulunmuş, farklı katı fazları gösteren faz diyagramı.	6
2.3: Buzun tetrahedral dizilişindeki yapısı.	7
2.4: Atmosferik basınç altında suyun faz davranışları.	8
2.5: FAS-17 ile modifiye edilmiş ve hiç modifiye edilmemiş Si yüzeyler arasındaki buzlanma olasılığı ve buz çekirdeklenme hızı arasındaki farklar.	10
2.6: Kondense olan su damlalarının parafin kaplı ve kaplama yapılmamış bakır yüzey üzerindeki donma süreci.	11
2.7: Süperhidrofobik ve bakır yüzeyde zamana bağlı buz kalınlığının değişiminin karşılaştırılması.	13
2.8: Süperhidrofobik ve bakır yüzeyde zamana bağlı buz kalınlığının değişiminin karşılaştırılması.	14
2.9: Oda sıcaklığının 17.5°C, relatif nemin % 42, soğuk plakanın -10.4°C olduğu bakır yüzey üzerinde buz kristalinin oluşması. a) soğutma öncesi bakır yüzey üzerindeki su damlası; b) 440 s; c) 585 s; d) 985 s; e) 2186 s; f) 3090 s.	15
2.10: Oda sıcaklığının 17.5°C, relatif nemin % 42, soğuk plakanın -10.4°C olduğu süperhidrofobik yüzey üzerinde buz kristalinin oluşması. a) soğutma öncesi süperhidrofob yüzey üzerindeki su damlası; b) 450 s; c) 555 s; d) 970 s; e) 2199 s; f) 3025 s.	15
2.11: Buzlanma yağmuru sonucu yüzeyler üzerindeki buz birikimi. a) Kaplama yapılmamış alüminyum yüzey üzerindeki buz birikimi. b) Süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum yüzey üzerindeki buz birikimi.	18
2.12: Kar yağışı altında süperhidrofobik paslanmaz çelik ve kaplama yapılmamış paslanmaz çelik üzerindeki buz birikimi.	19
2.13: Farklı yüzeyler üzerindeki buz birikimi. a) Süperhidrofob alüminyum çubuk üzerindeki buz birikimi. b) Hidrofil alüminyum	20

	çubuk üzerindeki buz birikimi. c) Silikon kauçuk kaplı alüminyum çubuk üzerindeki buz birikimi.	
2.14:	Sıcaklığın 0.85°C ile –3.15°C arasında olduğu, rüzgar hızının 5.9 m/sn ile 6.6 m/sn arasında olduğu iklim koşullarında kar yağışı altında kaplama yapılmamış (soldaki izolatör) ve süperhidrofob olarak kaplanmış (sağdaki izolatör) porselen izolatör üzerindeki buz birikimi.	21
2.15:	Sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin temsili resmi.	26
2.16:	Farklı materyallerin –15°C’deki buz yapışma kuvvetleri.	31
2.17:	Yüzeyi üzerine aşırı soğutulmuş su dökülen süperhidrofobik kaplama yapılmış ve hiç kaplama yapılmamış alüminyum üzerindeki buz birikimi.	33
2.18:	Yüzeyi üzerine aşırı soğutulmuş su dökülen süperhidrofobik kaplama yapılmış ve hiç kaplama yapılmamış alüminyum üzerindeki buz birikimi.	34
2.19:	Rüzgar tüneli içerisinde yapılan buz birikim testi.	34
2.20:	Dinamometre ile kurulan buz yapışma kuvveti test düzeneği.	38
2.21:	Ge ve arkadaşlarının kullandığı buz yapışma kuvveti test düzeneği.	39
2.22:	He ve arkadaşlarının kullandığı buz yapışma kuvveti test düzeneği.	39
2.23:	Santrifüj buz yapışma kuvveti test düzeneği.	40
2.24:	Damla hacminin düz bakır yüzey üzerinde (○), fluorinated thiol ile işlem görmüş bakır yüzey üzerinde (□) ve süperhidrofob bakır yüzey üzerinde (●) damla donma süresine olan etkisi.	42
4.1:	Katı bir yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.	52
5.1:	Filtre kağıdı ve PP-Elyafın SEM görüntüleri.	64
5.2:	Zonyl TA-N’ın açık formülü.	64
5.3:	Hidrofilik ve hidrofobik fumed silikaların kimyasal yapısı.	65
5.4:	Püskürtmede kullanılan Badger 175 Airbrush model el spreyi.	67
5.5:	Erlenli püskürtme aparatı.	67
5.6:	Reaksiyonlarda kullanılan çözelti polimerizasyon sistemi.	69
5.7:	İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı.	71
5.8:	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.	73
5.9:	Yüzeylerin fotoğraflanmasında kullanılan optik mikroskop.	74

5.10:	Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini.	75
5.11:	Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini içerisindeki buz birikim test sistemi.	76
5.12:	Kabin içerisindeki püskürtme tabancasına giden havanın çıkış hızının kontrol edildiği debimetre.	77
5.13:	Aşırı soğutulmuş suyun püskürtülmesi esnasında iklimlendirme kabinindeki bağıl nem değişimi.	78
5.14:	Deney esnasında kullanılan mezür hacim değerinin hesapta kullanılan hacim değerine dönüştürülmesi.	80
5.15:	Buz yapışma testlerinde kullanılan sistem.	81
5.16:	PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testi.	82
5.17:	İklimlendirme kabini içerisindeki yüzeyler üzerinde su damlası oluşturmak için kullanılan şırınga pompası.	83
6.1:	Kauçuk ve çapraz bağlı kauçukların optik mikroskop görüntüleri.	86
6.2:	SBR kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.	87
6.3:	EPDM kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.	88
6.4:	Doğal kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.	89
6.5:	İzopren kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.	90
6.6:	SBR kauçuğunun 25°C sıcaklıkta toluene içerisindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması.	91
6.7:	Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla reaksiyonların aşılama parametreleri arasındaki ilişki.	95
6.8:	SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin Mark Houwink sabiti hesabı için $\log M_w$ değerlerine karşı $\log \eta$ değerlerinin grafiği	98
6.9:	Reaksiyon ortamına beslenen Zonyl TA-N yüzdesinin değişimiyle sentezlenen kopolimerin viskozite mol kütleindeki değişim.	99
6.10:	SBR ve Zonyl TA-N aşılama SBR kauçuklarının FTIR spektrumları.	100
6.11:	Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer	103

	yüzeylerinin serbest yüzey enerji değişimi.	
6.12:	Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzeylerinin adezyon işi değişimi.	104
6.13:	Silika partikül kullanılmadan ağırlıkça % 3'lük kopolimer-toluen çözeltisi kullanılarak spreycaplama ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.	106
6.14:	Silika içeren pürüzlü yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açısı sonuçları.	107
6.15:	SBR-g-Zonyl TA-N miktarının ağırlıkça % 30'u kadar (A200/R974) silika karışımı kullanılarak spreycaplama ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik görüntüleri.	108
6.16:	SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin RMS pürüzlülük (R_{rms}) değerleri (○) Hiç silika kullanılmadan elde edilen yüzeyler (●) Kütlece % 30 A200/R974 silika kullanılarak elde edilen yüzeyler.	109
6.17:	Farklı silika tipleriyle elde edilen süperhidrofobik SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer filmlerin 250x, 1000x ve 2000x'te çekilmiş SEM görüntüleri.	110
6.18:	Silika içeren pürüzlü yüzeylerin hegzadekan ile yaptığı denge temas açısı sonuçları.	113
6.19:	SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 konsantrasyonunun su temas açısına olan etkisi.	115
6.20:	SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 konsantrasyonunun hegzadekan temas açısına olan etkisi.	116
6.21:	-2°C sıcaklıkta PP-Elyaf ve filtre kağıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin karşılaştırılması.	138
6.22:	-2°C sıcaklıkta filtre kağıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin PTFE ve alüminyum ile karşılaştırılması.	139
6.23:	-5°C sıcaklıkta filtre kağıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin PTFE ve alüminyum ile karşılaştırılması.	140
6.24:	Çeşitli solventlerin filtre kağıdı üzerinde buharlaşma testleri.	142
6.25:	Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin su denge temas açısı	149

	ile değişimi.	
6.26:	Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile değişimi.	150
6.27:	Su damlasının donma süresinin su denge temas açısı değerleri ile değişimi.	152
6.28:	Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile değişimi.	152

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	Sıvı emdirilmiş polipirol kaplı alüminyum yüzeylerin su temas açısı ve buz yapışma kuvveti değerleri.	27
4.1:	Van Oss-Good yönteminde yaygın olarak kullanılan test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m).	60
5.1:	Denemelerde kullanılan kauçukların spesifikasyonları.	61
5.2:	Kauçuk yüzeylere emdirilen organik solventlerin fiziksel özellikleri.	62
5.3:	Denemelerde kullanılan hidrofilik solventlerin fiziksel özellikleri.	63
5.4:	Zonyl TA-N'ın fiziksel özellikleri.	65
5.5:	Mezür içerisindeki hacim değişimi hesaplamak için yapılan denemeler.	79
6.1:	Kauçuk yüzeylerin su ile yaptığı denge temas açısı sonuçları.	85
6.2:	SBR kauçuğunun farklı reaksiyon şartlarında viskozite mol kütlelerinin değişimi	92
6.3:	Sabit Zonyl TA-N miktarında gerçekleştirilen polimerizasyonlar.	92
6.4:	Sabit Zonyl TA-N miktarında gerçekleştirilen polimerizasyonların grafting parametreleri.	93
6.5:	Farklı Zonyl TA-N besleme şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar.	94
6.6:	Farklı monomer besleme şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonların grafting parametreleri.	94
6.7:	SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin mol kütlesi özellikleri.	96
6.8:	SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin Huggins ve Kraemer Sabitleri.	97
6.9:	Daldırmayla kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin su ve farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvılarla yaptığı denge temas açısı sonuçları.	101
6.10:	Van Oss Good yöntemiyle hesaplanan SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzeylerin serbest yüzey enerji bileşenleri.	102
6.11:	Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin su denge temas açısı sonuçları.	105

6.12:	Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin hegzedekan denge temas açısı sonuçları.	112
6.13:	SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 silika karşımı konsantrasyonunun su temas açısına etkisi.	114
6.14:	SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 silika karşımı konsantrasyonunun hegzadekan temas açısına etkisi.	115
6.15:	-2°C sıcaklıkta PTFE yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	117
6.16:	-5°C sıcaklıkta PTFE yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	117
6.17:	-2°C sıcaklıkta Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	118
6.18:	-5°C sıcaklıkta Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	119
6.19:	Cam yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	120
6.20:	PP-Elyaf üzerinde yapılan buz birikim testleri.	121
6.21:	PP yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	122
6.22:	Pürüzlü PP yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	122
6.23:	Pürüzlü PP yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	123
6.24:	Çelik yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	124
6.25:	SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	125
6.26:	PAO-6 emdirilmiş SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	125
6.27:	Silikon yağı emdirilmiş SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	126
6.28:	EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	126
6.29:	PAO-6 emdirilmiş EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	127
6.30:	Silikon yağı emdirilmiş EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	127
6.31:	SBR-g-Zonyl TA-N-14.29 yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	128
6.32:	SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	128
6.33:	Süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.	129

6.34:	Hidrofobik sıvı emdirilmiş PP-Elyaf yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim testleri.	130
6.35:	Hidrofilik sıvı emdirilmiş PP-Elyaf yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim testleri.	130
6.36:	-2°C sıcaklıkta hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	131
6.37:	-5°C sıcaklıkta hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	131
6.38:	-2°C sıcaklıkta silikon yağı emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	132
6.39:	-2°C sıcaklıkta PAO-6 emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	132
6.40:	-2°C sıcaklıkta dekametilsiklopentasiloksan emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	132
6.41:	-2°C sıcaklıkta etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	133
6.42:	-5°C sıcaklıkta etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	133
6.43:	-2°C sıcaklıkta formamid emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	134
6.44:	-5°C sıcaklıkta formamid emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	134
6.45:	-2°C sıcaklıkta gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	135
6.46:	-5°C sıcaklıkta gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	135
6.47:	-2°C sıcaklıkta Fluorinert FC-70 emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.	136
6.48:	-2 ve -5°C sıcaklıkta sıvı emdirilmiş filtre kağıdı yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarlarının karşılaştırılması (g/m ²).	140

6.49:	–2 ve –5°C sıcaklıkta formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş yüzeyler üzerinde biriken buz miktarının PTFE ve Alüminyuma göre sağladığı % avantaj	141
6.50:	PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	143
6.51:	Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	143
6.52:	Cam yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	143
6.53:	Polipropilen yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	144
6.54:	Pürüzlü polipropilen yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	144
6.55:	Paslanmaz çelik yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	144
6.56:	Bakır yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	144
6.57:	EPDM yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	145
6.58:	SBR yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	145
6.59:	SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimer yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	145
6.60:	Süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimer yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.	145
6.61:	Farklı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testlerinin karşılaştırılması.	147
6.62:	Buz yapışma testine tabi tutulan yüzeylerin su ve farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvılarla yaptığı denge temas açısı sonuçları ve toplam serbest yüzey enerji değerleri.	149
6.63:	Farklı yüzeyler üzerinde yapılan damla sonma süresi testleri.	151

1. GİRİŞ

Enerji aktarım hatları, uçaklar, gemiler, kara taşıtları, rüzgâr türbinleri, telekomünikasyon antenleri gibi modern yaşamın birçok altyapısı, dünyanın atmosfer şartlarının temel özelliklerinden kaynaklanan ve genellikle kış şartlarında gerçekleşen buzlanmadan ciddi olarak etkilenmektedir. Yüzey üzerindeki çok ince bir buz tabakasının varlığı bile karayollarının özel lastik takmamış taşıtlar tarafından kullanılamaz hale gelmesine ve uçakların havaalanlarına iniş ve kalkışlarını engellemek için yeterlidir. Aşırı soğuma (supercooling) veya donma noktası altına soğuma (undercooling), bir sıvının (veya gazın) katı hale dönüşmeden donma noktasının altına soğumasıdır. Buzlanmaya esas sebep olan etmen aşırı soğutulmuş su damlacıklarının katı yüzeye çarpması ve anında yapışmasıdır. Buz oluşumu gerçekleşmiş yüzeyin altından veya dışarıdan ısı verilerek (termal) veya kimyasal metotlarla gerçekleştirilen eritme işlemi kaplanan buz kütesini azaltmak için kullanılan en yaygın alternatif yollardan birisidir fakat bu işlemler enerji, para ve zaman kaybına yol açmakta ve uygulandığında altyapıya zarar vermek gibi bir risk taşımaktadırlar. Bu nedenle buz oluşumu gerçekleştikten sonra buz kütesini yüzeyden uzaklaştırmaya çalışmaktansa en baştan buzlanmaya izin verilmemesi büyük önem arz etmektedir. Çünkü yüzey üzerinde buz tabakası oluştuktan sonra sıcaklık ve nem şartlarına bağlı olarak buzlanma durdurulamaz hale gelebilir ve çoğu zaman yüzey üzerini işgal etmiş kalın bir buz tabakasının, yüzey üzerinden fiziksel yöntemlerle (mekanik) uzaklaştırılması zordur, bazen de imkânsızdır. Buzlanmayı önleyici (anti-icing) yüzeylerin sentezi ve uygulamaları son 10 yılda gelişen güncel ve önemli bir araştırma konusudur ve birçok ülkede buzlanmayı önleyici kaplamaların geliştirilmesi konusunda yoğun bir faaliyet başlatılmıştır. Bugüne kadarki en etkili buzlanmayı önleyici yüzey çalışmaları yüzeye çarpan su damlalarının veya kondense olan damlacıkların buz çekirdeklenmesi (ice-nucleation) gerçekleşmeden yüzey üzerinden ayrılmasına dayanan çalışmalardır. Böylelikle yüzey üzerinde buzlanmanın başlamaması hedeflenmektedir. Bunu başarabilmek için yüzey üzerindeki su damlaları donmadan yüzeyden ayrılmalıdır. Özellikle 2008 yılından beri yüksek oranda su itici özelliğe sahip süperhidrofobik yüzeylerin ve kaygan sıvı emdirilmiş yüzeylerin buzlanmayı önleme özellikleri yoğun bir araştırma konusu olmuştur. Literatürde bu konu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır

fakat konu üzerinde tam bir hâkimiyet sağlanamamış ve endüstriye uygulanabilir düzeyde sonuçlar henüz alınamamıştır.

1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Bu tezin amacı, polimer malzemeler kullanarak geliştirilen kaplamaların buzlanmayı önlemesi veya mümkün olduğunca azaltmasıdır. Bu amaçla düşük serbest yüzey enerjisine sahip perfloro akrilat ile modifiye edilerek süperhidrofobik özellik kazandırılmış kauçuk yüzeyler ve endüstriyel kullanılabilirliği mümkün olabilecek, çok düşük buharlaşma basıncına ve erime noktasına sahip organik sıvılar emdirilmiş kauçuk, polipropilen elyaf ve selüloz esaslı filtre kağıdı yüzeylerin buz tutmama özellikleri test edildi. Tezin deneysel çalışması;

- i) Hem yüzeyleri üzerinde farklı buharlaşma basıncı ve kaynama noktasına sahip organik solventleri emdirebileceğimiz hem de buzlanmanın olduğu eksi sıcaklıklarda kırılğan hale geçmeyen, yani düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip kauçuklar farklı solventler içerisinde şişme ve buharlaşma testine tabi tutulabilmesi amacıyla modifiye edildi. Denemelerde kullandığımız stiren butadien kauçuk (SBR), etilen propilen kauçuk (EPDM), izopren kauçuk (IR) ve doğal kauçuk (NR) elastomerleri sülfürmonoklorid (S_2Cl_2) ile çapraz bağlanma reaksiyonuna sokuldu. Çapraz bağlı kauçuk yüzeylerin üzerine buharlaşma basıncı ve erime noktası düşük çeşitli organik sıvılar emdirildi. Buzlanmayı önlemede kullanabilmek amacıyla bünyesinde en çok sıvıyı emen ve emilmiş sıvıyı en uzun süre muhafaza eden kauçuk/solvent çiftlerinin tespiti üzerine deneysel çalışma yapıldı. En uygun kauçuk/solvent çiftiyle elde edilen sıvı emdirilmiş yüzeylerin aşırı soğutulmuş (supercooled) su damlaların yapışmasına ne kadar engel olduğu buz birikim testiyle tespit edildi.
- ii) İşlenmesi kolay bir kauçuk olan stiren butadien kauçuğuna (SBR) perfloro alkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomeri serbest radikalik polimerizasyonla solvent ortamında aşılandı. Sentezlenen kopolimerlerin FTIR ile kimyasal yapısı karakterize edildi. Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C'de toluene içerisinde intrinsik viskozite değerlerine bakıldı, GPC ile molekül ağırlığı tayin edildi. Sentezlenen kopolimer çözeltileri cam lameller üzerine hidrofilik ve hidrofobize silika ilavesiyle spreylendirilerek kaplama yöntemiyle pürüzlü olarak

kaplandı. Ayrıca kopolimer çözeltileri cam lameller üzerine daldırma ile kaplama yöntemiyle düz olarak kaplandı. Elde edilen yüzeylerin su ve farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvılar ile yaptığı temas açısı özellikleri KSV-CAM 200 cihazı ile ölçüldü, serbest yüzey enerji değerleri van Oss-Good yöntemiyle hesaplandı, yüzey görüntüleri optik mikroskop ve SEM ile karakterize edildi. Perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomeri aşılansız SBR kauçuklarında polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının ve kaplama çözeltisindeki silika tipinin ve konsantrasyonunun hidrofobisite ve oleofobisiteye olan etkisi saptandı. Reaksiyon ve kaplama şartlarının değiştirilmesiyle polimer yüzey özellikleri kontrol edilen ve süperhidrofobik özellik kazandırılan kauçuk yüzeylerin aşırı soğutulmuş su damlalarının yapışmasına ne kadar engel olduğu buz birikim testiyle tespit edildi.

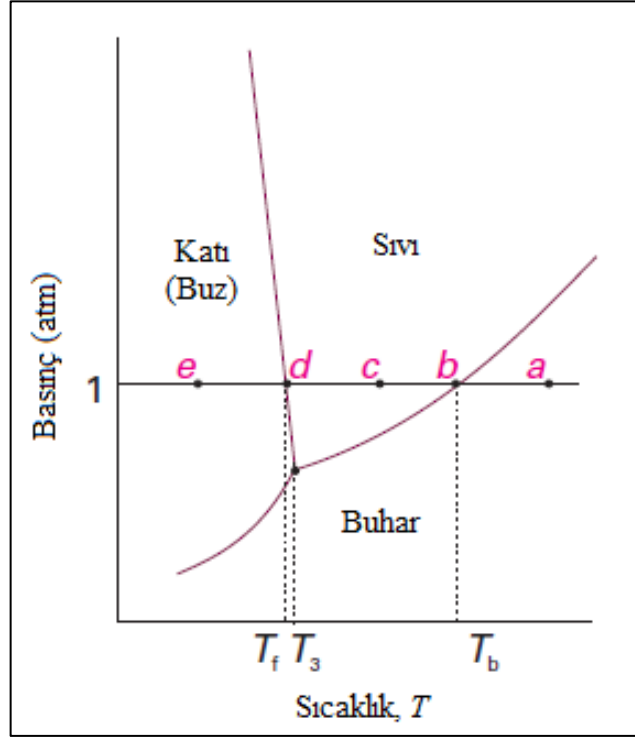
iii) Memmert CTC-256 model iklimlendirme kabini içerisinde referans yüzey olarak ele aldığımız PTFE, Alüminyum, Cam, PP-Elyaf, PP, Bakır, Paslanmaz Çelik gibi yüzeylerin belli sıcaklık ve nem değerlerinde yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testleri yapıldı. Püskürtülen aşırı soğutulmuş suyun miktarının tespiti için gerekli kalibrasyonlar yapıldı. Referans yüzeylerin buz birikimleri kendi sentezlediğimiz SBR-g-Zonyl TA-N kauçukları ile karşılaştırıldı. Daha sonra PP-Elyaf ve selüloz esaslı filtre kâğıdı üzerine farklı molekül yapısına sahip hidrofilik ve hidrofobik solventler emdirildi. Bu solventlerin yüzey üzerinde buz birikim testleri yapıldı, referans yüzeylere göre avantaj ve dezavantajları tartışıldı.

iv) PTFE, Alüminyum, Cam, PP, Bakır, Paslanmaz Çelik, Kauçuk ve sıvı emdirilmiş yüzeyler üzerinde belli hacimde su damlası oluşturularak donmaya bırakılan buzun yüzey üzerinden sıyrılması için uygulanması gereken kuvvet (ice adhesion test) saptandı. Ayrıca bu yüzeyler üzerinde tek bir su damlası oluşturuldu ve yüzeyin cinsinin bu damlanın donma süresine olan etkisi saptandı. Elde edilen buz birikimi, buz yapışma kuvveti ve damla donma süresi sonuçlarının yüzeylerin serbest yüzey enerjileriyle ilişkisi açıklandı.

şeklinde 4 ana basamak halinde gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde çeşitli tablolar ve grafikler halinde açıklamalı olarak incelendi ve yorumlandı.

2. BUZ OLUŞUMU

Buzlanma suyun üçlü noktasından daha düşük sıcaklıklarda ve sıvı fazdaki suyun donarak katı faza dönüşmesi sonucu meydana gelir. Saf suyun üçlü noktası 0.01°C ve 0.006 atm (612 Pa) değerindedir.



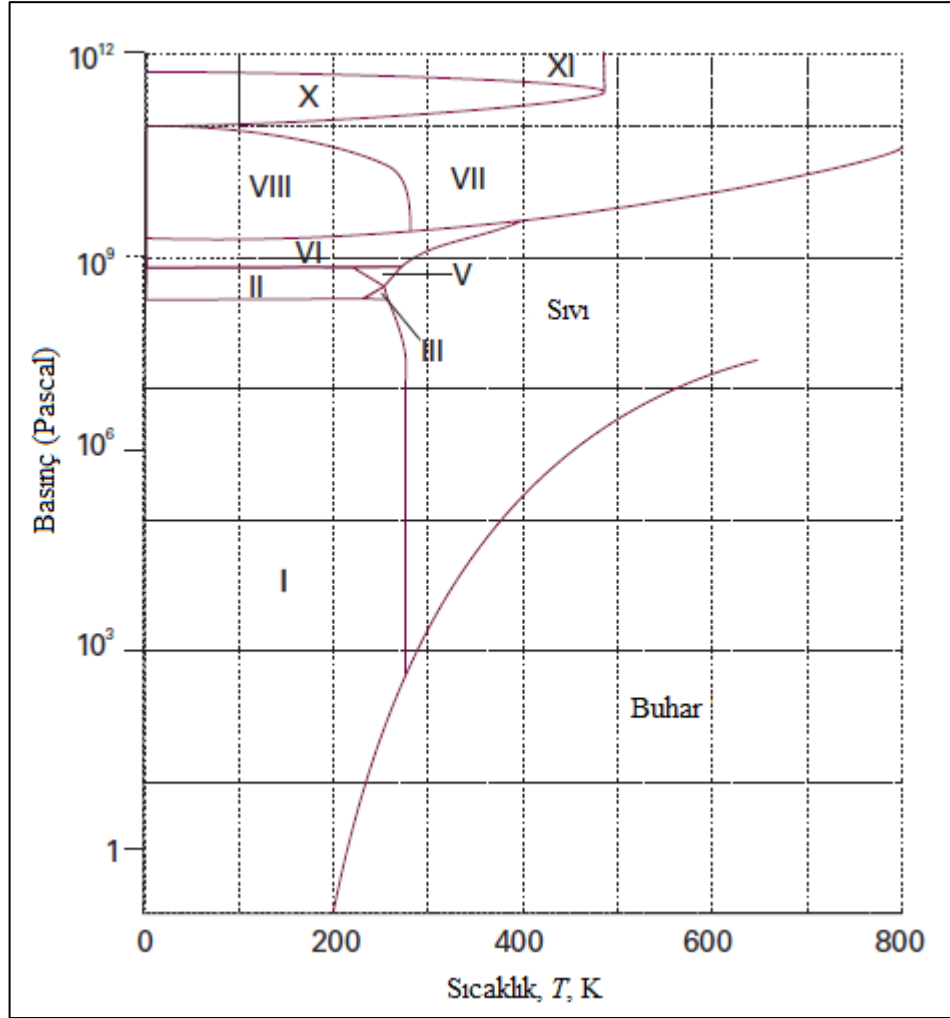
Şekil 2.1: Suyun faz diyagramı

Şekil 2.1’de suyun faz diyagramının basitleştirilmiş şekli gösterilmektedir. Bir maddenin faz diyagramı, maddenin çeşitli fazlarının termodinamik açıdan kararlı olduğu basınç ve sıcaklık bölgelerini gösterir. Faz sınırları olarak adlandırılan ve bölgeleri ayıran çizgiler, iki fazın dengede olduğu basınç ve sıcaklık değerlerini gösterir. Burada T_3 üçlü noktanın sıcaklığını (0.01°C), T_b normal kaynama sıcaklığını (100°C), T_f ise normal donma sıcaklığını (0°C) göstermektedir. Kimyasal termodinamik hesaplamaların en önemlilerinden biri olan fazlar kuralı J. W. Gibbs tarafından ortaya konulmuştur. Gibbs’in ortaya koyduğu bu bağıntıda, herhangi bir bileşimdeki bir sistemin varyansı (F) ve bileşen sayısı (C) ile dengedeki faz sayısı (P) arasındaki bağıntı $F = C - P + 2$ şeklindedir. Bir sistemin varyansı (F), dengedeki faz sayısını bozmadan, bağımsız olarak değiştirilebilen intensif (şiddet) değişkenlerin sayısıdır. Tek bileşenli ve tek fazlı bir sistemde ($C = 1, P = 1$), faz

sayısını değiştirmeden, basınç ve sıcaklık bağımsız olarak değiştirilebilir, bu durumda $F = 2$ 'dir. Böyle bir sisteme iki varyanslı (bivariant) sistem veya serbestlik derecesi ikidir denir. Öte yandan tek bileşenli bir sistemde iki faz (rneğin sıvı ve onun buharı) birbiriyle dengede ($C = 1, P = 2$) ise, sıcaklık istenildiği gibi değiştirilebilir, fakat dengedeki faz sayısını sabit tutmak için sıcaklık (veya basınç) değiştirilirse, buna bağlı olarak basıncın (veya sıcaklığın) değiştirilmesi gerekir. Bu durumda sistemin varyansı 1'e düşer. Saf su gibi tek bileşenli bir sistem için $F = 3 - P$ 'dir. Sistemde sadece bir faz varsa, $F = 2$ olur ve faz sayısı değiştirilmeksizin hem basınç hem de sıcaklık birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilir. Başka bir ifade ile tek bir faz, faz diyagramında bir alan ile temsil edilir. İki faz dengede olduğunda $F = 1$ 'dir. Bunun anlamı, eğer sıcaklık belli değerde sabit tutulursa basınç istenildiği gibi değiştirilemez demektir. Gerçekten bir sıvının belli bir sıcaklıkta karakteristik bir buhar basıncı vardır. Bunun sonucu olarak, iki faz dengesi faz diyagramında bir çizgi ile gösterilir. Sıcaklık yerine basıncı seçebiliriz. Fakat bu durumda belirli bir sıcaklıkta iki faz dengede olur. Bu nedenle donma (ya da herhangi bir faz dönüşümü) verilen bir basınçta belirli bir sıcaklıkta meydana gelir. Üç faz dengede olduğu zaman $F = 0$ 'dır ve sistem değişmez durumdadır. Bu zel durum sadece belirli bir sıcaklıkta ve basınçta görülebilir. Bu sebeple üç faz dengesi faz diyagramı üzerinde bir nokta ile gösterilir ve buna l nokta denir. Şekil 2.1'de gösterilen ve deneysel olarak su için oluşturulan faz diyagramında bir numunenin (a) gibi bir noktada sabit basınçta soğutulması sırasında oluşan değişiklikleri özetlemektedir. Numune, sıvı suyun görülmeye başladığı olan (b) noktasındaki sıcaklığa kadar tamamıyla gaz haldedir. Bu noktada iki faz dengede ve $F = 1$ 'dir. Çünkü, burada basınç sabit tutularak serbestlik derecesinin biri kullanıldığı için dengenin meydana geldiği sıcaklık kontrolümüz altında değildir. Sıcaklığın düşürülmesi ile sadece sıvının bulunduğu tek fazlı bölgedeki (c) noktasına ulaşılır. Sıcaklık düşürülmeye devam edilip, (d) noktasına ulaşılınca buzun oluştuğu görülür [Atkins and Paula, 2006].

Su için deneysel olarak bulunmuş, farklı katı fazları gösteren faz diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Bu diyagram Şekil 2.1'deki diyagramın gelişmiş halidir. Faz diyagramında yer alan sıvı-buhar sınır eğrisi, sıvı suyun buhar basıncının sıcaklıkla değişimini özetlemektedir. Bu eğri, aynı zamanda, kaynama sıcaklığının basınç ile değişimini de gösterir: basitçe buhar basıncının seçilen atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklık okunur. Katı-sıvı sınır eğrisi, erime sıcaklığının basınçla değişimini göstermektedir. Sınır çizgisinin eğiminin çok dik olması, erime

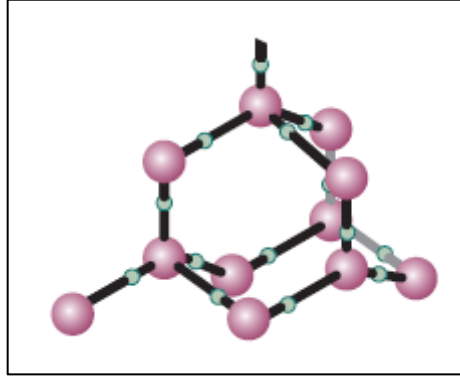
noktasında dikkate değer değişiklik gerçekleştirebilmek için, çok büyük basınç gerektiğini gösterir. Sınır çizgisinin eğiminin 2 kbar basınca kadar negatif olması, basınç yükseldikçe erime sıcaklığının düşeceği anlamına gelir [Atkins and Paula, 2006].



Şekil 2.2: Su için deneysel olarak bulunmuş, farklı katı fazları gösteren faz diyagramı.

Bu alışılmamış davranışın sebebi, suyun erimesi ile hacimde azalma olması ve basınç artınca katı suyun sıvı suya istemli dönüşümüdür. Hacimdeki azalma, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi buzun çok fazla açık moleküler yapısının bir sonucudur ve buzun sıvı suya göre daha çok moleküller arası boşluk içermesinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen bağları ile H₂O molekülleri bir yandan birbirine bağlanırken, öte yandan, birbirine nispeten uzak konumda tutulmaktadır ve erime ile

bu yapı kısmen bozulmaktadır. Bunun sonucu olarak sıvı faz katı faza göre daha yoğun olmaktadır.



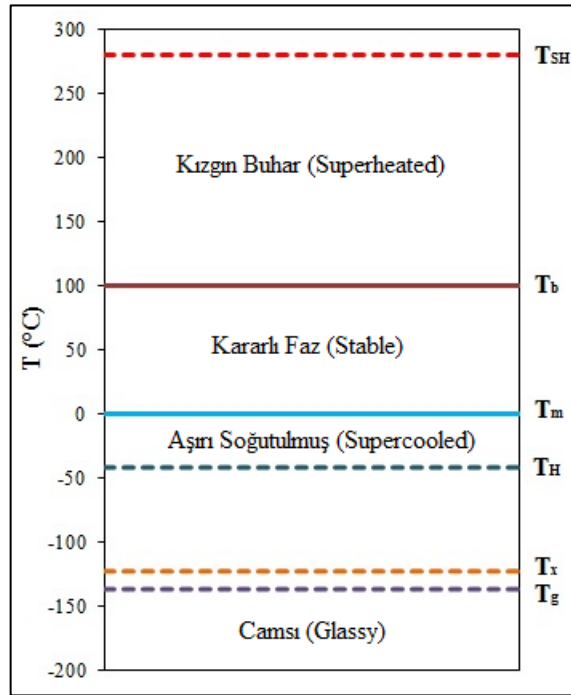
Şekil 2.3: Buzun tetrahedral dizilişindeki yapısı.

Şekil 2.3'te gösterilen buz yapısı Şekil 2.2'deki faz diyagramında gösterilen buz-I yapısını temsil etmektedir. Burada her O atomu iki kovalent bağ ile hidrojen atomuna bağlanmıştır ve iki hidrojen bağı oksijen atomunun çevresindedir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi su bir tane sıvı faz gösterirken sıradan buzun (buz-I) yanı sıra pek çok farklı katı faz göstermektedir. Bu fazlardan bazıları yüksek sıcaklıklarda erirler. Örneğin sadece 25 kbar ve üzerinde bulunabilen buz-VII fazı 100°C erir. Şekil 2.2'de gösterilen faz diyagramında sıvı su, su buharı ve buz-I'in bir arada bulunduğu üçlü noktadan başka beş tane daha üçlü nokta bulunmaktadır. Bu üçlü noktaların her biri değiştirilemeyen belli bir basınç ve sıcaklıkta gözlenmektedir. Buzun katı fazları su moleküllerinin düzeninde birbirinden değişiklik göstermektedir. Bir başka deyişle çok yüksek basınçlarda hidrojen bağları bükülüyor ve H₂O molekülü farklı düzen gösteriyor [Atkins and Paula, 2006]. Sonuç olarak; uçaklar [Bragg, 1996], gemiler [Ryerson, 2011], rüzgâr türbinleri [Parent and Ilinca, 2011], telekomünikasyon sistemleri [Saito et. al., 1997] ve enerji aktarım hatları [Laforte et al., 1998] gibi modern yaşamın birçok altyapısı dünyanın atmosfer şartlarının temel özelliklerinden kaynaklanan ve genelde kış şartlarında gerçekleşen buzlanmadan olumsuz olarak etkilenmektedir.

2.1. Aşırı Soğutulmuş Su

Su yaşamımızın her yönünü etkileyen bir bileşiktir ve sıradışı özelliklerinden dolayı halen bir araştırma konusudur. Su molekülü 2 hidrojen atomu ve bir oksijen

atomundan meydana gelmektedir. Su birçok etkileyici özelliklerinin yanı sıra dünyanın hemen hemen her yerinde bulunan en önemli maddelerden biridir. Okyanuslarda $1.3 \times 10^9 \text{ km}^3$, buzullarla kaplı kutup bölgesinde $3.3 \times 10^7 \text{ km}^3$, buzullarda $2 \times 10^5 \text{ km}^3$, göllerde 10^5 km^3 ve nehirlerde $1.2 \times 10^3 \text{ km}^3$ su bulunmaktadır. İlave olarak senede $2.2 \times 10^5 \text{ km}^3$ su yağış olarak yer yüzüne düşmektedir. Günlük yaşantımızın neredeyse her yönü sudan etkilenmekte veya su tarafından kontrol edilmektedir. Tarımdan seyahate, sağlıktan ticarete suyun özellikleri insanların aktivitelerine şekil vermektedir ve coğrafya, topografya ve yaşadığımız çevreyi sınırlamaktadır bir başka deyişle suyun olmadığı bir yaşam düşünülemez [Debenedetti and Stanley, 2003].



Şekil 2.4: Atmosferik basınç altında suyun faz davranışları.

Su birçok kristal form içerisinde bulunabilirken kristal formlardan bazıları kararlı (stable) yapıdayken bir kısmı ise kararsız (metastable) yapıdadır. Yeterince düşük sıcaklıklarda suyun kararlı formu aynı şekilde kristalin olmasına rağmen, kararlı kristalin bölge içerisinde sıvı su olabilir. İşte kristal bölgeler içerisinde sıvı su görülüyorsa su aşırı soğutulmuş (supercooled) demektir [Debenedetti and Stanley, 2003], [Debenedetti, 2003]. Aşırı soğutulmuş su kararsız bir denge durumunda oluşur. Safsızlık, sarsıntı gibi küçük bir karışıklık kararlı kristalin fazın ani bir şekilde gözükmelerini tetikleyebilir. Bir başka deyişle aşırı soğuma (supercooling)

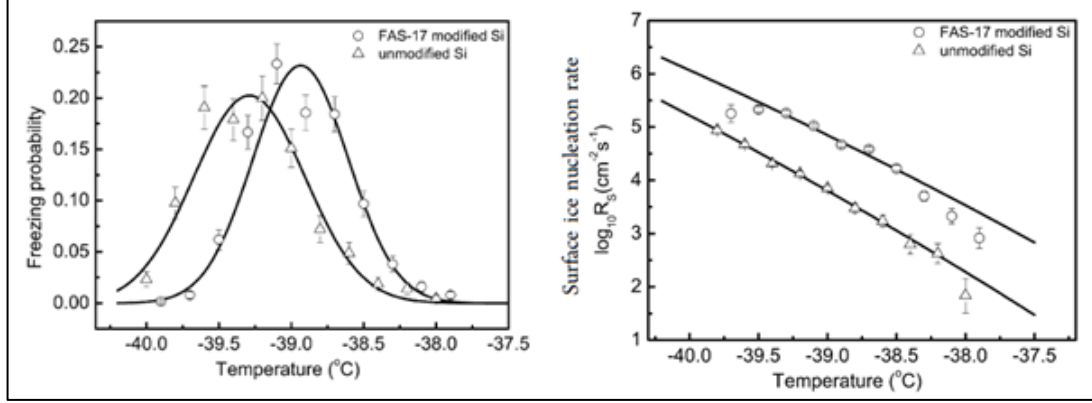
veya donma noktası altına soğuma (undercooling), bir sıvının (veya gazın) katı hale dönüşmeden donma noktasının altına soğumasıdır. Aşırı soğutulmuş suda moleküller kararsız (metastable) bir fazdadır ve buz çekirdeklenmesinin veya kristallerinin varlığında titreşim ile buz yapısına/kristallerine dönüşebilir. Aşırı soğutulmuş su moleküllerinin sıvı fazını muhafaza edebilmesi bünyesinde oluşan buz çekirdeklenmesi (ice-nucleation) ile ilgilidir. Buzlanmaya esas sebep olan etmen olarak aşırı soğutulmuş su damlacıklarının katı yüzeye çarpması ve anında yapışması gösterilebilir [Debenedetti and Stanley, 2003], [Debenedetti, 2003], [Speedy, 1987], [Cantrell et al., 2011].

Şekil 2.4'te atmosferik basınç altında suyun farklı sıcaklıklarda gösterdiği davranışlar gösterilmektedir. Bu grafikte T_{SH} (280 °C), superheating limit; T_b (100 °C), kaynama noktası; T_m (0 °C), donma noktası; T_H (-42 °C), supercooling limit; T_x (-123 °C) kübik buz formuna dönüşme sıcaklığını ve T_g (-137 °C) camı geçiş sıcaklığını göstermektedir. Bu verilere göre su atmosferik basınç altında 0 °C ile -42 °C arasında ise kararsız bir faz olan supercooled özellik gösterebilir [Debenedetti and Stanley, 2003].

2.2. Buzlanmayı Önleyici Katı Yüzeyler

Buz çekirdeklenmesi yüzeyden yüzeye farklılık göstermektedir bir başka deyişle buz oluşumunun test edildiği yüzeylerin yüzey özellikleri damlaların yüzey ile temas ettiği andaki buz oluşumunu etkilemektedir. Buz çekirdeklenmesi yüzey üzerinde çekirdeklenmeye en müsait bölgede başlar ve çekirdeklenmenin başlamasıyla aşırı soğutulmuş su damlacıklarının yarı kararlı hali biter ve bundan sonra buz oluşumu kendiliğinden devam eder. Yüzey özelliklerinin buz çekirdeklenmesine olan etkisini açıklayabilmek ve buz tutmayan yüzey çalışmalarının tekrarlanabilirliğini arttırabilmek için saf su kullanılması gerekmektedir. Yüzeyde buzlanmayı önleme (anti-icing) veya yüzeydeki buzun çözümü (deicing) yönelik yöntemler gelişen teknolojiyle birlikte özellikle son yıllarda hız kazanmıştır [Parent and Ilinca, 2011], [Farzaneh and Ryerson, 2011]. Islanabilirlik ve yüzey pürüzlülüğü anti-icing çalışmalarının temelini oluşturan iki önemli parametredir [Bharathidasan et al., 2014]. Yüzey üzerindeki buz çekirdeklenme hızı (ice nucleation rate) yüzeyin kimyasal yapısına ve ıslanabilirliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Li ve arkadaşları kondense

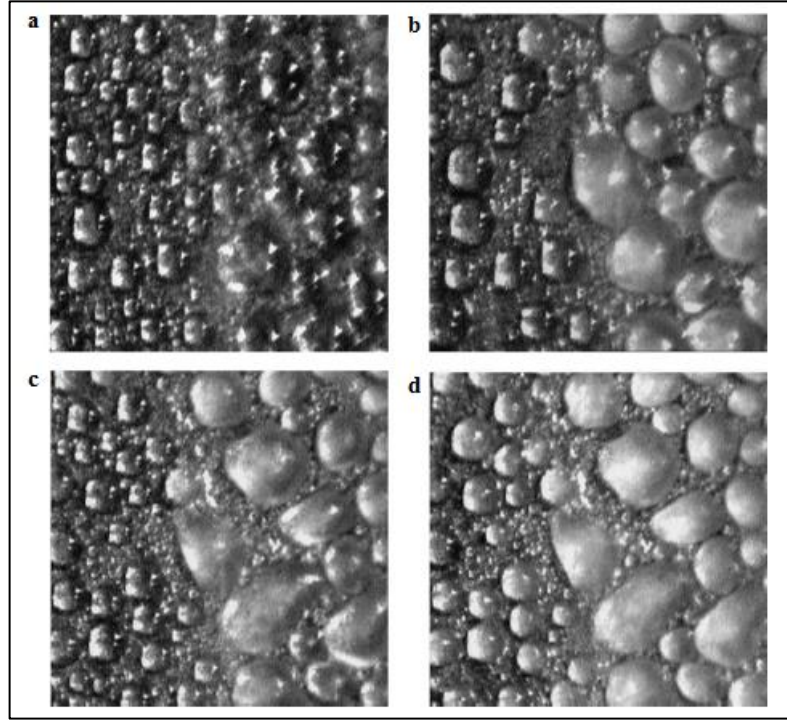
olmuş su damlacıklarının farklı iki ıslanabilirliğe sahip yüzey üzerinde (modifiye olmamış hidrofilik silikon wafer ve perflorosilan ile hidrofobik hale getirilmiş silikon wafer) donma davranışlarını incelemiştir [Li et al., 2012].



Şekil 2.5: FAS-17 ile modifiye edilmiş ve hiç modifiye edilmemiş Si yüzeyler arasındaki buzlanma olasılığı ve buz çekirdeklenme hızı arasındaki farklar.

Şekil 2.5’de donma olasılığının sıcaklığa ve değişen yüzey ıslanabilirliğine bağlı olarak grafiği verilmiştir. Modifiye edilmemiş hidrofilik silikon wafer yüzey üzerinde temas açısı 55° iken FAS-17 (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane) ile modifiye edilmiş hidrofobik silikon yüzey üzerinde su temas açısı 114° dir. Modifiye edilmemiş hidrofilik silikon wafer yüzeyinin karakök ortalama yüzey pürüzlülüğü 0.51 ± 0.21 nm iken FAS-17 ile modifiye edilmiş silikon yüzeyin karakök ortalama yüzey pürüzlülüğü 1.21 ± 0.07 nm’dir. Yüzeyi modifiye edilmemiş silikon wafer üzerindeki buz çekirdeklenme hızı FAS-17 ile modifiye edilmiş hidrofobik silikon yüzeye göre daha yavaştır. (Şekil 2.5) Bu sonuçlar yüzey temas açısının, yüzey kimyasal yapısının ve pürüzlülüğün buz çekirdeklenme hızına etki ettiğinin göstergesidir [Li et al., 2012]. Alizadeh ve arkadaşları su itici yüzeylerin buz çekirdeklenmesini ne kadar zaman geciktirdiği üzerine çalışma yapmışlardır. Bağıl nemin % 2’den düşük olduğu ortamda 10°C ’den -20°C ’ye soğutulan ortamda hidrofilik yüzeylerde buz çekirdeklenmesi ani bir şekilde başlarken süperhidrofobik yüzeylerde buz çekirdeklenmesi 80 saniyeden daha geç zamanlarda başlamaktadır [Alizadeh et al., 2012]. Tang ve arkadaşları nemli hava püskürtülen -8°C ’deki bakır plakada buzlanmanın 50 saniyede başladığını fakat üzeri flor akrilat esaslı polimer kaplı aynı bakır plakada buzlanmanın 115 saniyede başladığını rapor etmişlerdir [Tang et al., 2004]. Anti-icing uygulamaları için sentezlenen hidrofob yüzeylerde

florlu polimerlerin kullanılmasının temel nedeni florlu polimerlerin flor atomlarının düşük polarizabilite ve yüksek elektronegativite özelliklerinden dolayı su itici ve düşük serbest yüzey enerji özelliğine sahip olmasıdır [Yang et al., 2011]. He ve arkadaşları süperhidrofobik yüzeyler üzerinde buz oluşum sürecinin daha yavaş ilerlediğini rapor etmiştir [He et al., 2010], [He et al., 2011].



Şekil 2.6: Kondense olan su damlalarının parafin kaplı ve kaplama yapılmamış bakır yüzey üzerindeki donma süreci. a) Yüzeyin -8°C 'de 470 saniye sonraki görüntüsü. b) Yüzeyin -8°C 'de 560 saniye sonraki görüntüsü. c) Yüzeyin -9.4°C 'de 520 saniye sonraki görüntüsü. d) Yüzeyin -9.4°C 'de 555 saniye sonraki görüntüsü.

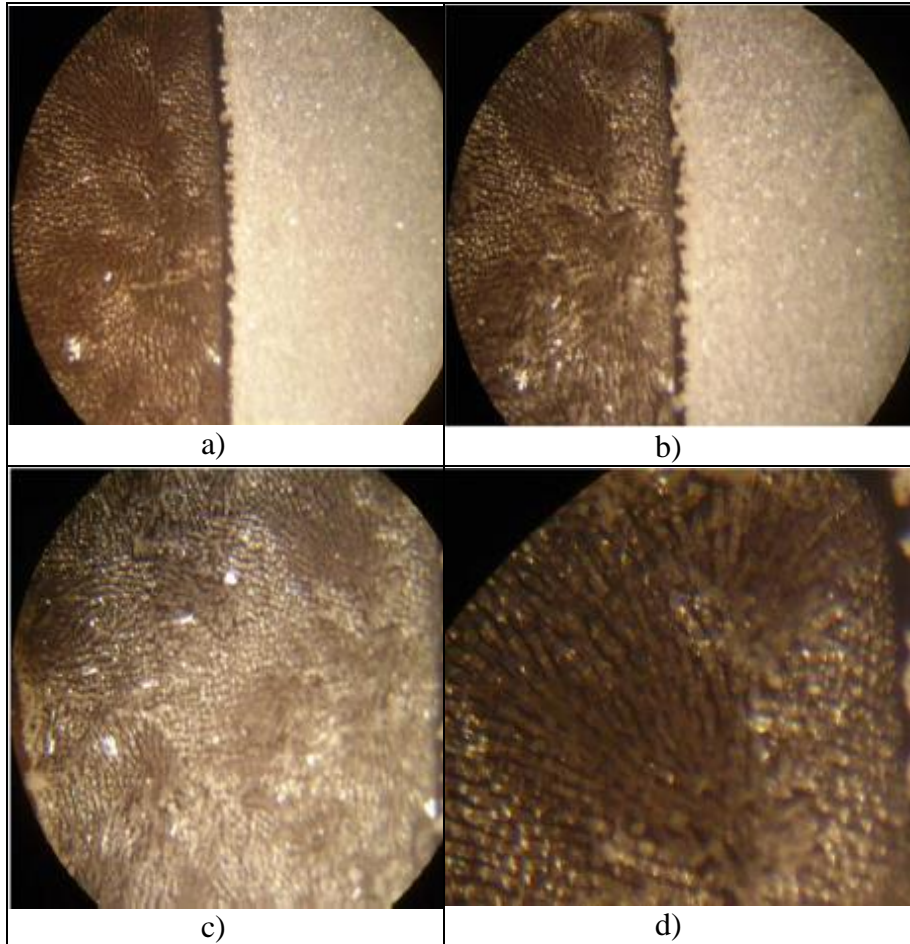
Liu ve arkadaşları yüzeyin hidrofilye ve hidrofobluğunun buz oluşum sürecine ve oluşan buzun şekline olan etkisini incelemiştir. Bu çalışmada hidrofilye yüzey olarak su temas açısı 63° olan düz bakır yüzey ve hidrofob yüzey olarak su temas açısı 133° olan parafin kaplı bakır yüzey kullanılmıştır. Şekil 2.6'da gösterilen yüzey görüntülerinde plakanın sol tarafı parafin kaplı yüzeyi sağ tarafı ise hiç kaplama yapılmamış bakır yüzeyi göstermektedir [Liu et al., 2007].

Bu çalışmada oda sıcaklığı 24°C ve relatif nem % 62 iken yüzeyin sıcaklığı -8°C 'ye getirilerek soğuk yüzeyin nemli hava ile teması sonucu yüzey üzerindeki buz oluşum süreci izlenmiştir. Şekil 2.6 (a) ve Şekil 2.6 (b)'de soğuk yüzeyin nemli hava ile temas ettiği 470 saniye (yüzeyin her iki tarafı donmamış) ve 560 saniye

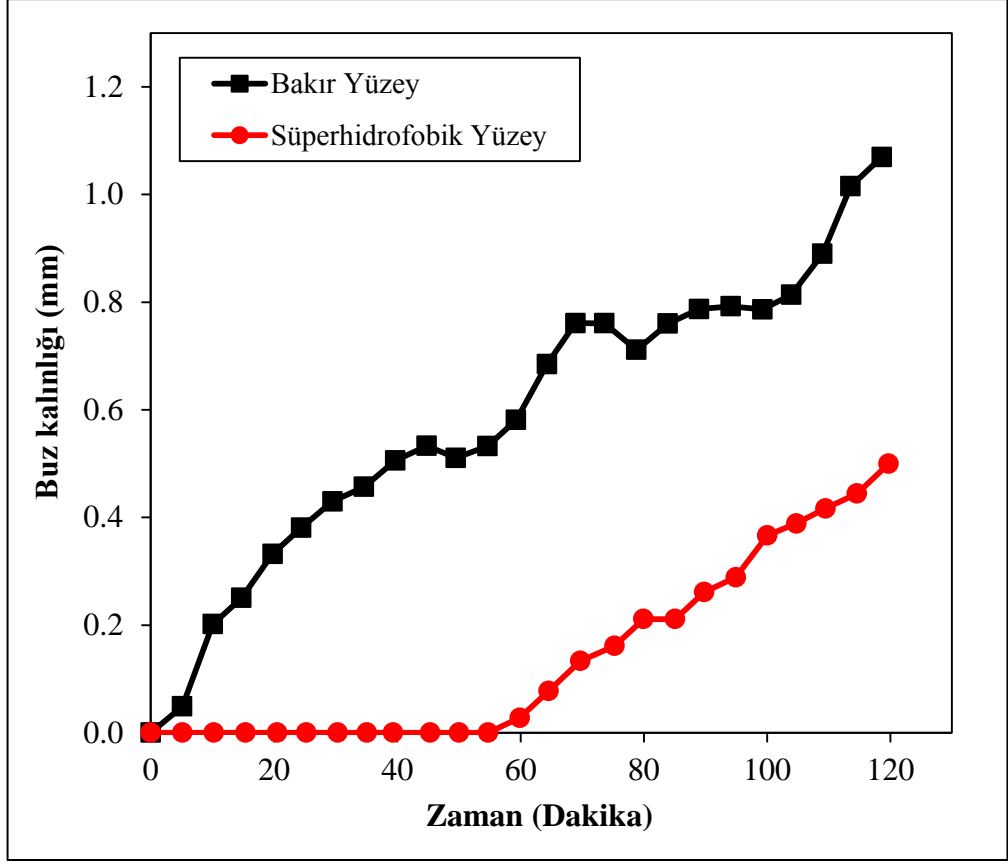
(yüzeyin sağ tarafı donmuş) sonraki görüntüleri sırasıyla verilmektedir. Şekil 2.6 (a)'da yüzeyin sol tarafında yani parafin kaplı yüzeyde hiç kaplama yapılmamış bakır yüzeye nazaran (yüzeyin sağ tarafı) daha az ve küçük su damlaları oluşmuştur. Şekil 2.6 (b)'de gözüktüğü gibi sadece hidrofob yüzey üzerindeki damlalar küçüklüğünü belli ölçüde muhafaza ederek hiç kaplama yapılmamış yüzeye nazaran daha geç donmuştur. Kondense olan su damlalarının parafin kaplı yüzey üzerinde hiç kaplama yapılamamış yüzeye nazaran 60 saniye daha geç donduğu rapor edilmiştir. Şekil 2.6 (c) ve Şekil 2.6 (d)'de aynı oda sıcaklığı ve relatif nem koşullarında yüzeyin sıcaklığı -8°C yerine -9.4°C 'ye getirildiğinde sırasıyla 520 saniye (yüzeyin sağ tarafı donmuş) ve 555 saniye (yüzeyin her iki tarafı donmuş) sonundaki görüntüleri verilmiştir ve parafin kaplı hidrofobik yüzey üzerinde kaplama yapılmamış hidrofilik yüzeye nazaran 35 saniye daha geç buz oluştuğu rapor edilmiştir [Liu et al., 2007].

Liu ve arkadaşları bir diğer çalışmada carbon tetrafluoride (CF_4) plazmasının florlanması işlemiyle su temas açısı 162° olan süperhidrofob yüzey elde etmiş ve bu yüzey üzerindeki buz oluşum sürecini, oluşan buzun şeklini ve oluşan buzun kalınlığını su temas açısı 72° olan bakır yüzey ile karşılaştırmıştır [Liu et al., 2008]. Deneyin gerçekleştirildiği odada hava sıcaklığı 18.4°C ve relatif nem % 40'dır. Yüzeylerin soğutulmasında kullanılan soğuk plakanın sıcaklığı ise -10.1°C 'dir. Havadan süperhidrofob yüzey üzerine yoğunlaşan ilk gözlenebilir su damlası bakır yüzeye göre oldukça geç gerçekleşmiştir. Düz bakır yüzey üzerinde test başladıktan sonra ilk gözle görülür damla yoğunlaşması için gerekli süre 30 saniye ve damlanın donarak buz formuna geçmesi için gereken süre ise yaklaşık 60 saniye olarak tespit edilmiştir. Fakat süperhidrofobik yüzey üzerinde ilk gözle görülür damla yoğunlaşması için geçen süre çok daha uzundur ve 620 saniye sonra sadece küçük miktarda damla yüzey üzerinde yoğunlaşmaya başlamıştır. Ayrıca süperhidrofob yüzey üzerinde yoğunlaşan su damlalarının 30 dakika boyunca sıvı fazını muhafaza edebildiği rapor edilmiştir. İlave olarak süperhidrofob yüzey üzerinde sürekli bir buz tabakasının oluşması için geçen sürenin bakır yüzeye göre oldukça uzun olduğu belirtilmiştir. Test başladıktan 55 dakika sonra süperhidrofob yüzey üzerinde ince bir buz tabakası oluşurken bakır yüzey üzerinde 1 dakika içinde buzlanma başlamaktadır. Süperhidrofobik yüzey üzerindeki su damlası donduktan sonra buz kristallerinin donmuş damla üzerinden büyümesi bakır yüzeyde de gözlenmektedir. Fakat büyüyen buz kristallerinin büyüme doğrultusu süperhidrofob yüzey ile bakır yüzey arasında farklılık göstermektedir. Bir başka deyişle buz

kristallerinin büyüme doğrultuları yüzeyden yüzeye değişmektedir. Süperhidrofob yüzey üzerinde buz kristallerinin birçoğu yatay yönde (yüzeye paralel) büyürken bakır yüzey üzerinde buz kristalleri dikey yönde büyümektedir. Buz kristallerinin süperhidrofobik yüzey üzerindeki görüntüsü kasımpatıya benzer desen oluşturmaktadır. Şekil 2.7 (a) ve Şekil 2.7 (b) teste başladıktan 70 (a) ve 120 (b) dakika sonra süperhidrofob yüzey ve bakır yüzey üzerindeki buz oluşumu arasındaki farkları göstermektedir. Bu şekilde sol taraf süperhidrofob yüzeyi, sağ taraf ise bakır yüzeyi göstermektedir. Şekil 2.7 (c) ve Şekil 2.7 (d)'de ise süperhidrofob yüzey üzerindeki özel buz deseni detaylı olarak gösterilmiştir. Bu görüntüler süperhidrofob yüzey üzerindeki buz büyümesinin çok daha yönlü olduğunu göstermektedir.

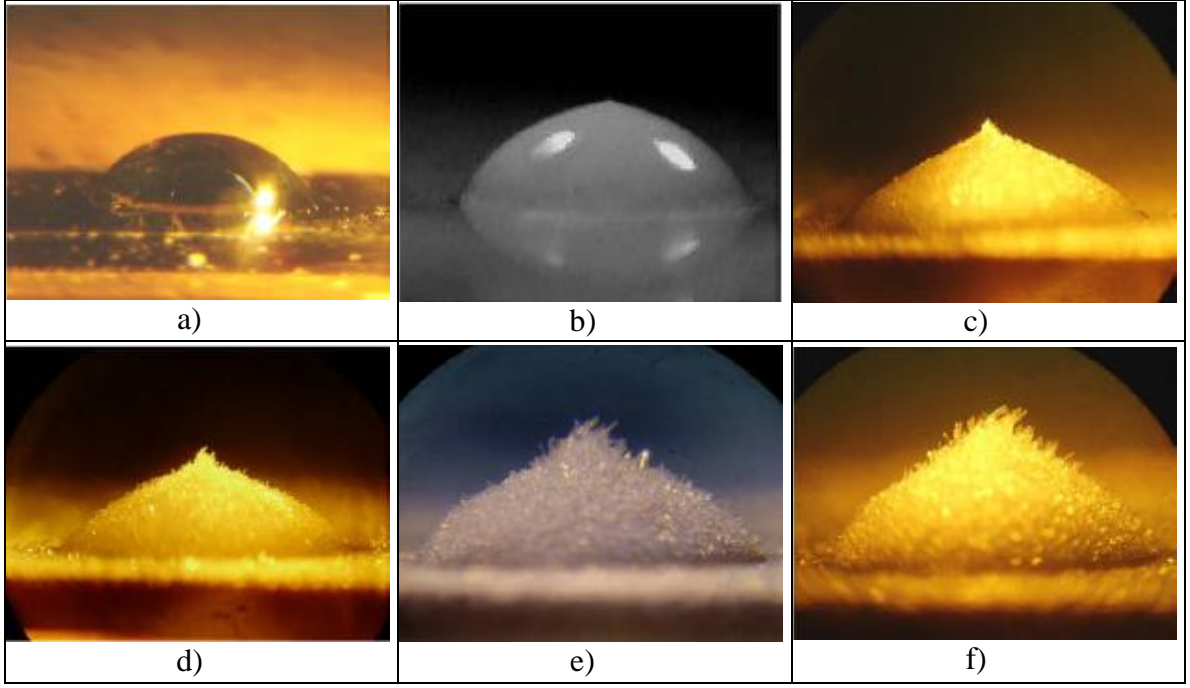


Şekil 2.7: Süperhidrofobik ve bakır yüzeyde zamana bağlı buz kalınlığının değişiminin karşılaştırılması. a) Yüzeyin 70 dakika sonraki görüntüsü. b) Yüzeyin 120 dakika sonraki görüntüsü. c) Süperhidrofob yüzey üzerinde oluşan buz tabakasının genel görüntüsü. d) Buz kristallerinin süperhidrofob yüzey üzerindeki kasımpatıya benzer görüntüsü.

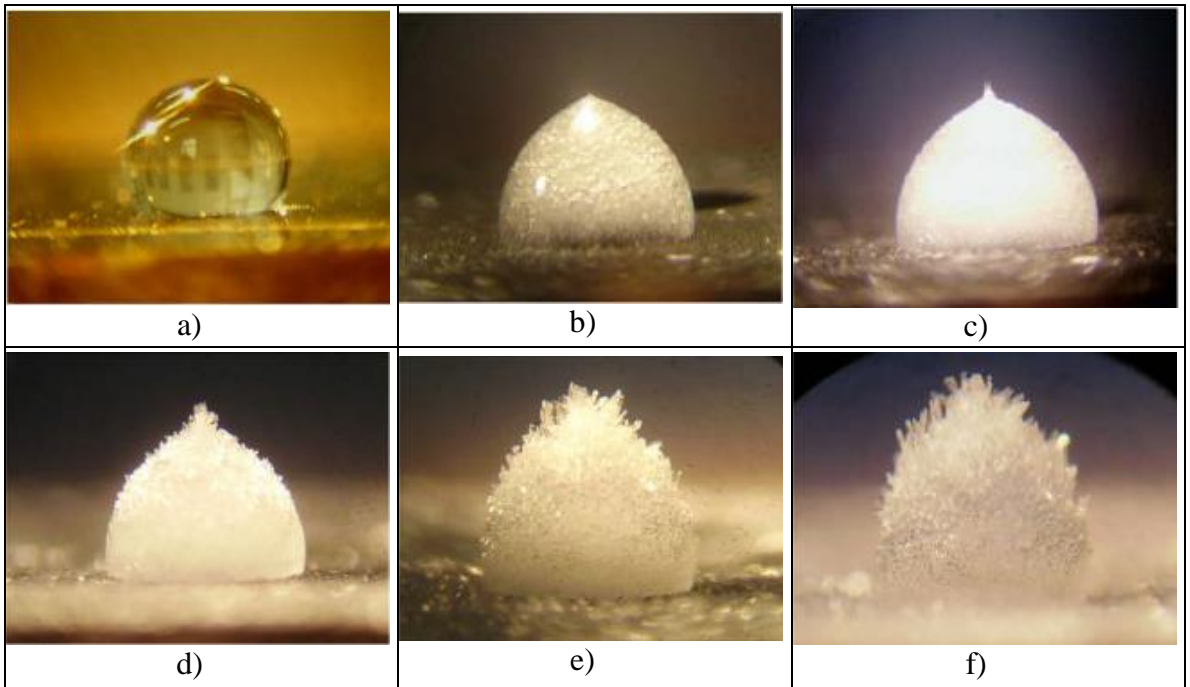


Şekil 2.8: Süperhidrofobik ve bakır yüzeyde zamana bağlı buz kalınlığının değişiminin karşılaştırılması.

Şekil 2.8’de buz tabakasının kalınlığının test boyunca geçen zamana bağlı değişimi süperhidrofobik yüzeyi ve hidrofil bakır yüzeyi karşılaştıracak şekilde grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğe göre süperhidrofobik yüzey buz kristalinin oluşmasını 55 dakika geciktirebilmiştir ve 120 dakikalık test süresinin sonunda süperhidrofobik yüzey üzerindeki buz kalınlığı bakır yüzey üzerindeki buz kalınlığından % 52 daha az bulunmuştur [Liu et al., 2008].



Şekil 2.9: Oda sıcaklığının 17.5°C , relatif nemin % 42, soğuk plakanın -10.4°C olduğu bakır yüzey üzerinde buz kristalinin oluşması. a) soğutma öncesi bakır yüzey üzerindeki su damlası; b) 440 s; c) 585 s; d) 985 s; e) 2186 s; f) 3090 s.



Şekil 2.10: Oda sıcaklığının 17.5°C , relatif nemin % 42, soğuk plakanın -10.4°C olduğu süperhidrofobik yüzey üzerinde buz kristalinin oluşması. a) soğutma öncesi süperhidrofob yüzey üzerindeki su damlası; b) 450 s; c) 555 s; d) 970 s; e) 2199 s; f) 3025 s.

Şekil 2.9 (a) ve Şekil 2.10 (b)'da gözüktüğü gibi yüzey üzerindeki damla şekilleri yüzeylerin temas açısına bağlı olarak birbirinden oldukça farklıdır. Test başladıktan 440 ve 450 saniye sonra her iki damla da donarak buz formuna dönüşmüştür ve Şekil 2.9 (b) ve Şekil 2.10 (b)'de gözüktüğü gibi donma süresinin sonunda damlanın tepesinde küçük çıkıntılar belirmiştir. Damlanın donma süreciyle birlikte sıvıdan katıya faz dönüşümü esnasında yüzey gerilimi ve damla hacminin genişlemesinin buz şekillerinde değişikliğe ve çıkıntı oluşumuna sebep olduğu rapor edilmiştir [Liu et al., 2008]. Daha sonra Şekil 2.9 (d) ve Şekil 2.10 (d)'de gözüktüğü gibi 970 ve 985 saniye sonra hem bakır yüzey üzerinde hem de süperhidrofob yüzey üzerinde buz kristalleşmeleri çıkıntının üzerinde gözükmeye başlamıştır. Bu periyoda kadar damlanın donarak buz formuna dönüşmesi ve buz kristallerinin gözükmeye başlaması her iki yüzeyde de birbirine oldukça benzerdir. Fakat damlalar donduktan sonraki süreçte yüzeyler üzerindeki damlalar üzerinde gerçekleşen olaylar birbirinden epeyce farklıdır. Şekil 2.10 (e) ve (f)'de gözüktüğü gibi süperhidrofob yüzey üzerindeki buz damlasının üzerinde donmuş kristaller neredeyse damlanın her pozisyonundan büyümektedir. Fakat Şekil 2.8 (e) ve (f)'de gözüktüğü gibi bakır yüzey üzerindeki buz damlasında donmuş kristaller damlanın tepesinde ve damlaya dik olarak büyümektedir [Liu et al., 2008].

Wang ve arkadaşları farklı nano boyuttaki CaCO_3 partiküllerini heptadecafluorodecyl trimethoxysilane (FAS-17) ile modifiye etmiş ve bu partikülleri MMA (metil metakrilat), HEMA (β -hidroksi etil metakrilat), akrilik asit ve BA (butil akrilat) içerikli poliakrilat polimer ile farklı oranlarda karıştırarak farklı hidrofobisiteye sahip polimer yüzeyler elde etmiştir. Bu yüzeylerde CaCO_3 yüzeye pürüzlülük katarken FAS-17 ise hidrofobisite katmaktadır. Kullanılan bakır yüzey 64° su temas açısına sahipken elde edilen süperhidrofobik yüzey üzerinde 155° su temas açısı gözlenmiştir. -7.2°C ve % 55 relatif nem koşullarında buz oluşumu incelenen yüzeylerde 64° su temas açısına sahip bakır yüzey üzerinde 50 saniye sonra ilk buz oluşumu gözlenirken su temas açısı 120° olan hidrofob yüzey üzerinde bu süre 120 saniye ve su temas açısı 155° olan süperhidrofob yüzey üzerinde ise bu süre 150 saniye olarak tespit edilmiştir [Wang et al., 2007].

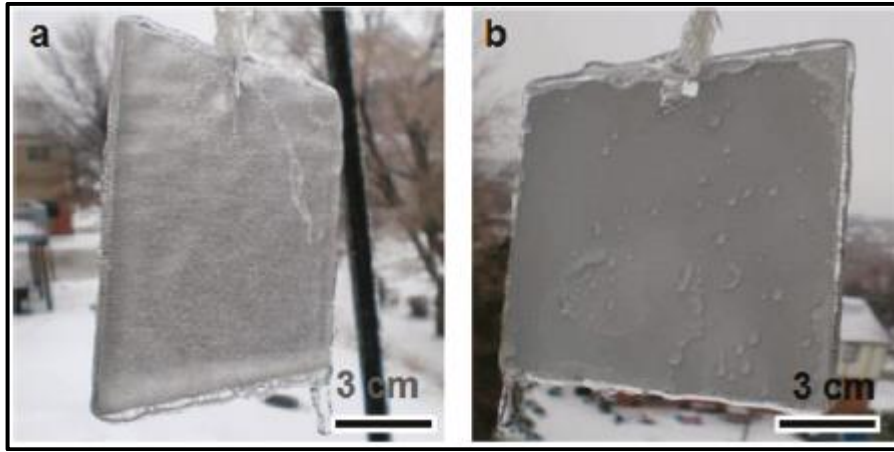
He ve arkadaşları hidrofobik ve süperhidrofobik polipropilen filmlerde ıslanabilirlik ile buz oluşumu arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Su temas açısı 98° olan hidrofobik polipropilen termal press yöntemiyle elde edilirken su temas açısı 155° olan süperhidrofobik polipropilen ksilen/metil etil keton solvent karışımı içerisinde

faz ayrımı yöntemiyle elde edilmiştir [He et al., 2010], [Erbil et al., 2003]. -10°C ve % 50 relatif nem koşullarında gerçekleştirilen buz oluşum denemelerinde kondense olan su damlalarının su temas açısı 98° olan hidrofobik polipropilen üzerinde 85 saniye sonra buz oluşturduğu gözlenirken su temas açısı 155° olan süperhidrofobik polipropilen üzerinde bu süre 383 saniye olarak tespit edilmiştir [He et al., 2010]. Sonuç olarak He ve arkadaşları süperhidrofobik yüzeyler üzerinde buz oluşum sürecinin su temas açısı daha düşük yüzeylere nazaran daha yavaş ilerlediğini rapor etmiştir [He et al., 2010], [He et al., 2011].

Yin ve arkadaşları süperhidrofilik (su temas açısı $\approx 8^{\circ}$), hidrofilik (su temas açısı $\approx 56^{\circ}$), kritik (su temas açısı $\approx 88^{\circ}$), hidrofobik (su temas açısı $\approx 112^{\circ}$) ve süperhidrofobik (su temas açısı $\approx 165^{\circ}$) olan yüzeyler üzerinde buz oluşum sürecini incelemiştir. Bu çalışmada $5\ \mu\text{l}$ damla 0°C 'deki yüzey üzerine damlatıldıktan sonra yüzeyin sıcaklığı dakikada $0.5\ ^{\circ}\text{C}$ azaltılarak yüzeyler üzerindeki damlanın donduğu sıcaklık rapor edilmiştir. Süperhidrofobik yüzeyin 20°C 'de su temas açısı yaklaşık 165° iken yüzey sıcaklığı 20°C 'den -10°C 'ye düşürüldüğünde su temas açısı 146°C 'ye kadar düşmüştür. Su temas açısı 90° 'den küçük yüzeylerde ise yüzey sıcaklığının düşürülmesi su temas açısına önemli ölçüde değişikliğe yol açmamıştır. Hidrofilik yüzey üzerinde damla yaklaşık -21°C 'de donarken damla donma sıcaklığı kritik yüzey için -16°C , hidrofobik yüzey için -15°C , süperhidrofobik yüzey için -12°C ve süperhidrofilik yüzey için -11.5°C olarak tespit edilmiştir. Yüzey ıslanabilirliğinin yanı sıra yüzey topografisinin damla donma sıcaklığına etki ettiği rapor edilmiştir [Yin et al., 2010]. Hidrofobisitenin buzun yüzey üzerinde oluşma sürecine olan etkisinin yanında buz birikim miktarına olan etkileri de mevcuttur.

Buzlanmayı önleyici kaplamalar literatürde anti-icing kaplamalar veya anti-icing yüzeyler olarak adlandırılmaktadır. Anti-icing kelimesi literatürde buz oluşumunu yüzey üzerinde önleme veya geciktirme anlamında kullanılmaktadır. Buzlanmayı önleyici kaplama yapımında araştırmacıların önemli bir bölümü hidrofobik ve özellikle süperhidrofobik özelliğe sahip yüzeylerin su ve çeşitli organik sıvıları itebilme özelliğinden dolayı buzlanmayı da önleyebileceğini veya azaltabileceğini düşünmüştür. Süperhidrofobik yüzeyler su temas açısı 150° 'den büyük yüzeylerdir ve bu yüzeyler buzlanmayı önleyici kaplama yapımının yanı sıra kendi kendini temizleyen yüzeyler (self-cleaning) [Zhang et al., 2013], buğulanmayı önleyici yüzeyler (anti-fogging) [Chen et al., 2012], çürümeyi önleyici kaplamalar

(anti-fouling) [Bixler et al., 2014], korozyon önleyici kaplamalar (anti-corrosive) [Chang et al., 2013] gibi birçok alanda kullanım alanına sahiptir. Gerek hidrofob yüzey elde etmede gerek de süperhidrofob yüzey elde etmede polimerler önemli bir rol oynamaktadır çünkü polimerler esneklik kazandırılabilir özelliklerinin yanı sıra farklı moleküler mimaride dizayn edilebilir olması, kolay uygulanabilir olması ve maliyetinin çeşitli yöntemlerle ucuzlatılabilmesi gibi birçok özelliği bünyesinde barındırabilir. Florlu polimerlerin hidrofob ve oleofob yüzey elde etmede önemli bir yeri vardır çünkü florlu polimerler flor atomlarının düşük polarizabilite ve yüksek elektronegativite özelliklerinden dolayı su ve düşük yüzey gerilimine sahip organik sıvıları itebilir ve düşük serbest yüzey enerji özelliklerine sahiptir [Ozbay and Erbil, 2014]. Süperhidrofobik yüzeylerin buz itici kaplamaların yapılmasında kullanılmayı düşünülmesinin temel sebebi ise yüzey üzerinde biriken su miktarını azaltma veya tamamen ortadan kaldırma yoluyla su damlacıklarının donmaya fırsat bulmadan yüzey üzerinden yuvarlanarak akıp ayrılmasının sağlanmasıdır [Mishchenko et al., 2010], [Antonini et al., 2011]. Cao ve arkadaşları nano-partikül/akrilik polimer kompoziti kullanarak elde ettiği süperhidrofobik kaplamalar üzerine supercooled su dökerek anti-icing özelliklerini incelemiştir [Cao et al., 2009].



Şekil 2.11: Buzlanma yağmuru sonucu yüzeyler üzerindeki buz birikimi. a) Kaplama yapılmamış alüminyum yüzey üzerindeki buz birikimi. b) Süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum yüzey üzerindeki buz birikimi.

Cao ve arkadaşları buz oluşumunun önlenmesinin sadece süperhidrofobikliğe değil aynı zamanda da yüzey morfolojisini etkileyen nano-partikül çapına bağlı olduğunu tespit ederken partikül çapının küçülmesi ve yüzey pürüzlülüğünün azalmasıyla yüzey üzerindeki buzlanma miktarının azaldığını rapor etmişlerdir.

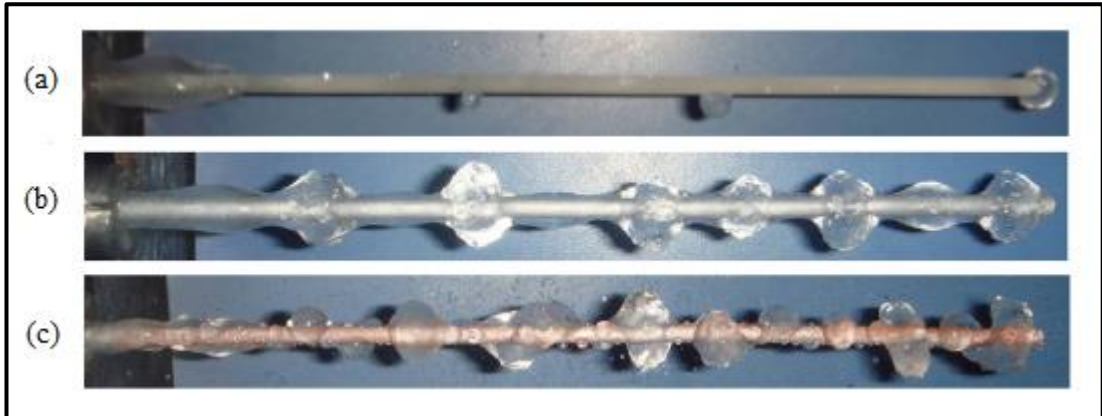
Üzerine süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum plakalar ile hiç kaplama atılmamış alüminyum plaka üzerine hem aşırı soğutulmuş su dökerek hem de Şekil 2.11’de gösterildiği gibi doğal atmosfer şartlarında donma yağmuru/ayaz (freezing rain) esnasında test edilerek aralarındaki buzlanma miktarları kıyaslanmıştır. Kaplama yapılmamış plaka neredeyse tamamen buzlanırken üzeri süperhidrofob özellik gösterecek şekilde kaplanan plakada buzlanma kısmen önlenmiştir. [Cao et al., 2009]. Li ve arkadaşları bünyesinde MMA, BA ve HEMA içeren florlu kopolimeri serbest radikalik polimerizasyonla sentezlemiş ve bu kopolimer misel çözeltisinden spreyle kaplama yöntemiyle hidrofob ve süperhidrofob yüzeyler elde etmiştir. Süperhidrofob yüzey, hidrofob yüzeye göre üzerindeki su damlasının 51sn daha geç donmasını sağlamıştır. İlave olarak süperhidrofob özellik kazandırılmış bu yüzey üzerine supercooled su döküldüğünde buz birikimi gözlenmemiştir [Li et al., 2013].



Şekil 2.12: Kar yağışı altında süperhidrofobik paslanmaz çelik ve kaplama yapılmamış paslanmaz çelik üzerindeki buz birikimi.

Boinovich ve arkadaşları kimyasal etching ve akabinde silika nonopartiküllerle süperhidrofob hale getirilen paslanmaz çeliğin hiçbir işleme tabi tutulmamış paslanmaz çeliğe göre buz ve kar birikimini büyük ölçüde önlediğini rapor etmiştir [Boinovich et al., 2013]. Şekil 2.12 -3°C 'de % 99 bağıl nemde, rüzgar hızının 2m/sn olduğu ağır kar yağışı altında süperhidrofobik paslanmaz çeliğin, hiçbir işleme tabi

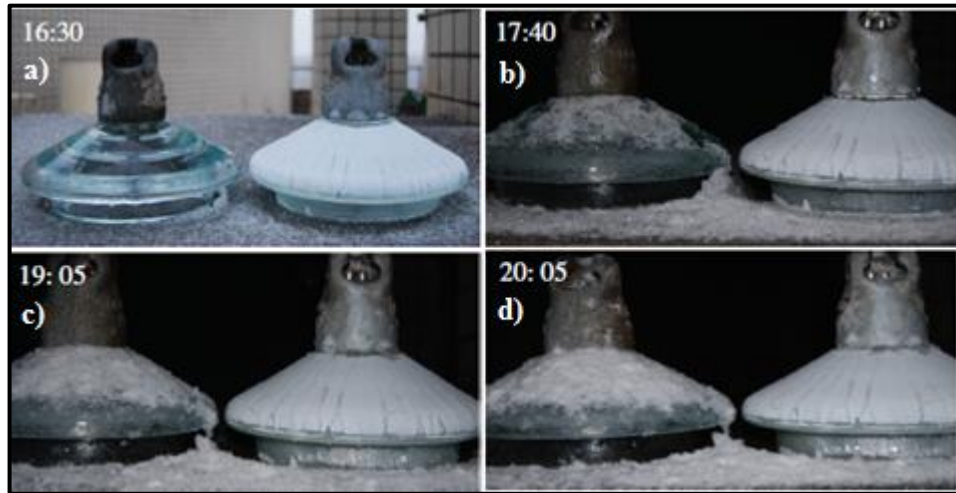
tutulmamış paslanmaz çeliğe göre yüzeyi üzerinde çok daha az buz birikimine sebep olduğunu göstermektedir. -6°C 'de, % 97 bağıl nemde hiçbir işleme tabi tutulmamış paslanmaz çelik 1-2 dakika içerisinde buz tutarken, süperhidrofobik özellik kazandırılmış paslanmaz çelik yaklaşık 25-30 dakika sonra özelliğini yitirmektedir [Boinovich et al., 2013]. Wang ve arkadaşları alüminyum yüzey üzerine stearik asit ile kimyasal etching ile süperhidrofobik kaplama yapıp hazırladığı bu yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su (supercooled water) püskürterek oluşan buz birikimini fotoğraflayarak takip etmiştir. Elde ettiği sonuçları hidrofilik alüminyum yüzey ve vulkanize silikon kauçuğu kaplı alüminyum yüzey ile karşılaştırmıştır [Wang et al., 2010]. Şekil 2.13'de süperhidrofob alüminyum çubuk, hidrofil alüminyum çubuk ve silikon kauçuk kaplı alüminyum çubuk üzerine iklimlendirme kabinde -6°C 'de 10 dakika boyunca 0°C 'daki supercooled suyun püskürtülmesi sonucu biriken buz miktarları gösterilmektedir.



Şekil 2.13: Farklı yüzeyler üzerindeki buz birikimi. a) Süperhidrofob alüminyum çubuk üzerindeki buz birikimi. b) Hidrofil alüminyum çubuk üzerindeki buz birikimi. c) Silikon kauçuk kaplı alüminyum çubuk üzerindeki buz birikimi.

Yapılan çalışmaya göre süperhidrofob alüminyum çubuk üzerindeki buz birikim miktarı hem hidrofil alüminyum çubuk üzerinde biriken buz miktarı, hem de silikon kauçuk kaplı alüminyum çubuk üzerinde biriken buz miktarına göre oldukça düşüktür [Wang et al., 2010]. Yin ve arkadaşları iklimlendirme kabininin içerisini -8°C 'ye getirdikten sonra supercooled su damlacıklarını 350 ml/sn hızında 2 saat boyunca süperhidrofobik, süperhidrofilik ve hidrofobik alüminyum yüzeyler üzerine püskürterek ıslanabilirliğin buz birikimine olan etkisini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda bütün yüzeyler üzerinde buzlanma gözlenmesine karşın süperhidrofobik

yüzeylerde bu miktarın azaltılabildiği rapor edilmiştir [Yin et al., 2010]. Peng ve arkadaşları rüzgâr türbin kanadı üzerine gözenekli yapıda su temas açısı 156° ve kayma açısı 2° olan süperhidrofob PVDF ile kaplamıştır. -10°C 'de yüzey üzerine 0°C 'ye yakın supercooled su püskürtülerek yapılan buz birikim testleri sonucu süperhidrofob yüzeyin hiçbir kaplama yapılamamış rüzgâr türbin kanadına göre buz birikimini 50 dakika boyunca önlediğini rapor etmiştir [Peng et al., 2012]. Yang ve arkadaşları HCl kullanarak kimyasal etching işlemiyle alüminyum plakaya süperhidrofob özellik kazandırmış (su temas açısı 160° ve yuvarlanma açısı 4°) ve süperhidrofob alüminyum plakanın hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum plakaya göre buzlanmayı 10 ila 12 dakika civarında geciktirdiğini rapor etmiştir [Yang and Li, 2013]. Li ve arkadaşları cam/porselen izolator üzerine süperhidrofobik kaplama yaparak bu kaplamaların doğal atmosfer şartlarında kar/buz birikimini önleyip önlemediğini tespit etmiştir [Li et al., 2014].



Şekil 2.14: Sıcaklığın 0.85°C ile -3.15°C arasında olduğu, rüzgar hızının 5.9 m/sn ile 6.6 m/sn arasında olduğu iklim koşullarında kar yağışı altında kaplama yapılmamış (soldaki izolator) ve süperhidrofob olarak kaplanmış (sağdaki izolator) porselen izolator üzerindeki buz birikimi. a) Saat 16:30'daki görüntü. b) Saat 17:40'daki görüntü. c) Saat 19:05'deki görüntü. d) Saat 20:05'deki görüntü.

Li ve arkadaşlarının çalışmasında öncelikle 20-30 nm arasında partikül çapına sahip SiO_2 sol-gel yöntemiyle elde edildikten sonra yüzey üzerine kaplanmıştır. İkinci aşamada ise SiO_2 ile kaplı yüzey perfluorodecyltriethoxysilane ile kimyasal olarak modifiye edilerek süperhidrofob hale getirilmiştir. Şekil 2.14'te her bir fotoğrafta sağdaki görüntüler üzerine süperhidrofob kaplama yapılmış porselen izolatorü göstermektedir. Buradan gözüktüğü gibi süperhidrofob kaplama yapılmış

yüzey üzerinde kar/buz birikimi gözlenmezken diğerleri üzerinde gözlenmiştir. [Li et al., 2014].

Literatürde buzlanmayı önleyici yüzeylerin dizayn edilmesine yönelik yaklaşımlardan birisi de buzun yüzeye yapışmasının (ice-adhesion) azaltılmasına yönelik çalışmalardır. Buzun herhangi bir katı üzerine adezyonu buz-katı ara yüzeyindeki moleküler arası kuvvetlere bağlıdır. Bu yaklaşımla sentezlenen buzlanmayı önleyici kaplamalar buz-katı ara yüzeyindeki moleküler arası kuvvetleri ve dolayısıyla koparma kuvvetlerini azaltarak buzun yüzeyden daha kolay uzaklaşmasına yardımcı olmaktadır. Bu çalışmalarda ilk etapta yüzey üzerinde küçük miktarda buzlanmaya izin verildikten sonra buzun yüzey üzerinden ne ölçüde bir kuvvet uygulanarak uzaklaştırıldığı araştırılmıştır. Elde edilen kaplamalarla buzun yüzey üzerinden yer çekimi, rüzgâr gibi dış müdahalelerle kaplama olmayan yüzeylere göre daha kolay ayrılıp ayrılamayacağı tartışılmıştır. Islanabilirlik (wettability), serbest yüzey enerji ve yüzey pürüzlülüğü (surface roughness) anti-icing çalışmalarının sonucunu etkileyen önemli parametredir. Serbest yüzey enerji, ıslanabilirliğin bir ölçüsüdür ve sabit sıcaklıkta birim yüzey alanını bir metrekare genişletmek için harcanması gereken enerjidir [Erbil, 2006]. Saito ve arkadaşları ilk defa süperhidrofob yüzeylerin düşük buz yapışması gösterebileceğini rapor edip farklı kompozisyonlarda hazırlanan PTFE/PVDF blendlerinde PTFE kontentinin serbest yüzey enerjiye ve buz yapışma gücüne olan etkisini incelemiştir [Saito et al., 1997a], [Saito et al., 1997b]. PTFE/PVDF karışımı içerisinde teflon miktarının artırılmasıyla serbest yüzey enerji değeri kademeli olarak azalmıştır ve PTFE miktarı % 80 olduğu zaman polimer karışımının yüzeyi 10 mJ/m^2 serbest yüzey enerji değerine sahip olup bu değer geleneksel PTFE yüzeyin serbest yüzey enerji değerinden (21 mJ/m^2) daha düşüktür [Saito et al., 1997a], [Saito et al., 1997b]. Serbest yüzey enerji değeri ile buz yapışma kuvvetinin orantısal olarak değiştiği rapor edilen çalışmada su temas açısı değeri 90° 'den küçük olan hidrofilik yüzeylerde yüzey pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak buz yapışması artarken, su temas açısı 90° 'den büyük olan hidrofobik yüzeylerde pürüzlülüğünün artmasına bağlı olarak buz yapışması azalmıştır [Saito et al., 1997b]. Yang ve arkadaşları pürüzsüz yüzeye sahip florlu polimer bazlı materyallerin düşük buz yapışma kuvveti gösterdiğini rapor etmiştir. Bu çalışmaya göre PTFE plaka 110 kPa buz yapışma kuvvetine sahipken Alüminyum yüzey 1540 kPa buz yapışma kuvveti göstermiştir [Yang et al., 2011]. Kulinich ve arkadaşları 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. Su temas açısı 120° olan düz hidrofobik yüzey, su temas açısı 57° olan kaplama yapılmamış alüminyum plakaya göre 2.5 kat daha düşük buz adezyonu gösterirken su temas açısı yaklaşık 150° olan pürüzlü süperhidrofobik yüzeyler ise düz hidrofobik yüzeye göre ortalama 2 kat daha düşük buz adezyonu göstermiştir. Temas açısı karmaşası (CAH) 70° 'den büyük ve su temas açısı 151° olan yüzey, temas açısı $\sim 152^\circ$ ve CAH değeri $\sim 8^\circ$ olan süperhidrofobik yüzeylere göre ortalama 3.5 kat daha yüksek buz adezyonu göstermiştir [Kulinich and Farzaneh, 2009a]. Aynı grubun benzer yaklaşımla gerçekleştirdiği sistematik deneylere göre de CAH değerinin artmasıyla birlikte buz adezyonu lineer olarak artmıştır [Kulinich and Farzaneh, 2009b], [Kulinich and Farzaneh, 2011]. Menini ve Farzaneh PTFE polimerini alüminyum yüzey üzerine kaplayarak hidrofobluk ve buz adezyonu arasında benzer şekilde lineer bir korelasyon olduğunu rapor etmiştir [Menini and Farzaneh, 2009]. Meuler ve arkadaşları PMMA, PC, PBMA, PDMS, PEMA ve fluorodecyl POSS içerikli polimerler kullanarak ıslanabilirlik ve buz adezyonu üzerine detaylı bir inceleme yapmıştır [Meuler et al., 2010]. Bu çalışmaya göre genellikle temas açısı yükselmesi yani ıslanabilirliğin azalmasıyla polimerik kaplamalarda buz adezyonu azalmıştır. Örneğin PMMA kaplı yüzeyde -10°C 'de buz adezyonu 463 kPa iken, PC yüzeyde 400 kPa, PBMA 384 kPa, PDMS yüzeyde 291 kPa, PEMA yüzeyde 510 kPa ve fluorodecyl POSS kaplı yüzeyde buz adezyonu 250 kPa olarak rapor edilmiştir. Aynı çalışmada PEMA-fluorodecyl POSS blendi hazırlanmıştır. Karışım içerisindeki fluorodecyl POSS miktarının artırılmasıyla temas açısı değerlerinde artış gözlenmiştir. PEMA/fluorodecyl POSS yüzeylerin buz yapışma değerleri temas açısı değerleriyle belli ölçüde ilişkilidir. Örneğin karışım içerisindeki fluorodecyl POSS miktarı kütlece % 20'ye arttırılıncaya kadar buz yapışma değeri 475 kPa'dan 165 kPa değerine kadar azalırken fluorodecyl POSS miktarını daha da arttırmak buz yapışma değerini azaltmak yerine arttırmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada su ıslanabilirliği ile buz yapışma kuvveti arasında lineer bir ilişki saptanıp $(1 + \cos \theta_e)$ ve $(1 + \cos \theta_{rec})$ sonuçlarının azalmasıyla buz yapışma kuvvetinin azaldığı rapor edilmiştir [Meuler et al., 2010]. Zou ve arkadaşları silikon ve fluorlanmış 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 [Zou et al., 2011]. Jafari ve arkadaşları anotlanmış alüminyum yüzeyler üzerine PTFE püskürterek (RF-sputtering method) su temas açısı $\sim 165^\circ$ ve temas açısı karmaşası $\sim 3^\circ$ olan süperhidrofob yüzeyler elde etmiş ve elde edilen bu yüzeylerin alüminyum yüzeye nazaran 3.5 kat daha düşük buz adhezyon değerine sahip olduğunu rapor etmiştir [Jafari et al., 2010]. Wang ve arkadaşları kimyasal etching yöntemiyle süperhidrofiliden süperhidrofobluğa doğru farklı ıslanabilirlikte alüminyum yüzeyler hazırlamış ve süperhidrofob yüzeylerin güçlü icephobic özellik ve süperhidrofil yüzeylerin % 13'ü kadar buz yapışma kuvvetine sahip olduğunu rapor etmiştir [Wang et al., 2013].

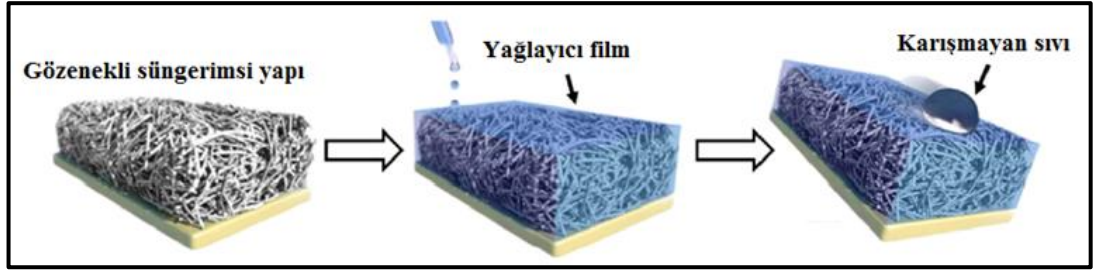
2013 yılına kadar yüzeyler üzerinde gerek buz birikimini [Cao et al., 2009], [Wang et al., 2010], [Yin et al., 2010], [Yang et al., 2011], [Peng et al., 2012], [Li et al., 2013], [Boinovich et al., 2013] gerekse buz yapışma kuvvetini azaltmaya yönelik [Sarkar and Farzaneh, 2009], [Farhadi et al., 2011], [Menini et al., 2011], [Davis et al., 2014] yapılan çalışmaların önemli bölümü düşük serbest yüzey enerjili ve pürüzlülüğü arttırmaya yönelik malzemelerin kombinasyonu ile elde edilen yapay süperhidrofobik yüzeylerin su itici özelliklerinden yararlanarak buzlanmayı önlemeye veya geciktirmeye yöneliktir. Çünkü araştırmacıların bir çoğu süperhidrofob yüzeylere temas eden su damlacıklarının donmaya fırsat bulmadan yüzey üzerinden yuvarlanarak akıp ayrılabilmesini düşünmüştür [Mischenko et al., 2010], [Antonini et al., 2011]. Halbuki süperhidrofob yüzeylerin anti-icing özellikleri son zamanlarda tartışılır hale gelmiştir [Varanasi et al., 2010], [Kulinich et al., 2011], [Jung et al., 2011], [He et al., 2011b], [Chen et al., 2012], [Nosonovsky and Hejazi, 2012], [Stone, 2012], [Boinovich and Emelyanenko, 2013], [Hejazi et al., 2013], [Bharathidasan et al., 2014]. Varanasi ve arkadaşları don oluşumunun süperhidrofob yüzeylerin buz itme özelliklerine gölge düşürdüğünü belirterek pürüzlü süperhidrofob yüzeylerin tüm dokularında buzlanmanın meydana geldiğini ve bu durumun yüzeyin süperhidrofob özelliğinin kaybına ve akabinde buz yapışma kuvvetinin artmasına sebep olduğunu rapor etmiştir [Varanasi et al., 2010]. Kulinich ve arkadaşları pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerin düşük aşınma/yıpranma direncinden dolayı her zaman buzlanmayı önlemede yeterli olmadığını ve bu yüzeyler üzerinde eninde sonunda biriken buzun gerek buz birikimi esnasında gerekse biriken buzun yüzey üzerinden uzaklaştırma esnasında (deicing) yüzeyin

mikro yapılarında zarara yol açtığını rapor etmiştir [Kulinich et al., 2011]. Diğer yandan Kulinich ve arkadaşları süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki buz yapışma gücünün nemli ortamlarda su damlacıklarının pürüzler arasında yoğunlaşmasından daha yüksek olduğunu belirtmiştir [Kulinich et al., 2011]. Çünkü nemli ortamlarda havada bulunan su buharı miktarı daha yüksektir ve süperhidrofobik yüzeylerde mevcut pürüzlü yapılar içerisinde yoğunlaşan su buharı eninde sonunda donarak buz yapısına dönüştüğünde bu buzun yüzey üzerinden uzaklaştırmanın daha zor olması muhtemeldir. Chen ve arkadaşları hidrofiliğin, hidrofobluğun, süperhidrofiliğin ve süperhidrofobluğun buz yapışma gücüne ne oranda etki ettiğini saptama üzerine çalışma yapıp düz hidrofilik ve düz hidrofobik yüzeylerin bu yüzeylerin süperhidrofilik ve süperhidrofobik özellik kazandırılmışlarına nazaran daha düşük buz yapışma gücü gösterdiğini rapor etmiştir [Chen et al., 2012]. Nosonovsky ve Hejazi ise buz-katı ara yüzeyinde yeteri büyüklükte boşluk içermeyen süperhidrofobik yüzeylerin yüksek buz adezyonundan dolayı anti-icing özellik göstermeyeceğini rapor etmiştir [Nosonovsky and Hejazi, 2012]. Sonuç olarak bu çalışmalar ışığında bir yüzeyin buzlanmayı önleme performansının o yüzeyin süperhidrofobluğu ile doğrudan ilişkilendirilemeyeceği aşikardır. Bu nedenle yüzeylerin buzlanmayı önleme özelliklerinin artırılması için yeni fikirlere ve materyallere ihtiyaç duyulmuştur. 2011 yılında, Amerikada, Harvard Üniversitesinde, Joanna Aizenberg grubu, böcekçil bir bitkiden esinlenerek ürettiği kaygan sıvı emdirilmiş gözenekli yapıların özgün bir fikir olduğunu öne sürmüştür. Yazarlar süngerimsi bir yapı içerisine düşük yüzey gerilimine sahip florlanmış bir sıvı emdirerek elde ettikleri yüzeyin -4°C ve % 45 bağıl nemde buzun ittiğini rapor etmiştir [Wong et al., 2011]. Bu makale 4 sene içinde 253 atıf almış olup bilim dünyasında ciddi bir ilgi çekmiştir. Sıvı emdirilmiş yüzeylerin buzlanmayı önleme özellikleri ile ilgili çalışmalar Bölüm 2.3'teki kaygan sıvı emdirilmiş yüzeyler bölümünde detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3. Kaygan Sıvı Emdirilmiş Yüzeyler

Kaygan sıvı emdirilmiş yüzeylerin su, yağ ve buz itici yüzeylerin tasarlanmasına yönelik kullanılabileceğini gösteren ilk çalışma 2011 yılında Joanna Aizenberg ve gurubu tarafından gerçekleştirilmiştir [Wong et al., 2011]. Yazarlar bu çalışmada böcekçil bir bitkinin yüzeyinden esinlenerek epoksi reçinesi bazlı

gözenekli yapı ve teflon nanofiber membrane (random network of teflon nanofibrous membranes) üzerine yüzey gerilimi 17.1 mN/m olan ve su, buz ve hexane ile karışmayan ve süngerimsi yüzeyin tamamını ıslatan Fluorinert FC-70 kodlu florlu solvent (perfluorotri-n-pentylamine) emdirmiş ve bu yapının -4°C ve %45 bağıl nemde buzu ittiğini rapor etmiştir. Şekil 2.15'te Aizenberg ve grubunun oluşturduğu sıvı emdirilmiş kaygan gözenekli yüzeylerin temsili resmi gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin temsili resmi.

Aizenberg ve grubunun buz itici yüzey olarak kullanılabileceğini rapor ettiği çalışmada kullanılan Fluorinert FC-70 kodlu florlu solventin 25 ml'si 300.- €'dur ve bu çalışma solventin yüksek maliyetinden dolayı endüstriye uygulanamamıştır. Biz ise kendi çalışmamızda ucuz bir organik sıvı emilimi ile buzlanmayı önlemeyi veya geciktirmeyi planladık. Aizenberg ve grubunun kullandığı gözenekli yapının yerine ise esneklik ve dayanıklılık özelliğine sahip endüstriyel kauçukları ve florlu solvent yerine de düşük buharlaşma basıncına sahip ucuz endüstriyel solventleri emdirmeyi düşündük. Bu çalışmanın hemen akabinde Micheal Nosonovsky, Aizenberg ve grubunun yaptığı sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin avantaj ve dezavantajlarını özetleyen bir makale yazmıştır. Bu makalede M. Nosonovsky üzerine sıvı (lubricant) emdirilmiş yüzeylerin biyomedikal cihazlardan, buzlanmayı ve kirlenmeyi önleyici yüzeylere kadar birçok alanda kullanılabileceğini fakat bu sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin emdirilen florlu solventin kısa sürede buharlaşması ve gözenekli yapılardan sızdırması nedeniyle kullanım alanının şimdilik sınırlı olduğunu rapor etmiştir [Nosonovsky, 2011].

Aizenberg ve grubu bir diğer çalışmasında Alüminyum plaka üzerine elektrokimyasal yöntemle polipirol kaplamış ve hazırladığı bu yüzeyleri 48 saat boyunca vakum altında tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl trichlorosilane ile birlikte bekleterek hidrofobik (ilerleyeb temas açısı $143\pm 4^{\circ}$ ve temas açısı karmaşası

81±4°) özellik kazandırmıştır. Hidrofobik özellik kazanan bu yüzeylere damla damla perfluorinated lubricant (perfluoroalkyl ether, Krytox-100) emdirmiş (sıvı emdirilmiş yüzeyin ilerleyen temas açısı 117±3° ve temas açısı karmaşası 2±1°) ve bu sıvı emdirilmiş yüzeylerin -2°C ve %60 bağıl nemde en az 100 dakika boyunca buzlanmayı önlediğini rapor etmiştir [Kim et al., 2012]. Tablo 2.1’de alüminyum yüzey (Al), Krytox 100 kaplı alüminyum yüzey (K100-Al), hidrofobik özellik kazandırılmış alüminyum yüzey (F13-Al), Krytox 100 emdirilmiş hidrofobik alüminyum yüzey (K100-F13-Al), süperhidrofobik özellik kazandırılmış polipirol kaplı alüminyum yüzey (F13-PPy-Al) ve Krytox 100 emdirilmiş süperhidrofobik alüminyum (K100-F13-PPy-Al) yüzeylerin temas açısı sonuçları ve buz yapışma kuvveti değerleri verilmiştir [Kim et al., 2012].

Tablo 2.1: Sıvı emdirilmiş polipirol kaplı alüminyum yüzeylerin su temas açısı ve buz yapışma kuvveti değerleri.

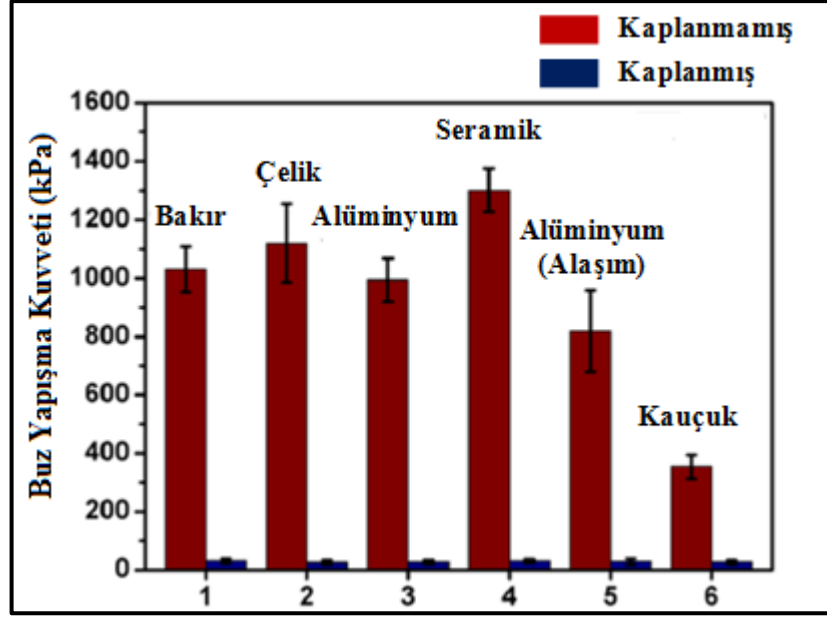
Yüzey Cinsi	İlerleyen temas açısı (θ_a°)	Gerileyen temas açısı (θ_r°)	Temas açısı karmaşası (CAH°)	Buz yapışma kuvveti (-10°C, kPa)
Al	46 ± 5	6 ± 2	41 ± 4	1360 ± 210
K100-Al	75 ± 8	7 ± 2	68 ± 7	1070 ± 150
F13-Al	107 ± 3	30 ± 4	77 ± 2	1145 ± 310
K100-F13-Al	118 ± 5	41 ± 10	78 ± 12	515 ± 130
F13-PPy-Al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

Hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum yüzey üzerindeki buz yapışma kuvveti 1360 ± 210 kPa iken K100 kaplı alüminyum yüzey (K100-Al) ve hidrofobik özellik kazandırılmış alüminyum yüzey (F13-Al) üzerinde bu değerler sırasıyla 1070 ± 150 kPa ve 1145 ± 310 kPa olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum yüzey üzerine K100 kaplamanın veya sıvı emdirmeden hidrofobik özellik kazandırmanın buz yapışma kuvvetine önemli bir etki etmediğini göstermektedir. Krytox 100 emdirilmiş hidrofobik alüminyum yüzey (K100-F13-Al) üzerinde ise buz yapışma kuvveti 515 ± 130 kPa bulunmuştur. Bu sonuçlar bize buz

yapışma kuvvetini azaltma konusunda temas açısı yükseltilmiş alüminyum yüzey üzerine K100 kaplamanın hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum yüzey üzerine K100 kaplamaktan çok daha etkin olduğunu göstermektedir. Süperhidrofobik özellik kazandırılmış polipirol kaplı alüminyum yüzey (F13-PPy-Al) üzerindeki buz yapışma kuvveti 845 ± 52 kPa olarak bulunmuştur ve bu sonuçta bize yüzeye sadece süperhidrofob özellik kazandırmanın buz yapışma kuvvetini önemli ölçüde düşürmede yeterli olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte Krytox 100 emdirilmiş süperhidrofobik alüminyum (K100-F13-PPy-Al) yüzey üzerindeki buz yapışma kuvveti 15.6 ± 3.6 kPa bulunmuş olup bu değer Tablo 2.1'deki değerlerin en düşüğüne tekabül etmektedir. Krytox 100 emdirilmiş süperhidrofobik alüminyum (K100-F13-PPy-Al) yüzey üzerinde bu kadar düşük buz yapışma kuvveti gözlenmesi yapıdaki son derece pürüzsüz katı-sıvı ara yüzeyinin var oluşuna ve süperhidrofobik yüzeylerde gözlenen katı-katı ara yüzeyine nazaran çok daha az kusur ve heterojenliğin varlığına bağlanmaktadır. Zaten bu yüzey üzerindeki temas açısı karmaşası $2 \pm 1^\circ$ olarak rapor edilmiş olup bahsi geçen yorumları nümerik olarak doğrulamaktadır [Kim et al., 2012]. Aizenberg ve grubu daha önceki çalışmalarından biraz farklı bir yaklaşımla sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin buz adhezyonuna veya buz oluşumunu nasıl etkilediğini araştırmak yerine DSC küvetleri içerisinde sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin aşırı soğutulmuş suyun donma davranışına nasıl etki ettiğini araştırmıştır. Hiçbir işleme tabi tutulmamış DSC küvetleri ile üzeri kaygan sıvı emdirilmiş yüzeylerle kaplanmış DSC küvetlerini karşılaştıran çalışma grubu sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin aşırı soğutulmuş suyun çekirdeklenme sıcaklığını düşürerek suyun supercooling kabiliyetini arttırdığını rapor etmiştir [Wilson et al., 2013]. Daha sonra Aizenberg ve grubu ters kolloidal monotabaka şablonu kullanmak suretiyle SLIPS yüzeylerin termodinamik stabilitesinin geliştirilebileceğini ve kapalı hücre (closed-cell) mimarisini çalıştırarak transparan, nano gözenekli SLIPS yapıların tasarlanabileceğini rapor etmiştir. Bu metotla emdirilen yağlayıcı maddenin porlar içerisinde stabil olarak 9 aydan fazla kalabileceğini ve bu yüzey üzerinde çok düşük (10 ± 7 kPa) buz yapışma kuvveti gözlendiğini belirtmiştir [Vogel et al., 2013]. Howard Stone, Aizenberg ve grubunun yaptığı çalışmaları özetlemek amacıyla yazdığı makalede sıvı emdirilmiş kaygan yüzeylerin süperhidrofobik yüzeylere nazaran -2°C sıcaklığa kadar buzlanmaya karşı daha çok direnç gösterdiğini fakat -2°C 'nin altında buz oluşumunun eninde sonunda gerçekleştiğini belirtmiştir. Bununla birlikte sıvı emdirilmiş yüzeylerin

buzlanmayı önleyecek yüzey yapımında ileride çok başarılı sonuçlar verebileceğini önermiştir [Stone, 2012]. Raykaczevski ve arkadaşları 5 ila 25 μm arasında gözeneklere sahip nano dokulu silikon micropostlar üzerine perfluorinated oil (Krytox-1506, Dupont) emdirmiş ve bu yüzeylerin buzlanmayı önlediğini rapor etmiştir. Bu çalışmada yüzey üzerindeki sıvının birkaç testten sonra özelliğini yitirdiği (buharlaştığı) fakat elinizde bol miktarda fluorinated yağ varsa buz önlemenin sürekli yapılabileceği rapor edilmiştir. [Rykaczewski et al., 2012], [Rykaczewski et al., 2013]. Zhu ve arkadaşları silikon yağı emdirilmiş PDMS yüzeylerin buz yapışma kuvvetine olan etkisini incelemiştir ve elde ettiği sonuçları hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum yüzey ile karşılaştırmıştır. Hiçbir işleme tabi tutulmamış alüminyum yüzey 1500 kPa buz kopma kuvveti gösterirken bu değer PDMS yüzey üzerinde ise 290 kPa olarak ölçülmüştür. Silikon yağı emdirilmiş PDMS yüzeylerde ise buz ile yüzey arasındaki çok zayıf etkileşimden dolayı 75 kPa değerinin altında buz yapışma kuvveti değerleri gözlenirken bu değerler doğal koşullarda küçük bir kuvvet ile veya minimum enerji tüketimi ile buzu yerinden oynatabilmek veya temizleyebilmek için gerekli 100 kPa referans değerinden daha düşüktür [Zhu et al., 2013]. Chen ve arkadaşları piranha çözeltisiyle (1:3 w/w $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) 80°C’de 20 dakika süreyle işlem gören silikon wafer’ı ultra saf suyla yıkayıp nitrojen ortamında kuruttuktan sonra hidroksillenmiş silikon wafer elde etmişlerdir. Hidroksillenmiş silikon substratlar hacimce %1 oranında 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane (MPS) içeren metanol çözeltisi içerisinde 60°C’de 12 saat boyunca bekletilerek MPS’nin silikon wafer’a bağlanması sağlanmıştır. Modifiye edilmiş silikon wafer, poliakrilik asit çözeltisi içerisine daldırılarak araştırma grubunun “self-lubricating liquid water layer (SLWL)” olarak adlandırdığı poliakrilik asit bazlı kendiliğinden yağlı sıvı su tabakası yüzeyi sentezlenmiş ve elde edilen yüzeyin oldukça düşük buz yapışma kuvveti gösterdiği belirtilerek yüzey üzerinde oluşan buz birikiminin kolayca temizlenebileceği ifade edilmiştir [Chen et al., 2013]. Bu çalışmada kendiliğinden yağlı sıvı su tabakası bazlı yüzeylerin buz yapışma kuvveti değeri su denge temas açısı değerleri sırasıyla $152.0 \pm 1.3^\circ$ ve $2.8 \pm 0.5^\circ$ olan süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeylerle kıyaslanmıştır. Süperhidrofilik ve süperhidrofobik yüzey üzerindeki buz yapışma kuvveti sırasıyla 1273 ± 212 ve 1192 ± 195 kPa olarak ölçülürken kendiliğinden yağlı sıvı su tabaka yüzeyi üzerinden buzu koparmak için uygulanan kuvvet 55 ± 15 kPa olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar poliakrilik asit bazlı kendiliğinden yağlı sıvı su

tabakası yüzeyi üzerinde oluşan buzun az enerji harcayarak kolayca temizlenebileceğini göstermektedir [Chen et al., 2013]. Subramanyam ve arkadaşları Aizenberg ve grubunun yaptığı çalışmayı referans göstererek gözenekli octadecyltrichlorosilane (OTS) ile kaplanmış silikon micropost'lara yağlayıcı malzeme olarak silikon yağı emdirmiş ve bu silikon yağ emdirilmiş yüzeylerin üzerindeki buz yapışma kuvvetini bir nevi referans yüzey olarak kabul edilebilecek ve Meuler ve arkadaşlarının [Meuler et al., 2010] kullandığı 80/20 PEMA-Fluoro POSS yüzey ile karşılaştırmıştır [Subramanyam et al., 2013]. Yazarlar silikon yağı emdirilmiş yüzeylerin buz yapışma kuvveti değerinin 80/20 PEMA-Fluoro POSS yüzeyden 2 kat daha düşük olduğunu rapor ederek yüzey üzerinde oluşturulan buzun kolayca yüzeyden uzaklaştırılabileceğini ifade etmiştir [Subramanyam et al., 2013]. Chen ve arkadaşları kendi sentezledikleri poröz selüloz lauril ester filmini perfloropolieter yağlayıcısına daldırarak sıvı emdirilmiş kaygan yüzeyler hazırlayarak buzlanmayı önleme özelliklerini incelemiştir. Daldırmayla kaplama yöntemiyle elde edilen düz selüloz lauril ester filmin su temas açısı $101 \pm 2^\circ$ iken perfloropolieter emdirilmiş kaygan selüloz lauril ester filmin su temas açısı $112 \pm 1^\circ$ olarak ölçülmüştür. Perfloropolieter emdirilmiş kaygan selüloz lauril ester yüzeye selüloz lauril ester bazlı nanopartiküllü süspansiyonun püskürtülmesiyle elde edilen gözenekli yapının temas açısı ise $140 \pm 1^\circ$ olarak rapor edilmiştir. Yüzeyler üzerindeki buzlanma süreçlerinin incelendiği çalışmada nano gözenekli selüloz lauril ester filmler üzerinde buz çekirdeklenmesi 12 ± 1 dakikadan sonra gözlenirken perfloropolieter emdirilmiş kaygan selüloz lauril ester film üzerinde bu değer 40 ± 3 dakika olarak gözlenmiştir. İlave olarak nano gözenekli selüloz lauril ester film üzerindeki su damlacıkları 41 ± 5 saniyede donarken perfloropolieter emdirilmiş kaygan selüloz lauril ester üzerindeki damlacıklar 150 ± 10 saniyede donmaktadır [Chen et al., 2014]. Dou ve arkadaşları alüminyum, bakır, çelik, seramik ve kauçuk üzerine sulu kaygan tabakadan oluşturulan polimer yüzey kaplayarak bu yüzeylerin buz yapışma kuvvetini nasıl etkilediğini incelemiştir. Poliüretana farklı oranlarda hidrofilik dimetilpropionik asit bağlayarak hazırladıkları bu malzemeyi bahsedilen substratlar üzerine kaplamışlardır. Kaplama yapılmış ve kaplama yapılmamış yüzeyler arasındaki buz yapışma kuvvetlerinin karşılaştırıldığı çalışmada Şekil 2.16'da gözüktüğü dimetilpropionik bağlanmış PU kaplamaların buz yapışma kuvvetini oldukça düşürdüğü rapor edilmiştir [Dou et. al., 2014].



Şekil 2.16: Farklı materyallerin -15°C 'deki buz yapışma kuvvetleri.

Toparlayacak olursak; Aizenberg ve grubunun hazırladığı yüzeylerden esinlenilerek yapılan üzerinde sıvı emdirilmiş yüzeyler emdirilen solventin kısa sürede buharlaşması, gözenekli yapılardan sızdırması [Nosonovsky, 2011] ve kullanılan emdirme solventlerinin bir hayli pahalı olması gibi dezavantajlara sahip olmasıyla birlikte yine de sıvı emdirilmiş yüzeyler anti-biofouling [Epstein et al., 2012], [Xiao et al., 2013], omniphobic yüzey [Daniel et al., 2013], [Kim et al., 2013], [Ma et al., 2013], [Shillingford et al., 2014] ve kendi kendini temizleyen yüzeylerden [Liu et al., 2013], antibacterial [Li et al., 2013] ve drop condensation [Anand et al., 2012] uygulamalarına kadar geniş bir araştırma konusu olmuştur [Lafume and Quere, 2011], [Urata et al., 2013], [Smith et al., 2013]. Biz kendi çalışmamızda daha önce de ifade edildiği gibi Aizenberg ve grubunun kullandığı gözenekli yapının yerine esneklik ve dayanıklılık özelliğine sahip endüstriyel kauçukları, selüloz esaslı ucuz filtre kağıdını ve florlu solvent yerine de düşük buharlaşma basıncına sahip ucuz endüstriyel solventleri tercih ederek maliyeti azaltmak suretiyle sıvı emdirilmiş yüzeyleri endüstriyel boyuta taşımaya hedefledik.

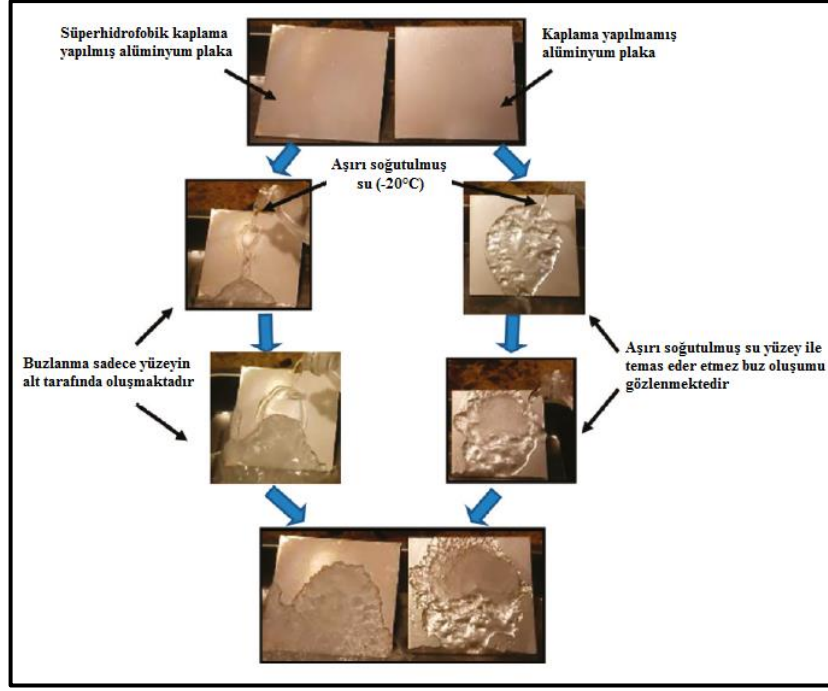
2.4. Yüzeylerde Buzlanmanın Test Edilmesi

Modern yaşamın birçok altyapısında meydana gelen buzlanma sorunun üstesinden gelebilmek amacıyla son yıllarda çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Araştırmacılar buzlanmayı önleyen yüzeylerin karakterizasyonu için 3 farklı temel test metodu geliştirmişlerdir. Bu metotlar buz birikim testi, buz yapışma testi ve damla donma süresi testi olup bu bölümde detaylıca açıklanmıştır.

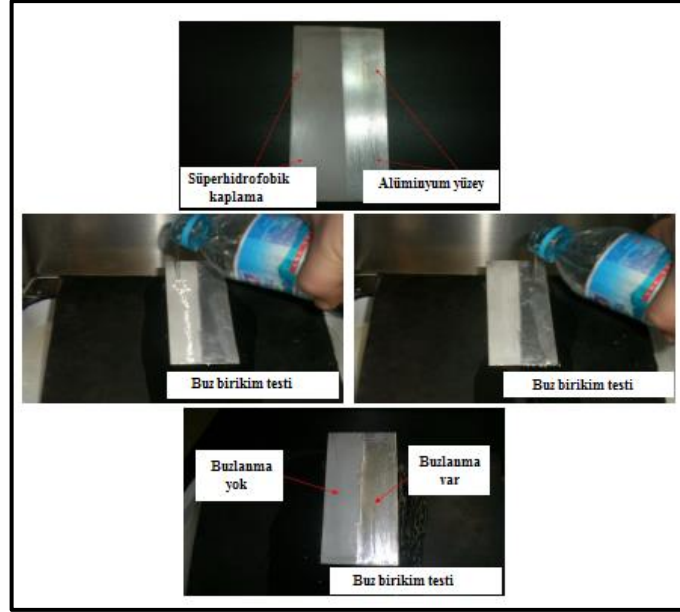
2.4.1. Buz Birikim Testleri

Yüzeyler üzerindeki buz oluşumu ve buz birikimi nemli havanın suyun donma noktası altındaki yüzeylere teması ile başlar ve yüzeyden yüzeye farklılık gösterir. Bir başka deyişle yüzeyler üzerindeki buz birikimi yüzeyin sıcaklığına, test ortamının hava koşullarına bağlı olarak değişir. Buz birikim testleri elde edilen yüzeyin buzlanmaya karşı ne oranda başarılı olduğunun tespiti için uygulanan en önemli ve aynı zamanda en zor yapılan karakterizasyon metodudur. Bölüm 2.1’de anlatıldığı gibi aşırı soğuma (supercooling) veya donma noktası altına soğuma (undercooling), bir sıvının (veya gazın) katı hale dönüşmeden donma noktasının altına soğumasıdır ve buzlanmaya esas sebep olan etmen olarak aşırı soğutulmuş su damlacıklarının katı yüzeye çarpması ve anında yapışması gösterilebilir [Debenedetti and Stanley, 2003], [Debenedetti, 2003], [Speedy, 1987], [Cantrell et al., 2011]. Buz birikim testlerinde soğuk yüzeyler üzerine test ortamı belli sıcaklık ve nem değerine ayarlandıktan sonra aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarı gözlenir. Burada esas olan yüzey üzerinde biriken buz miktarının nümerik olarak tespit edilmesi ve bunun bir standarda oturtulmasıdır. Bu amaçla belli boyutlarda hazırlanan yüzeyler üzerine belli hızda ve belli miktarda aşırı soğutulmuş su püskürtülür ve yüzey üzerinde biriken buz miktarı yüzeyin alanına bölünerek birim alan başında biriken buz miktarı tespit edilir. Son 5 yılda literatürde buzlanmayı önleyici yüzeylerin yapımını doğrudan veya dolaylı olarak ilgilendiren yaklaşık 300 makale yazılmış olup bunların çok az bir kısmı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarına değinmiştir. Buz birikim miktarına değinen makalelerin bir kısmı yüzeyin fotoğrafını çekerek üzerinde biriken buz miktarının gözle takip edilmesini sağlarken çok azı birim alan başına biriken buz miktarını nümerik olarak rapor etmiştir.



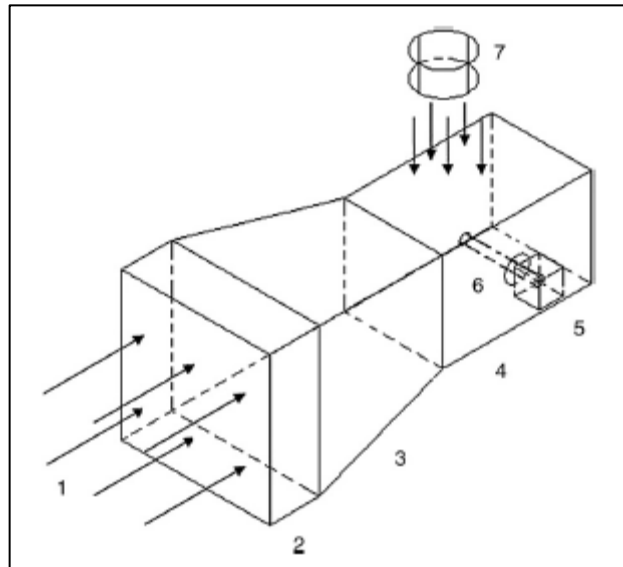
Şekil 2.17: Yüzeyi üzerine aşırı soğutulmuş su dökülen süperhidrofobik kaplama yapılmış ve hiç kaplama yapılmamış alüminyum üzerindeki buz birikimi.

Cao ve arkadaşları daha önce Bölüm 2.2’de belirtildiği gibi nanopartikül/akrilik polimer kompoziti kullanarak elde ettiği süperhidrofobik kaplamalar üzerine supercooled su dökerek anti-icing özelliklerini incelemiştir [Cao et al., 2009]. Üzerine süperhidrofobik kaplama yapılmış alüminyum plakalar ile hiç kaplama atılmamış alüminyum plaka üzerine aşırı soğutulmuş su dökülerek Şekil 2.17’de gösterildiği gibi fotoğraflama yöntemiyle karakterize edilen yüzeylerde kaplama yapılmamış plaka neredeyse tamamen buzlanırken üzeri süperhidrofob özellik gösterecek şekilde kaplanan plakada buzlanma kısmen önlenmiştir. Li ve arkadaşları bünyesinde MMA, BA ve HEMA içeren florlu kopolimeri serbest radikalik polimerizasyonla sentezlemiş ve bu kopolimer micelle çözeltisinden spray kaplama yöntemiyle süperhidrofob yüzeyler elde etmiştir [Li et al., 2013]. Cao ve arkadaşlarının [Cao et al., 2009] buz birikim karakterizasyon metoduna benzer şekilde bu çalışmada da fotoğraflama yöntemiyle biriken buz miktarı karakterize edilmiştir. Şekil 2.18’de gösterildiği gibi kaplama yapılmamış alüminyum yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su döküldüğünde yüzey üzerinde buzlanma meydana gelirken süperhidrofob özellik kazandırılmış yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su döküldüğünde buz birikimi gözlenmemiştir [Li et al., 2013].



Şekil 2.18: Yüzeyi üzerine aşırı soğutulmuş su dökülen süperhidrofobik kaplama yapılmış ve hiç kaplama yapılmamış alüminyum üzerindeki buz birikimi.

Cao ve arkadaşları [Cao et al., 2009], Li ve arkadaşları [Li et al., 2013] çalışmalarındaki buz birikim karakterizasyonuna benzer şekilde fotoğraflama yöntemiyle buz birikim miktarlarının kıyaslandığı benzer çalışmalar da mevcuttur [Wang et al., 2010] [Boinovich et al., 2013], [Li et al., 2014]. Bu çalışmalara ait detaylar Bölüm 2.2’de açıklanmış olup fotoğraflar Şekil 2.12, 2.13 ve 2.14’de gösterilmiştir.



Şekil 2.19: Rüzgar tüneli içerisinde yapılan buz birikim testi.

Wang ve arkadaşları Şekil 2.19’da gösterilen rüzgâr tüneli içerisinde buz birikim testleri yapmıştır. Bu tünelde “1” ile gösterilen bölge fanı, “2” ile gösterilen bölge rüzgâr tünelinin kararlı bölgesini, “3” ile gösterilen bölge rüzgâr tünelinin daralma bölgesini, “4” ile gösterilen bölge rüzgâr tüneline testin yapıldığı bölgeyi, “5” ile gösterilen yerde tünel içerisindeki conductor motor, “6” numara deneysel conductor ve “7” numara ise sprej püskürtme memesini (nozzle) göstermektedir. Buz birikim testleri bu düzenek içerisinde rüzgar hızının 2.9-3.1 m/sn olduğu -6°C ’deki ortamda 0°C ’daki aşırı soğutulmuş suyun yüzeyler üzerine püskürtülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Buz birikimi kamera ile kaydedilmiştir [Wang et al., 2010].

Fotoğraflama yöntemiyle buz birikiminin karakterize edildiği çalışmaların yanı sıra buz birikim testine tabi tutulacak yüzeylerin belli koşullardaki iklimlendirme kabini içerisine yerleştirilmesi ve akabinde kabin içerisindeki yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtmek suretiyle yüzeyler üzerindeki buz birikiminin gravimetrik olarak tespit edilmesi de mümkündür. Bu karakterizasyon yönteminde belli bir standardı oturtmak bir hayli zor olduğundan literatürde buz birikim miktarının nümerik olarak tespit edildiği az sayıda çalışma mevcuttur [Yin et al., 2010], [Yang et al., 2011], [Peng et al., 2012], [Yuan et al., 2012], [Jiang et al., 2014]. Yin ve arkadaşları, süperhidrofilik (su temas açısı $\approx 8^{\circ}$), hidrofilik (su temas açısı $\approx 56^{\circ}$), kritik (su temas açısı $\approx 88^{\circ}$), hidrofobik (su temas açısı $\approx 112^{\circ}$) ve süperhidrofobik (su temas açısı $\approx 165^{\circ}$) yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarını tespit etmiştir. Çalışmada -8°C ’deki iklimlendirme kabini içerisine yerleştirilen yüzeyler üzerine 2 saat boyunca saatte 350 ml aşırı soğutulmuş su püskürtmek suretiyle yüzey üzerinde biriken buz miktarları gravimetrik olarak tespit edilmiştir. Yüzeyin sprej tabancasına dik olarak yerleştirildiği durumda süperhidrofilik, hidrofilik, kritik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyler üzerinde sırasıyla 45, 35, 45, 29 ve 17 g/m^2 ’lik buz birikimi gözlenmiştir. Çıkan sonuçlara göre süperhidrofob yüzey üzerinde diğer yüzeylere nazaran daha düşük buz birikimi gözlenmiştir ve bu durum süperhidrofob yüzey üzerindeki su damlacıklarının henüz donmadan yüzey üzerinden akıp yuvarlanmasına bağlanabilir [Yin et al., 2010]. Yang ve arkadaşları -8°C ’deki florlu polimerlerden oluşan yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürterek buz birikim testleri gerçekleştirmiş ve bu yöntemle yüzey ıslanabilirliğinin buz birikimine olan etkisini incelemiştir. Alüminyum yüzey üzerine PTFE dispersiyonunun

püskürtülmesiyle oluşturulan süperhidrofob yüzeyler buz birikim miktarını $\sim 25 \text{ g/m}^2$ değerine kadar düşürmüştür. Elde edilen sonuçların PTFE ve alüminyum yüzeyler ile karşılaştırıldığı çalışmada sprey tabancası önüne dik olarak yerleştirilen PTFE yüzey üzerinde 47 g/m^2 lik buz birikimi tespit edilirken Alüminyum yüzey üzerinde 45 g/m^2 lik buz birikimi tespit edilmiştir. Alüminyum ve PTFE yüzey üzerinde biriken buz miktarı birbirine çok yakın olup bu durum buz birikim testinin yapıldığı ortamın -8°C gibi oldukça düşük bir değer olmasından kaynaklanabilir [Yang et al., 2011]. Peng ve arkadaşları rüzgar türbininin üzerini suyla temas açısı $156\pm 1.9^\circ$ olan süperhidrofobik özellik kazandırılmış PVDF ile kaplayarak buzlanmayı önleme performanslarını incelemişlerdir. Sıcaklığının -10°C olduğu iklimlendirme kabini içerisinde yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek gerçekleştirilen buz birikim testlerinde hiçbir işleme tabi tutulmamış rüzgar türbininin üzeri ilk dakikalarda su damlacıkları ile kaplanmış ve bu su damlacıklarının donması ile yüzey üzerindeki buzlanma hızla doğrusal olarak artış göstermiştir. Süperhidrofobik özellik kazandırılmış PVDF kaplı yüzey üzerinde ise su damlacıklarının hızlı bir şekilde yüzey üzerinden ayrıldığı ve buna bağlı olarak buz birikim miktarının yüzey üzerinde sifira yakın olduğu rapor edilmiştir [Peng et al., 2012]. Yuan ve arkadaşları düşük yoğunluklu polietilen kullanarak düz ($\theta_e=103^\circ$) ve pürüzlü süperhidrofobik yüzeyler ($\theta_e=156^\circ$) hazırlamış ve bu hazırlanan yüzeyler üzerine -5°C 'deki iklimlendirme kabini içerisinde aşırı soğutulmuş su püskürterek buz birikim testine tabi tutmuştur. Su temas açısı 103° olan düz düşük yoğunluklu polietilen üzerinde 5 dakika içerisinde buzlanma gerçekleşirken su temas açısı 156° ve kayma açısı 1° olan süperhidrofobik özellik kazandırılmış polietilen üzerinde 60 dakika boyunca buz birikimi gözlenmemiştir [Yuan et al., 2012].

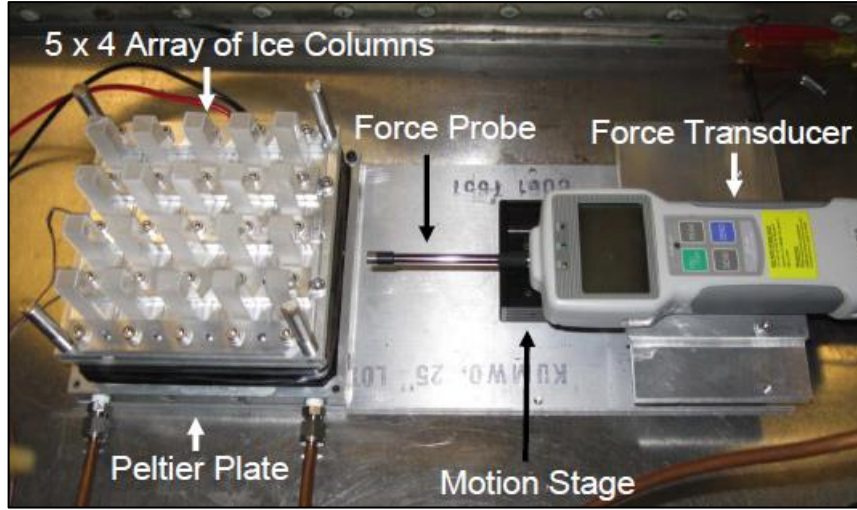
Yapılan çalışmaların tamamı göz önünde bulundurulduğunda buz birikim testinin yapıldığı kabinin veya açık havada yapıldıysa hava koşullarının sıcaklığı ve nemi yüzey üzerinde biriken buz miktarını etkiler. Çalışmaların her biri birbirinden farklı koşullarda yapıldığından bu çalışmaların tam anlamıyla birbirleri ile karşılaştırılması güçleşmektedir. Biz kendi çalışmamızda Memmert CTC-256 model iklimlendirme kabini içerisinde referans yüzey olarak ele aldığımız PTFE, Alüminyum, Cam, PP-Elyaf, PP, Bakır, Paslanmaz Çelik gibi yüzeyleri belli sıcaklık ve nem değerlerinde yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtmek suretiyle buz birikim testleri yaptık. Püskürtülen aşırı soğutulmuş suyun miktarının tespiti için

gerekli kalibrasyonlar yaptık. Bu test metodu materyal ve metot bölümünde detaylı olarak açıklanmıştır. Daha sonra referans yüzeylerin buz birikimleri kendi sentezlediğimiz SBR-g-Zonyl TA-N kauçukları ile karşılaştırdık. İlave olarak PP-Elyaf ve selüloz esaslı filtre kâğıdı üzerine farklı molekül yapısına sahip hidrofilik ve hidrofobik solventler emdirdik. Bu solventlerin yüzey üzerinde buz birikim testlerini yaptıktan sonra referans yüzeylere göre avantaj ve dezavantajlarını tartıştık.

2.4.2. Buz Yapışma Testleri

Literatürde buzlanmayı önleyici yüzeylerin dizayn edilmesine yönelik çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımların en önemlilerinden biri de buzun yüzeye yapışmasının (adezyon) azaltılmasına yönelik çalışmalardır. Buzun herhangi bir katı üzerine adezyonu buz-katı ara yüzeyindeki moleküler arası kuvvetlere bağlıdır. Bu yaklaşımla sentezlenen buzlanmayı önleyici kaplamalar buz-katı ara yüzeyindeki moleküler arası kuvvetleri ve dolayısıyla koparma kuvvetlerini azaltarak buzun yüzeyden daha kolay uzaklaşmasına yardımcı olmaktadır. Bu çalışmalarda ilk etapta yüzey üzerinde küçük miktarda buzlanmaya izin verildikten sonra buzun yüzey üzerinden ne ölçüde bir kuvvet uygulanarak uzaklaştırıldığı araştırılmıştır. Elde edilen kaplamayla buzun yüzey üzerinden yer çekimi, rüzgâr gibi dış müdahalelerle kaplama olmayan yüzeylere göre daha kolay ayrılıp ayrılamayacağı tartışılmıştır. Bu konudaki literatür bilgileri buzlanmayı önleyici katı yüzeyler bölümünde detaylıca anlatılmıştır. Bu bölümde ise buz yapışma test metoduna değinilmiştir.

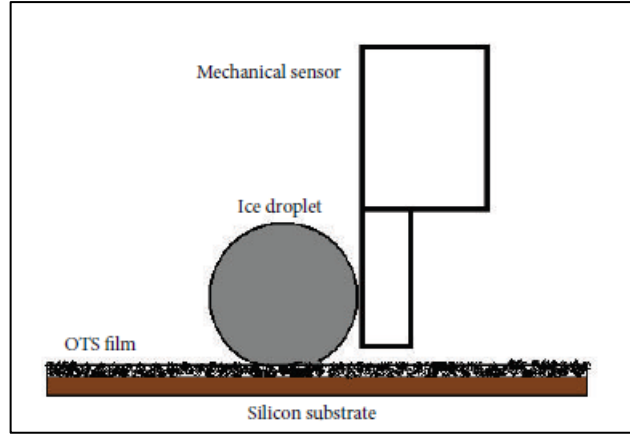
Meuler ve arkadaşları PMMA, PC, PBMA, PDMS, PEMA ve fluorodecyl POSS içerikli polimerler kullanarak ıslanabilirlik ve buz yapışma kuvveti üzerine detaylı bir inceleme yapmıştır. Deney sonuçlarının buzlanmayı önleyici katı yüzeyler bölümünde tartışıldığı çalışmada Şekil 2.20’de gösterilen sistem ile buz yapışma kuvveti değerleri belirlenmiştir [Meuler et al., 2010].



Şekil 2.20: Dinamometre ile kurulan buz yapışma kuvveti test düzeneği.

Şekil 2.20’de gösterilen sistemde eni 1cm, boyu 1cm ve yüksekliği 4.4 cm olan 20 adet buz oluşturma küvetinin içerisi 1.5 ml deiyonize su ile doldurulduktan küvetlerin altındaki peltier tabaka -10°C ’ye getirilmiştir. Daha sonra küvetler içerisindeki su -10°C ’ye getirilmiş peltier plaka vasıtasıyla yaklaşık 10 ila 15 saat boyunca donmaya bırakılmıştır. Test edilen yüzeyler üzerine yapışan buz kütlesi dinamometre ile 0.5 mm/s hızda ittirilerek buzun yüzey üzerinden uzaklaştırılması için gereken kuvvet değerine ulaşılmıştır [Meuler et al., 2010]. Meuler ve arkadaşlarının buz yapışma testi için tasarladığı sistem bizim kendi sistemimizle benzerlik göstermektedir. Bizim denemelerde kullandığımız sistem tezin materyal-metot bölümünde detaylıca açıklanmıştır.

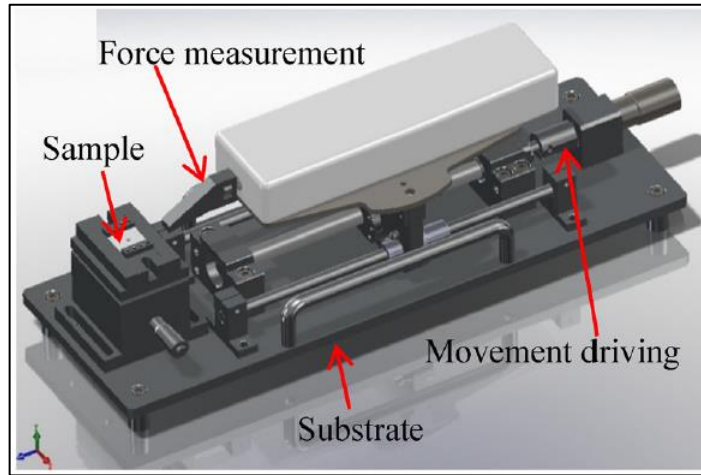
Ge ve arkadaşları faz ayrımı yöntemiyle silikon yüzeyler üzerine octadecyltrichlorosilane kaplayarak süperhidrofob yüzeyler elde etmiş ve bu yüzeylerin buz yapışma testlerini yapmıştır. Ge ve arkadaşlarının buz yapışma sonuçlarının testi için kullandığı sistem Şekil 2.21’de gösterilmektedir.



Şekil 2.21: Ge ve arkadaşlarının kullandığı buz yapışma kuvveti test düzeneği.

Şekil 2.21’de gösterilerek özetlenen buz yapışma test düzeneğinde 1°C’deki 1ml su yüzey üzerine şırınga ile damlatıldıktan sonra -9 ila -15°C’deki soğuk hava deposunda donmaya bırakılmıştır. Donan damla dinamometre ile buzun yüzey üzerinden uzaklaştırılması için gereken kuvvet değerine ulaşılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda octadecyltrichlorosilane (OTS) kaplı süperhidrofob yüzeyler üzerindeki buz yapışması silikon plaka üzerindeki buz yapışmasına göre ortalama % 96 daha az bulunmuştur [Ge et al., 2013].

He ve arkadaşları mikronanopillar yapılı yüzeylerin buz yapışma testlerini gerçekleştirmek için Şekil 2.22’de gösterilen düzeneği kurmuşlardır.

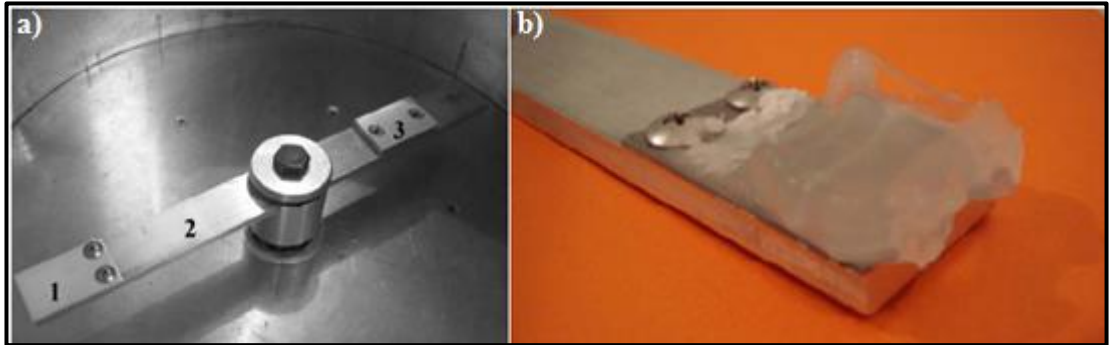


Şekil 2.22: He ve arkadaşlarının kullandığı buz yapışma kuvveti test düzeneği.

Şekil 2.22’de gösterilen test düzeneği başlıca dört ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar numune bölümü (sample part), kuvvet ölçüm bölümü (force measurement

part), substrat bölümü ve hareket ettirici bölümleridir. Numune düzeneğe yerleştirildikten sonra 10 µl deiyonize su yüzey üzerine damlatılmaktadır. Numune -15°C'deki kriyojenik ortama yerleştirildikten sonra su damlacığı 1-2 dakika içerisinde donmaktadır. Donmuş buz partikülünü yüzey içerisinden koparabilmek için gerekli olan kuvvet ise 1 cm çapında ve saniyede 0.5 mm hızla hareket ettirilen proba sahip dinamometre ile tespit edilmiştir. Yapılan denemeler sonucu su temas açısı 149 ila 146° arasında değişen mikronanpillar yapıları yüzeylerin buz yapışma kuvvetini mikropillar ve düz yüzeylere nazaran 3-5 kat daha azalttığı rapor edilmiştir [He et al., 2014].

Kulinich ve arkadaşları Şekil 2.23'de gösterilen alüminyum kirişlerden yapılmış santrifüj test düzeneğini kullanarak florlu polimerleri alüminyum plakalar üzerine kaplayarak elde ettikleri düz hidrofobik ve pürüzlü süperhidrofobik yüzeylerde temas açısı ve temas açısı karmaşası değerinin değişimi ile buz yapışma kuvveti arasındaki ilişkiyi incelemiştir [Kulinich and Farzaneh, 2009].



Şekil 2.23: Santrifüj buz yapışma kuvveti test düzeneği. a) Buz yapışma kuvveti ölçülürken santrifüj test düzeneği içerisindeki örnek kaplama. b) Örnek kaplama üzerindeki yapay buz.

Kulinich ve arkadaşlarının kullandığı bu test düzeneğinde buz yapışma kuvveti alüminyum plakanın dönme hızı (ω), alüminyum kirişin yarıçapı (r), ve buzun kütlesi (m) arasındaki ilişkiden yola çıkarak tespit edilmiştir. Buzun yüzey üzerinden ayrılması için gereken kuvvet $F=mr\omega^2$ formülüyle tespit edilmiştir. Bu değer buzun yüzey alanına bölünmesiyle (F/A) buz yapışma kuvveti değerine ulaşılmıştır [Kulinich and Farzaneh, 2009].

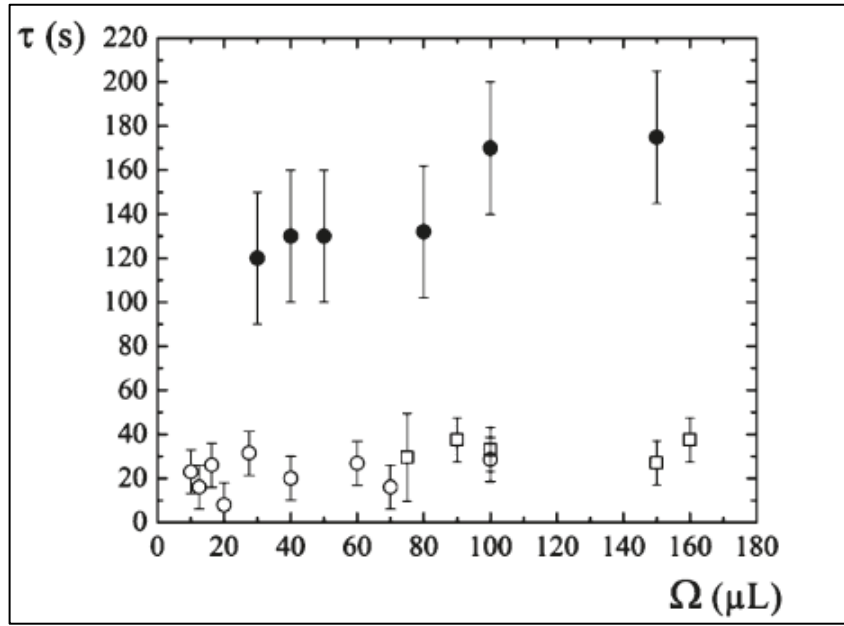
2.4.3. Damla Donma Süresi Testleri

Yüzeyler üzerindeki su damlasının donma sürelerinin tespit edilerek mümkün olduğunca geciktirilmesi literatürde buzlanmayı önleyici yüzeylerin dizayn edilmesine yönelik yaklaşımlardan bir diğeridir.

Tourkine ve arkadaşları yüzeyler üzerine yerleştirilmiş su damlasının hacminin ve hidrofobitesinin damla donma süresine olan etkisini incelemiştir [Tourkine et al., 2009]. Saf su 0°C'nin altında katı faza geçmeyerek aşırı soğutulmuş (supercooled) kararsız bir faz oluşturduğundan denemelerin tekrarlanabilirliğini arttırmak amacıyla musluk suyu kullanılmıştır. Çalışmada üç çeşit bakır yüzey kullanılmıştır: Bu yüzeyler ilerleyen temas açısı 110° olan düz bakır yüzey, fluorinated thiol ile işlem görmüş ve ilerleyen temas açısı 90° olan bakır yüzey ve ilerleyen temas açısı 165° olan süperhidrofobik bakır yüzey. Yüzeyleri soğutmak için kullanılan alüminyum plakanın etrafından -12°C'ye sabitlenmiş kriyojenik sıvı sirküle edilmiştir. Damla donma süresi testi yapılan yüzeyler sıcaklığı -8°C olarak ölçülen alüminyum plakaya iliştirilmiştir. Herhangi bir ilave önlem almaksızın -8°C'deki alüminyum plaka ile soğutması sağlanan yüzeyler 30 dakika içerisinde havadan kondense olan su sebebiyle donmaktadır. Kondenzasyonu önleyebilmek için substratlar ters çevrilmiş petri kabı ile kapatılmıştır. Yüzeyler üzerinde hacmi 10 ila 200 µl arasında değişen su damlası oluşturulmuştur. Damlanın başlangıçtaki sıcaklığı 25°C olup yüzeyi soğutmakta kullanılan alüminyum plakanın sıcaklığı -8°C'dir. Soğutma plakası ile bakır substrat çok kısa sürede aynı sıcaklığa gelmektedir. Damla yüzey üzerinde oluşturulduktan sonra damlanın katılaşmaya başladığı süre damla donma süresi olarak rapor edilmiştir [Tourkine et al., 2009].

Şekil 2.24'de damla hacminin ve yüzeyin hidrofobitesinin damla donma süresine olan etkileri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 2.24'deki verilere göre su temas açısı 90° ve 110° olan bakır yüzey üzerine damlatılan su yaklaşık 10 ila 40 saniye arasında donarken temas açısı 165° olan süperhidrofob bakır yüzey üzerinde bu değerler yaklaşık 120 ila 180 saniye arasında değişmiştir. Benzer şekilde yüzey üzerine damlatılan su hacmi damla donma sürelerini bir miktar etkilese de bu etki yüzeyin hidrofobitesine nazaran çok daha azdır. Süperhidrofob özellik kazandırılmış bakır yüzey üzerinde su damlasının daha geç donması şu şekilde açıklanmıştır: Süperhidrofob yüzey üzerinde oluşturulan su damlası düz bakır yüzeye göre daha kalındır ve bu durum aynı zamanda katı yüzey ile su damlası arasında daha

küçük bir yüzey alanı oluşturması anlamına gelir ve böylelikle ısı transferini düşürerek damlanın daha geç donmasına sebep olur [Tourkine et al., 2009].



Şekil 2.24: Damla hacminin düz bakır yüzey üzerinde (o), fluorinated thiol ile işlem görmüş bakır yüzey üzerinde (□) ve süperhidrofob bakır yüzey üzerinde (●) damla donma süresine olan etkisi.

He ve arkadaşları süperhidrofobik yüzeyler üzerindeki su damlasının hidrofobik yüzeylere nazaran daha geç sürede donduğunu rapor etmişlerdir [He et al., 2010]. He ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada su temas açısı 98° olan i-PP film termal pres yöntemiyle hazırlanırken su temas açısı 155° olan i-PP film faz ayrımı yöntemiyle hacimce % 60 p-ksilen ve % 40 metil etil keton solvent karışımı içerisinde hazırlanmıştır [Erbil et al., 2003]. -10°C 'de ve % 50 bağıl nemde gerçekleştirilen denemelerde temas açısı 98° olan hidrofobik PP film üzerindeki su damlaları 85 saniyede donarken temas açısı 155° olan süperhidrofobik PP film üzerinde 515 saniyede donma gözlenmiştir [He et al., 2010].

Guo ve arkadaşları mikro ve nanoyapılı yüzeylerin üzerindeki su damlasının ne kadar sürede donacağını tespit etmiştir. Bu amaçla ıslanabilirliği farklı dört çeşit yüzey kullanmışlardır. Bunlar; ilerleyen ve gerileyen temas açıları sırasıyla 150° ve 141° olan mikronanoyapılı (MN) yüzey, ilerleyen ve gerileyen temas açıları sırasıyla 135° ve 111° olan nanoyapılı (N) yüzey, ilerleyen ve gerileyen temas açıları sırasıyla 106° ve 81° olan mikroyapılı (M) yüzey ve ilerleyen ve gerileyen temas açıları sırasıyla 90° ve 71° olan düz (S) yüzeylerdir. Bu yüzeyler üzerine

7 µl su damlası damlatıldıktan sonra yüzeyin sıcaklığı bir peltier vasıtasıyla -10°C 'ye getirilmiştir. Damla ilk başta saydam haldedir ve zamanla damla donarak saydamlığını yitirmiştir. Damlanın saydamlığını yitirmesi için geçen süre damla donma süresi olarak rapor edilmiştir. Mikroyapılı (M) yüzey üzerinde su damlası 30.5 saniyede donarken bu süre düz (S) yüzey ve nanoyapılı (N) yüzey için sırasıyla 1260 ve 1740 saniyedir. Diğer taraftan mikronanoyapılı (MN) yüzey üzerinde ise su damlasının donması için geçmesi gereken süre 7220 saniye olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlar damla donma süresinin yüzey ıslanabilirliği ve yüzeyin yapısal topolojisine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir [Guo et al., 2012].

Huang ve arkadaşları alüminyum ve cam üzerine kaplanmış floroakrilat kopolimer ve silikadan oluşan hibrid filmlerin üzerine -5.6°C 'de 5 µl distile su damlatarak bu damlanın yüzey üzerinde donma süresini tespit etmişlerdir. Hiçbir kaplama yapılmamış cam ve alüminyum yüzey üzerindeki su damlası birkaç dakika içerisinde donarken alüminyum üzerine floroakrilat kopolimer ve silikadan oluşan film kaplandığında bu süre 37 dakika, cam üzerine floroakrilat kopolimer ve silikadan oluşan film kaplandığında damla donma süresi 95 dakika olarak belirtilmiştir [Huang et al., 2012].

Wang ve arkadaşları düz bakır yüzey üzerine süperhidrofob özellik kazandırılmış nano-florokarbon kaplama yaparak bu kaplamanın damla donma süresini ne kadar geciktirdiğini incelemiştir. Düz bakır yüzeyin su ile yaptığı denge temas açısı 84° iken bakır üzerine nano-florokarbon kaplanmış yüzeyin su ile yaptığı denge temas açısı 163° olarak rapor edilmiştir. İklimlendirme kabini içerisinde -8°C 'de gerçekleştirilen damla donma süresi testinde düz bakır yüzey üzerindeki damlanın donması için geçen süre 400 saniye iken süperhidrofob özellik kazandırılmış nano-florokarbon kaplı yüzey üzerinde bu değer 520 saniye olarak tespit edilmiştir [Wang et al., 2012].

Hao ve arkadaşları farklı ıslanabilirlik ve farklı topolojideki yüzeyler üzerinde damla donma süresi testi yaparak yüzey özelliklerinin damla donma süresine olan etkilerini incelemiştir. Bu amaçla ıslanabilirliği ve yüzey pürüzlülüğü farklı beş çeşit yüzey kullanılmıştır. Bunlar; temas açısı 60° ve yüzey pürüzlülüğü 1.08 nm olan hidrofilik Si wafer, temas açısı 100° ve yüzey pürüzlülüğü 0.87 nm olan hidrofobik Si wafer, temas açısı 68° ve yüzey pürüzlülüğü 377 nm olan alüminyum yüzey, temas açısı 150° ve yüzey pürüzlülüğü 0.99 nm olan micro pillar süperhidrofobik

yüzey, temas açısı 158° ve yüzey pürüzlülüğü 387 nm olan micro/nano yapılara sahip süperhidrofobik yüzey. Bu yüzeyler üzerine $20\pm 1^\circ\text{C}$ ve % 20 ± 2 bağıl nemdeki laboratuvar şartlarında 6 μl su damlası damlatıldıktan sonra yüzeyin sıcaklığı bir peltier vasıtasıyla $-8\pm 1^\circ\text{C}$ 'ye getirilmiştir. Yüzeyler üzerine yerleştirilen su damlasının donmaya başlaması için geçen süreler kaydedilmiştir. Alüminyum yüzey üzerindeki damlanın donması için geçen süre ≈ 39 saniye iken bu değer diğer kullanılan dört yüzey arasında en düşük olanıdır. Düz hidrofilik Si wafer yüzey, düz hidrofobik Si wafer yüzey, micro pillar süperhidrofobik yüzey ve micro/nano yapılara sahip süperhidrofobik yüzeyler üzerine damlatılan damlaların donmaya başlaması için geçen süreler sırasıyla ≈ 310 , ≈ 338 , ≈ 387 ve ≈ 162 saniye olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre düz hidrofilik ve düz hidrofobik yüzeylerin su temas açısı hiyerarşik micro/nano yapılara sahip süperhidrofobik yüzeylere kıyasla daha düşük olmasına karşın üzerindeki damlanın daha geç donmasını sağlamıştır. İlave olarak micro pillar süperhidrofobik yüzey bütün yüzeyler arasında damlanın donmaya başlaması için geçen süreyi en fazla geciktiren yüzey olarak saptanmıştır. Damlanın komple donması için geçen sürenin sıvı-katı temas alanına bağlı olduğu belirtilen çalışmada damlanın donmaya başladığı süre ile tamamen donması için geçen süre arasındaki farkın sıvı-katı temas alanının azalmasıyla arttığı belirtilmiştir [Hao et al., 2014]. Bu çalışmaların tamamı yüzeyin cinsinin ve ıslanabilirliğinin damla donma süresini etkileyebildiğini göstermektedir.

3. NEMLİ HAVA ve ÖZELLİKLERİ

Astronotlar uzaydan baktıklarında, dünyanın ince, mavi bir kabukla (atmosfer) çevrili olduğunu görürler. Genellikle, atmosferi oluşturan maddeleri belirtmekte “hava” sözcüğü kullanılır. Hava azot, oksijen ve küçük miktarlardaki başka gazlardan oluşan bir karışımdır. Molekül ağırlığı 28.97 g/mol olan kuru hava yaklaşık % 78 azot, % 21 oksijen ve % 1 oranında argon, karbondioksit, neon, helyum, ozon, vb. gazları içerir. Atmosferdeki hava ise genellikle kuru değildir ve hacimce % 4’e varan miktarlarda su buharı (veya nem) içerir ve bu nedenle “atmosferik hava” olarak adlandırılır. İçinde su buharı bulunmayan hava ise “kuru hava” diye nitelenir. Havayı su buharı ile kuru havanın bir karışımı olarak ele alırsak kuru havanın bileşimi sabit kalırken, su buharının miktarı değişkendir. Su buharının H₂O çevriminde önemli bir rol oynar ve bu rolü şu şekilde anlatabiliriz: Okyanuslardaki su buharlaşır, su buharı ile yüklü hava kara üzerinden gelir; havadaki buhar yoğunlaşarak bulutları oluşturur ve bulutlarda yağışa neden olur. Kara üzerine düşen yağış da göller, nehirler ve yeraltı suları sisteminden geçerek okyanuslara döner. Havada bulunan su buharı, miktar olarak çok az olmasına karşın, insan konforunu (rahatlığını) önemli ölçüde etkiler. Bu bakımdan iklimlendirme uygulamalarında göz önüne alınması gereken temel kıstaslardan biridir [Petrucci et al., 2002].

3.1. Bağıl Nem ve Mutlak Nem

İdeal gaz eşitliğinde ($P = nRT/V$) olduğu gibi, bir hava örneğindeki su buharının miktarı kısmi basınç ile orantılıdır. Belirli bir sıcaklıkta su buharı kısmi basıncının alabileceği en büyük değere, suyun buhar basıncı denir. Örneğin; suyun 25°C taki buhar basıncı 23.8 mmHg’dır. Bu değer, 25°C ta su buharı kısmi basıncının alabileceği en büyük değerdir ve 25°C de sabittir. Eğer bir hava örneğindeki su buharı basıncı 23.8 mmHg dan fazla bir kısım buhar yoğunlaşarak suya dönüşür. Havadaki su buharı miktarı değişik biçimlerde belirtilebilir. Bunlardan biri ve genellikle kullanılanı bağıl nem olup diğeri de mutlak nemdir. Bağıl nem (relatif nem), su buharı kısmi basıncının aynı sıcaklıkta suyun buhar basıncına oranıdır ve yüzde ile verilir. Örneğin, 25°C ta havadaki su buharının kısmi basıncı 12.2 mmHg ise havanın 25°C sıcaklıktaki bağıl nemi $12.2/23.8 \times 100 = 51.3 \%$ olarak

hesaplanır. Suyun buhar basıncı sıcaklıkla arttığından, suyun buhar basıncının 31.8 mmHg olduğu 30°C da su buharı kısmi basıncı 12.2 mmHg olan havanın bağıl nemi % 38.4 olacaktır. Buna karşılık, suyun buhar basıncının 9.2 mmHg olduğu 10°C da hava örneğindeki bir miktar buhar sıvılaşacaktır. Bazen sabahın erken saatlerinde görülen çiy'in nedeni, bağıl nemin sıcaklığa bağlı olmasıdır ve % 100 bağıl nemde sıcaklık azaldığında, su buharı çiy olarak veya çevre sıcaklığı donma noktasının altında ise kırağı olarak yoğunlaşır. [Petrucci et al., 2002]. Bir başka ifadeyle bağıl nem havadaki su buharı miktarının (m_v), aynı sıcaklıkta havada bulunabilecek en çok su buharı miktarına (m_g) oranıdır. [Çengel, 1996]. Termodinamik tanım olarak bağıl nem (% RH), havada mevcut su buharının kısmi basıncının (P_v), aynı sıcaklık ve basınçta doymuş durumdaki havanın kısmi buhar basıncına (P_g) oranıdır [Doğancı, 2014].

$$RH = \frac{m_v}{m_g} = \frac{P_v}{P_g} \quad (3.1)$$

Bağıl nem kuru hava için % 0 ve doymuş hava için % 100 değerini alır. % 100 bağıl nem değerindeki doymuş havaya su buharı katılırsa yoğunlaşır. Havanın bağıl nemi sıcaklık ile ters orantılıdır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla birlikte havanın hacmi genişler ve dolayısıyla geniş hacimde barındırabileceği su buharı miktarı artar. Sıcaklık azaldıkça havanın hacmi küçülür ve küçük hacimde barındırabileceği su buharı miktarı azalır. Böylelikle sıcaklık arttıkça havada mevcut su buharının kısmi basıncının (P_v), aynı sıcaklık ve basınçta doymuş durumdaki havanın kısmi buhar basıncına (P_g) oranı azalır.

Havadaki su buharı miktarı mutlak nem olarak da belirtilebilir. Birim kuru hava kütlelerinde bulunan su buharı kütlelerine “mutlak nem” denir. Bir başka deyişle belli hacimdeki havanın içerdiği su buharı miktarının (m_v) kuru hava miktarına (m_a) oranı bize mutlak nem (w) değerini verir [Çengel, 1996]. Bağıl neme nazaran daha az kullanılır. Özgül nem olarak da adlandırılan mutlak nem aşağıdaki bağıntılarla ifade edilebilir:

$$w = \frac{m_v}{m_a} \quad (\text{kg su buharı/kg kuru hava}) \quad (3.2)$$

$$w = \frac{m_v}{m_a} = \frac{P_v/(R_v T)}{P_a V/(R_a T)} = \frac{P_v/R_v}{P_a/R_a} = \frac{P_v/0.2870}{P_a/0.4615} = 0.622 \frac{P_v}{P_a} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te belirtilen P_v (su buharının kısmi basıncı) ve P_a (kuru havanın kısmi basıncı) değerlerinin toplamı toplam basıncı (P) verir [Çengel, 1996]. Bu durumda eşitlik 3.3 aşağıdaki bağıntıyla da ifade edilebilir:

$$w = \frac{0.622 P_v}{P - P_v} \quad (3.4)$$

3.2. Havanın Nemini Ölçmede Kullanılan Metotlar

Havanın nemini ölçmek için kullanılan cihazlara genel olarak “higrometre” denir. Kuru-yaş termometre metodu (psikometrik yöntem), çığ noktası higrometresi ve saçlı higrometre metodu havanın nemini tespit etmede kullanılan en önemli yöntemlerdir.

3.2.1. Kuru-Yaş Termometre Metodu

Bağıl nem ve mutlak nem terimleri mühendislikte ve atmosfer bilimlerinde çok sık kullanılır, fakat ikisinin de ölçülmesi kolay değildir. Bu nedenle sıcaklık ve basınç gibi kolayca ölçülebilen özelliklerle ilişkilerinin kurulması gerekir. Mutlak veya bağıl nemi belirlemenin yöntemlerinden biri de adyabatik doyma işlemidir. Açık sistem, içinde su bulunan yalıtılmış uzun bir kanaldan oluşmaktadır. Doymamış hava kanala T_1 sıcaklığında ve w_1 mutlak (özgül) neminde girer ve sürekli bir akışla suyun üzerinden geçer. Bu akış sırasında bir miktar su buharlaşarak havaya karışır. Akış sırasında havanın nem oranı artar, sıcaklığı ise suyun buharlaşma gizli ısısının bir bölümü havadan sağlandığı için düşer. Eğer kanal yeterince uzunsa, hava kanaldan doymuş olarak yani % 100 bağıl nemde ve adyabatik doyma sıcaklığı adı verilen T_2 sıcaklığında çıkar. Kanaldaki suyun buharlaşma debisine eşit debide tamamlama suyu kanala T_2 sıcaklığında sağlanırsa, adyabatik doyma işlemi sürekli akışlı açık bir sistem olarak incelenebilir. Kanaldaki suyun buharlaşma debisine eşit debide tamamlama suyu kanala T_2 sıcaklığında sağlanırsa adyabatik doyma işlemi sürekli akışlı bir açık sistem olarak incelenebilir. Sistemin çevreyle ısı ve iş

etkileşimi yoktur, havanın kinetik ve potansiyel enerji değişimleri de ihmal edilebilir. Bu durumda iki girişi ve bir çıkışı olan açık sistem için kütle ve enerji korunumu denklemleri yazılırsa en son düzenlemeler ve sadeleştirmelerle birlikte eşitlik 3.5 ve eşitlik 3.6 elde edilir [Çengel, 1996].

$$w_1 = \frac{C_p(T_2 - T_1) + w_2 h_{fg,2}}{h_{g1} - h_{f2}} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'te belirtilen w_2 değeri çıkıştaki doymuş havanın bağıl neminin % 100 olması nedeniyle eşitlik 3.6 ile hesaplanır.

$$w_2 = \frac{0.622 P_{g2}}{P_2 - P_{g2}} \quad (3.6)$$

Böylece havanın mutlak ve bağıl nemi, adyabatik doyma işlemi ile giriş ve çıkıştaki hava sıcaklıkları ölçüldükten sonra eşitlik 3.5 ve eşitlik 3.6 ile hesaplanabilir.

Adyabatik doyma işlemi, havanın mutlak veya bağıl nemini hesaplamak için kullanılabilen bir yöntemdir, fakat çıkışta doymuş hava elde edilebilmesi için kanalın çok uzun olması veya iyi bir püskürtme düzeninin kurulması gereklidir. Uygulama açısından daha elverişli bir yöntem bir termometrenin ucuna suya doymuş bir pamuk fitil sarmak ve üzerinden hava akışı sağlamaktır. Bu şekilde ölçülen sıcaklık yaş termometre sıcaklığı T_{yt} diye bilinir ve iklimlendirme uygulamalarında sıkça kullanılır. Bu yöntemin dayandığı temel ilke de adyabatik doymaya benzer. Doymamış hava ıslak fitilin üzerinden geçerken, fitilden bir miktar buharlaşma olur. Bunun sonucu olarak suyun (fitilin) sıcaklığı düşer ve havadan suya ısı geçişine neden olan bir sıcaklık farkı oluşur. Bir süre sonra, sudan buharlaşma nedeniyle olan ısı kaybı, sıcaklık farkından dolayı havadan suya olan ısı geçişine eşitlenir ve su bir denge sıcaklığına erişir. Bu denge sıcaklığı yaş termometre sıcaklığıdır. Yaş termometre sıcaklığını ölçerken, termometre üzerindeki hava akışı, ucuna ıslak fitil bağlanmış olan bir termometreyi hızla sağlayarak sağlanabilir. Sallanan psikrometre yaş termometre sıcaklığını bu yolla ölçen bir cihazdır. Genelde cihaz üzerine yerleştirilmiş bir ikinci termometreye kuru termometre sıcaklığı da aynı zamanda ölçülür. Adyabatik doyma sıcaklığı ve yaş termometre sıcaklığı genellikle eşit

değildir. Fakat atmosfer basıncındaki hava su buharı karışımları için, yaş termometre sıcaklığı yaklaşık olarak adyabatik doyma sıcaklığına eşit kabul edilir. Bu nedenle havanın mutlak nemini hesaplamak için eşitlik 3.5'teki denklemdeki T_2 sıcaklığı yerine yaş termometre sıcaklığı T_{yt} yazılır. Bir iklimlendirme sisteminin tasarımı sırasında bahsedilen hesaplar çok sayıda farklı hal için tekrarlandığından, mühendisler için yorucu ve sıkıcı olabilir. Bu nedenle hesapları bir kez yapıp sonuçları kolayca okunabilecek diyagramlarla ifade etmek de mümkündür. Bu diyagramlar psikrometrik diyagramlar diye bilinir ve iklimlendirme sistemlerinin tasarımında yaygın olarak kullanılır. Bu diyagramlar vasıtasıyla da havanın nem değerine ulaşılabilir [Çengel, 1996].

3.2.2. Çiğ Noktası Sıcaklığı ile Bağlı Nemin Tespiti

Nemli bir iklimde yaşayanlar, yazın sabahları uyandıklarında çimenin ıslak olduğunu görürler. Gece yağmur yağmamasına karşın çimenin ıslak olmasının nedeni, havadaki nemin soğuk yüzeyler üzerinde yoğunlaşması ve çiğ adı verilen su örtüsünü oluşturmasıdır. Yaz mevsiminde gündüzleri büyük miktarda buharlaşma olur. Akşamları sıcaklık düşerken, havanın “nem tutma kapasitesi”, başka bir deyişle içinde bulundurabileceği en çok su buharı miktarı da azalır. Bir süre sonra havanın nem tutma kapasitesi, havadaki su buharı miktarına eşit olur. Bu noktada hava doymuş haldedir ve bağıl nemi yüzde 100'dür. Sıcaklığın biraz daha düşmesiyle su buharının bir bölümü yoğunlaşır ve çiğ oluşumu başlar. Çiğ noktası sıcaklığı $T_{çn}$, hava sabit basınçta soğutulduğu zaman yoğunlaşmanın başladığı sıcaklık diye tanımlanır. Başka bir deyişle, $T_{çn}$ suyun buhar basıncındaki doyma sıcaklığıdır. ($T_{çn}=T_{doyma, P_v}$) Çiğ noktası sıcaklığını bulmak bağıl nemi belirlemede kullanılan metotlardan biridir. Bu metotla çiğ noktası sıcaklığını bulduğumuz zaman P_v değerini de bulmuş oluyoruz. Bulunan P_v değerinden $P_v = RH \times P_g$ denklemiyle bağıl nem (RH) hesaplanabilir [Çengel, 1996].

3.2.3. Şaşı Higrometre Metodu ile Bağlı Nemin Tespiti

İnsan saçının havadaki bağıl neme bağlı olarak uzayıp kısalması esasına dayanır. Bu esasa dayanarak tasarlanan higrometrelerde havadaki bağıl nem arttıkça bu oranda saç da uzar. Bu uzama mekanik bir biçimde büyütülerek gösterge üzerinde

ibreyi saptırır. Göstergenin ucu kalibre edilmiş bölmelerden oluşur ve göstergenin durduğu yerden bağıl nem okunur [Doğancı, 2014].

4. TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİ

4.1. Temas Açısı Kavramı

Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel bir ölçümüdür. Temas açısı 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor, 90 dereceden büyükse ıslatmıyor denir. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey, damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeye yaptığı açı 5 dereceden küçükse buna süperhidrofilik, damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeye yaptığı açı 150 dereceden büyükse buna süperhidrofobik yüzeyler denir. Yunancada “hydro” su, “phobos” korku, “philia” ise arkadaşlık anlamına gelir. Bunları sırası ile birleştirirsek hidrofobik sudan korkan, yani suyu sevmeyen; hidrofilik ise suyla arkadaş yani suyu seven anlamına gelir. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik ise sırasıyla suyu çok seven ve sudan nefret eden anlamına gelmektedir [Özgür et al., 2007], [Erbil, 2006].

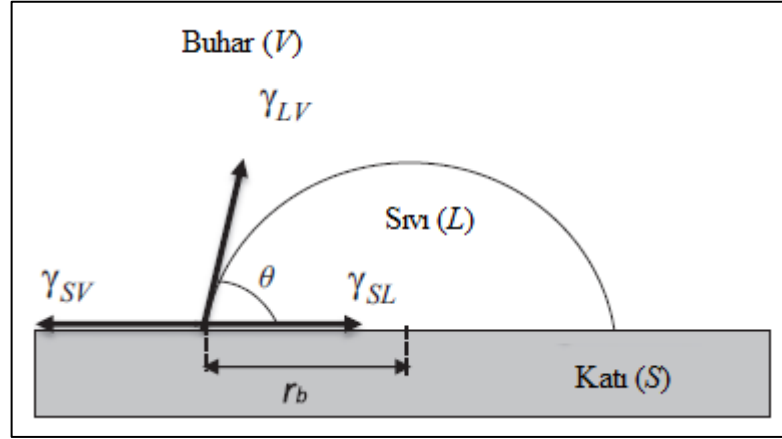
Denge temas açısı ilk olarak 1805 yılında Thomas Young tarafından ele alınmıştır. Young’a göre katı yüzeyi oldukça pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen ise denge temas açısını katı, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üç fazın yüzeyler arası gerilim kuvvet dengesi oluşturur. Kuvvet dengesi eşitlik 4.1’de gösterilen Young eşitliği olarak bilinen eşitlikle ifade edilir [Young, 1805], [Erbil, 2014].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de “ θ ” Young temas açısı, γ_{SV} katı-buhar, γ_{SL} katı-sıvı ve γ_{LV} ise sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir. Şekil 4.1.’de katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri gösterilmiştir.

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi yüzey gerilimi sonrası ortaya çıkar. Bir kristal yapı düşünürsek, bu kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomları için aynı şey söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerdeki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını

hisseder ve bu yüzden yüzeyden kopma eğilimi gösterir. Bu olay da yüzey gerilimini oluşturur. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer.



Şekil 4.1: Katı bir yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.

Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120 dereceyi geçemez. Pürüzlülük yüzeye su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür ve buna bağlı olarak temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar. Bir başka ifadeyle temas açısı; sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı-katı arasındaki temas açısı da o kadar büyük olur [Young, 1805], [Erbil, 2006], [Özgür et al., 2007], [Erbil, 2014].

Temas açısı karmaşası yüzeyin herhangi bir sıvı ile yaptığı temas açısını açıklayabilmemiz için değinilmesi gereken bir diğer ölçümdür. Young denklemine göre yüzey ideal olmalıdır. İdeal yüzeyler; kimyasal homojenliğe sahip pürüzsüz yüzeylerdir. İdeal yüzeyler tek bir temas açısı sonucu verir. Gerçek yüzeylerde ise yani heterojen ve pürüzlü yüzeylerde damla temas eden hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden tam anlamıyla Young eşitliğinden hesaplanan değerde değildir fakat Young eşitliğinden hesaplanan değere yakındır. Temas açısı karmaşasını ifade edebilmek için ilerleyen ve gerileyen temas açısı kavramlarına değinmek gerekir. İdeal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye bir eğim verilecek olursa temas açısı ilerleyen sıvı kenarında maksimum ve gerileyen

sıvı kenarında minimum değerine ulaşır. Bu nedenle maksimum ve minimum değerler sırasıyla “ilerleme” ve “gerileme” temas açısı olarak adlandırılır ve aralarındaki fark temas açısı karmaşasını (CAH) (hysteresis) verir. Pratikte ilerleyen temas açısı denge temas açısına eşittir veya denge temas açısından büyüktür. Gerileyen temas açısı ise denge temas açısından küçüktür [Young, 1805], [Erbil, 2006], [Özgür et al., 2007], [Erbil, 2014]. Katı bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilmeyerek de ilerleyen ve gerileyen temas açılarını tespit etmek mümkündür. İlerleyen temas açısını ölçmek için yüzey üzerinde şırınga ile oluşturulan su damlası ve şırınga birbiriyle temas ettirilerek su damlasının hacmi artırılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı ilerleyen (θ_a) temas açısıdır. Gerileyen temas açısını ölçmek içinse şırınga ve su damlası yine birbirleriyle temas ettirilir ve su damlasının hacmi çekilerek azaltılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı gerileyen (θ_r) temas açısıdır. Temas açısı karmaşasını etkileyen en önemli iki faktör yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenliktir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farkı artırır. Böylelikle pürüzlülüğünün artmasıyla birlikte temas açısı karmaşası artar. Aynı şekilde kimyasal heterojenliğin artmasıyla birlikte temas açısı karmaşası da artar. Kirlilik, damla boyutu, moleküler yönelim ve deformasyon ve sıvı moleküllerin geçişi temas açısı karmaşasını etkileyen diğer faktörlerdir [Erbil, 2006], [Erbil, 2014].

Bir yüzeyin temas açısı sonucu pratik olarak gonyometre ile ölçülebilir. Bu cihaz video kamera kullanarak katı yüzey üzerinde duran denge halindeki damlayı belirli zaman aralıklarıyla kaydederek damlanın profilinden ölçüm yapan bir sistemdir. Cihaz raylı sistem üzerine monte edilmiş video kamera, netliği kalibre edilebilen lens, örnek standı, ışık kaynağı (mavi ya da kırmızı ışık), istenilen sıvı hacmini verebilen dispensör ve görüntü analiz programından oluşmaktadır. Bu yöntemin temeli, katı üzerine damlatılan damlanın görüntü analizine dayanmaktadır. Cihazın içeriğindeki program sayesinde kaydedilen damlanın üçlü faz temas çizgisindeki tanjantı alınarak denge temas açısı, θ_e hesaplanır. Denge temas açısı doğrudan Young Denklemine (eşitlik 4.1) sonucudur. Bu cihaz ile yüzey üzerinde oluşturulan damlanın hacmi artırılarak ve azaltılarak ilerleyen ve gerileyen temas açıları da ölçülebilir [Doğancı, 2015], [Erbil, 2006].

4.2. Yüzey Gerilimi

Sıvı damlasında, sıvı kütlesi içindeki moleküller, bütün yönlerde diğer moleküller tarafından çevrilmiş ve her yönden eşit çekim kuvvetleri etkisi altındadır. Bu kuvvetler; kohezyon çekim kuvvetleridir. Diğer taraftan, yüzeydeki yani gaz/sıvı ara fazındaki moleküller ile altlarındaki ve yanlarındaki sıvı molekülleri arasında kohezyon çekim kuvvetleri vardır. Yine bu yüzeydeki sıvı molekülleri ile ara fazın diğer fazını oluşturan gaz molekülleri arasında adezyon çekim kuvvetleri mevcuttur. Gaz/sıvı ara fazı olduğu için adhesif çekim kuvveti küçüktür [Gönül, 2000].

Sıvı yüzeyindeki bir molekül alınır, gaz fazındaki birim hacimdeki molekül sayısı, sıvı fazındakinden çok daha az olduğundan, diğer bir ifadeyle çekim eşit olmadığından molekül sıvının içine doğru çekilir yani içeri doğru çeken bir kuvvet meydana gelir ve sıvının yüzeyi en küçük değeri alacak şekilde gergin bir zar şeklini alır. Bu kuvvet, yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve suyun damla şeklini almasına neden olan kuvvettir. Buna “yüzey gerilimi” denir. Damlacığın küre şeklini alması, sıvı moleküllerinin mümkün olan en küçük yüzeye sahip olacak şekilde serbest yüzey enerjilerini azaltmak istemelerindedir. Dış yüzeyde serbest enerji bulunmaktadır. Dış enerjiyi küçülterek daha dengeli bir duruma geçiş olacaktır. Bir molekülün bir sıvı yüzeyinde kalış süresi 10^{-6} saniyedir. Bu sürenin sonunda geri döner. Sıvı kütlesinin şekli, kendisine tesir eden her çeşit kuvvetlerin bir sonucudur. Maddede bulunan “yüzey serbest enerjisi” ise, içeri doğru gitmek isteyen molekülleri, tekrar yüzeye getirmek için yapılan işe eşittir. Sıvı damlaları, bir küre şeklini almaya meyillidir. Zira bir küre, birim hacimdeki en küçük yüzey alanına sahiptir [Gönül, 2000].

4.3. Serbest Yüzey Enerji

Serbest yüzey enerji, sabit sıcaklıkta birim yüzey alanını bir metrekare genişletmek için harcanması gereken enerjidir. Sıvılar için yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur. Sıvılarda yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan, sıvının her noktasında serbest yüzey enerji değeri aynıdır. Katı yüzeylerde de aynı sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest enerji meydana gelir. Katı yüzeyindeki serbest yüzey enerji her noktada aynı değildir. Katılardaki yüzey

moleküllerinin hareketleri sıvılara oranla çok daha küçüktür. Katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini minimize edebilecek makroskobik özellikleri genelde göstermezler. Katıların çoğu dengeye gelmemiş durumdadır ve pratik olarak yüzey yapıları bazı eksiklik, engebeli ve yüzey dalgalarından dolayı geniş ölçüde donmuş olarak nitelendirilir. Katıların serbest yüzey enerjileri doğrudan ölçülemediği için temas açısı ölçümlerinden yararlanılarak dolaylı olarak ölçülür [Erbil, 2006], [Erbil, 2014].

4.3.1. Owens-Wendt Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı

Fowkes metodu veya geometrik ortalama yaklaşımı metodu olarak da bilinir. Bu yöntemle serbest yüzey enerji hesabı yapılırken iki farklı sıvının katı yüzeyle yaptığı temas açısı sonuçları birlikte değerlendirilir. Fowkes 1964 yılında kohezyon ve adezyon işini; dispersiyon, polar, indüksiyon ve hidrojen bağı komponentlerine ayırmayı önermiştir [Erbil, 2006], [Erbil, 2014].

$$W_c = W_c^d + W_c^p + W_c^i + W_c^h + \dots \quad (4.2)$$

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + \dots \quad (4.3)$$

Katı ve sıvı arasındaki adezyon işinin dispersiyon bileşeni eşitlik 4.4'deki gibi ifade edilir;

$$W_a^d = \sqrt{(W_c^d)_{SV}(W_c^d)_{LV}} = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} \quad (4.4)$$

Kohezyon terimi, aynı tip moleküller arasındaki fiziksel etkileşimleri ifade etmek için kullanılır. Kohezyon işi ise bir sıvı veya katı kolonunun her bir birim alanını ikiye bölüp yeni bir yüzey oluşturabilmek için yapılması gereken tersinir iştir. Adezyon terimi ise farklı tip moleküller arasındaki etkileşimleri ifade etmek için kullanılır. Adezyon işi ise iki farklı sıvının her bir birim alanını ikiye bölüp yeni bir yüzey oluşturabilmek için yapılması gereken tersinir iştir. Adezyon işi Dupre tarafından eşitlik 4.5'deki gibi formüle edilmiştir;

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4.5)$$

Kohezyon işi ise eşitlik 4.6'daki gibi ifade edilir;

$$W_c = 2\gamma \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.5 katı-sıvı sistemlerinin dispersiyon kuvvetlerine uygulanırsa eşitlik 4.7 elde edilir;

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'in eşitlik 4.4 ile birleştirilmesiyle denklem yeni bir hal alır;

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)} \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8'in eşitlik 4.1'deki Young eşitliği ile birleştirilmesiyle eşitlik 4.9'da gösterildiği gibi Young-Fowkes eşitliği elde edilir;

$$\gamma_{LV} \cos \theta_e = -\gamma_{LV} + 2\sqrt{(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)} \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9'un düzenlenmesiyle birlikte Young-Fowkes eşitliği eşitlik 4.10'daki gibi olur;

$$\cos \theta_e = -1 + 2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} \right) \quad (4.10)$$

1969'da Owens ve Wendt, Fowkes eşitliğini baz alarak yeni ve çok kullanışlı bir eşitlik elde etmiştir. Owens ve Wendt yüzey gerilimini dispersiyon ve polar olmak üzere iki bileşenine ayırarak geometrik ortalama yaklaşımıyla yeni eşitlik türetmişlerdir.

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.12'deki gibi bir kabul yapılabilir;

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.11'deki W_a yerine eşitlik 4.7'deki ifade kullanılırsa;

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.13 Young eşitliği ile birleştirilirse Owens Wendt metoduyla serbest yüzey enerji hesaplayabilmek için kullanılan temel bağıntı elde edilir. Bu bağıntı eşitlik 4.14'de gösterilmiştir.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta_e) = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (4.14)$$

Owens ve Wendt deneysel olarak serbest yüzey enerji hesaplamalarını iki sıvı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Su için $\gamma_{LV}^d = 21.8$ mN/m ve $\gamma_{LV}^p = 51.0$ mN/m; ve metilen iyodür için $\gamma_{LV}^d = 49.5$ mN/m ve $\gamma_{LV}^p = 1.3$ mN/m değerlerini kullanmışlardır. Owens ve Wendt polimerik yüzeylerin suyla ve metilen iyodürle yaptığı temas açılarını ölçtükten sonra eşitlik 4.14'de yerine koyarak iki bilinmeyenli iki denklem elde etmişlerdir. Bu iki denklemi ortak olarak çözerek γ_{SV}^d ve γ_{SV}^p değerlerini hesaplamışlardır. Toplam serbest yüzey enerjisini ise ($\gamma_{SV}^{tot} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$) bu iki değer toplamıyla hesaplamışlardır.

Owens ve Wendt'in geometrik ortalama yaklaşımı uzun seneler kullanılmıştır ve birçok makalede serbest yüzey enerji hesabı bu yöntemle yapılmıştır. Fakat bütün polar materyallerin bütün diğer polar materyallerle onların iç polar kohezif kuvvetlerinin fonksiyonu olarak etkileştiği varsayımını kabul ettiği için Owens ve Wendt metodu ile serbest yüzey enerji hesabı tam doğru değildir. Polar etkileşimlerin bir çoğunun elektron alımı ve verimine yani asit-baz etkileşimlerine dayandığı tespit

edilmiştir ve kuvvetli ara-yüzey etkileşimleri sadece bir fazın asidik ve diğer fazın bazik olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Böylelikle geometrik ortalama yaklaşımını polar etkileşimler için kullanmak anlamsızdır [Erbil, 2006], [Erbil, 2014].

4.3.2. Van Oss-Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı

Van Oss-Good metoduyla serbest yüzey enerji hesabı asit-baz yaklaşımına dayanır. Bu nedenle bu yöntem asit-baz yöntemi de denir. 1985 yılında makroskobik sistemler arasındaki etkileşimi ifade eden Lifshitz teorisini baz alarak van Oss, Good ve Chaudhury katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisini hesaplamak için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [Van Oss et al., 1988a], [Van Oss et al., 1988b], [Good, 1992]. Bu yöntemde katı yüzeyleri Lifshitz-van der Waals etkileşimlerini simgeleyen γ_S^{LW} ve asit-baz etkileşimlerini simgeleyen γ_S^{AB} terimlerini içerir. γ_S^{LW} terimi dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerinin tümünü içine alır. γ_S^{AB} hidrojen bağlarında olduğu gibi bütün elektron alışverişlerinden meydana gelen etkileşimleri içine alır. Bu yöntemde göre adezyon işi eşitlik 4.15'deki gibi ifade edilir.

$$-W_a = \Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} \quad (4.15)$$

Eşitlik 4.15'deki LW bileşenin açılımı eşitlik 4.16'daki gibidir.

$$\Delta G_{SL}^{LW} = \sqrt{\Delta G_S^{LW} \Delta G_L^{LW}} \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.16 Fowkes yaklaşımındaki eşitlik 4.4 ile uyumludur ve bu haliyle γ_S^{LW} eşitlik 4.17'deki gibi ifade edilir.

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (4.17)$$

Diğer taraftan LW ara yüzey serbest enerjisi Young-Dupre eşitliği ile uyumlu şekilde yazılırsa;

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - \gamma_{SL}^{LW} \quad (4.18)$$

Eşitlik 4.17 ile 4.18'in birleştirilmesiyle;

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \quad (4.19)$$

Van Oss ve Good asit-baz etkileşimlerini eşitlik 4.20'deki gibi ifade etmiştir;

$$-\Delta G_{SL}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right) \quad (4.20)$$

Eşitlik 4.15, 4.19 ve 4.20'nin birleştirilmesiyle;

$$-\Delta G_{SL} = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right) \quad (4.21)$$

Young-Dupre eşitliği eşitlik 4.22'deki gibidir;

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (4.22)$$

Eşitlik 4.21'nin Young-Dupre eşitliği olan eşitlik 4.22 ile birleştirilmesiyle Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabı için kullanılan temel eşitlik elde edilir.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right) \quad (4.23)$$

Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabında kullanılan diğer temel eşitlikler;

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-} \quad (4.24)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{LW} + \gamma_{LV}^{AB} \quad (4.25)$$

$$\gamma_{LV}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{LV}^+ \gamma_{LV}^-} \quad (4.26)$$

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (4.27)$$

$$\gamma_S^{Tot} = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (4.28)$$

Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabı 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28 eşitlikleri ortak olarak çözümlenerek gerçekleştirilir. Tablo 4.1’de Van Oss-Good yönteminde kullanılan çeşitli test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri belirtilmiştir [Erbil, 2006].

Tablo 4.1: Van Oss-Good yönteminde yaygın olarak kullanılan test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m).

Test sıvısı	γ_{LV}	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Formamid	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Metilen iyodür	50.8	50.8	0	0	0
Etilen glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
α -bromonaftalen	44.4	44.4	0	0	0

5. MATERYAL-METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan Kauçuklar

Çalışmamızda, yüzeyleri üzerinde hem organik solventleri emdirebileceğimiz, hem de buzlanmanın gerçekleştiği eksi sıcaklıklarda kırılman hale geçmeyen, yani düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip stiren-butadien rubber (SBR), etilen propilen dien monomer (EPDM), izopren rubber (IR) ve doğal kauçuk elastomerleri tercih edildi. Teklas Kauçuk A.Ş.'den temin edilen bu kauçuklar ana zincirinde çift bağ içerip, denemelerde çapraz bağlayıcı olarak kullandığımız S_2Cl_2 (sulphurmonochloride) ile oda sıcaklığında rahatlıkla çapraz bağlanma reaksiyonuna girmektedir [Okay et al., 2000], [Ceylan and Okay, 2007], [Dogu and Okay, 2008], [Ceylan et al., 2008], [Karakutuk and Okay, 2010]. Bu kauçuklara ait spesifikasyonlar Tablo 5.1'de listelenmiştir.

Tablo 5.1: Denemelerde kullanılan kauçukların spesifikasyonları.

Kauçuklar	Özel İsim	T_g (°C)	ρ (g/ml)	Fiyat €/kg
Etilen Propilen Kauçuğu (EPDM)	Keltan 8550	-54	0.86	2.50
Stiren Butadien Kauçuğu (SBR)	SBR-1502	-58	0.94	2.70
İzopren Kauçuğu (IR)	Kraton IR-307	-70	0.91	6.50
Standard Malezya Kauçuğu (NR)	SMR Cv 60	-75	0.92	3.36

5.1.2. Solvent Emdirme İşleminde Kullanılan Kimyasallar

5.1.2.1. Organik Solventler

Püskürtme yöntemiyle kaplanan çapraz bağlı kauçuk yüzeylerin üzerine buz birikim testlerinde kullanılmak amacıyla yüksek kaynama noktasına ve düşük buharlaşma basıncına sahip solventler emdirildi. Kauçuk yüzeyler üzerine emdirilen organik solventlere ait çeşitli özellikler Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2: Kaçuk yüzeylere emdirilen organik solventlerin fiziksel özellikleri.

Solventler	Molekül Formülü	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mmHg) (25°C)
Oktan	C ₈ H ₁₈	125-127	-57	14.1
Hegzan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	156-157	-52	0.93
Siklohegzanon	C ₆ H ₁₀ O	155	-47	4.33
Diasetonalkol	C ₆ H ₁₂ O ₂	166	-47	1.71
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	174	-30	1.43
Dekametilsiklo pentasiloksan	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	210	-44	0.20
Polialfaolefin	C _n H _{2n}	200-230	-60	1.70
Silikon yağı	(-Si(CH ₃) ₂ O-) _n	>140	NA	<5

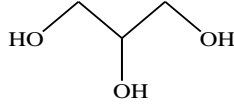
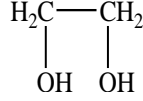
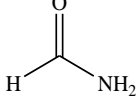
Bu kimyasallardan oktan, dekan, dekametilsiklopentasiloksan (siloksan D5), siglohegzanon Merck firmasından temin edildi. Riedel marka 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon (diasetonalkol) ve BDH marka hegzan-1-ol kullanıldı. Denemelerde ayrıca Dolunay Madeni Yağlar Sanayi Ticaret Ltd. Şti.'den temin edilen düşük viskoziteye sahip polialfa-olefin-4 (PAO-4) ve yüksek viskoziteye sahip polialfa-olefin-6 (PAO-6) kullanıldı. İlave olarak solvent emdirme denemelerinde Sigma-Aldrich'ten satın alınan 20 cSt ve 100 cSt viskozitedeki silikon yağı ve Epsilon Kimya'dan satın alınan 350cSt viskozitedeki silikon yağı kullanıldı.

5.1.2.2. Hidrofilik Solventler

Tablo 5.2'de listelenen organik solventler buz birikim testlerinde iyi sonuç vermemiştir. Bu kimyasallardan silikon yağı ve polialfaolefin hariç diğerleri yüzey üzerinden kısa sürede buharlaşmaktadır. Bu sonuçlar bulgular bölümünde detaylıca belirtilmiştir. Hidrofilik solventler başlığı altında belirttiğimiz solventler buz birikim testlerinde referans malzeme olarak kullandığımız alüminyum ve teflonu göre avantaj sağlamıştır. Bu detaylar tezin bulgular ve tartışma bölümünde ele alınmıştır. Buz

birikim testlerinde olumlu sonuç aldığımız gliserin, etilen glikol ve formamidin fiziksel özellikleri Tablo 5.3'te listelenmiştir.

Tablo 5.3: Denemelerde kullanılan hidrofilik solventlerin fiziksel özellikleri.

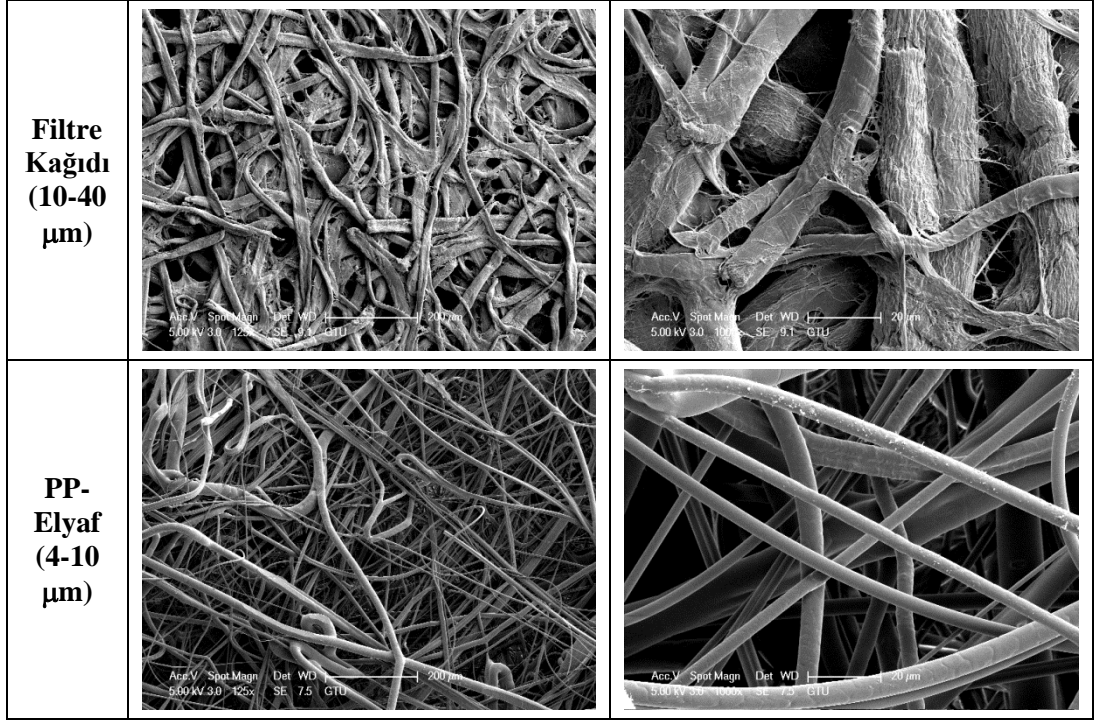
	Gliserin	Etilen glikol	Formamid
Açık formülü			
Molekül ağırlığı (g/mol)	92.09	62.07	45.04
Kaynama Noktası (°C)	290	197.3	210
Erime Noktası (°C)	17.8	-12.9	2
25°C'deki yoğunluk (g/ml)	1.26	1.11	1.13

Denemelerde etilen glikol ve formamid Merck firmasından temin edildi. Gliserin BDH firmasından temin edildikten sonra bünyesinde kütlece % 15 su içerecek şekilde su ile karıştırıldıktan sonra denemelerde kullanıldı.

5.1.3. Kullanılan Diğer Malzemeler

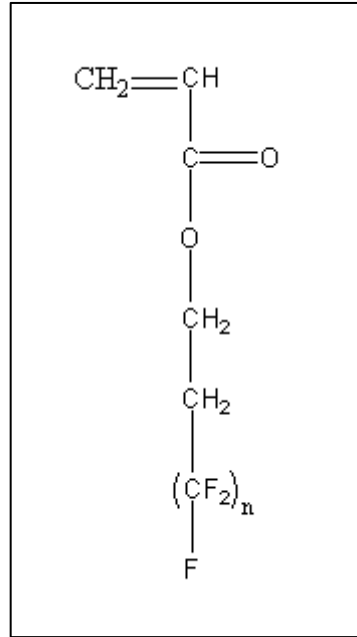
Solvent emdirme denemelerinde kullanılan kauçukların oda sıcaklığında çapraz bağlanabilmesi için çapraz bağlama ajanı olarak Sigma Aldrich'ten temin edilen sülfür mono klorit (S₂Cl₂) kullanılmıştır.

Sıvı emdirme denemelerinde solvent taşıyıcı olarak kauçuk kaplamalara ilave olarak selüloz esaslı black ribbon filtre kağıdı (Ref. No. 300 011) ve Mavi Deniz Çevre Hizmetleri A.Ş. firmalarına ait ve esasında gemi kazalarında denize dökülen petrol ve türevlerini denizden absorplayarak temizlemek amacıyla üretilen PP-elyaf kullanıldı. Filtre kağıdı ve PP-elyaf malzeme daire şeklinde kesilerek yüzey alanları 0.005675 m² olacak şekilde ayarlandı. Kullanılan filtre kağıdı ve PP-elyaf malzemenin SEM görüntüsü Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Filtre kağıdı ve PP-Elyafın SEM görüntüleri.

Endüstriyel olarak kullanılan Teflon, alüminyum, bakır, paslanmaz çelik, PP yüzeyler yüzey alanı 0.005928 m^2 olacak şekilde kare şekilde kesildikten sonra kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Zonyl TA-N'in açık formülü.

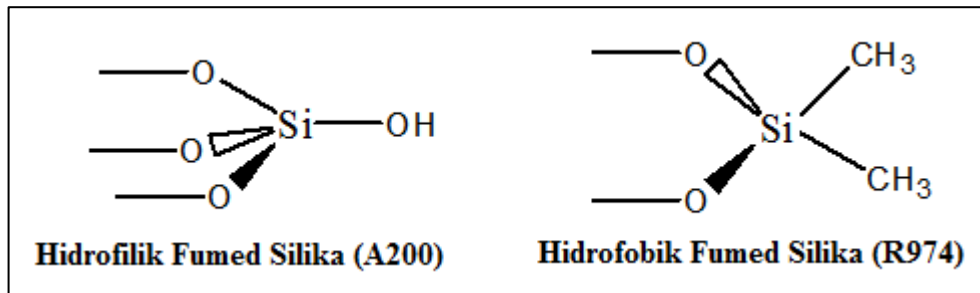
SBR kauçuğuna perfloroalkil etil akrilat aşılamak için gerçekleştirilen polimerizasyon denemelerinde Dupont firmasından temin edilen Zonyl TA-N monomeri kullanılmıştır. Zonyl TA-N'ın açık formülü Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Zonyl TA-N monomerine ait fiziksel zellikler Tablo 5.4'de verilmiştir. SBR kauçuğuna Zonyl TA-N aşılamak için gerçekleştirilen polimerizasyonlarda başlatıcı olarak Merck firmasından temin edilen BPO (benzoil peroksit) kullanıldı. BPO kullanılmadan önce kloroform/metanol (vol: %50/50) zltisinde yeniden kristallendirildi. Polimerizasyonlarda üzücü olarak Merck toluen kullanıldı.

Tablo 5.4: Zonyl TA-N'ın fiziksel zellikleri.

CAS İsmi	1H,1H,2H,2H-Perfloroalkilakrilat esterleri
Molekül formülü	Rf-CH ₂ CH ₂ OC(O)CH=CH ₂
Molekül ağırlığı	569 g/mol
Erime noktası	50-60 °C
Kaynama noktası	100-220 °C
Alevlenme (flash) noktası	>100
Florin, %	63.5

Perfloroalkil etil akrilat aşılanmış SBR kauçuklarını cam lameller üzerine prztl yüzey oluşturmak amacıyla hidrofily ve hidrofobize edilmiş fumed silikalar kullanılmıştır. Hidrofil silika olarak Aerosil A200 ve hidrofob silika olarak Aerosil R974 silika kullanılmıştır.



Şekil 5.3: Hidrofilik ve hidrofobik fumed silikaların kimyasal yapısı.

Evonik firmasından temin edilen silikalar 12 nm partikül çapına sahiptir. Silikaların kimyasal yapısı Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

Kaplamada kullanılan camlar ISOLAB marka 26 x 76 mm boyutlarındadır. Cam yüzeylerin temizliğinde kromik asit çözeltisi kullanıldı. 50g Na₂Cr₂O₇.2H₂O (sodyum dikromat dihidrat) üzerine 70 ml saf su ilave edilerek hazırlanan karışıma 1 litreye tamamlanacak şekilde sülfürik asit ilavesiyle kromik asit çözeltisi hazırlandı. Yaklaşık 1 gün kromik asit çözeltisinde bekletilen camlar daha sonra yıkanıp saf sudan geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi. Elde edilen yüzeylerin yüzey özelliklerini tespit etmede Merck marka ultra saf su, metilen iyodür, formamit ve α -bromonaftalen kullanıldı. Yüzeylerin oleofobitesinin ölçümü için Sigma Aldrich’ten temin edilen hegzadekan kullanıldı.

5.2. Metot

5.2.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama Yöntemi

İlk etapta SBR, EPDM, IR ve NR kauçukları dibi yuvarlak cam balonda 75°C’de toluen içerisinde kütlece % 3 konsantrasyonda geri soğutucu altında çözüldü. Sıcaklık kontrolü yağ banyosu ile sağlandı. Kauçuklar tamamen çözüldükten sonra oda sıcaklığındaki kauçuk-toluen çözeltileri hiçbir çapraz bağlayıcı kullanılmadan püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplandı. Püskürtme detayları Bölüm 5.2.2.1’de açıklanmıştır.

5.2.2. Kauçuk Yüzeylerin Çapraz Bağlanması

Dört farklı kauçuk türü (SBR, EPDM, IR ve NR) ana zincirinde çift bağ içerdikleri için S₂Cl₂ ile oda sıcaklığında çapraz bağlanma reaksiyonuna girebilmektedir [Okay et al., 2000], [Ceylan and Okay, 2007], [Dogu and Okay, 2008], [Ceylan et al., 2008], [Karakutuk and Okay, 2010]. Üzerinde farklı solventleri emdirebileceğimiz çapraz bağlı kauçuk yüzeyler elde edebilmek için kauçuk-toluen çözeltisi ve S₂Cl₂-toluen çözeltisi cam lameller üzerine püskürtme yöntemiyle kaplandı.

5.2.2.1. Püskürtme (Sprey) Yöntemiyle Çapraz Bağlı Kauçuk Film Kaplama

Kütlece % 3 kauçuk-toluen çözeltileri oda sıcaklığında Şekil 5.4'de gösterilen sıkıştırılmış hava ile çalışan Badger 175-7 el spreyi ile püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplandı. Püskürtme esnasında hava basıncı 5 bar ve el spreyi ile yüzey arasındaki mesafe yaklaşık 10 cm olarak ayarlandı.



Şekil 5.4: Püskürtmede kullanılan Badger 175 Airbrush model el spreyi.

Çapraz bağlanma reaksiyonu için ise Şekil 5.5'de gösterilen 100 ml hacimli erlenli püskürtme aparatı kullanıldı. Ağılıkça % 3'lük kauçuk-toluen çözeltisi Badger 175 Airbrush sprej ile cam lamel üzerine püskürtüldükten sonra ağırlıkça % 10 S₂Cl₂ içeren S₂Cl₂-toluen çözeltisi kauçuk kaplı cam yüzey üzerine püskürtüldü.



Şekil 5.5: Erlenli püskürtme aparatı.

Sırasıyla 1 kat kütlece % 3 kauçuk-toluen çözeltisi, 1 kat kütlece % 10'luk S₂Cl₂-toluen çözeltisi her birinden 5 kat kaplama olacak şekilde cam lameller üzerine

püskürtülerek kaplandı. En son 5.kat kaplamadan sonra çapraz bağlı kauçuk kaplı cam lameller vakum etüvünde 45°C’de sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Ağırlık artışı yöntemiyle tespit edilen kaplama kalınlıkları 35±5 µm olarak bulundu. Kaplanan yüzeylerin temas açısı değerleri ölçüldü, optik mikroskop görüntüleri belirlendi.

5.2.2.2. Çapraz Bağlı Kauçuklara Solventlerin Emdirilmesi

Püskürtme yöntemiyle elde edilen çapraz bağlanmış kauçuk yüzeyler üzerine kaynama noktası yüksek dekan, hekzan-1-ol, sikloheksanon, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon (diasetonalkol), dekametsiklopentasiloksan ve farklı viskozitelere polialfaolefin ve silikon yağı emdirildi. Bu solventlerin kauçuk yüzeylere emdirildikten sonra yüzey üzerinde uzun süre (15 gün kadar) buharlaşmadan kalmaları hedeflendi. Kauçuk yüzeyler 24 saat boyunca bu solventler içerisinde şişmeye bırakılıp maksimum solvent Emilimi sağlandığında solventler içerisinden çıkarılan yüzeyler 25°C’deki laboratuvar şartlarında dik olarak yerleştirilip kurumaya bırakıldı. Belli aralıklarla tartılan yüzeylerin ağırlık azalması not edilerek zamana bağlı solvent Emilimi belirlendi. Bu denemeler vasıtasıyla uygun polimer/organik sıvı çiftlerinin tespit edilmesi gerçekleştirilmiştir.

5.2.3. Aşı Kopolimerizasyon Denemeleri

İşlenmesi kolay bir kauçuk olan SBR kauçuğuna Zonyl TA-N monomerini aşılama suretiyle SBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısını arttırmayı ve buna bağlı olarak kauçuk kaplı yüzey üzerindeki buz birikim miktarının azaltılabileceği düşünüldü.

5.2.3.1. SBR Kauçuğunun Zonyl TA-N Monomeri ile Aşı Kopolimerizasyonu

SBR kauçuğuna, perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomerini aşılama suretiyle hidrofobiteyi arttırmak hedeflendi. Bu amaçla farklı besleme şartlarında toluen içerisinde serbest radikalik polimerizasyon ile başlatıcı olarak BPO kullanılarak poli(SBR-g-Zonyl TA-N) aşı kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon

reaksiyonları Şekil 5.6'da gösterilen 250 ml hacimde 4 boyunlu balonda geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Karıştırma mekanik karıştırıcı ile sağlandı ve bütün reaksiyonlar 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Polimerizasyon ortamının sıcaklık kontrolü yağ banyosu ile sağlandı.



Şekil 5.6: Reaksiyonlarda kullanılan çözelti polimerizasyon sistemi.

Reaksiyon için ilk olarak, önceden belirlenmiş miktarda SBR kauçuğu toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra belli miktarlarda BPO ve Zonyl TA-N, SBR-toluene çözeltisinin içerisine katılarak tamamen çözünme (homojen karışım) gerçekleşene kadar karıştırıldı. Daha sonraki etapta SBR, Zonyl TA-N, BPO ve toluenden oluşan çözeltinin sıcaklığı 75°C'ye çıkarıldı. Polimerizasyonun başlangıcında yaklaşık 30 dakika boyunca ortamdaki azot gazı geçirildi. Polimerizasyon süresinin sonunda reaksiyon esnasında oluşan toluende çözünmeyen poli(Zonyl TA-N) homopolimeri filtre edilerek reaksiyon ortamından ayrıldı. Filtre edilmiş ve homopolimerlerinden ayrılmış perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) aşılansız SBR ile toluenden oluşan çözelti iyi karıştırılan soğuk metil alkol içerisine dökülerek oluşan polimerin çöktürülmesi sağlandı. Elde edilen polimerler vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Aşı polimerizasyon verimleri gravimetrik olarak hesaplandı.

5.2.3.2. Kopolimer Karakterizasyonu

Metanolde çöktürülen ve vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulan polimerlerin Ubbelohde viskozimetresi ile (no: 50110 ve $\text{çap}=3.15 \times 10^{-4}$ m) 25°C 'de toluen içerisinde bağıl viskozite değerlerine bakıldı. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki polimer-toluen çözeltilerinin viskozimetre içinden akış süreleri tespit edildikten sonra bu değerler yardımıyla intrinsik viskozite (η) hesabı yapıldı. Aşı kopolimerlerinin intrinsik viskozite (η) ve Huggins sabiti (k_H) değerleri deneysel olarak ölçülen relatif (η_r) ve spesifik polimer viskoziteleri (η_{sp}) vasıtasıyla eşitlik 5.1'de gösterilen Huggins viskozite eşitliği kullanılarak indirgenmiş viskozitenin (η_{sp}/c) sıfır polimer konsantrasyonuna ekstrapolasyonu ile hesaplandı [Huggins, 1942].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (5.1)$$

Benzer şekilde kopolimerlerin Kraemer sabitleri [Kraemer, 1938] aşağıda belirtilen Kraemer viskozite eşitliği ile hesaplandı.

$$\frac{\ln(\eta_r)}{c} = [\eta] + k_K[\eta]^2c \quad (5.2)$$

Sentezlenen polimerlerin sayıca (M_n) ve kütlece (M_w) ortalama mol kütleleri GPC (Agilant 1100) cihazıyla ultra saf THF kullanılarak belirlendi. Cihaz PS standartlarına göre kalibre edildi.

İlave olarak intrinsik viskozite (η) değerleri sentezlenen kopolimerlerin viskozite ortalama (M_v) molekül ağırlıklarını belirlemede kullanıldı. Bunun için eşitlik 5.3'de belirtilen Mark-Houwink [Wagner, 1985] eşitliği kullanıldı.

$$[\eta] = K(M_v)^\alpha \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3'de belirtilen K ve α Mark-Houwink eşitliğinde belirtilen ampirik sabitler olup bu sabitler $\log [\eta]$ verilerinin $\log [M_w]$ 'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle

hesaplandı. Ayrıca sentezlenen kopolimerlerin kimyasal grupları Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR kullanılarak karakterize edildi.

5.2.3.3. SBR ve Zonyl TA-N Aşılanmış SBR Kopolimerlerinden İnce Düz Film Eldesi

Standart cam lameller (76×26 mm) kromik asit çözeltisinden geçirildikten sonra saf su ile yıkanıp etüv içerisinde kurutularak temizlendi. Temiz cam lameller ilk olarak kütlece % 3'lük SBR-toluen çözeltisi içerisinde Şekil 5.7'de gösterilen manuel hız kontrollü daldırmayla kaplayıcı (dipper) ile daldırıldı.



Şekil 5.7: İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı.

Daldırmayla kaplama hızı dakikada 125 mm olacak şekilde sabit tutuldu. Kaplama sonrası SBR düz ince filmler elde edildi. Bu kaplama aynı zamanda SBR-g-Zonyl TA-N kaplamalarının ön kaplaması olarak da kullanıldı. Daha sonra ön kaplama yapılan cam lameller kütlece % 4.5 SBR-g-Zonyl TA-N içeren polimer-toluen çözeltisine yine aynı daldırma hızıyla daldırılarak ince düz SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer filmler elde edildi. Aşılanmış SBR kauçuğunun cam lameller üzerine daha rahat yapışabilmesi için ön kaplama gerekmektedir. Elde edilen kaplamalar sabit tartıma gelene kadar 50°C'deki vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu ve dış

etkilerden korunması için ağız kapalı numune saklama kaplarında muhafaza edildi. Ağırlık artışı yöntemiyle tespit edilen kaplama kalınlıkları 0.5-0.7 µm olarak bulundu. Kaplanan yüzeylerin temas açısı değerleri tespit edilerek monomer kompozisyonunun serbest yüzey enerjiye olan etkileri saptandı.

5.2.3.4. SBR ve Zonyl TA-N Aşılanmış SBR Kopolimerlerinden Pürüzlü Yüzey Eldesi

Gerek SBR kauçuğu gerekse perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) aşılanmış SBR kauçuklarından pürüzlü yüzey elde edebilmek için sprej kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kütlece % 3'lük kauçuk-toluen çözeltisi içerisine farklı oranlarda hidrofilik ve hidrofobik fumed silika partiküller ilave edildi ve bu karışım 1 saat boyunca 60°C'de silikalar çözelti içerisinde tamamen dispersiyeye olana kadar karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında sıkıştırılmış hava ile çalışan Badger 175-7 el spreji ile püskürtme yöntemiyle cam lameller üzerine kaplandı. Püskürtme esnasında hava basıncı 5 bar ve el spreji ile yüzey arasındaki mesafe yaklaşık 10 cm olarak ayarlandı. Mikrometre ile ölçülen kaplama kalınlıkları yaklaşık 20 µm olarak tespit edildi.

5.2.4. PP-Elyaf ve Filtre Kağıdına Çeşitli Solventlerin Emdirilmesi

Çapı 8.5 cm olacak şekilde yuvarlak olarak kesilen filtre kağıdı ve PP-Elyaf malzemeler içerisi polialfaolefin, silikon yağı, siloksan D5, etilen glikol, formamid ve gliserin dolu petri kaplarının içerisinde yaklaşık 1 saat bekletilerek şişmeye bırakıldı. Bu solventler filtre kâğıdı ve PP-elyaf malzemelere emdirildikten sonra tezin daha sonraki aşamasında anlatılacak buz birikim test metodu ile yüzeyleri üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testlerine tabi tutuldu. Maksimum solvent emilimi sağlanan yüzeyler 25°C'deki laboratuvar şartlarında kurumaya bırakıldı. Belli aralıklarla tartılan yüzeylerin ağırlık azalması not edilerek zamana bağlı solvent emilimi belirlendi. Bu denemeler vasıtasıyla emdirilecek malzemenin buz birikim miktarına olan etkisi irdelenerek uygun polimer/organik sıvı çiftlerinin tespit edilmesi gerçekleştirildi.

5.2.5. Yüzey Karakterizasyonu

Tez çalışması boyunca elde edilen yüzeylerin yüzey özellikleri temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop ile karakterize edildi.

5.2.5.1. Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerji Hesabı

Elde edilen yüzeylerin temas açılarını belirlemek için Şekil 5.8’de gösterilen KSV Ins, CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Denge temas açısı ölçümü için yüzeyler üzerine cihaza bağlı bilgisayar kontrollü motorize dispenser (sıvı dağıtıcı) yardımıyla 5 µl saf su damlası oluşturuldu. Yüzeyler üzerinde oluşturulan su damlasının hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açıları tespit edildi.



Şekil 5.8: Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı.

Daldırmayla kaplama yöntemiyle düz olarak kaplanan polimerik yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri bu yüzeyleri su, metilen iyodür, formamid, etilen glikol ve α -bromonaftalen ile yaptığı denge temas açıları vasıtasıyla van Oss-Good yöntemiyle hesaplandı [Van Oss et al., 1988a]. γ_s^{LW} değeri yüzeylerin metilen iyodür ve α -bromonaftalen ile yaptığı denge temas açısı sonuçları ile hesaplandı. γ_s^+ , γ_s^- değerleri ise su-etilen glikol ve su-formamid çiftinin yüzeyler ile yaptığı denge temas açısı sonuçları ile hesaplandı. Van Oss-Good yöntemiyle serbest yüzey enerji hesabı

Bölüm 4.3.2’de detaylı olarak anlatıldı. Serbest yüzey enerji hesabı için sudan farklı kimyasalların yüzey ile yaptığı denge temas açılarını ölçebilmek için Hamilton marka şırınga kullanıldı. Tüm temas açısı sonuçları çekilen damla fotoğraflarının KSV CAM 200 cihazında mevcut şekil analiz programında değerlendirilmesi ile tespit edildi.

5.2.5.2. Yüzeylerin Optik Mikroskop ile İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında kullanılan yüzeylerin Şekil 5.9’da gösterilen Nikon Eclipse LV 100 optik mikroskop ile fotoğraflandı. Elde edilen görüntüler bilgisayar ortamına aktarılarak analiz edildi.



Şekil 5.9: Yüzeylerin fotoğraflanmasında kullanılan optik mikroskop.

Pürüzlü yüzeylerin karekök ortalama pürüzlülük (R_{rms}) değerleri bu mikroskoba bağlı 3D profilometreyle (Nikon, Eclipse-LV 100 Mikroskop, Clemex Camera) tayin edildi. Ayrıca sentezlediğimiz yüzeyler arasından seçtiğimiz bazı yüzeyler Philips-XL30 SEM cihazı ile görüntülendi.

5.2.6. Buz Birikim Testleri

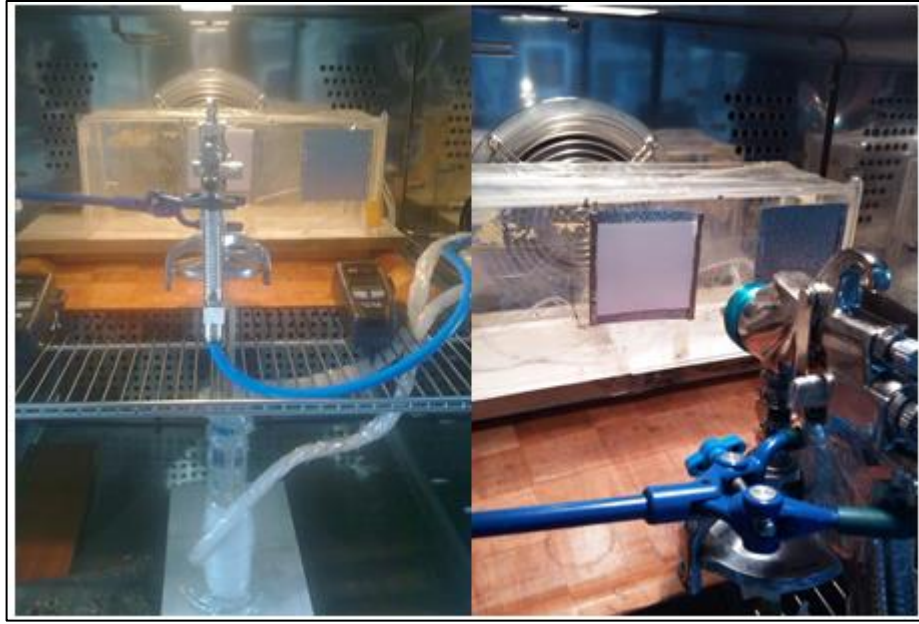
Şekil 5.10'da gösterilen Memmert CTC 256 model sıcaklık ve nem kontrollü iklimlendirme kabini içerisinde çeşitli yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testleri yapıldı. Belli sıcaklık ve nem değerlerinde farklı yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtmek amacıyla iklimlendirme kabini içerisine sıkıştırılmış hava ile çalışan tabancalı sprey püskürtücü monte edildi. Sprey püskürtücünün metal dolum haznesinden su seviyesi gözlenemediğinden püskürtücü emiş hattına Pasteur pipeti takılı olan poliüretan boru monte edilerek pipetin girişi 100 ml hacmindeki ince uzun mezüre verildi. Bu şekilde mezür üzerinden yüzeye püskürtülen hacmin gözlenmesi sağlandı. Mezür her deneme başında 100 ml ultra saf su ile dolduruldu ve mezür içerisine yerleştirilen bir cam termometre ile su sıcaklığının zamanla değişimi gözlemlendi.



Şekil 5.10: Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini.

Sprey püskürtücüye verilen hava girişi soğutma kabininin yanından bir musluğa bağlanarak hava girişinin sistemin yanından yapılması sağlandı. Sprey püskürtücünün tabancası açık olacak şekilde sabitlenerek konumlandırıldı ve

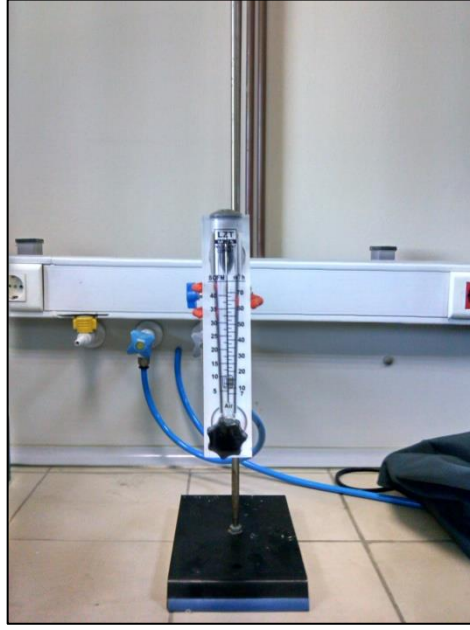
püskürtmenin başlatılıp sonlandırılması kabin yanındaki musluktan sağlandı. Deneme sonuçlarının tekrarlanabilir olması için belli sıcaklıklarda bağıl nemi ve püskürtülen aşırı soğutulmuş suyun miktarını sabit tutabilmek için test metodu prosedürü hazırlandı. Hazırlanan test metodu sayesinde Memmert CTC 256 model sıcaklık ve nem kontrollü iklimlendirme kabini içerisinde çeşitli yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek sürekli tekrarlanabilen sonuçlar veren güvenli buz birikim testleri yapılmıştır. Bu metot aşağıda detaylıca açıklanmıştır. Şekil 5.11’de iklimlendirme kabini içerisindeki buz birikim test sistemi gösterilmektedir.



Şekil 5.11: Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini içerisindeki buz birikim test sistemi.

Denemelerde kullandığımız Memmert CTC 256 iklimlendirme kabini 10°C’nin üzerinde % 10 ila % 90 arasında bağıl nem (RH) kontrolü yapabilirken, 10°C’nin altında bağıl nem kontrolü yapamamaktadır. Ancak belli bir metot uygulanırsa o zaman kabin içinde bağıl nem kontrolü sağlanabilmektedir. Buzlanma sorunuyla sıklıkla karşılaştığımız kış mevsimindeki hava koşulları göz önünde bulundurularak -2°C ve -5°C sıcaklıkta belli bağıl nem değerlerinde deneme yapabilmek için uygun bir metot geliştirildi. Denemeler boyunca gerçekleştirilen buz birikim test metodu burada adım adım anlatılmıştır. İlk olarak teste tabi tutulacak olan temiz yüzey tartılır ve soğutma kabini içerisinde bulunan deney düzeneği sistemindeki cebe yerleştirilir. Hava çıkışı Şekil 5.12’de gösterilen debimetre hattına bağlanarak hava çıkış hızı

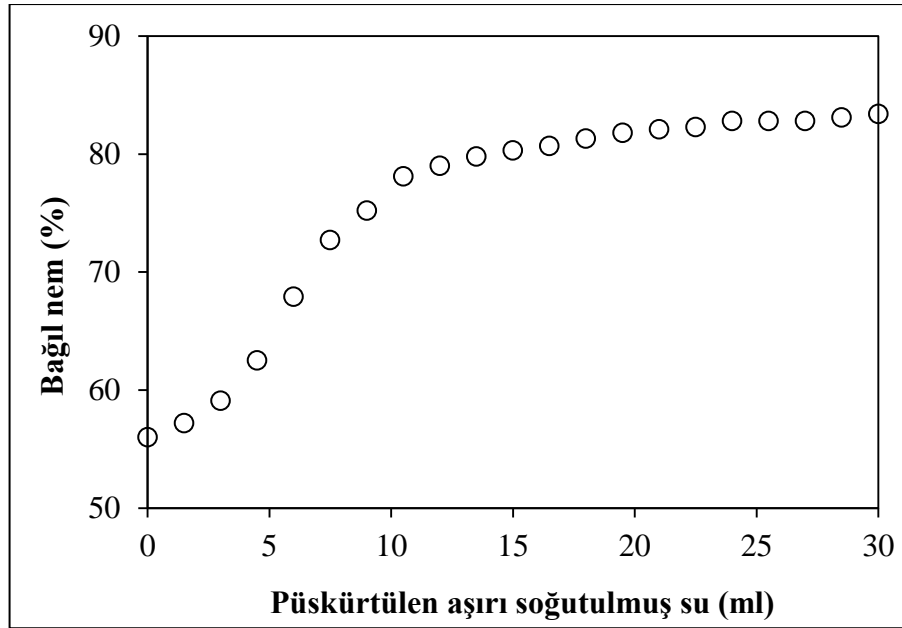
kontrol edilir ve 17 m³/saat değerine ayarlanır. Hava çıkışı bölümümüzde mevcut iki kompresör ile sağlanmaktadır. Şekil 5.9’da gösterildiği gibi iklimlendirme kabininin yanında bulunan Lauda marka su sirkülatörü sisteminde ağırlıkça % 50’lik propilen glikol-su çözeltisi bulunmaktadır. Bu sirkülatör sistemi -2°C’de yapılan buz birikim testlerinde 1.2 °C sıcaklığa set edilirken -5°C’de yapılan buz birikim testlerinde 1.5°C’ye set edilerek çalıştırılır. Sirkülatör yaklaşık 1 saat içerisinde bu değere dengeye gelmektedir. İklimlendirme kabini çalıştırılır ve -2°C’de yapılan buz birikim testleri için ilk etapta cihaz 10°C ve % 40 RH değerine setlenir.



Şekil 5.12: Kabin içerisindeki püskürtme tabancasına giden havanın çıkış hızının kontrol edildiği debimetre.

İklimlendirme kabini oda sıcaklığından 10°C sıcaklığa yaklaşık 10-15 dakika içerisinde gelirken kabin içerisinde ölçülen nem değeri yaklaşık 30 ila 45 dakika içerisinde % 51±2 bağıl nem değerinde dengeye gelmektedir. Kabinin içi % 51±2 bağıl nem değerine geldikten sonra cihazın nem set ayarı “off” konumuna getirilir ve sıcaklık set ayarı -2°C olarak ayarlanır. Kabinin içi -2°C sıcaklık değerine yaklaşık 10-15 dakika içerisinde gelirken bağıl nem değeri yaklaşık 45 dakika içerisinde % 56±3 bağıl nem değerinde dengeye gelmektedir. Bu aşamadan sonra kabinin içi artık -2°C ve % 56±3 bağıl nem değerindedir ve sistem aşırı soğutulmuş suyu püskürtmeye hazırdır. -5°C’de yapılan buz birikim testlerinde ise cihaz 10°C ve % 20 RH değerine setlenir. Kabinin içerisi yaklaşık 45 dakika içerisinde % 43±2 bağıl

nem değerinde dengeye gelmektedir. Kabinin içi % 43±2 bağıl nem değerine geldikten sonra cihazın nem set ayarı “off” konumuna getirilir ve sıcaklık set ayarı bu defa -5°C olarak ayarlanır. Kabinin içi -5°C sıcaklık değerine yaklaşık 20 dakika içerisine gelirken bağıl nem değeri yaklaşık 45-50 dakika içerisinde % 56±3 RH değerinde dengeye gelmektedir. Bu aşamadan sonra kabinin içi artık -5°C ve % 56±3 bağıl nem değerindedir ve sistem -5°C’de de aşırı soğutulmuş suyu püskürtmeye hazırdır. -2 ve -5°C sıcaklık ve % 56±3 bağıl nem değerinde dengesi sağlanmış olan iklimlendirme kabininde dıştan 1.2 ila 1.5°C sıcaklıkta su ile ısıtılmış mezür içerisinde bekletilen aşırı soğutulmuş su yüzey üzerinde püskürtölme esnasında yaklaşık -0.8±0.2°C’ye gelmektedir. Bu aşamadan sonra iklimlendirme kabinine giren hava musluğu açık konuma getirilerek püskürtme başlatılır. Aşırı soğutulmuş su 17 m³/saat hızdaki hava hızıyla yaklaşık 0.05ml/saniye püskürtme hızında yaklaşık 10 dakika boyunca püskürtölür.



Şekil 5.13: Aşırı soğutulmuş suyun püskürtölmesi esnasında iklimlendirme kabinindeki bağıl nem değişimi.

Püskürtme esnasında kabinin bağıl nem değeri püskürtölün aşırı soğutulmuş suyun miktarına bağlı olarak Şekil 5.13’de gösterildiği gibi % 56±3 değerinden % 83±3 değerine kadar kademeli olarak artar. Bir diğer deyişle aşırı soğutulmuş suyun yüzey üzerine püskürtölmesi tamamlandığında kabinin bağıl nemi bir hayli yükselmiştir. Püskürtme sonunda hava musluğu kapatılır ve iklimlendirme kabininin

kapağı açılarak buzlanmış yüzey hızlı bir şekilde çıkarılarak yanda bekleyen hassas terazide tartılır ve ilk ve son ağırlık farkından buz birikim miktarı hesaplanır.

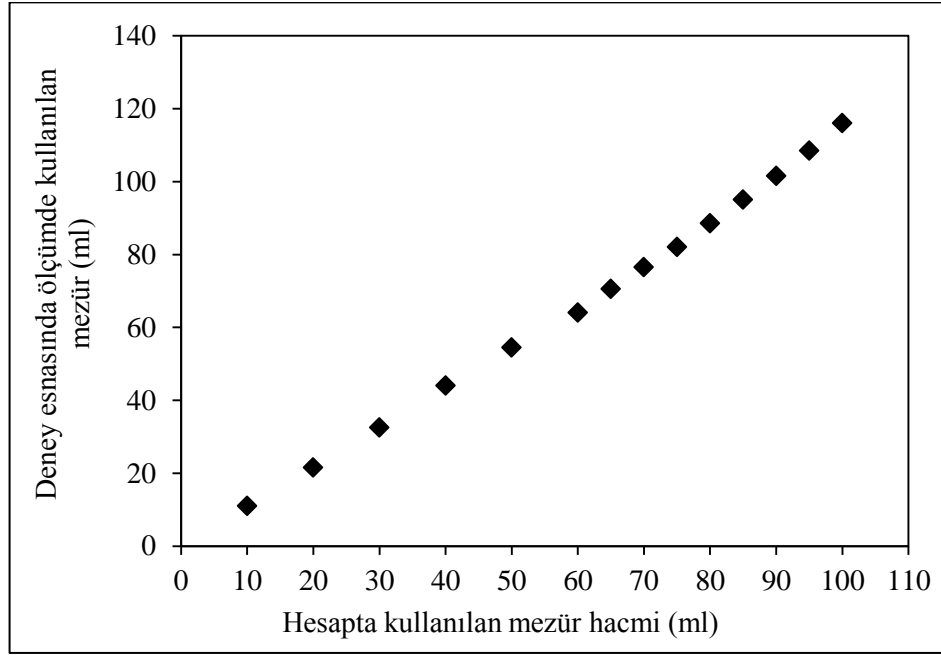
Fakat burada önemli olan bir hususta mezür içerisindeki aşırı soğutulmuş su hacminin püskürtme sonrası ne kadar azaldığı bir başka deyişle ne kadar aşırı soğutulmuş suyun yüzey üzerine pskrtldğdr.

Tablo 5.5: Mezr içerisindeki hacim değişimi hesaplamak için yapılan denemeler.

Boş mezür (Hesapta kullanılan değer) (ml)	Dolu mezür (lmde kullanılan mezür) (ml)
10	11.0
20	21.5
30	32.5
40	44.0
50	54.5
60	64.0
65	70.5
70	76.5
75	82.0
80	88.5
85	95.0
90	101.5
95	108.5
100	116.0

Aşırı soğutulmuş su pskrttğmz mezrn sıcaklığını kontrol edebilmek amacıyla mezrn içerisine termometre yerleştirilmiştir. Ayrıca püskürtme tabancasının hortum ve aşırı soğutulmuş suyu çektiği pipeti de mezrn içerisinde dir. Bu nedenle mezür içerisinde gözlediğimiz hacim azalması, gerçek hacim azalmasını vermemektedir. Bunun önüne geçebilmek için boş mezür ve içerisine termometre ve püskürtme tabancasının hortum ve pipet yerleştirilmiş mezür içerisine belli hacimde su ilave ederek hacim değişiminin kalibrasyonu yapıldı. Bu kalibrasyonu yapabilmek için boş mezüre ilave edilen su hacmi ve deney esnasında kullanılan (dolu mezür) mezürdeki su hacmi tablo haline getirildi (Tablo 5.5).

Tablo 5.5'deki değerlere bakıldığında boş mezür içerisine püskürtme tabancasının hortumu ve aşırı soğutulmuş suyun çekildiği pipet yerleştirildiğinde suyun hacmi doğal olarak artmaktadır. Hesaptaki kolaylık ve tabloda belirtilmeyen ara değerlerinde çıkartılabilmesi için Tablo 5.5'deki veriler ayrıca Şekil 5.14'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.14: Deneysel ölçümlerde kullanılan mezür hacmi değerinin hesapta kullanılan mezür hacmine dönüştürülmesi.

Buz birikim testlerinde yüzeyler üzerine ne kadar aşırı soğutulmuş su püskürtüldüğünü tespit edebilmek için püskürtme başlamadan önce mezürdeki aşırı soğutulmuş su miktarı ve püskürtme sonrası mezürdeki aşırı soğutulmuş su miktarı gözlenir. Bu değerler Şekil 5.14 yardımıyla hesapta kullanılan gerçek hacim değerlerine çevrilir. Püskürtme öncesi gerçek hacim değeri ve püskürtme sonrası gerçek hacim değeri arasındaki fark bize ne kadar aşırı soğutulmuş su püskürttüğümüzü verir. Bu hesaplamalar sonucunda yüzeyler arasındaki buz birikim miktarını karşılaştırabilmek için her defasında eğer yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtseydik ne kadar buz birikeceğinin hesabı yapılmıştır. Yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtüldüğünde yüzeyde biriken buz miktarı yüzeyin alanına bölünerek birim alandaki buz birikim miktarı (g/m^2) tablolara işlenmiştir. Sonuç olarak iklimlendirme kabini içerisinde $-2^{\circ}C$ ve $-5^{\circ}C$ 'de çeşitli yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtmek koşuluyla yüzeyler üzerindeki buz

birikim miktarları ağırlık artışı ile hesaplandı. Bu denemelerde yüzey cinsinin buz birikim miktarına olan etkisi araştırıldı.

5.2.7. Buz Yapışma Testleri

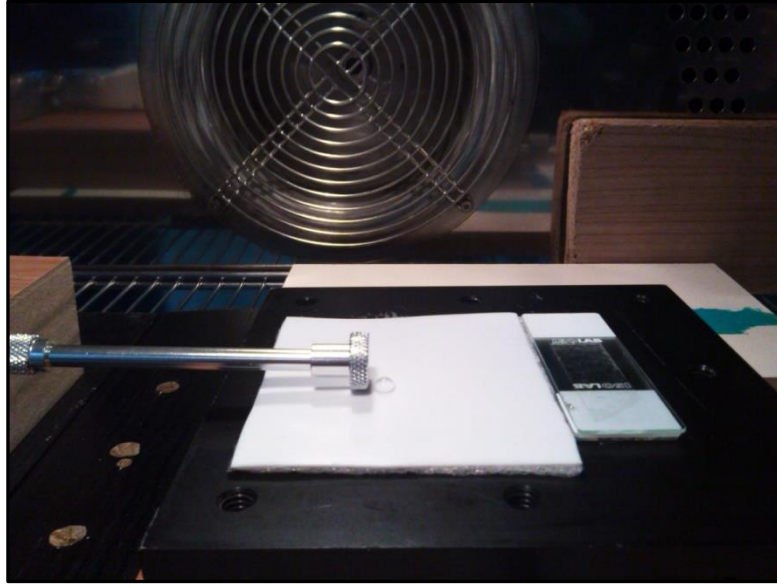
Yüzeyler üzerinde oluşturulan buzun ne kadarlık bir kuvvetle yüzey üzerinden uzaklaştırılabileceğini tespit etmek amacıyla buz yapışma testleri yapıldı. Deneme sonuçlarının tekrarlanabilir olması için iklimlendirme kabini içerisinde belli sıcaklıkta ve belli bağıl nem koşullarında gerçekleştirilebilecek uygun test metodu prosedürü hazırlandı.



Şekil 5.15: Buz yapışma testlerinde kullanılan sistem.

Uyguladığımız metotta yüzeyler üzerine şırınga ile 50 µl saf su damlatıldı ve örnekler sıcaklığı -30°C olan derin dondurucu içerisine yerleştirildi. Derin dondurucuda yaklaşık 15 dakika bekletilen yüzeylerin üzerlerindeki su damlası donmaktadır. Donma işleminden sonra teste tabi tutulan yüzeyler -10°C ve $\% 58\pm 3$ bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisindeki hareketli bir plaka üzerine yerleştirildi. Buz yapışma testlerinde kullanılan sistem Şekil 5.15’de gösterilmektedir. Yüzeyler iklimlendirme kabini içerisinde de yaklaşık 15 dakika bekletildikten sonra dinamometre ile buzun yüzey üzerinden sıyrılabilmesi için harcanması gereken kuvvet saptandı. Fakat burada filtre kâğıdı, gliserin, formamid,

etilen glikol ve Fluorinert FC 70 emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde istisnai bir uygulama yapılmıştır. Bu yüzeyler üzerine su damlası damlatılır damlatılmaz yayılmaktadır ve bu durum da buz yapışma testi yapılmasını önlemektedir. Bu sorunu giderebilmek için PTFE üzerinde oluşturulan 50 µl su damlası derin dondurucuda dondurulduktan sonra bahsedilen yüzeyler üzerine aktarıldı. Daha sonra aynı diğer yüzeylerdeki gibi -10°C ve % 58 ± 3 RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisine alınıp 15 dk bekletildikten sonra buz yapışma testine tabi tutuldu.



Şekil 5.16: PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testi.

Şekil 5.16’da temsili olarak referans malzeme olarak kullanılan PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testi gösterilmektedir. Buzun yüzey üzerinden ayrılabilmesi için uygulanması gereken kuvveti saptayabilmek için yüzeyin altındaki hareketli plaka 0.25 mm/saniye hızında hareket ettirilerek dinamometrenin probunun buzu belli bir hızda ittirmesi sağlanmıştır. Bir başka ifadeyle donmuş damla dinamometreye doğru hareketli plaka vasıtasıyla itilmekte ve buzun tam koştığı an dinamometrede okunan kuvvet (N) değeri kaydedilmektedir. Ayrıca yüzey üzerinde donan damlanın çapı ölçülerek yüzeyler üzerindeki buz parçasının yüzey ile temas ettiği bölgenin alanı hesaplandı. Saptanan kuvvet değerinin yüzey alanına bölünmesiyle buzu yüzey üzerinden koparabilmek için gereken basınç değeri ulaşıldı. Buz yapışma kuvveti olarak belirttiğimiz bir diğer deyişle buzu yüzey üzerinden koparabilmek için gereken basınç değeri eşitlik 5.4 ile hesaplandı;

$$P = \frac{40 \times F}{\pi \times d^2} \quad (5.4)$$

Burada P buz yapışma kuvvetini (kPa), F analog dinamometre ile kaydedilen kuvvet (N) değerini, d buz damlasının çapının (cm) belirtmektedir. Buz yapışma testlerinde Sundoo SN-10 ve Geratech SN-20/50 marka analog dinamometre kullanıldı.

5.2.8. Damla Donma Süresi Testleri

Farklı yüzeyler üzerine 24 µl hacimde su damlası damlatılarak oluşturulan damlanın yüzeyler üzerinde ne kadar sürede dondukları tespit edildi. Saf su 0°C'nin altında aşırı soğutulmuş su davranışı gösterdiğinden ve tekrarlanabilir sonuç almamızı engellediğinden denemelerde musluk suyu kullanıldı. İklimlendirme kabini içi -10°C ve % 58±3 RH koşullarına ayarlandıktan sonra yüzey üzerine oda sıcaklığında bekletilen musluk suyu Şekil 5.17'de gösterilen şırınga pompası yardımıyla damlatıldı.



Şekil 5.17: İklimlendirme kabini içerisindeki yüzeyler üzerinde su damlası oluşturmak için kullanılan şırınga pompası.

Yüzeyler üzerine damlatılan 24 µl su damlası ilk etapta doğal olarak şeffaftı. Damlanın -10°C ve % 58±3 RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisinde şeffaflığını kaybetmesi için geçen süre kronometre ile tespit edilerek damla donma

süresi olarak rapor edildi. Damlanın donup donmadığını kontrol etmek amacıyla su damlası bir tel yardımıyla 15-20 saniye aralıklarla rahatsız edildi. Her bir yüzey üzerinde yaklaşık 10 deneme yapılarak ortalama sapma hesabıyla artı/eksi değerler çıkarıldı. Bu denemelerde yüzeyin ıslanabilirliğinin ve serbest yüzey enerjisinin damla donma süresine olan etkisi incelendi.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

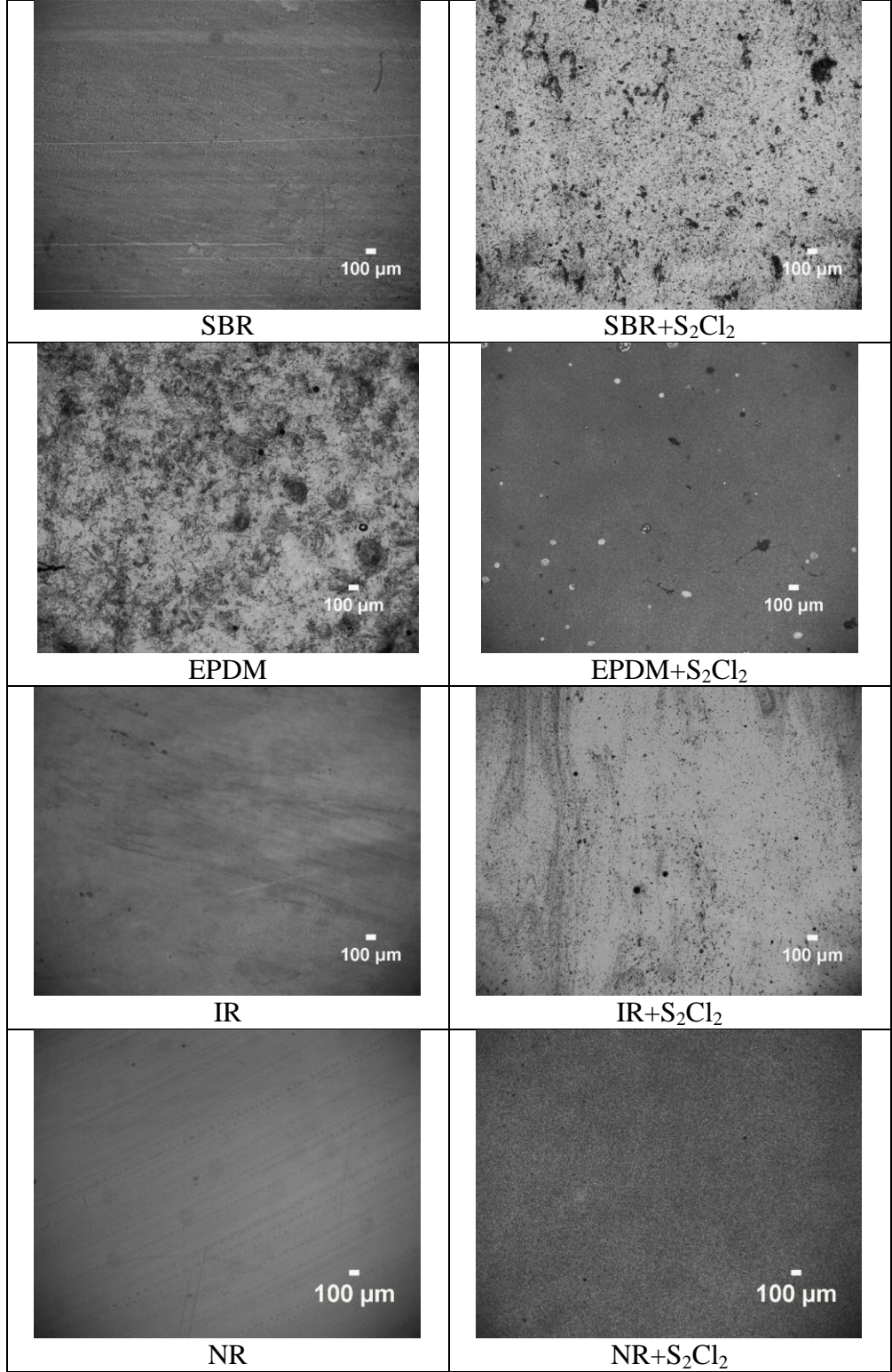
6.1. Kauçuk Yüzey Hazırlama

Tezin ilk aşamasında SBR, EPDM, IR ve NR kauçukları püskürtme yöntemiyle hem çapraz bağlanmadan hem de çapraz bağlı olarak cam lameller üzerine kaplanıp yüzey özellikleri temas açısı sonuçları ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

Tablo 6.1: Kauçuk yüzeylerin su ile yaptığı denge temas açısı sonuçları.

Polimer	$\theta_e \pm 1$ (Kauçuk yüzey)	$\theta_e \pm 1$ (Çapraz bağlı kauçuk yüzey)
Stiren butadien kauçuğu (SBR)	101	95
Etilen propilen kauçuğu (EPDM)	102	99
İzopren kauçuğu (IR)	106	104
Standart Malezya kauçuğu (NR)	98	95

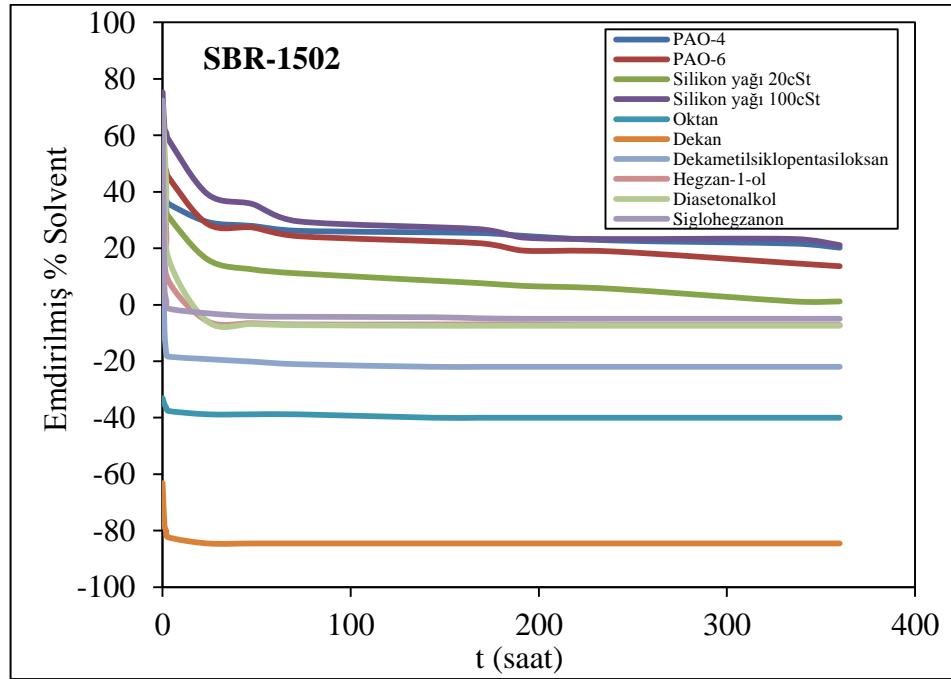
Tablo 6.1’de SBR, EPMD, IR ve NR kauçuklarının hem çapraz bağlanmadan önceki temas açısı sonuçları hem de S_2Cl_2 ile çapraz bağlandıktan sonra suyla yaptığı denge temas açısı sonuçları verilmiştir. Kauçuk yüzeylerin θ_e sonuçları 98° ila 106° arasında değişirken çapraz bağlı kauçuk yüzeylerin θ_e sonuçları 95° ila 104° arasında değişti. Tablo 6.1’de gözüktüğü gibi kauçuklar çapraz bağlandıktan sonra su temas açısı değerleri 2° ila 6° arasında azaldı. SBR, EPDM, IR ve NR kauçuklarının hem çapraz bağlanmadan önce hem de çapraz bağlandıktan sonraki optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Kauçukların yüzey görüntülerinde çapraz bağlandıktan sonra farklılıklar gözlenmiştir.



Şekil 6.1: Kauçuk ve çapraz bağlı kauçukların optik mikroskop görüntüleri.

6.2. Çapraz Bağlı Kauçukların Çeşitli Sıvıları Emme Kapasitesi ve Bu Sıvıları Üzerinde Tutma Süreleri

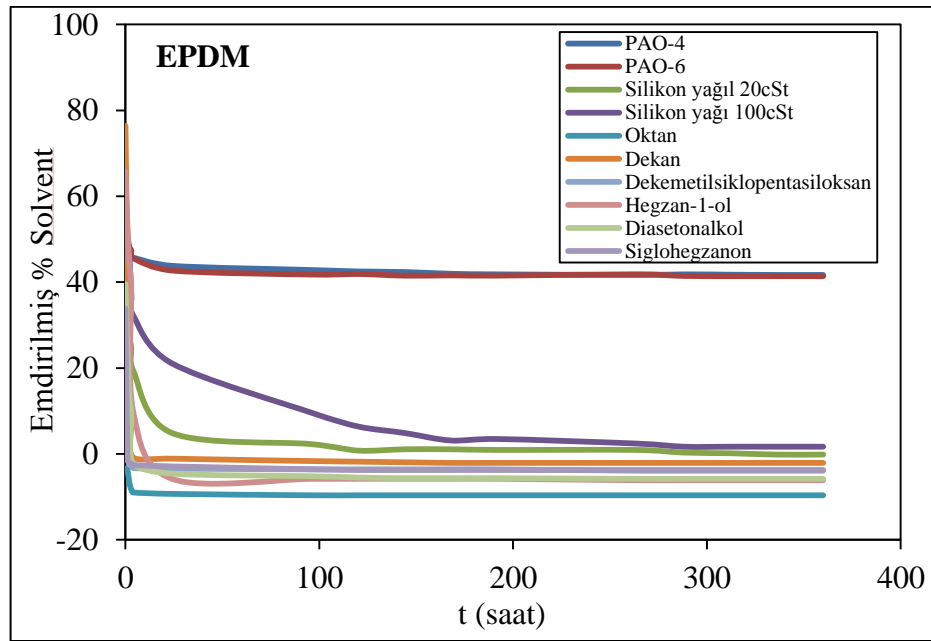
Hem yüzeyleri üzerinde farklı buharlaşma basıncı ve kaynama noktasına sahip organik solventleri emdirebileceğimiz hem de buzlanmanın olduğu eksi sıcaklıklarda kırılğan hale geçmeyen, yani düşük T_g değerine sahip SBR, EPDM, IR ve NR kauçukları farklı solventler içerisinde şişme testine tabi tutuldu. Kullandığımız SBR, EPDM, IR ve NR elastomerleri (diene kauçuğu) ana zincirinde çift bağ içerip, çapraz bağlayıcı olarak kullandığımız S_2Cl_2 ile oda sıcaklığında rahatlıkla çapraz bağlanma reaksiyonuna girmektedir. Bölüm 5.2.2.1’de anlatıldığı gibi SBR, EPDM, IR ve NR kauçukları kütlece % 3 konsantrasyonda toluen’de çözüldükten sonra kütlece % 10 S_2Cl_2 içeren S_2Cl_2 -toluene çözeltisi ile birlikte püskürtme yöntemiyle 76x26 mm ebatlarındaki cam lameller üzerine kaplanmıştır.



Şekil 6.2: SBR kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.

Bütün çapraz bağlı kauçuklara daha önce Materyal-Metot bölümünde belirtilen Tablo 5.2’deki solventler emdirildi ve bu solventleri yüzeyler üzerinde buharlaşmadan uzun süre (15 gün civarı) kalması hedeflenmiştir. Buzlanmayı önlemede kullanılabilir uygun kauçuk/organik sıvı çiftlerinin tespiti üzerine deneysel çalışma yapılmıştır. Solventlerin içerisinde 24 saat boyunca şişmeye

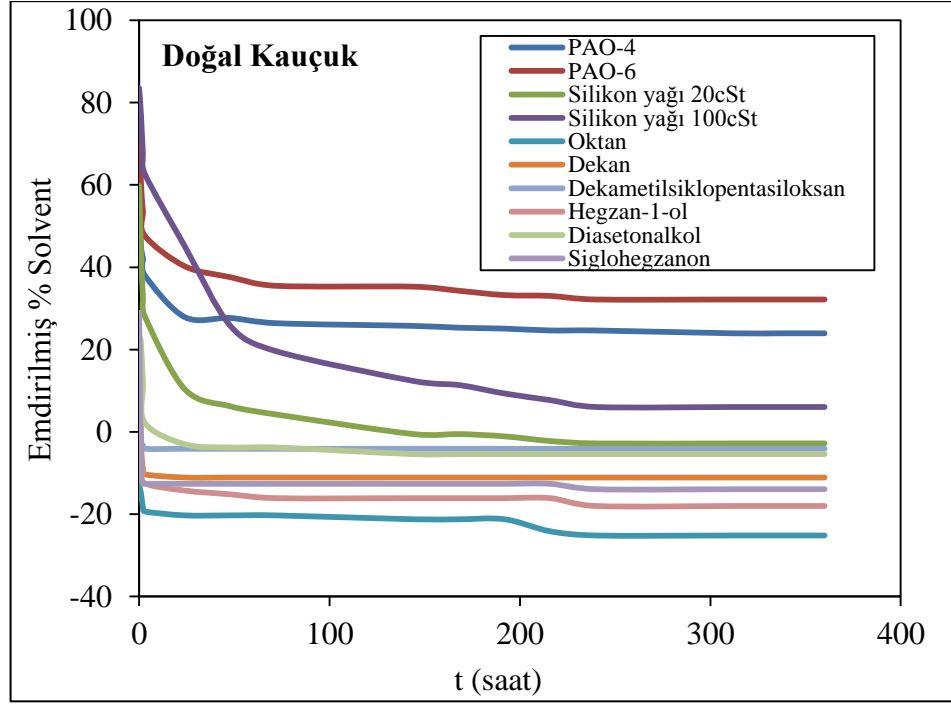
bırakılan kauçuk yüzeyler maksimum ağırlığına ulaşmıştır. Maksimum solvent emiliminin sağlandığı durumda 25°C’de laboratuvar şartlarında kurumaya bırakılan yüzeylerin zamana bağlı solvent emilim yüzdeleri belli aralıklarla tartım alınarak saptanmıştır. Şekil 6.2’de farklı solventlerde maksimum şişme miktarından laboratuvar şartlarında (25 ±1 °C) kurumaya bırakılan çapraz bağlı SBR kauçuk yüzeylerin 15 günlük performansları grafiğe geçirilmiştir. Grafiğin ordinatındaki değerler emdirilmiş % solvent miktarını (Solvent/(Solvent+kauçuk)*100), apsisindeki değerler ise kurutma esnasında geçen süreyi göstermektedir. Polialfaolefin ve silikon yağı hariç diğer bütün solventler SBR polimerini bir miktar çözdüğünden kauçuk yüzeylerin emdiği % solvent miktarları negatif çıkmıştır. Bu sonuçlar, elimizdeki solventler içerisinde polialfaolefin ve silikon yağının SBR kauçuk yüzeyi üzerine emdirildikten sonra kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.3: EPDM kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.

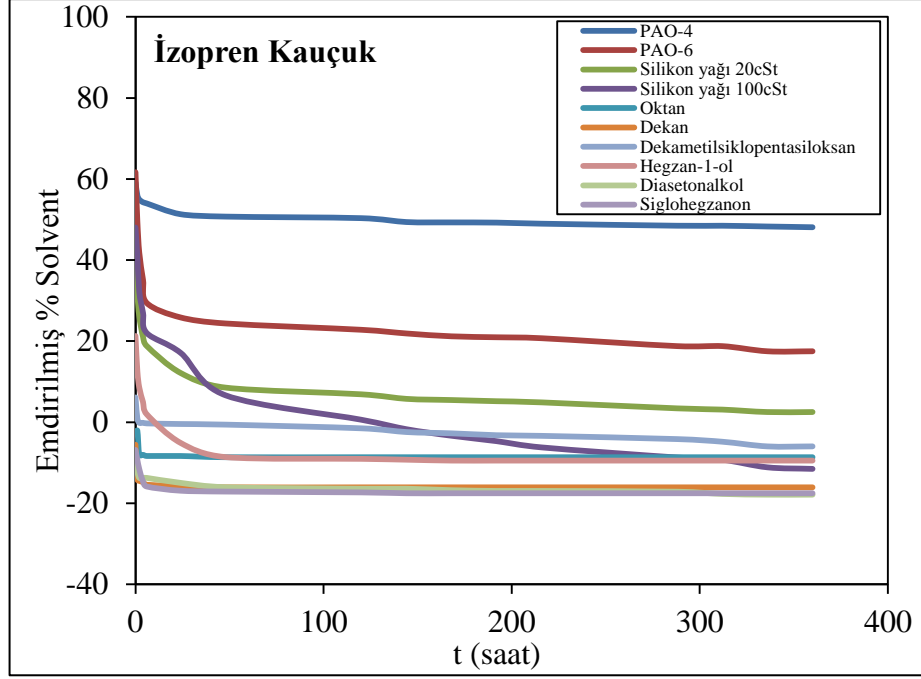
Şekil 6.3’de farklı solventlerde maksimum şişme miktarından laboratuvar şartlarında (25 ±1 °C) kurumaya bırakılan EPDM kauçuk yüzeylerin 15 günlük performansları grafiğe geçirilmiştir. Polialfaolefin ve silikon yağı hariç diğer bütün solventler EPDM polimer yüzeyini çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları negatif çıkmıştır. SBR kauçuğunda 100 cSt viskozite değerine sahip silikon yağının 15 gün boyunca yüzey üzerinde buharlaşmadan kalmasına rağmen

aynı performans EPDM kauçuğunda gözlenmemiştir. Gerek SBR gerekse EPDM kauçuğu üzerinde polialfaolefin solventi 15 gün boyunca buharlaşmadan kalabilmiştir. Hem SBR kauçuğunda hem de EPDM kauçuğunda polialfaolefinler arasındaki viskozite farkı sonuca önemli etki etmemiştir.



Şekil 6.4: Doğal kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.

Şekil 6.4 ve 6.5'te farklı solventlerde maksimum şişme miktarından laboratuvar şartlarında (25 ± 1 °C) kurumaya bırakılan doğal kauçuk ve isoprene kauçuğunun 15 günlük performansları grafiğe geçirilmiştir. Doğal kauçuk ve sentetik poliizopren arasındaki fark doğal kauçuğun cis-polizopren'den oluşması, sentetik kauçuğun ise yapısında yaklaşık % 10 civarında trans yapıların bulunmasıdır. Temel olarak poli(cis-izopren)'den oluşan doğal kauçuk doğadan elde edildiği için çeşitli safsızlıklar içerirken sentetik izopren bunları içermez. Gerek doğal kauçuk gerekse sentetik kauçuk kullanılarak elde edilen yüzeylerde polialfaolefin ve silikon yağı hariç diğer diğer bütün solventler polimeri bir miktar çözdüğünden kauçuk üzerindeki % solvent miktarları negatif çıkmıştır. Doğal kauçukta 100 cSt viskoziteye sahip silikon yağı uzun süre buharlaşmadan kalırken sentetik izopren kauçuğunda gerek 20 cSt gerekse 100 cSt'deki silikon yağı kauçuğun bünyesinden yaklaşık 2 gün sonra buharlaşmıştır.



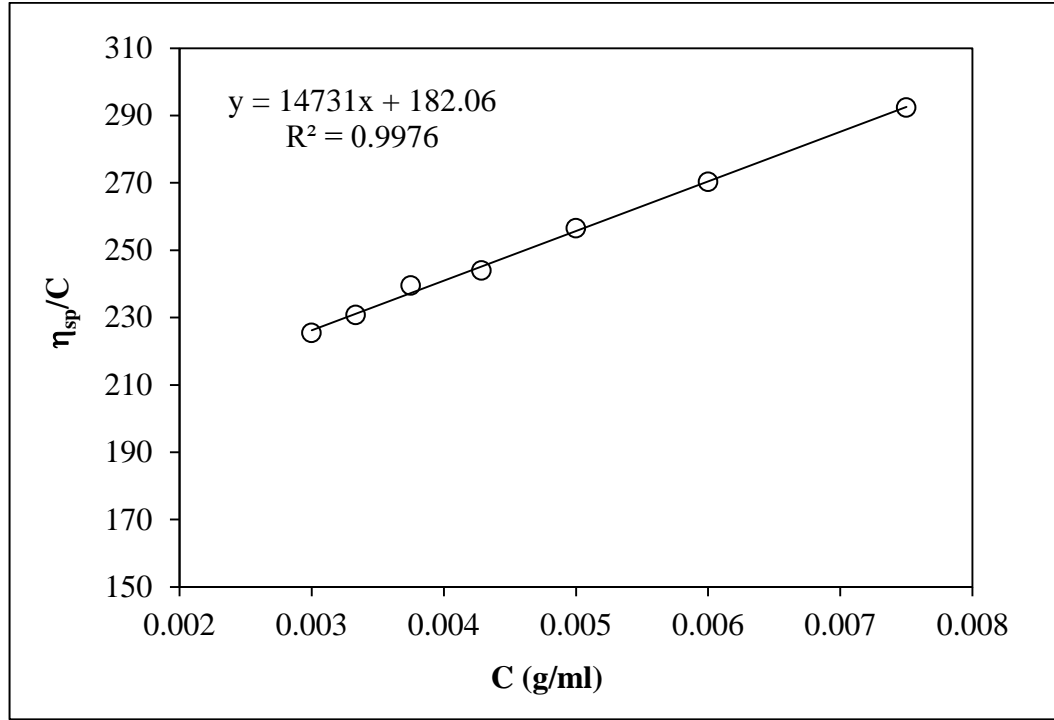
Şekil 6.5: İzopren kauçuğunun kurutma esnasındaki emilmiş solventleri tutma performansları.

Doğal kauçuk ve sentetik poli(izopren) kauçuklarını karşılaştırılacak olursak sentetik kauçuk doğal kauçuğa nazaran biraz daha fiyatlı olmasına karşın düşük viskozitedeki polialfaolefin üzerinde çok daha iyi performans gösterdiğinden ve işlenebilirliği çok daha rahat olduğundan tercih edilebilir. Fakat EPDM, SBR, IR ve NR kauçuklarını aynı anda karşılaştıracak olursak SBR ve EPDM kauçuğu hem daha ucuz hem de daha yüksek yüzdede solventi üzerinde 15 gün boyunca rahatlıkla tutabildiğinden bizim için tercih sebebidir.

6.3. SBR Kauçuğunun Perfloro Akrilat Monomer ile Aşı Kopolimerizasyonu

Islanabilirlik katı yüzeylerin temel özelliklerinden biridir ve hidrofobisite ve oleofobisitenin kontrol edilmesi yüzey uygulamaları için bir hayli önem arz etmektedir. Florlu polimerler yapısında bulundurduğu C-F grupları ve flor atomlarından kaynaklı düşük polarizabilite ve yüksek elektronegativite özelliklerinden dolayı su ve yağ itici özelliklere sahiptir [Ozbay and Erbil, 2014]. İşlenmesi kolay bir kauçuk olan SBR kauçuğuna, perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomerini aşılıyarak kopolimer yüzeyin temas açısı değerlerini arttırmayı, serbest yüzey enerji değerini azaltmayı ve hidrofobisitenin artmasına bağlı olarak

buz birikim miktarını kontrol etmeyi amaçladık. Bu nedenle çalışmalarımıza poli(SBR-graft-Zonyl TA-N) sentezi ile devam ettik. Toluen içerisinde serbest radikalik polimerizasyon ile başlatıcı olarak BPO kullanılarak aş (graft) kopolimerler sentezlendi [Brydon et al., 1973], [Huang and Sundberg, 1995a], [Huang and Sundberg, 1995b], [Huang and Sundberg, 1995c], [Huang and Sundberg, 1995d], [Jiang and Wilkie, 1996], [Jiang and Wilkie, 1998], [Hinchiranan et al., 2013].



Şekil 6.6: SBR kauçuğunun 25°C sıcaklıkta toluen içerisindeki intrinsik viskozite değerinin hesaplanması.

Şekil 6.6'da gösterilen grafiğin ordinat eksenindeki kayma değeri ($\eta=182.06$ ml/g) kullandığımız SBR kauçuğunun intrinsik viskozite değerini vermektedir. SBR kauçuğunun 25°C'de toluen içerisindeki Mark-Houwink sabitleri $K=0.0525$ ml/g ve $\alpha=0.667$ olarak rapor edilmiştir [Braundrup et al., 1999]. $[\eta]=K \times M_v^\alpha$ eşitliğinden denemelerde kullandığımız SBR kauçuğunun M_v değeri 203000 g/mol olarak hesaplanmıştır. SBR kauçuğunun BPO ile hangi şartlarda ne kadar parçalandığını, bir başka deyişle ne kadar mol kütlesi kaybına uğradığını tespit etmek için reaksiyonlar yapılmıştır (Tablo 6.2).

Tablo 6.2: SBR kauçuğunun farklı reaksiyon şartlarında viskozite mol kütesinin değişimi.

SBR (g)	Toluen (g)	BPO (wt. %)	t (hr)	T (°C)	η (ml/g)	M_v (g/mol)
6	144	0.5	3	75	144.8	144000
6	144	0.5	3	105	78.3	57300
6	144	1.0	3	75	115.2	102200
6	144	1.0	6	75	46.8	26500

Kullanılan SBR miktarının kütlece % 0.5'i oranında BPO ile 75°C de gerçekleştirilen reaksiyon ile hiçbir diğer koşul değiştirilmeden reaksiyon sıcaklığının 105°C'ye çıkarılması arasında SBR kauçuğu yaklaşık 86700 g/mol'lük viskozite mol kütesi kaybına uğramıştır. Kütlece % 1 BPO ile 3 saatte gerçekleştirilen reaksiyon ile 102200 g/mol viskozite mol kütesine sahip SBR elde edilirken, hiçbir diğer koşul değiştirilmeden 6 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında 26500 g/mol viskozite mol kütesine sahip SBR elde edilmiştir. (Tablo 6.2) SBR kauçuğuna perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomerini aşılayabilmek sabit Zonyl TA-N şartlarında Tablo 6.3'de gösterilen ön denemeler yapılmıştır.

Tablo 6.3: Sabit Zonyl TA-N miktarında gerçekleştirilen polimerizasyonlar.

SBR (g)	Zonyl TA-N (g)	BPO (g)	BPO (wt. %)	t (hr)	T (°C)	η (ml/g)	M_v (g/mol)
6	0.5	0.0325	0.5	3	75	127.2	71200
6	0.5	0.0650	1.0	3	75	115.4	64200
6	0.5	0.0650	1.0	6	75	115.1	64000
6	0.5	0.0650	1.0	16	75	59.4	31600
6	0.5	0.0975	1.5	16	75	43.6	22800
6	0.5	0.1300	2.0	24	75	28.3	14400

Tablo 6.3'te gösterilen reaksiyonlarda SBR kauçuğu 144 g toluen içerisinde çözüldü. Aşı polimerizasyonları Bölüm 5.2.3.1'de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlarda ortama beslenen SBR ve Zonyl TA-N miktarları sabit tutularak BPO miktarı ve reaksiyon süresinin intrinsik viskozite, mol kütesi ve reaksiyon verimine

olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlarda BPO miktarının artırılması ve reaksiyon süresinin uzatılmasıyla elde edilen graft kopolimerlerin mol kütlesi 71200'den 14400'e kadar sistematik olarak azalmıştır (Tablo 6.3).

Tablo 6.4: Sabit Zonyl TA-N miktarında gerçekleştirilen polimerizasyonların grafting parametreleri.

BPO (wt. %)	t (hr)	Poli(Zonyl TA-N) (%)	Aşıl原因an Zonyl TA-N (%)	Reaksiyona Giren Zonyl TA-N (%)	Reaksiyona Girmemiş Zonyl TA-N (%)
0.5	3	0	14.5	14.5	85.5
1.0	3	1.3	23.1	24.4	75.6
1.0	6	8.0	27.1	35.1	64.9
1.0	16	9.7	37.5	47.2	52.8
1.5	16	14.2	41.6	55.8	44.2
2.0	24	15.8	93.6	97.9	2.1

Reaksiyon sonunda ortamda oluşan homopolimer yüzdesi, aşıl原因an Zonyl-TAN yüzdesi ve reaksiyona giren toplam Zonyl-TAN yüzdesi gravimetrik olarak hesaplandı ve Tablo 6.4'te gösterildi. Yapılan reaksiyonlarda BPO miktarının artırılması ve reaksiyon süresinin uzatılmasıyla reaksiyona girmemiş Zonyl TA-N miktarı kademeli olarak azalmıştır.

6.3.1. Farklı Zonyl TA-N Besleme Şartlarında Gerçekleştirilen Aşı Polimerizasyonları

SBR kauçuğuna farklı besleme şartlarında Zonyl TA-N monomerini aşıl原因ayabilmek için Tablo 6.5'de gösterilen reaksiyonlar yapılmıştır.

Tablo 6.5: Farklı Zonyl TA-N besleme şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar.

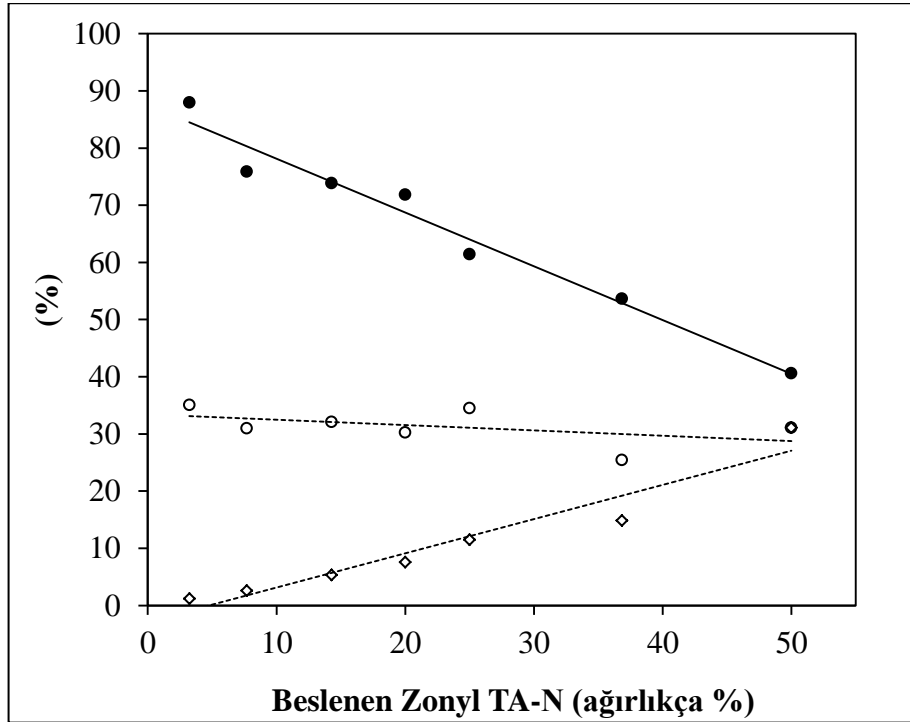
Polimer	t (hr)	Toluen (g)	SBR (g)	Zonyl TA-N (g)	BPO (g)	Graft Kopolimer (g)	Aşı Kopolimer Dönüşümü (%)
TA-N-3.23	6	144	6	0.2	0.062	5.4540	88.0
TA-N-7.69	6	144	6	0.5	0.065	4.9307	75.9
TA-N-14.29	6	144	6	1.0	0.070	5.1678	73.8
TA-N-20.00	6	144	6	1.5	0.075	5.3854	71.8
TA-N-25.00	6	144	6	2.0	0.080	4.9129	61.4
TA-N-36.84	24	144	6	3.5	0.095	5.0947	53.6
TA-N-50.00	24	144	4.5	4.5	0.090	3.6511	40.6

Tablo 6.6: Farklı monomer besleme şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonların grafting parametreleri.

Polimer	poli(Zonyl TA-N) (g)	Homopolimer (%)	Reaksiyona giren Zonyl TA-N (%)	Beslenen Zonyl TA-N'a göre Aşılana Zonyl TA-N (%)	Beslenen SBR'a göre Aşılana Zonyl TA-N (%)
TA-N-3.23	0.0171	8.55	43.6	35.0	1.2
TA-N-7.69	0.0401	8.02	39.0	31.0	2.6
TA-N-14.29	0.0740	7.40	39.5	32.1	5.3
TA-N-20.00	0.1108	7.39	37.6	30.2	7.6
TA-N-25.00	0.1903	9.52	44.0	34.5	11.5
TA-N-36.84	0.3317	9.48	34.9	25.4	14.8
TA-N-50.00	0.5224	11.61	42.7	31.1	31.1

Sistematik denemelerin tamamı 75°C reaksiyon sıcaklığı ve 144 g toluen içerisinde yapılmıştır. Şekil 6.7'de gösterildiği gibi reaksiyon ortamına beslenen Zonyl TA-N yüzdesinin 3.23'den 50.00 % değerine kadar artırılmasıyla elde ettiğimiz kopolimer verimi 88.0'dan 40.6 % değerine kadar kademeli olarak azalmıştır. Tablo 6.5'deki polimer sütunundaki kısaltmalardan TA-N-3.23 kısaltması beslenen Zonyl TA-N yüzdesinin 3.23 % olduğunu gösterir. Örneğin; $0.2/(0.2+6) \times 100 = 3.23$. Yapılan reaksiyonlarda BPO/(Zonyl TA-N+SBR) oranı 1:100

olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen reaksiyon sonrası çözelti homopolimerlerinden ayrıldıktan sonra metanolde çöktürüldü ve vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Toplam kopolimer dönüşümü elde edilen graft kopolimer/(beslenen monomer ve SBR'ın toplam ağırlığı ağırlığı)×100 formülüyle hesaplanmıştır. Tipik olarak TA-N-3.23 kopolimeri için $5.4540/(6+0.2) \times 100 = 88.0$ şeklindedir. Tablo 6.6'da farklı Zonyl TA-N besleme şartlarında gerçekleştirilen reaksiyonların grafting parametreleri rapor edilmiştir. Reaksiyon ortamında oluşan homopolimer yüzdesi beslenen perfloroalkil etil akrilat miktarına bağlı olarak 8.55 ila 11.61 % arasında değişmiştir. Reaksiyona giren toplam Zonyl TA-N yüzdesi 34.9 ila 42.7 arasında değişirken beslenen Zonyl TA-N miktarına göre aşılana Zonyl TA-N yüzdesi 25.4 ila 35.0 arasında dağılım göstermiştir. Bunlara ilave olarak SBR kauçuğuna aşılana Zonyl TA-N yüzdesi beslenen perfloroalkil etil akrilat miktarının artırılmasıyla % 1.2'den % 31.1'e doğru kademeli olarak artmıştır. Tablo 6.6'daki değerler Şekil 6.7'de grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 6.7: Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla reaksiyonların aşılama parametreleri arasındaki ilişki. (○) beslenen Zonyl TA-N'a göre aşılana Zonyl TA-N (%); (◇) Beslenen SBR'a göre aşılana Zonyl TA-N (%); (●) beslenen toplam SBR + Zonyl TA-N miktarına göre sentezlenen toplam poli(SBR-g-Zonyl TA-N) (%).

Farklı Zonyl TA-N besleme şartlarında gerçekleştirilen polimerizasyon sonrası sentezlenen poli(SBR-g-Zonyl TA-N) kopolimerlerinin mol kütlesi özellikleri Tablo 6.7’de rapor edilmiştir.

Tablo 6.7: SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin mol kütlesi özellikleri.

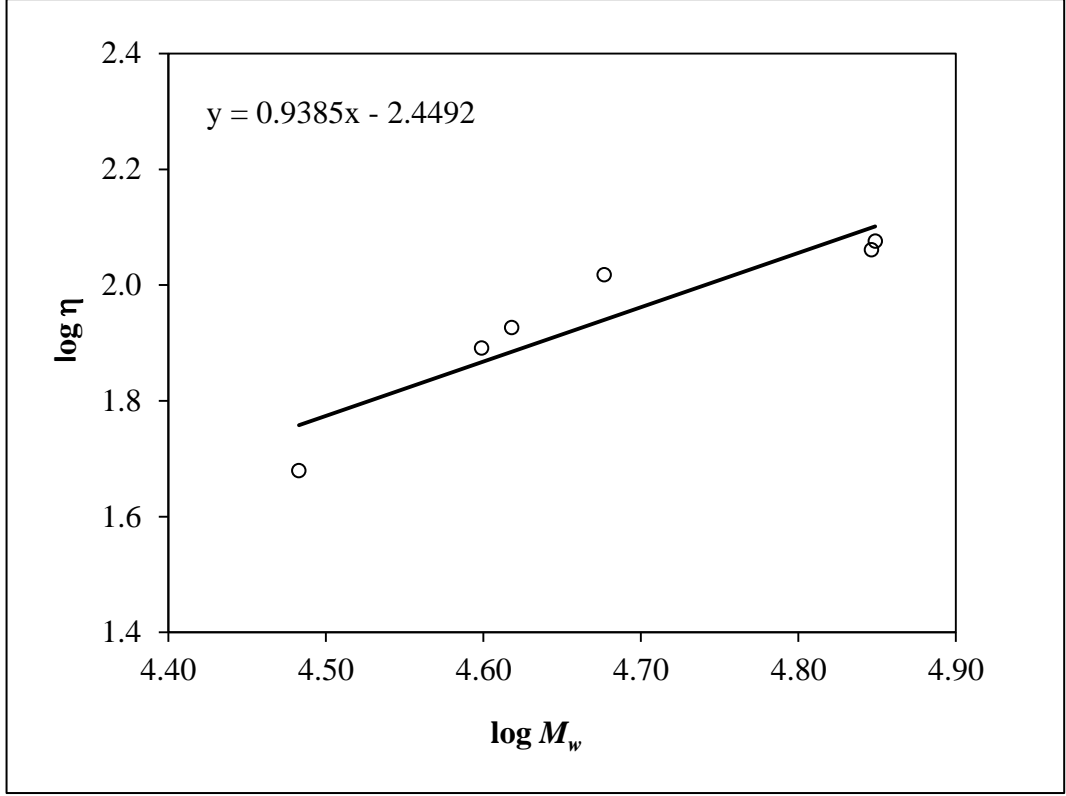
Polimer	$[\eta]$ (ml/g)	M_v (g/mol)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI
SBR	182.1	203000	404000	140800	2.87
TA-N-3.23	119.0	66300	70600	25600	2.76
TA-N-7.69	115.1	64000	70200	25300	2.77
TA-N-14.29	104.2	57600	47500	22100	2.15
TA-N-20.00	84.4	46000	41500	22000	1.89
TA-N-25.00	77.8	42200	39700	19500	2.04
TA-N-36.84	53.9	28500	53600	17200	3.12
TA-N-50.00	47.8	25100	30400	10200	2.98

Sentezlenen kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri Bölüm 5.2.3.2’de anlatıldığı gibi polimer-toluen çözeltilerinin 25°C’de Ubbelohde viskozimetresi (Ref no:50110) içerisindeki akış sürelerinden tespit edildi. Kopolimerlerin intrinsik viskozite $[\eta]$ ve Huggins sabiti (k_H) değerleri deneysel olarak ölçülen relatif (η_r) ve spesifik (η_{sp}) viskozite değerlerinin Huggins viskozite eşitliğinde indirgenmiş viskozitenin (η_{sp}/c) sıfır polimer konsantrasyonuna ekstrapolasyonuyla hesaplandı. Benzer şekilde sentezlenen kopolimerlerin Kraemer sabitleri (k_K) Kraemer viskozite eşitliği ile hesaplandı. Tablo 6.8’de sentezlenen aşı kopolimerlerinin Huggins ve Kraemer sabitleri gösterilmiştir.

Tablo 6.8: SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin Huggins ve Kraemer Sabitleri.

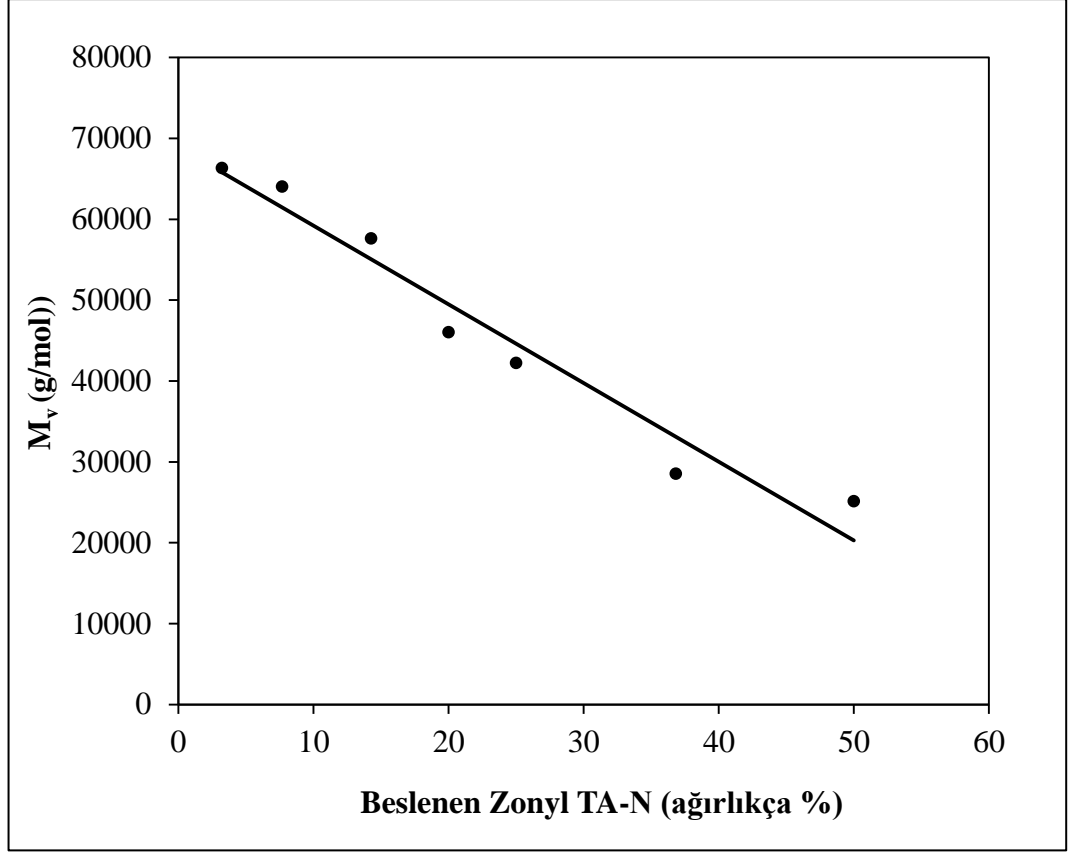
Polimer	k_H	k_K	k_H-k_K
SBR	0.444	-0.084	0.528
TA-N-3.23	0.351	-0.143	0.495
TA-N-7.69	0.404	-0.168	0.573
TA-N-14.29	0.470	-0.106	0.576
TA-N-20.00	0.497	-0.090	0.587
TA-N-25.00	0.278	-0.171	0.450
TA-N-36.84	0.431	-0.119	0.550
TA-N-50.00	0.331	-0.138	0.469

Huggins ve Kraemer sabitleri belirli solvent ve sıcaklıkta polimerin mol kütlesinin değişimine bağlı olarak değişim gösteren sabitlerdir ve teorik olarak $k_H-k_K = 0.5$ 'dir. Genel olarak bir solvent ve polimer birbirleriyle ne kadar uyumluysa deneysel olarak hesaplanan değer 0.5 değerine o kadar yakındır [Ovejero et al., 2009], [Ovejero et al., 2010]. Tablo 6.8'de gösterildiği gibi bizim sentezlediğimiz kopolimerlerin k_H-k_K değerlerinin tamamı 0.5 değerine oldukça yakındır ve bu değerler bizim sentezlediğimiz kopolimerlerin toluen ile uyumlu olduğunun göstergesidir. Kopolimerlerin kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) ve sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) değerleri GPC ile ultra saf THF kullanılarak saptanmıştır. Kopolimerlerin M_w değerleri 70600 ila 30400 g/mol arasında değişirken M_n değerleri 25600 ila 10200 g/mol arasında bulunmuştur, polidispersite indeksi ise 1.89 ila 3.12 arasında dağılım göstermiştir (Tablo 6.7).



Şekil 6.8: SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin Mark Houwink sabiti hesabı için $\log M_w$ değerlerine karşı $\log \eta$ değerlerinin grafiği.

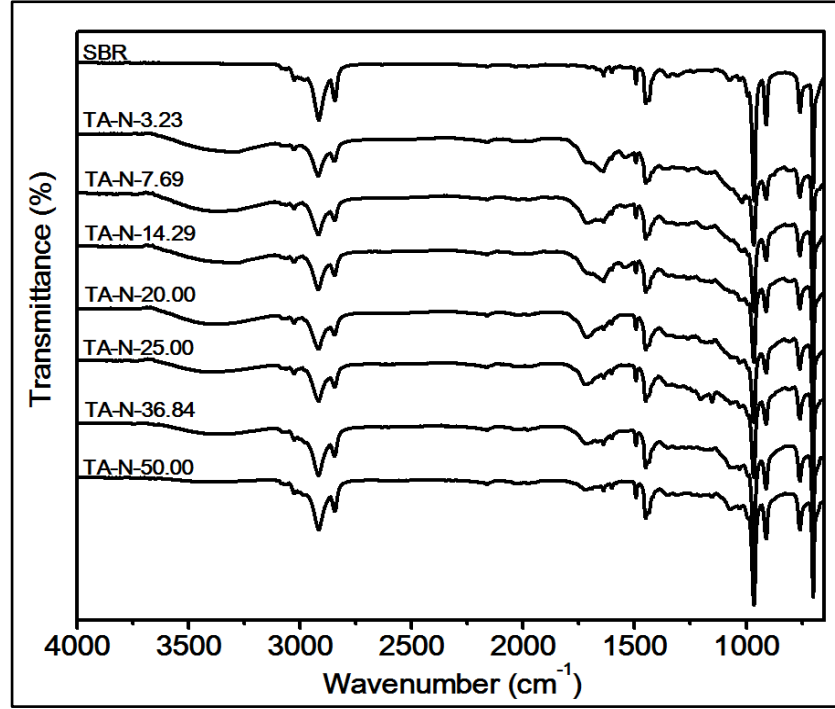
SBR kauçuğunun 25°C'de toluene içerisindeki Mark-Houwink sabitleri $K=0.0525$ ml/g ve $\alpha=0.667$ olarak rapor edilmiştir [Braundrup et al., 1999]. $[\eta]=K \times M_v^\alpha$ eşitliğinden denemelerde kullandığımız SBR kauçuğunun M_v değeri 203000 g/mol olarak hesaplanmıştır. SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin Mark-Houwink sabitlerinin hesabı için $\log M_w$ değerine karşı $\log \eta$ değerleri Şekil 6.8'de gösterildiği gibi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.8'deki grafikten ($y=0.9385x-2.4492$) $K=3.55 \times 10^{-3}$ ml/g ve $\alpha=0.9385$ olarak hesaplanır. Hesaplanan Mark-Houwink sabitleri Mark Houwink eşitliğinde ($[\eta]=K \times M_v^\alpha$) kullanılarak Tablo 6.8'deki M_v değerleri hesaplanmıştır. Sentezlenen kopolimerlerde beslenen perfloroalkil etil akrilat miktarının arttırılmasıyla elde edilen kopolimerin viskozite mol kütlesi 66300 değerinden 25100 g/mol değerine kadar kademeli olarak azalmıştır. (Şekil 6.9)



Şekil 6.9: Reaksiyon ortamına beslenen Zonyl TA-N yüzdesinin değişimiyle sentezlenen kopolimerin viskozite mol kütleindeki değişim.

Hem M_w , hem M_n , hem de M_v değerleri aynı anda karşılaştırılacak olursa polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının artırılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin mol kütlelerinde azalma gözlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur çünkü reaksiyonların tamamında BPO/(SBR+Zonyl TA-N) oranı sabit tutulmuştur. Reaksiyon ortamına hep aynı miktarda SBR beslendi ve kademeli olarak Zonyl TA-N miktarı artırıldı. Bu durumda reaksiyon ortamındaki BPO/SBR oranı arttı. Bu oranın artmasıyla da, özellikle yüksek Zonyl TA-N içeren reaksiyonlarda küçük zincirli kopolimerler elde edildi.

Fourier Transform Infrared Spectroskopisi kopolimer yapısı içerisindeki fonksiyonel grupların ayırt edilmesi için iyi bilinen bir yöntemdir. Sentezlenen kopolimerlerin spektrofotometrik incelenmesi Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi ile gerçekleştirildi. Şekil 6.10 SBR kauçuğunun ve SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 6.10: SBR ve Zonyl TA-N aşılantı SBR kauçuklarının FTIR spektrumları.

2916 cm^{-1} çevresindeki absorpsiyon bandı kopolimer içerisindeki polibütadiene (PB) bileşenin içerisindeki CH_2 gruplarının asimetrik gerilme titreşimini, 2843 cm^{-1} civarındaki pik PB bileşenin içerisindeki CH_2 gruplarının simetrik gerilme titreşimini, 1639 cm^{-1} civarındaki pik butadiene üniteleri içerisindeki çift bağ içeren grupları (double bond butadiene unit), 1494 cm^{-1} civarındaki pik aromatik halka içerisindeki $\text{C}=\text{C}$ iskelet yapısını, 1450 cm^{-1} civarındaki pik CH_2 grupları içerisindeki $\text{C}-\text{H}$ yapısını, 964 cm^{-1} civarındaki pik 1,4-trans-butadiene grubunu, 911 cm^{-1} civarındaki pik 1,2-butadiene ünitelerini göstermektedir ve bu pikler gerek SBR kauçuğunda gerekse aşılantı SBR kauçuklarının spektrumlarında gözükmektedir. Aşılantı kopolimerleri saf SBR ile karşılaştıracak olursak 1722 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon piki akrilat segmenti içerisindeki $\text{C}=\text{O}$ gruplarının gerilme titreşimini, 1200 cm^{-1} civarındaki pik $\text{C}-\text{F}$ gruplarının gerilme titreşimini, 1140 ila 990 cm^{-1} arasında gözlenen pik gerilmesi kopolimer yapısı içerisindeki $\text{C}-\text{O}$ gruplarını ve 3660 ila 3090 cm^{-1} arasında gözlenen pik gerilmesi floro akrilat aşılantı graft kopolimerde floro akrilat segmenti için ayırt edici olarak gözlenmiştir [McNaughton and Evans, 1996], [Nishino et al., 2004], [Ye et al., 2010], [Orlov et al., 2013].

6.3.2. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Yüzey Eldesi

Sentezlenen kopolimerlerden iki farklı yöntemle yüzey elde edilmiştir. 1) Daldırmayla kaplama yöntemiyle ince düz film eldesi. 2) Sprey kaplama yöntemiyle kaplama çözeltisine farklı tip ve konsantrasyonlarda silika ilavesiyle pürüzlü film eldesi.

6.3.2.1. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Düz Film Eldesi

76×26 mm ebatlarındaki cam lameller öncelikle kütlece % 3 SBR-toluen çözeltisi ile daldırmayla kaplama yöntemiyle kaplanarak bir ön kaplama hazırlanmıştır. Daha sonra bu kaplamalar kütlece % 4.5'lik kopolimer-toluen çözeltisine daldırılarak ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen yüzeylerin temas açısı değerleri KSV-CAM 200 cihazı ile ölçüldü, serbest yüzey enerji değerleri Van Oss-Good yöntemiyle hesaplandı.

Tablo 6.9: Daldırmayla kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin su ve farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvılarla yaptığı denge temas açısı sonuçları.

Kopolimer	Su (°)	MeI (°)	Br (°)	Form (°)	EG (°)	HD (°)
SBR	98	63	62	78	68	45
TA-N-3.23	112	80	75	101	101	64
TA-N-7.69	114	87	77	102	101	68
TA-N-14.29	116	92	81	104	103	71
TA-N-20.00	117	93	82	105	104	73
TA-N-25.00	118	95	86	106	105	74
TA-N-36.84	119	96	88	104	105	74
TA-N-50.00	120	97	91	105	106	74

Tablo 6.9'da daldırmayla kaplama yöntemiyle elde edilen düz ince filmlerin su denge temas açıları ve farklı yüzey gerilimi değerlerine sahip metilen iyodür, α -bromonaftalen, formamid, etilen glikol ve hegzadekan ile yaptığı denge temas açısı sonuçları rapor edilmiştir. Bütün temas açısı sonuçları polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının artırılmasıyla artmıştır. Su denge temas açısı

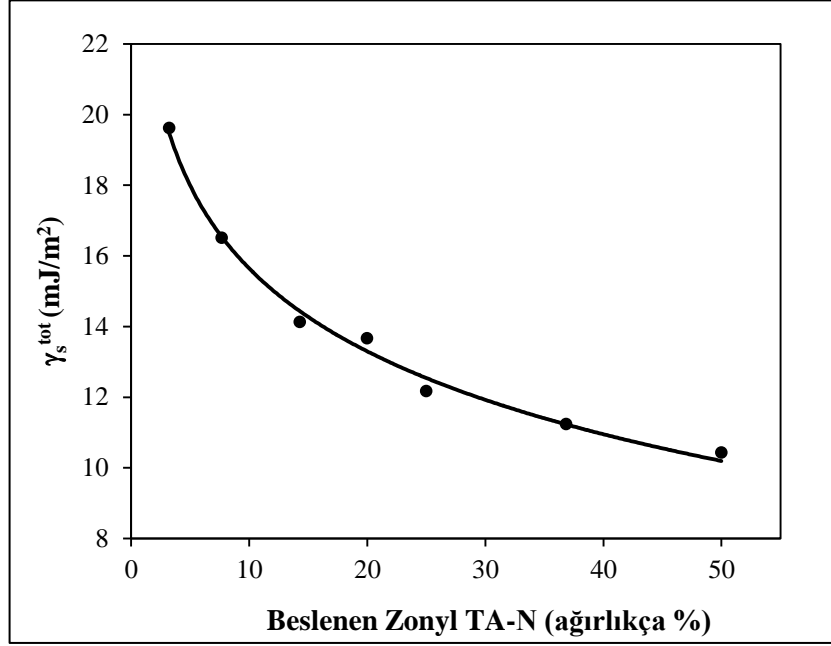
sonuçları incelendiğinde Zonyl TA-N miktarının arttırılmasıyla temas açısı değerleri kademeli olarak artmıştır. SBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 98° iken SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin suyla yaptığı denge temas açısı 112° ila 120° arasında değişmektedir. Bu durum artan flor miktarıyla Zonyl TA-N içerisindeki CF₃ gruplarının yüzey üzerine çıkmasıyla açıklanabilir. Özet olarak küçük miktarda Zonyl TA-N miktarının (wt. % 3.23) polimerizasyon ortamına beslenmesiyle SBR kauçuğunun temas açısı değeri 98° den 112°'ye çıkmıştır. SBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 98° iken perfloroalkil etil akrilat aşılınmış SBR kauçuğunun temas açısı flor atomlarının su itici özelliğinden dolayı 120° değerine kadar çıkmıştır [Cengiz et al., 2012], [Cengiz et al., 2013]. Pürüzsüz bir yüzeyde ulaşılabilecek maksimum temas açısının 120° olduğu göz önünde bulundurulursa bizim ulaştığımız 120°'lik su denge temas açısı açısı SBR kauçuğunun serbest yüzey enerjisini yeterince düşük seviyelere ulaştırmak için yeterlidir [Nishino et al., 1999].

Tablo 6.10: Van Oss Good yöntemiyle hesaplanan SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzeylerin serbest yüzey enerji bileşenleri.

Kopolimer	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{Tot}
SBR	1.21	0.26	1.12	25.41	26.53
TA-N-3.23	1.92	0.56	2.07	17.54	19.61
TA-N-7.69	1.32	0.25	1.14	15.36	16.50
TA-N-14.29	1.09	0.14	0.78	13.34	14.12
TA-N-20.00	0.99	0.14	0.75	12.91	13.66
TA-N-25.00	0.89	0.08	0.52	11.64	12.16
TA-N-36.84	0.51	0.02	0.19	11.04	11.23
TA-N-50.00	0.54	0.02	0.17	10.25	10.42

Polimerik yüzeylerin serbest yüzey enerjileri Van Oss Good (asit-baz yaklaşımıyla) yöntemiyle farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvıların yüzey ile yaptığı denge temas açılarıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplama için Bölüm 4.3.2'de detaylı olarak anlatıldığı gibi su, metilen iyodür, α -bromonaftalen, formamid ve etilen glikol sıvıları ile temas açısı ölçümü yapılmıştır. γ_s^{LW} değeri metilen iyodür ve α -bromonaftalen denge temas açıları kullanılarak hesaplanmıştır. γ_s^+ ve γ_s^- değerleri ise su-etilen glikol ve su-formamid denge temas açıları kullanılarak hesaplanmıştır.

Elde edilen yüzeylerde SBR kauçuğunun serbest yüzey enerjisi 26.53 mJ/m^2 olarak hesaplanırken SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin serbest yüzey enerji değerleri beslenen flor miktarına bağlı olarak 19.61 değerinden 10.42 mJ/m^2 değerine kadar kademeli olarak azalmıştır. Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla serbest yüzey enerji değişimi arasındaki ilişki Şekil 6.11’de gösterilmiştir.

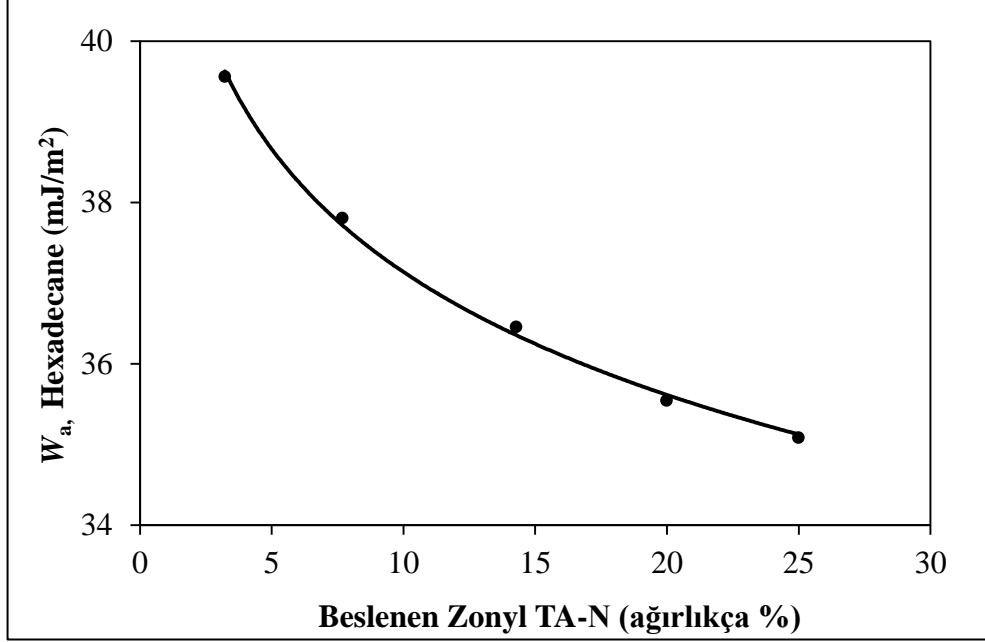


Şekil 6.11: Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzeylerinin serbest yüzey enerji değişimi.

Bu şartlar altında küçük miktarda Zonyl TA-N miktarının (wt. % 3.23) polimerizasyon ortamına beslenmesiyle SBR kauçuğunun serbest yüzey enerji değerinin 26.53 mJ/m^2 değerinden 19.61 mJ/m^2 değerine düşmesi için yeterlidir. Lewis base bileşeni (γ_s^-) kopolimer yapısı içerisindeki karbonil gruplarının hidrojen bağı yapabilme kabiliyetini göstermektedir. Kopolimer yüzeylerin Lewis asit komponenti (γ_s^+) sıfıra yakın çıkmıştır ve kopolimer yapısına Zonyl TA-N molekülünün girmesiyle beslenen flor miktarına bağlı olarak γ_s^- değerleri 1.92 'dan 0.54 mJ/m^2 değerine kadar kademeli olarak azalmıştır (Tablo 6.10).

Elde ettiğimiz perfloroalkil etil akrilat aşılınmış SBR kauçukların oleofobik karakteri yüzey gerilimi $\gamma_v=26.50 \text{ mJ/m}^2$ olan hegzadekan temas açısı ile değerlendirilmiştir. SBR kauçuğunun hegzadekan ile yaptığı temas açısı 45° iken perfloroalkil etil akrilat aşılınmış kauçukların hegzadekan ile yaptığı temas açısı 64

ila 74° arasında değişmiştir. Tablo 6.9’da gösterildiği gibi polimerizasyon ortamına beslenen perfloroalkil etil akrilat miktarının artırılmasıyla hegzadekan temas açısı sonuçları kademeli olarak artmıştır.



Şekil 6.12: Beslenen Zonyl TA-N miktarıyla SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzeylerinin adezyon işi değişimi.

Yüzeylerin hegzadekan için adezyon işi değerleri [$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta_e)$] eşitliği ile hesaplanmıştır. SBR kauçuğunun W_a değeri 46.95 mJ/m² iken SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin W_a değerleri 39.56 ila 35.08 mJ/m² arasında değişmiştir. Beslenen Zonyl TA-N miktarına bağlı olarak W_a değerlerindeki düşüş Şekil 6.12’de gösterilmiştir. Bu sonuçlar bize flor gruplarının artmasıyla yüzey üzerinde kopolimer/sıvı hidrokarbon adezyon işinin azaldığını gösterir [Erbil, 1994].

6.3.2.2. SBR-g-Zonyl TA-N Kopolimerlerinden Pürüzlü Yüzey Eldesi

Bu çalışmada organik/inorganik hibrid metodu ile püskürtme ile kaplama (sprey) yöntemiyle cam üzerinde pürüzlü süperhidrofob yüzeyler elde edilmiştir. Bölüm 5.2.3.4’de anlatıldığı gibi sprej kaplama için ilk etapta kopolimerler toluen içerisinde kütlece % 3 konsantrasyonda çözülmüştür. Daha sonra kopolimer toluen çözeltisi içerisinde farklı tip ve konsantrasyonlarda fumed silika nanopartiküller ilave

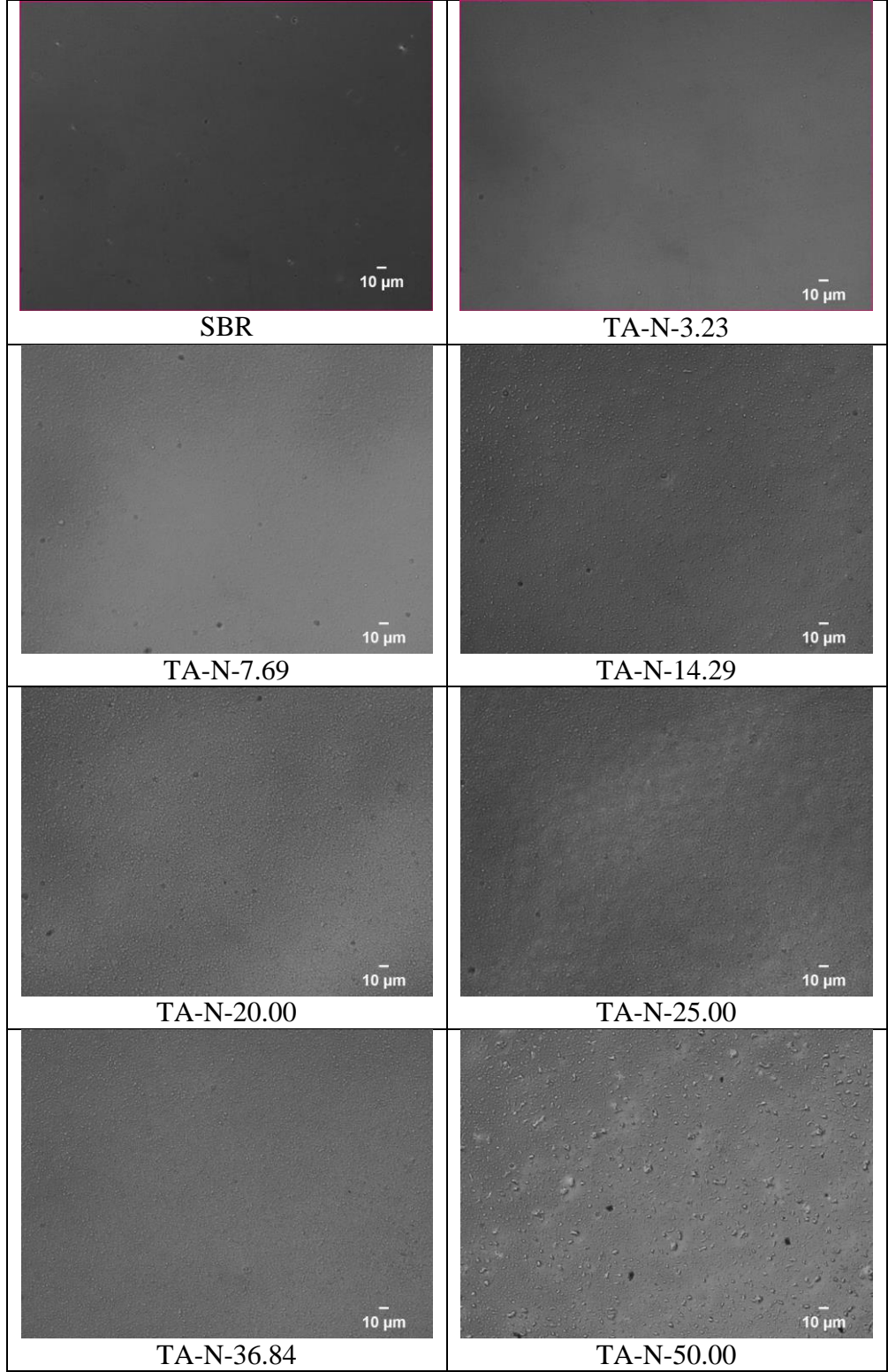
edilerek çözelti homojen olana kadar karıştırılmıştır. Silika partiküller 60°C’de 1saat boyunca çözelti içerisinde karıştırıldıktan sonra dispersiyeye olmaktadır. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kompresörden gelen hava ile çalışan Badger 175-7 el spreyi ile temiz cam lameller üzerine püskürtülmüştür.

Hazırlanan pürüzlü aşı kopolimer filmler üzerinde su ve hegzadekan temas açıları ölçülerek yüzeyleri karakterize edilmiştir. Farklı silika tipindeki fumed silikalarla sprey kaplama yöntemiyle elde edilen yüzeylerin su denge temas açıları sonuçları Tablo 6.11’de gösterilmektedir.

Tablo 6.11: Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin su denge temas açısı sonuçları.

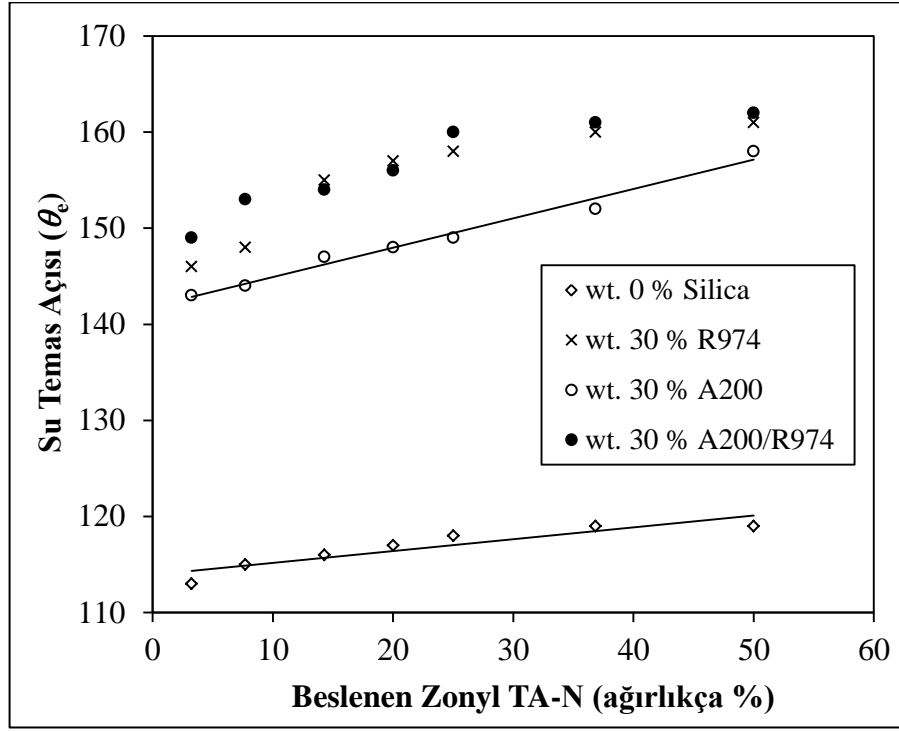
Kopolimer	Silika Yok (°)	A200 Wt. %30 (°)	R974 Wt. %30 (°)	A200/R974 Wt. %30 (°)
SBR	101	127	108	115
TA-N-3.23	113	143	146	149
TA-N-7.69	115	144	148	153
TA-N-14.29	116	147	155	154
TA-N-20.00	117	148	157	156
TA-N-25.00	118	149	158	160
TA-N-36.84	119	152	160	161
TA-N-50.00	119	158	161	162

Su denge temas açısı sonuçları incelendiğinde Zonyl TA-N miktarının artırılmasıyla temas açısı değerleri kademeli olarak artmıştır. SBR kauçuğunun suyla yaptığı denge temas açısı 101° iken SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin suyla yaptığı denge temas açısı 113 ila 119° arasında değişmektedir. Bu durum artan flor miktarıyla Zonyl TA-N içerisindeki CF₃ gruplarının yüzey üzerine çıkmasıyla açıklanabilir. Özet olarak küçük miktarda Zonyl TA-N miktarının (ağırlıkça % 3.23) polimerizasyon ortamına beslenmesiyle SBR kauçuğunun temas açısı değeri 101° den 113°’ye çıkmıştır.



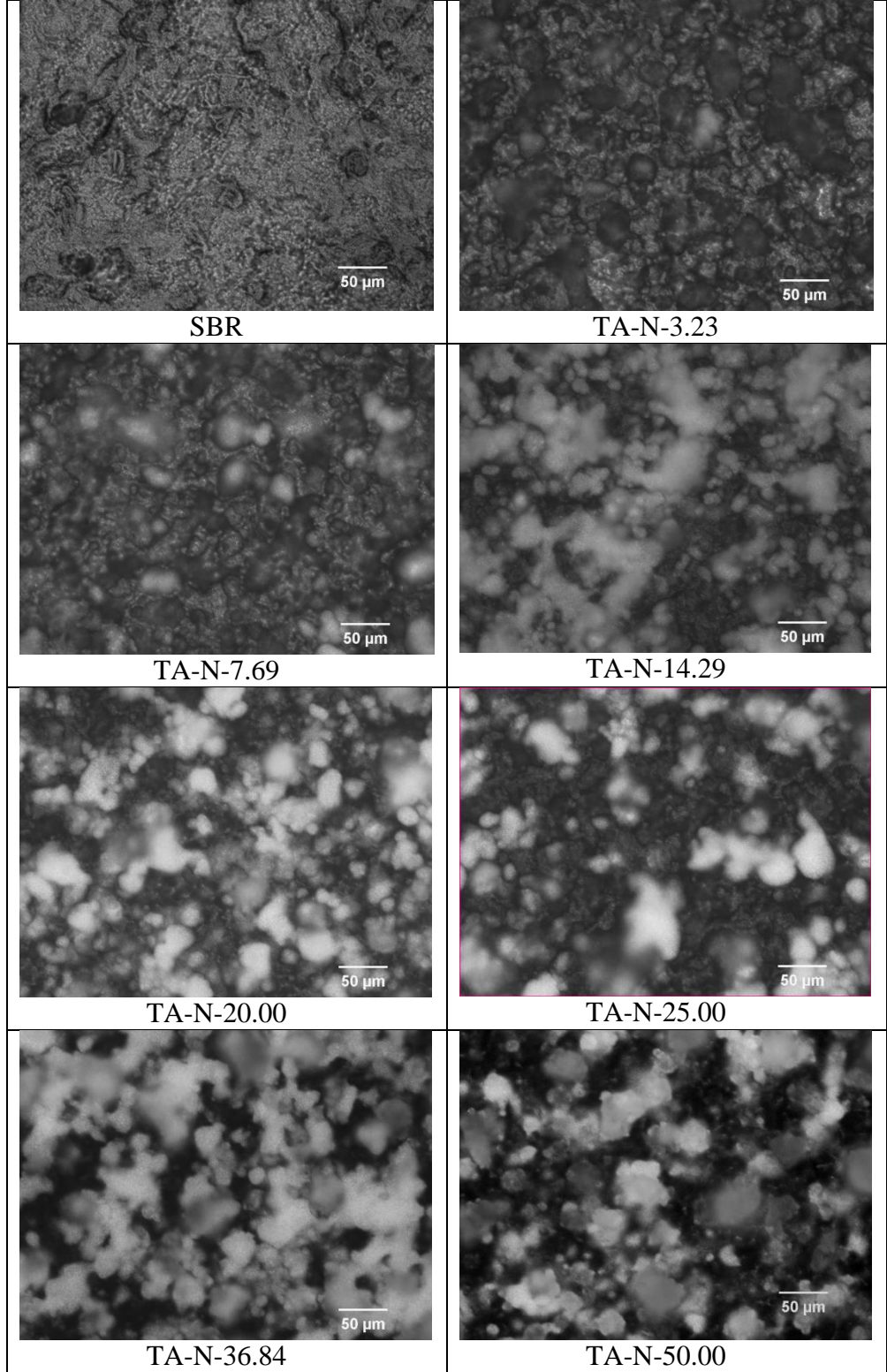
Şekil 6.13: Silika partikül kullanılmadan ağırlıkça % 3'lük kopolimer-toluen çözeltisi kullanılarak sprey kaplama ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri.

Hiç silika kullanmadan SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer çözeltisinin cam üzerine kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.13'de gösterilmiştir. Optik mikroskop görüntülerine göre polimerizasyon ortamına beslenen perfloroalkil etil akrilat miktarının artırılmasıyla püskürtmeyle kaplama yöntemiyle elde edilen yüzeylerde pürüzlülük artışı gözlenmiştir.



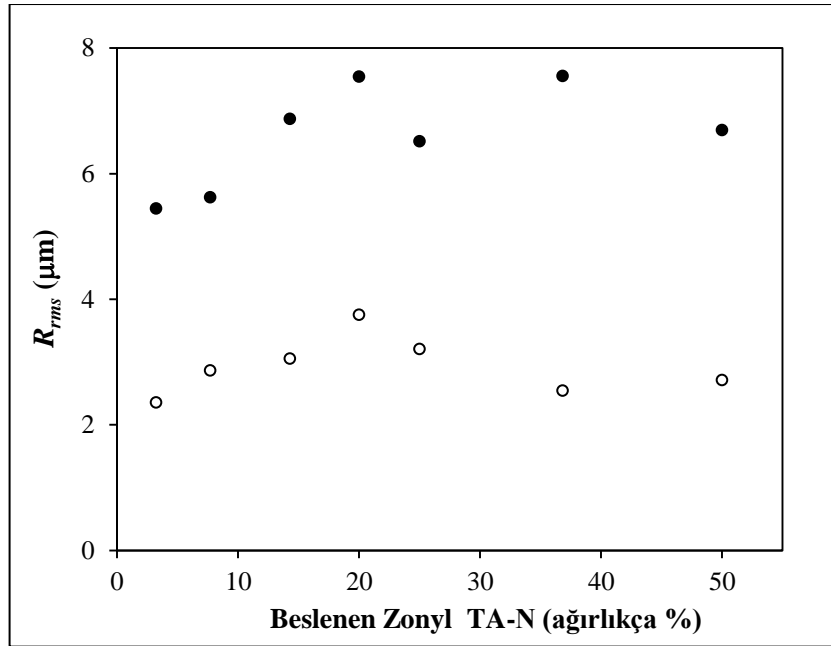
Şekil 6.14: Silika içeren pürüzlü yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açısı sonuçları.

Farklı silika tipleriyle yapılan deneme sonuçları Şekil 6.14'de karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Perfloroalkil etil akrilat aşılammış SBR kauçuğunun su ile yaptığı denge temas açısı 101° iken, bu kauçuğun silika partiküller ile birlikte film oluşturulması ile temas açısı değerleri 108 ile 127° arasında değişmiştir. (Tablo 6.11) Kaplama çözeltisinin içerisine silika nano partikül ilave etmek ise temas açısı değerlerini ciddi oranda arttırmıştır. Bu açılar, 119° dan 143 - 162° aralığına çıkmıştır. Kütlece % 3'lük aş kopolimeri-toluen çözeltisi içerisine kopolimer miktarının % 30'u kadar hidrofilik A200 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı 143 ila 158° arasında değişmiştir. Aynı oranda hidrofobik R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı ise 146 ila 161° arasında değişmiştir.



Şekil 6.15: SBR-g-Zonyl TA-N miktarının ağırlıkça % 30'u kadar (A200/R974) silika karışımı kullanılarak sprey kaplama ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik görüntüleri.

Yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları göz önünde bulundurulduğunda kütlece % 30 hidrofobik R974 silika kullanmak ile kütlece % 30 A200/R974 (w/w 50/50) hidrofil-hidrofob silika karışımı kullanmak arasında kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Yapılan denemelerin tamamında polimerizasyon ortamına beslenen perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) miktarının artırılmasıyla elde edilen pürüzlü yüzeyin suyla yaptığı temas açıları artış göstermiştir. SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer çözeltisinin içerisinde kütlece % 30 A200/R974 silika karışımı kullanılarak spreylendirme ile elde edilen pürüzlü yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.15’de gösterilmiştir. Aşılacak Zonyl-TA-N miktarının artırılmasıyla elde edilen pürüzlü yüzeyin suyla yaptığı temas açıları oldukça lineer artış göstermektedir. Şekil 6.15’de görüldüğü gibi silika nano parçacıkları yüzeylerde topaklanmış olarak bulunmakta ve pürüzlerin arasına yerleşen hava paketçikleri temas açısı değerinin büyümesine sebep olmaktadır.



Şekil 6.16: SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinin RMS pürüzlülük (R_{rms}) değerleri (○) Hiç silika kullanılmadan elde edilen yüzeyler (●) Kütlece % 30 A200/R974 silika kullanılarak elde edilen yüzeyler.

Şekil 6.13 ve Şekil 6.15’te optik mikroskop görüntüleri verilen poli(SBR-g-Zonyl TA-N) kopolimer yüzeylerin R_{rms} (μm) pürüzlülük değerleri Şekil 6.16’da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.16’da görüldüğü gibi hiç silika kullanılmadan elde edilen yüzeylerin R_{rms} (μm) pürüzlülük değerleri 2.35 ila 3.75 μm arasında

değişirken kütlece % 30 A200/R974 silika kullanılarak elde edilen yüzeylerin pürüzlülük değeri 5.44 ila 6.69 μm arasında değişmiştir. Şekil 6.13, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16 beraber değerlendirildiğinde kaplamalarda silika partikül kullanmanın yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı sonucuna ulaşılmaktadır.

Silica Tipi	250x	1000x	2000x
TA-N-50.00 Wt. 30 % A200 $R_{\text{rms}}=6.12\pm 0.29$ μm			
TA-N-50.00 Wt. 30 % R974 $R_{\text{rms}}=3.66\pm 0.15$ μm			
TA-N-50.00 Wt. 30 % A200/R974 $R_{\text{rms}}=6.69\pm 0.04$ μm			
TA-N-50.00 Wt. 50 % A200/R974 $R_{\text{rms}}=6.12\pm 0.21$ μm			
TA-N-20.00 Wt. 30 % A200/R974 $R_{\text{rms}}=5.97\pm$ $0.54\mu\text{m}$			
TA-N-20.00 Wt. 50 % A200/R974 $R_{\text{rms}}=5.43\pm$ $0.40\mu\text{m}$			

Şekil 6.17: Farklı silika tipleriyle elde edilen süperhidrofobik SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer filmlerin 250x, 1000x ve 2000x'te çekilmiş SEM görüntüleri.

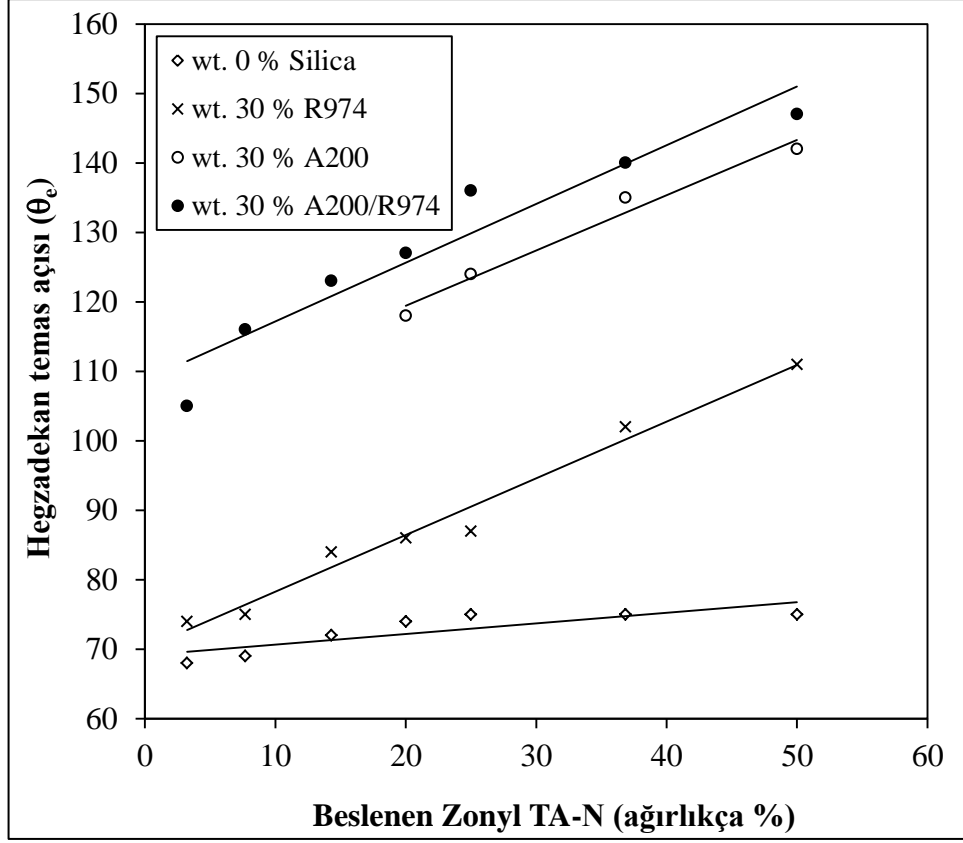
Farklı silika tipleriyle elde edilen süperhidrofobik SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimer filmleri 250x, 1000x ve 2000x büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Şekil 6.17'deki görüntüler bize A200 ve A200/R974 silika karışımı ile elde edilen süperhidrofobik yüzeylerde, silika parçacıklarının yüzey üzerinde dağılım gösterdiğini göstermektedir. Fakat hidrofobik silika (R974) kullanılarak elde edilen yüzeylerde ise belli ölçüde çatlaklar oluşmuştur ve küresel silika parçacıkları gözükmemiştir. Hidrofil/hidrofob silika karışımı (A200/R974) ile elde edilen süperhidrofob yüzeyin yüzey morfolojisi hidrofil silika (A200) ile elde edilen yüzeyin yüzey morfolojisine yakın çıkmıştır. SEM görüntüleri bize SBR-g-Zonyl TA-N/SiO₂ hibrid yüzeylerde silika parçacıklarının hem birbirine hem de polimere sıkıca bağlandığını göstermektedir. Şekil 6.17'de SEM görüntüleri verilen yüzeylerin R_{rms} (μm) pürüzlülük değerleri de verilmiştir. Kütlece % 30 A200 silika kullanılarak elde edilen TA-N-50.00 kopolimer yüzeyin R_{rms} (μm) pürüzlülük değeri $6.12\pm 0.29 \mu\text{m}$, % 30 R974 silika kullanılarak elde edilen TA-N-50.00 kopolimer yüzeyin R_{rms} (μm) pürüzlülük değeri $3.66\pm 0.15 \mu\text{m}$ ve % 30 A200/R974 silika kullanılarak elde edilen TA-N-50.00 kopolimer yüzeyin R_{rms} (μm) pürüzlülük değeri $6.69\pm 0.04 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre A200/R974 silika karışımı kullanmak SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerde yüzey pürüzlülüğünü en yüksek seviyeye çıkarmıştır.

A200, R974 ve A200/R974 silikalarıyla spreyle kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin yağ itici özelliğe sahip olup olmadığını incelemek için bu yüzeyler üzerindeki hegzadekan temas açıları ölçülmüş ve Tablo 6.12'de rapor edilmiştir.

Tablo 6.12: Sprey kaplama yöntemiyle elde edilen SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin hegzedekan denge temas açısı sonuçları.

Kopolimer	Silika Yok (°)	A200 Wt. %30 (°)	R974 Wt. %30 (°)	A200/R974 Wt. %30 (°)
TA-N-3.23	68	Yayıyor	74	105
TA-N-7.69	69	Yayıyor	75	116
TA-N-14.29	72	Yayıyor	84	123
TA-N-20.00	74	118	86	127
TA-N-25.00	75	124	87	136
TA-N-36.84	75	135	102	140
TA-N-50.00	75	142	111	147

Hiç silika kullanmadan kopolimer çözeltisinin cam üzerine kaplanmasıyla elde edilen yüzeylerin hegzedekan ile yaptığı temas açısı değerleri 68 ila 75° arasında değişirken, kaplama çözeltisinin içerisine hidrofil veya hidrofil/hidrofob silika nanopartikül ilave etmek yüksek miktarda Zonyl TA-N'in beslendiği şartlarda hegzedekan temas açısı değerlerini ciddi oranda arttırmıştır. Düşük miktarda Zonyl TA-N monomerinin beslendiği şartlarda hidrofilik A200 silikalarla elde edilen yüzeyler üzerinde hegzedekan damlası yüzey üzerine damlatılır damlatılmaz yayılmaktadır. Bu durum hegzedekan sıvısının silika topakları ve polimer arasına kolayca sızmasından ileri gelmektedir. Ancak beslenen Zonyl TA-N miktarı yeterince artınca (SBR üzerinden ağırlıkça % 20 civarında) o zaman meydana gelen silika partiküllerinin de üzeri aş kopolimeri ile kaplandığından hegzedekanın yayılması ortadan kalkmakta ve 90-147° arasında denge temas açısı vermektedir. Fakat hidrofob R974 silika karıştırılmasıyla elde edilen yüzeylerin düşük flor içerikli denemelerinde bile damla yayılması gözlenmemiştir. Burada açılar 74-111° arasında değişmektedir. Bu durum aş kopolimeri içerisindeki flor gruplarının daha iyi karıştığı hidrofob silika ile yüzey üzerine çıkabilmesiyle açıklanabilir.



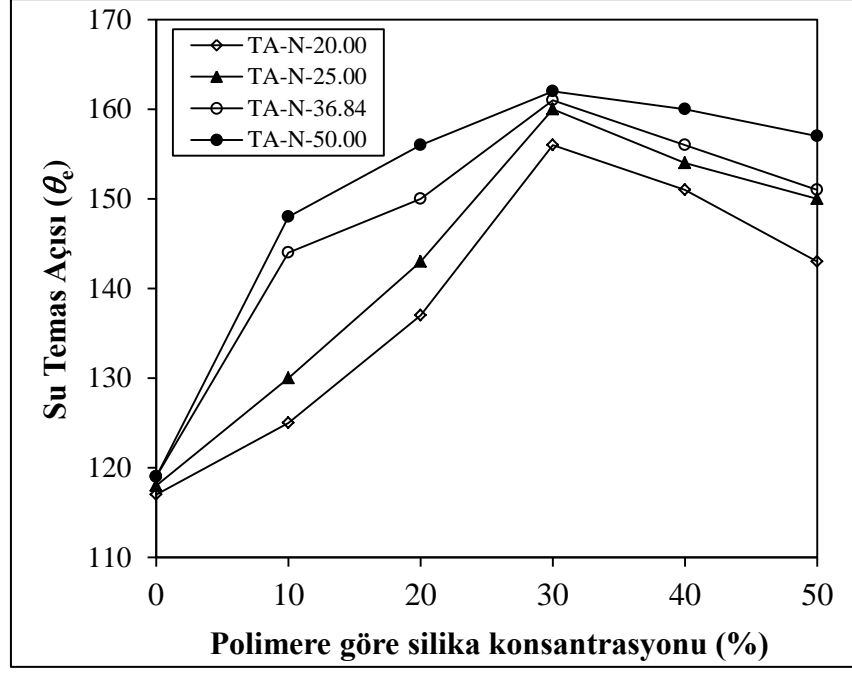
Şekil 6.18: Silika içeren pürüzlü yüzeylerin hegzadekan ile yaptığı denge temas açısı sonuçları.

Farklı silika tipleriyle yapılan deneme sonuçları Şekil 6.18’de karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.18’de görüldüğü polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının artırılmasıyla yapılan denemelerin tamamında elde edilen yüzeylerin hegzadekan ile yaptığı temas açıları artış göstermiştir. Yüksek Zonyl TA-N miktarlarının kullanıldığı denemeler göz önüne alındığında hidrofob silikalar bünyesinde bulunan –OH grubunun etkisiyle yağ itici özelliğinden dolayı hidrofob silikaya nazaran daha yüksek hegzadekan temas açısı vermiştir. Hem hidrofob, hem de hidrofob silikannın beraberce kullanıldığı A200 ve R974 silika karışımıyla hazırlanan yüzeylerde ise, beslenen Zonyl TA-N miktarının artırılmasıyla hegzadekan temas açısı 147°’ye kadar yükselmiştir. A200/R974 silika karışımının hegzadekan temas açısını A200 ve R974 silikalarının ayrı ayrı kullanılmasından daha yüksek seviyeye çıkarması Şekil 6.17’de belirtildiği gibi yüzey pürüzlülüğünün maksimum değere ulaşmasıyla açıklanabilir.

Tablo 6.13: SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 silika karışımı konsantrasyonunun su temas açısına etkisi.

(wt. % Silika)	TA-N-20.00	TA-N-25.00	TA-N-36.84	TA-N-50.00
0	117	118	119	119
10	125	130	144	148
20	137	143	150	156
30	156	160	161	162
40	151	154	156	160
50	143	150	151	157

A200/R974 silika karışımının A200 ve R974'ün ayrı ayrı kullanılmasına nazaran daha yüksek temas açısı sonuçları verdiği tespit edildikten sonra A200/R974 silika karışımının konsantrasyonunun su ve hegzadekan temas açısına olan etkileri incelenmiştir. Silika konsantrasyonunun değişimi ile su temas açısındaki değişimler Tablo 6.13'de rapor edilmektedir. Tablo 6.13'deki veriler aynı zamanda Şekil 6.19'da gösterildiği gibi grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.19'da gösterildiği gibi yüzeylerin su ile yaptığı denge temas açıları silika konsantrasyonun polimere göre ağırlıkça % 0'dan % 30'a kadar arttırılmasıyla hızlı bir yükselme göstermiştir. Ancak %30 silika konsantrasyonun üzerine çıkıp da %50'lere doğru yaklaşıldığında ise yüzey pürüzlülüğünün azalmasına bağlı olarak azalmıştır. Aynı zamanda yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları hangi silika konsantrasyonu olursa olsun polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının arttırılmasıyla artış göstermiştir.

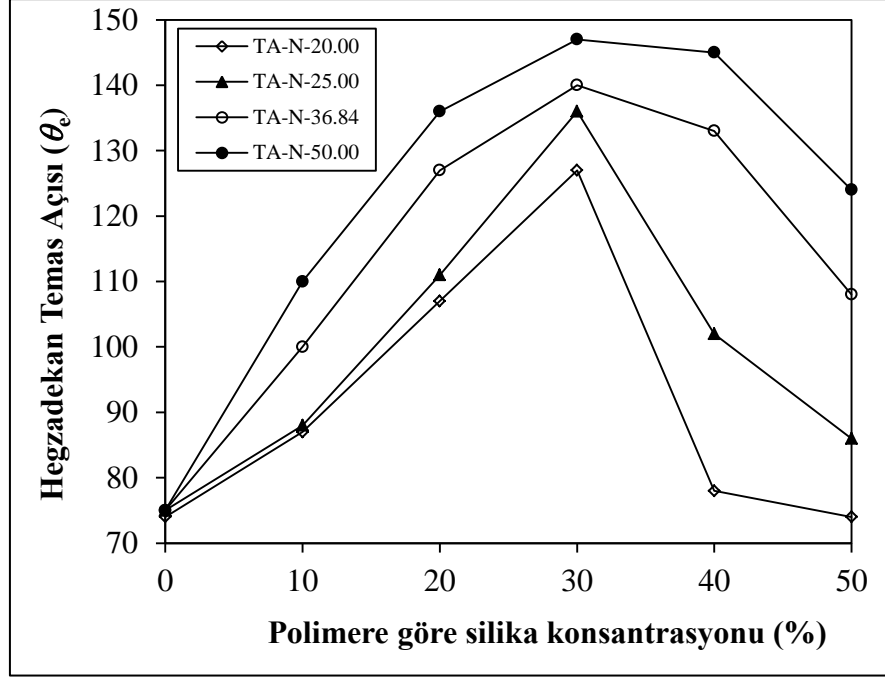


Şekil 6.19: SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 konsantrasyonunun su temas açısına olan etkisi.

Tablo 6.14: SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 silika karşımı konsantrasyonunun hegzadekan temas açısına etkisi.

(wt. % Silika)	TA-N-20.00	TA-N-25.00	TA-N-36.84	TA-N-50.00
0	74	76	75	75
10	87	88	100	110
20	107	111	127	136
30	127	136	140	147
40	78	102	133	145
50	74	86	108	124

Diğer taraftan SBR-g-Zonyl TA-N kopolimerlerinde kopolimer-toluene çözeltisi içerisindeki silika konsantrasyonunun hegzadekan temas açısına olan etkisi de incelenmiştir. Silika konsantrasyonunun değişimi ile hegzadekan temas açısındaki değişimler Tablo 6.15’de rapor edilmektedir. Tablo 6.14’deki veriler aynı zamanda Şekil 6.20’de gösterildiği gibi grafiğe geçirilmiştir. Hem Tablo 6.14 hem de Şekil 6.20’de gösterildiği gibi SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerin silika konsantrasyonundaki değişim ile hegzadekan ile yaptığı temas açısı sonuçlarındaki değişim su temas açısı sonuçları değişimi benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.20: SBR-g-Zonyl TA-N yüzeylerinde A200/R974 konsantrasyonunun hegzadekan temas açısına olan etkisi.

Polimere göre silika konsantrasyonu ağırlıkça % 0'dan % 30'a kadar arttırıldığında hegzadekan temas açısında yükselme gözlenmiştir ve % 30 konsantrasyonun üzerine çıkıp % 50'lere doğru yaklaşıldığında ise SEM görüntülerinde görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğünün azalmasına bağlı olarak azalma gözlenmiştir. Aynı zamanda yüzeylerin hegzadekan ile yaptığı denge temas açıları hangi silika konsantrasyonu olursa olsun polimerizasyon ortamına beslenen Zonyl TA-N miktarının arttırılmasıyla artış göstermiştir (Şekil 6.20).

6.4. Buz Birikim Testleri

Bölüm 5.2.6'da detaylı olarak açıklandığı gibi Memmert CTC 256 model sıcaklık ve nem kontrollü iklimlendirme kabini içerisinde çeşitli yüzeyler üzerine aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testleri yapılmıştır. -2 ve -5°C 'de gerçekleştirilen denemeler sonucunda kullanılan yüzeyin cinsinin buz birikimine olan etkileri tartışılmıştır.

6.4.1. Referans Malzeme Olarak Kullanılan PTFE Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabınınin içerisi -2°C ve -5°C 'ye getirildikten sonra PTFE yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.15 ve Tablo 6.16'da gösterilmektedir.

Tablo 6.15: -2°C sıcaklıkta PTFE yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_1-m_2 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	55.6	15.8554	20.2838	4.4284	574	30.4	4.3701	737	0.71
2	53.3	15.8334	20.4903	4.6569	592	31.2	4.4778	755	1.74
3	54.2	15.8315	20.5712	4.7397	564	30.4	4.6773	789	6.27
4	55.7	15.8355	20.0206	4.1851	584	30.4	4.1300	697	6.16
5	56.6	15.8526	20.0908	4.2382	558	30.4	4.1824	706	4.97
6	56.4	15.9798	20.8974	4.9176	588	31.2	4.7285	798	7.44
7	53.3	15.8329	20.2448	4.4119	623	31.2	4.2422	716	3.61
Ort.	55.0				583		4.4012	742	4.41

Tablo 6.16: -5°C sıcaklıkta PTFE yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	59.0	15.8620	21.3897	5.5277	615	29.1	5.6987	961	0.54
2	58.3	15.8327	20.8881	5.0554	550	26.8	5.6590	955	1.23
3	57.9	15.9863	21.9449	5.9586	605	30.4	5.8802	992	2.63
4	59.0	15.9798	21.4557	5.4759	610	30.2	5.4396	918	5.06
5	58.7	15.8623	21.5871	5.7248	605	29.7	5.7826	975	0.92
6	59.2	15.9734	21.8516	5.8782	605	29.8	5.9177	998	3.28
Ort.	58.7				598		5.7296	967	2.28

Tablo 6.15 ve 6.16'da gösterildiği gibi -2°C 'de PTFE yüzeyde birim alan başına biriken buz miktarı $742\pm 33 \text{ g}/\text{m}^2$ iken -5°C 'de $967\pm 22 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

6.4.2. Referans Malzeme Olarak Kullanılan Alüminyum Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabınınin içerisi -2°C ve -5°C 'ye getirildikten sonra Alüminyum yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.17 ve Tablo 6.18'de gösterilmektedir.

Tablo 6.17: -2°C sıcaklıkta Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_1-m_2 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	53.0	17.2899	22.4352	5.1453	561	30.5	5.0610	854	3.03
2	54.0	17.2193	22.3410	5.1217	568	28.8	5.3351	900	2.22
3	55.7	17.2190	22.2934	5.0744	552	27.7	5.4957	927	5.30
4	54.5	17.2876	22.1724	4.8848	520	27.7	5.2904	892	1.36
5	53.9	17.2869	22.0696	4.7827	543	27.7	5.1798	874	0.76
6	55.8	17.2177	22.9599	5.7422	640	31.2	5.5213	931	5.79
7	51.4	17.2842	22.7528	5.4686	630	32.1	5.1108	862	2.08
8	53.5	17.2175	22.5517	5.3342	635	30.9	5.1788	874	0.78
9	55.6	17.2157	22.0562	4.8405	620	28.3	5.1313	866	1.69
10	53.7	17.2834	21.7195	4.4361	640	27.9	4.7700	805	8.61
11	52.9	17.2157	22.6946	5.4789	660	32.1	5.1205	864	1.89
12	54.0	17.2168	22.4473	5.2305	450	31.0	5.0618	854	3.02
13	55.1	17.2851	23.1968	5.9117	580	31.7	5.5947	944	7.19
Ort.	54.1				585		5.2193	880	3.36

Tablo 6.18: -5°C sıcaklıkta Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_2-m_1 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.4	17.2152	22.4667	5.2515	605	26.1	6.0362	1018	4.21
2	59.3	17.2850	22.8715	5.5865	590	30.4	5.5130	930	4.82
3	58.7	17.2149	21.4538	4.2389	610	21.8	5.8333	984	0.71
4	58.8	17.2851	22.8517	5.5666	600	28.6	5.8391	985	0.81
5	58.8	17.2157	22.0725	4.8568	605	25.5	5.7139	964	1.36
6	59.3	17.2847	22.6574	5.3727	605	27.7	5.8188	982	0.46
Ort.	58.9				603		5.7924	977	2.06

Tablo 6.17 ve 6.18’de gösterildiği gibi -2°C ’de Alüminyum yüzeyde birim alan başına biriken buz miktarı $880\pm 30 \text{ g}/\text{m}^2$ iken -5°C ’de $977\pm 20 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

Referans malzeme olarak kullandığımız PTFE ve alüminyum yüzeyleri karşılaştırsak her ikisinde de iklimlendirme kabininin sıcaklığı -2°C ’den -5°C ’ye getirildiğinde yüzeyler üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı arttı ve her iki sıcaklıkta da PTFE yüzey üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı alüminyum yüzey üzerinde biriken buz miktarına göre daha az bulundu.

6.4.3. Cam Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabininin içerisi -2°C ve Tablo 6.19’da gösterilen relatif nem koşullarına ayarlandıktan sonra cam (glass-slide) yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.19’da gösterilmektedir.

Tablo 6.19: Cam yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	52.5	20.5300	26.0170	5.4873	650	31.2	5.2763	890	4.21
2	52.7	20.7250	26.1553	5.4307	640	31.2	5.2218	881	3.14
3	53.0	20.7254	25.6018	4.8764	670	30.5	4.7965	809	5.26
4	53.1	20.5300	26.1780	5.6475	660	32.1	5.2780	890	4.25
5	55.8	20.5300	25.8140	5.2833	646	31.2	5.0801	857	0.34
6	52.3	20.7250	26.0120	5.2864	635	31.2	5.0831	857	0.40
7	54.1	20.5300	24.7920	4.2619	645	27.9	4.5827	773	9.49
8	56.5	20.7290	25.8410	5.1122	630	30.9	4.9633	837	1.97
9	57.6	20.5300	25.3070	4.7762	670	31.4	4.5632	770	9.87
10	54.9	20.7250	26.6470	5.9217	550	32.6	5.4494	919	7.63
11	52.7	20.5350	26.0230	5.4883	550	30.5	5.3983	911	6.62
Ort.	54.1				631		5.0630	854	4.83

Yapılan denemeler sonucunda cam yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 854 ± 41 g/m² olarak bulundu.

6.4.4. PP-Elyaf Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabininin içerisi -2°C ve Tablo 6.20’de gösterilen relatif nem koşullarına ayarlandıktan sonra PP-Elyaf yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.20’de gösterilmektedir.

Tablo 6.20: PP-Elyaf üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	53.5	16.0934	21.8138	5.7204	613	31.2	5.5004	928	4.87
2	52.1	15.9360	21.0508	5.1148	726	30.4	5.0475	851	3.76
3	55.1	15.9512	21.3063	5.3551	640	31.2	5.1491	869	1.82
4	54.1	16.0915	21.2001	5.1086	640	31.2	4.9121	829	6.34
5	55.4	15.9322	21.2605	5.3283	600	31.0	5.1564	870	1.69
6	54.5	16.0997	21.4188	5.3191	640	31.0	5.1475	868	1.86
7	54.6	15.9373	21.4044	5.4671	624	31.2	5.2568	887	0.23
8	54.6	16.0891	21.3983	5.3092	650	31.0	5.1379	867	2.04
9	54.3	15.9344	21.6598	5.7254	650	31.2	5.5052	929	4.96
10	54.7	16.0870	21.6552	5.5682	650	31.2	5.3540	903	2.08
11	54.8	15.9334	21.4197	5.4863	640	31.2	5.2753	890	0.58
12	56.3	16.0892	21.8046	5.7154	630	31.2	5.4956	927	4.78
Ort.	54.5				642		5.2448	885	2.92

Yapılan denemeler sonucunda PP-Elyaf üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 885 ± 26 g/m² olarak bulundu.

6.4.5. PP Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabininin içerisi -2°C 'ye getirildikten sonra düz ve pürüzlü PP üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.21 ve Tablo 6.22'de gösterilmektedir.

Tablo 6.21: PP yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	53.7	17.3323	22.8926	5.5603	670	31.2	5.3464	902	3.35
2	53.0	17.8379	22.7477	4.9098	700	28.6	5.1501	869	6.90
3	55.5	17.3323	23.1324	5.8001	545	30.9	5.6312	950	1.79
4	52.6	17.8389	23.8829	6.0440	544	31.7	5.7199	965	3.40
5	53.9	17.3333	22.9774	5.6441	550	30.1	5.6253	949	1.69
6	53.1	17.8392	23.6099	5.7707	623	30.5	5.6761	958	2.60
7	52.4	17.3364	23.6137	6.2773	610	31.4	5.9974	1012	8.41
8	52.2	17.3393	21.5463	4.2070	363	24.7	5.1097	862	7.63
Ort.	53.3				576		5.5320	933	4.47

Tablo 6.22: Pürüzlü PP yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	52.7	17.0055	22.8645	5.8590	610	30.5	5.7630	972	1.74
2	52.0	17.6751	23.5992	5.9241	590	31.2	5.6963	961	0.56
3	51.0	17.6766	23.7287	6.0521	595	31.4	5.7823	975	2.08
4	54.7	17.6772	23.1119	5.4347	605	29.9	5.4529	920	3.74
5	55.2	17.6776	23.3917	5.7141	570	31.4	5.4593	921	3.62
6	53.9	17.0063	23.9875	6.9812	610	36.2	5.7855	976	2.13
7	55.2	17.0094	22.5741	5.5647	570	29.7	5.6209	948	0.77
8	52.1	17.6779	23.2044	5.5265	595	28.8	5.7568	971	1.63
Ort.	53.4				593		5.6646	956	2.03

Tablo 6.21 ve 6.22’de gösterildiği gibi düz ve pürüzlü PP yüzey üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı sırasıyla 933 ± 42 g/m² ve 956 ± 19 g/m² olup bu değerler birbirine oldukça yakındır.

6.4.6. Bakır Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabınının içeri -2°C ve Tablo 6.23’de gösterilen relatif nem koşullarına ayarlandıktan sonra bakır yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.23’de gösterilmektedir.

Tablo 6.23: Bakır yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_1-m_2 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	53.4	47.6336	53.1842	5.5506	580	29.7	5.6067	946	6.03
2	54.3	47.2017	53.6025	6.4008	550	33.7	5.6980	961	4.49
3	52.7	47.2023	52.7232	5.5209	580	28.8	5.7509	970	3.61
4	52.8	47.6337	53.5117	5.8780	520	29.3	6.0184	1015	0.88
5	54.6	47.2004	53.4305	6.2301	665	28.8	6.4897	1095	8.77
6	52.1	47.2011	52.9696	5.7685	460	27.0	6.4094	1081	7.43
7	54.0	47.6332	54.1951	6.5619	670	34.0	5.7899	977	2.95
Ort.	53.4				575		5.9662	1006	4.88

Yapılan denemeler sonucunda bakır yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı $1006\pm 49 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

6.4.7. Çelik Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabınının içeri -2°C ve Tablo 6.24’de gösterilen bağıl nem koşullarına ayarlandıktan sonra bakır yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.24’de gösterilmektedir.

Tablo 6.24: Çelik yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	52.4	43.6159	48.7381	5.1222	571	29.7	5.1739	873	3.10
2	55.0	43.6162	49.1290	5.5128	600	29.4	5.6253	949	5.36
3	53.8	44.2964	50.0545	5.7581	614	31.0	5.5724	940	4.36
4	53.2	43.6156	49.1158	5.5002	580	30.5	5.4100	913	1.32
5	53.4	43.6164	49.1158	5.4994	580	30.1	5.4811	925	2.66
6	50.6	43.6161	48.8992	5.2831	556	28.8	5.5032	928	3.07
7	52.3	44.2972	49.8914	5.5942	595	30.5	5.5025	928	3.06
8	52.6	43.6167	49.2002	5.5835	570	30.5	5.4920	926	2.86
9	53.2	44.2970	49.4275	5.1305	530	29.3	5.2531	886	1.62
10	54.2	44.2969	50.4942	6.1973	620	33.9	5.4843	925	2.72
11	52.4	43.6166	49.1147	5.4981	540	30.1	5.4798	924	2.63
12	51.4	43.6158	49.6919	6.0761	600	34.6	5.2683	889	1.33
13	54.0	44.2987	50.7809	6.4822	638	36.2	5.3720	906	0.61
Ort.	53.0				584		5.4322	916	2.67

Yapılan denemeler sonucunda çelik yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 916 ± 24 g/m² olarak bulundu.

6.4.8. SBR ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı SBR Kauçuğu ile Kaplı Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

SBR kauçuğu kaplı cam lameller üzerinde -2°C 'de yapılan buz birikim test sonuçları Tablo 6.25'de, çapraz bağlı SBR kauçuğu üzerine PAO-6 ve silikon yağı (100 cSt) emdirilerek elde edilen yüzeyler üzerinde -2°C 'de yapılan buz birikim test sonuçları ise sırasıyla Tablo 6.26 ve Tablo 6.27'de verilmiştir.

Tablo 6.25: SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	53.1	22.9213	28.5451	5.6238	610	28.8	5.8581	988	2.09
2	51.1	22.9238	28.9161	5.9923	595	31.4	5.7251	966	0.23
3	52.2	22.9256	28.8668	5.9414	560	30.5	5.8438	986	1.84
4	52.9	22.9246	28.3640	5.4394	585	29.7	5.4943	927	4.25
5	55.3	22.9244	28.8520	5.9276	595	30.5	5.8304	984	1.60
6	54.0	22.9262	28.6541	5.7279	582	29.7	5.7858	976	0.83
7	51.3	23.4477	29.2479	5.8002	610	30.9	5.6313	950	1.87
Ort.	52.9				591		5.7384	968	1.81

Yapılan denemeler sonucunda SBR yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı $968 \pm 18 \text{ g/m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.26: PAO-6 emdirilmiş SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	55.2	20.7230	26.0208	5.2978	605	29.1	5.4616	921	0.37
2	55.2	20.7230	26.0317	5.3087	605	29.1	5.4729	923	0.16
3	55.1	20.7596	26.3183	5.5587	590	30.0	5.5587	938	1.40
4	53.7	20.7245	26.0481	5.3236	585	29.5	5.4138	913	1.24
5	54.9	20.7257	26.1012	5.3755	590	29.5	5.4666	922	0.28
6	54.8	20.7231	26.1118	5.3887	600	29.3	5.5174	931	0.65
Ort.	54.8				596		5.4819	925	0.68

Yapılan denemeler sonucunda PAO-6 emdirilmiş çapraz bağlı SBR yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı $925 \pm 6 \text{ g/m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.27: Silikon yağı emdirilmiş SBR yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	55.1	20.8149	26.0417	5.2268	600	28.3	5.5408	935	0.90
2	54.7	20.8482	26.4157	5.5675	610	29.7	5.6237	949	0.59
3	53.7	20.8296	26.3817	5.5521	585	29.7	5.6082	946	0.31
Ort.	54.5				598		5.5909	943	0.60

Yapılan denemeler sonucunda silikon yağı emdirilmiş çapraz bağlı SBR yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 943 ± 6 g/m² olarak bulundu.

6.4.9. EPDM ve Solvent Emdirilmiş Çapraz Bağlı EPDM Kauçuğu ile Kaplı Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

EPDM kauçuğu kaplı cam lameller üzerinde -2°C 'de yapılan buz birikim test sonuçları Tablo 6.28'de, çapraz bağlı EPDM kauçuğu üzerine PAO-6 ve silikon yağı (100 cSt) emdirilerek elde edilen yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim test sonuçları ise sırasıyla Tablo 6.29 ve Tablo 6.30'de verilmiştir.

Tablo 6.28: EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	54.1	21.2568	26.9858	5.7290	600	30.4	5.6536	954	0.17
2	54.6	21.2567	27.1563	5.8996	600	30.4	5.8220	982	2.81
3	51.7	21.2562	26.4563	5.2001	595	31.2	5.0001	843	11.71
4	53.5	21.2571	27.2591	6.0020	590	31.2	5.7712	974	1.91
5	54.7	21.2569	27.4065	6.1496	600	30.4	6.0687	1024	7.16
Ort.	53.7				597		5.6631	955	4.75

Yapılan denemeler sonucunda EPDM yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 955 ± 45 g/m² olarak bulundu.

Tablo 6.29: PAO-6 emdirilmiş EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	53.2	22.2752	28.2589	5.9837	600	30.4	5.9050	996	7.49
2	52.3	22.2751	27.4532	5.1781	590	29.7	5.2304	882	4.79
3	55.7	22.2753	27.5689	5.2936	590	29.7	5.3471	902	2.66
4	54.1	22.2752	27.9862	5.7110	605	31.2	5.4913	926	0.04
Ort.	53.8				596		5.4934	927	3.75

Yapılan denemeler sonucunda PAO-6 emdirilmiş çapraz bağlı EPDM yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 927 ± 35 g/m² olarak bulundu.

Tablo 6.30: Silikon yağı emdirilmiş EPDM yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	56.1	21.8082	27.2562	5.4480	600	31.2	5.2385	884	6.73
2	52.4	21.8078	27.5086	5.7008	590	30.4	5.6258	949	0.17
3	55.6	21.8075	27.9145	6.1070	610	30.4	6.0266	1017	7.30
4	56.2	21.8077	27.4568	5.6491	585	30.4	5.5748	940	0.74
Ort.	55.1				596		5.6164	947	3.74

Yapılan denemeler sonucunda silikon yağı emdirilmiş çapraz bağlı EPDM yüzey üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarı 947 ± 35 g/m² olarak bulundu.

6.4.10. Zonyl TA-N Aşılınmış SBR Kauçuk Kaplamalar Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabini içerisi -2°C ve Tablo 6.31 ve Tablo 6.32’de gösterilen bağıl nem koşullarına ayarlandıktan sonra kütlece % 14.29 ve % 50.00 Zonyl TA-N

monomer içeren SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır.

Tablo 6.31: SBR-g-Zonyl TA-N-14.29 yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	53.9	23.8390	29.3444	5.5054	545	29.1	5.6757	957	0.06
2	52.0	24.6699	30.2957	5.6258	560	30.5	5.5336	933	2.56
3	55.2	23.9072	29.6408	5.7336	580	29.7	5.7915	977	1.98
4	53.8	23.8937	29.9461	6.0524	630	31.4	5.7825	975	1.82
5	54.6	25.6650	30.4861	4.8211	615	27.9	5.1840	874	8.72
6	51.8	24.8341	30.3303	5.4962	610	27.0	6.1069	1030	7.53
Ort.	53.6				590		5.6790	958	3.78

Yapılan denemeler sonucunda perfloroalkil etil akrilat aşılınmış kauçuk yüzeyler üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse SBR-g-Zonyl TA-N-14.29 ve SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 birim alan başına biriken buz miktarları sırasıyla 958 ± 36 g/m² ve 932 ± 26 g/m² olarak bulundu. Bu değerler birbirine çok yakın olup beslenen Zonyl TA-N miktarının buz birikimine olan etkisi neredeyse yoktur.

Tablo 6.32: SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₁ -m ₂ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	52.8	21.6588	27.2823	5.6235	610	31.1	5.4246	915	1.77
2	55.1	21.5738	27.5414	5.9676	550	31.8	5.6298	950	1.94
3	53.8	22.0288	28.3264	6.2976	605	35.1	5.3826	908	2.53
4	52.1	22.0291	28.6238	6.5947	605	37.4	5.2899	892	4.21
5	49.7	23.5118	28.4982	4.9864	550	27.0	5.5404	935	0.33
6	51.8	21.7565	28.5431	6.7866	615	34.7	5.8674	990	6.25
Ort.	52.6				589		5.5224	932	2.84

SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimeri ağırlıkça % 3 konsantrasyonda toluen içerisinde çözüldükten sonra polimer miktarının ağırlıkça % 30'u oranında A200/R974 silika karışımı ilave edilerek hazırlanan çözeltinin oda sıcaklığında temiz cam lamel üzerine püskürtülmesiyle süperhidrofob hale getirilmiştir. İklimlendirme kabininin içerisi -2°C ve Tablo 6.33'de gösterilen relatif nem koşullarına ayarlandıktan sonra süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer yüzey üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır.

Tablo 6.33: Süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N kauçuk yüzey üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m_1 (g)	m_2 (g)	m_1-m_2 (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	52.7	20.3705	25.7821	5.4116	605	33.0	4.9196	830	1.42
2	54.9	20.3705	25.7517	5.3812	585	33.7	4.7904	808	1.24
3	55.3	20.3706	25.7613	5.3907	595	33.4	4.8419	817	0.18
Ort.	54.3				595		4.8507	818	0.95

Yapılan denemeler sonucu süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N kauçuk yüzeyler üzerine 30 ml aşırı soğutulmuş su püskürtülürse birim alan başına biriken buz miktarları $818 \pm 8 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu. Bu buz birikim değeri süperhidrofob özellik kazandırılmamış perfloroalkil etil akrilat aşılammış kauçuk yüzeylere nazaran daha düşük olsa da bizim referans yüzey olarak kullandığımız PTFE yüzeye göre dezavantajlıdır.

6.4.11. Farklı Sıvılar Emdirilmiş PP-Elyaf Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabininin içerisi -2°C ve % 56 ± 3 bağıl nem koşullarına ayarlandıktan PP-elyaf malzeme üzerine hidrofobik ve hidrofilik sıvılar emdirilerek elde edilen yüzeyler üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6.34'de gösterilmektedir.

Tablo 6.34: Hidrofobik sıvı emdirilmiş PP-Elyaf yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim testleri.

Emdirilen Solvent	PP Elyaf (g)	PP Elyaf + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	% RH	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m ²)
PAO-6	1.2190	7.2667	6.0477	63.2	5.0759	895
Silikon yağı	1.2930	10.5463	9.2533	55.5	4.7717	841
Dekametilsiklopentasiloksan	1.0962	8.5203	7.4241	58.0	4.7603	839

Daha önce Tablo 6.20’de üzerine hiç sıvı emdirilmemiş PP-Elyaf yüzey üzerinde 885 g/m² buz birikimi olduğu rapor edildi. Tablo 6.34 incelenirse PAO-6, silikon yağı (350 cSt) ve dekametilsiklopentasiloksan emdirilmiş PP-elyaf yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları sırasıyla 895 g/m², 841 g/m² ve 839 g/m² olup bu değerler üzerine hiç sıvı emdirilmemiş PP-Elyaf yüzey üzerinde gözlenen buz birikim değerine yakındır.

Tablo 6.35’de iklimlendirme kabınının içerisi -2°C ve % 56±3 bağıl nem koşullarına ayarlandıktan PP-elyaf malzeme üzerine hidrojen bağı yapabilen (-OH ve -NH) hidrofilik sıvılar emdirilerek elde edilen yüzeyler üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır.

Tablo 6.35: Hidrofilik sıvı emdirilmiş PP-Elyaf yüzeyler üzerinde yapılan buz birikim testleri.

Emdirilen Solvent	PP Elyaf (g)	PP Elyaf + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	% RH	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m ²)
Etilen glikol	1.2165	1.3456	0.1291	53.0	4.4085	777
Etilen glikol	1.2616	1.8360	0.5744	56.4	3.7930	668
Formamid	0.9387	1.0514	0.0677	53.3	3.9339	693
Formamid	1.2298	1.4222	0.1924	58.0	3.7519	661
Gliserin	1.3483	2.0011	0.6528	53.4	3.3695	594
Gliserin	1.3451	1.9803	0.6352	59.6	2.4347	429
Gliserin	1.3603	1.9725	0.6122	55.1	2.9704	523

Tablo 6.35 incelenirse etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilmiş PP-elyaf yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları ortalama olarak sırasıyla 723, 677 ve 515 g/m² olup bu değerler üzerine hiç sıvı emdirilmemiş PP-Elyaf yüzey üzerinde gözlenen buz birikim değerinden (885 g/m²) daha düşüktür.

6.4.12. Filtre Kağıdı ve Farklı Sıvılar Emdirilmiş Filtre Kağıdı Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testleri

İklimlendirme kabininin içerisi -2°C ve -5°C'ye getirildikten sonra hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kâğıdı üzerine 30 ml civarında aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Bu denemeler Tablo 6.36 ve Tablo 6.37'de gösterilmektedir.

Tablo 6.36: -2°C sıcaklıkta hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₂ -m ₁ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	54.6	0.4341	5.1586	4.7245	585	30.9	4.5869	808	4.37
2	54.3	0.4407	6.4333	5.9926	605	37.0	4.8589	856	1.30
3	54.5	0.4653	5.0587	4.5934	580	27.4	5.0293	886	4.85
4	54.6	0.4452	4.9881	4.5429	585	26.8	5.0853	896	6.02
5	54.1	0.4418	4.5247	4.0829	580	27.7	4.4219	779	7.81
Ort.	54.5	0.4454			587		4.7965	845	4.87

Tablo 6.37: -5°C sıcaklıkta hiçbir sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₂ -m ₁ (g)	t (sn)	V (ml)	V=30 ml (g)	X (g/m ²)	% Sapma
1	58.0	0.4263	5.9662	5.5399	610	28.2	5.8935	1039	5.32
2	62.3	0.4400	5.2163	4.7763	600	25.6	5.5972	986	0.02
3	57.6	0.4466	6.7647	6.3181	620	35.8	5.2945	933	5.39
4	58.6	0.4459	6.6584	6.2125	620	34.6	5.3866	949	3.74
5	58.1	0.4358	5.9728	5.5370	600	28.6	5.8080	1024	3.79
Ort.	58.9				610		5.5960	986	3.65

Tablo 6.36 ve 6.37’de gösterildiği gibi -2°C ’de filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı $845\pm 41 \text{ g/m}^2$ iken -5°C ’de $986\pm 36 \text{ g/m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.38: -2°C sıcaklıkta silikon yağı emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.8	0.4506	0.7005	0.2499	5.1219	903	0.17
2	58.0	0.4459	0.8312	0.3853	5.2346	922	2.37
3	58.2	0.4562	0.7256	0.2694	4.9831	878	2.54
Ort.	58.3	0.4493		0.3015	5.1132	901	1.70

Tablo 6.39: -2°C sıcaklıkta PAO-6 emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	60.8	0.4468	0.7436	0.2968	5.1463	907	0.16
2	54.9	0.4318	0.8082	0.3764	5.2774	930	2.38
3	57.5	0.4452	0.7759	0.3307	5.0398	888	2.23
Ort.	57.7	0.4413		0.3346	5.1545	908	1.59

Tablo 6.40: -2°C sıcaklıkta dekametilsiklopentasiloksan emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	59.0	0.4715	0.9012	0.4297	4.6814	825	1.70
2	57.5	0.3536	0.7789	0.4253	4.5845	808	0.41
3	58.2	0.4356	0.8765	0.4409	4.5437	801	1.29
Ort.	58.2	0.4202		0.4320	4.6032	811	1.13

Tablo 6.41: -2°C sıcaklıkta etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.3	0.4756	1.2511	0.7755	2.9016	511	0.53
2	55.7	0.4670	1.2818	0.8148	2.8853	508	0.03
3	56.1	0.4686	1.2941	0.8255	2.9140	514	0.96
4	55.4	0.4659	1.2765	0.8106	3.0935	545	7.18
5	55.2	0.4628	1.2635	0.8007	2.6372	465	8.63
Ort.	56.1	0.4680		0.8054	2.8863	509	3.47

Tablo 6.42: -5°C sıcaklıkta etilen glikol emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.6	0.4879	1.3350	0.8471	3.2308	569	2.96
2	58.0	0.4767	1.2191	0.7424	3.4456	607	3.49
3	57.8	0.4761	1.2589	0.7828	3.0688	541	7.82
4	58.0	0.4765	1.2956	0.8191	3.5102	619	5.43
5	58.5	0.4792	1.2853	0.8061	3.3910	598	1.85
Ort.	58.2	0.4793		0.7995	3.3293	587	4.31

Tablo 6.41 ve 6.42’de gösterildiği gibi yapılan denemeler sonucu -2°C ’de etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı $509\pm 18 \text{ g}/\text{m}^2$ iken -5°C ’de $587\pm 25 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.43: -2°C sıcaklıkta formamid emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.8	0.4741	1.3332	0.8591	2.8427	501	7.92
2	55.4	0.4557	1.2696	0.8139	2.4269	428	7.86
3	55.5	0.4582	1.2877	0.8295	2.4065	424	8.64
4	55.4	0.4482	1.2017	0.7535	2.8390	500	7.78
5	55.7	0.4628	1.1918	0.7290	2.6551	468	0.80
Ort.	56.2	0.4598		0.7970	2.6340	464	6.60

Tablo 6.44: -5°C sıcaklıkta formamid emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	58.8	0.4515	1.2718	0.8203	3.3598	592	4.73
2	58.9	0.4763	1.2681	0.7918	3.8113	672	8.08
3	59.2	0.4728	1.2601	0.7873	3.3976	599	3.65
4	58.9	0.4615	1.2517	0.7902	3.3431	589	5.20
5	58.5	0.4528	1.2786	0.8258	3.7206	656	5.50
Ort.	58.8	0.4630		0.8031	3.5265	621	5.43

Tablo 6.43 ve 6.44'de gösterildiği gibi yapılan denemeler sonucu -2°C 'de formamid emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı $464\pm 31 \text{ g}/\text{m}^2$ iken -5°C 'de $621\pm 34 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.45: -2°C sıcaklıkta gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	55.4	0.4489	1.3472	0.8983	1.4183	250	5.98
2	52.3	0.4634	1.2343	0.7709	1.4695	259	2.59
3	54.9	0.4317	1.1393	0.7076	1.4335	253	4.97
4	51.3	0.4601	1.2432	0.7831	1.6525	291	9.55
5	54.7	0.4422	1.3251	0.8829	1.5685	276	3.98
Ort.	53.7	0.4493		0.8086	1.5085	266	5.41

Tablo 6.46: -5°C sıcaklıkta gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	57.5	0.4263	1.1413	0.7150	3.7413	659	5.32
2	57.9	0.4374	1.3215	0.8841	3.6553	644	2.89
3	59.7	0.4632	1.3583	0.8951	3.2750	577	7.81
4	58.2	0.4641	1.1997	0.7356	3.3428	589	5.90
5	57.9	0.4547	1.1103	0.6556	3.7481	661	5.51
Ort.	58.2	0.4491		0.7771	3.5525	626	5.49

Tablo 6.45 ve 6.46'de gösterildiği gibi yapılan denemeler sonucu -2°C 'de gliserin emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı $266\pm 14 \text{ g}/\text{m}^2$ iken -5°C 'de $626\pm 34 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak bulundu.

Tablo 6.47: -2°C sıcaklıkta Fluorinert FC-70 emdirilmiş filtre kâğıdı üzerinde yapılan buz birikim testleri.

No	RH %	Filtre (g)	Filtre + Solvent (g)	Emdirilen Solvent (g)	Buz birikim miktarı (g)	X (g/m^2)	% Sapma
1	54.7	0.4829	1.3177	0.8348	2.7505	485	3.93
2	56.4	0.4639	1.2612	0.7973	2.9070	512	1.54
3	57.2	0.4672	1.2678	0.8006	2.7077	477	5.42
4	57.0	0.4639	1.2482	0.7843	2.9427	519	2.79
Ort.	56.3	0.4695		0.8043	2.8270	498	3.42

Tablo 6.47’de gösterildiği gibi yapılan denemeler sonucu -2°C ’de Fluorinert FC-70 emdirilmiş filtre kağıdı üzerinde birim alan başına biriken buz miktarı $498 \pm 17 \text{ g}/\text{m}^2$ olarak tespit edildi.

6.4.13. Çeşitli Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Birikim Testlerinin Karşılaştırılması

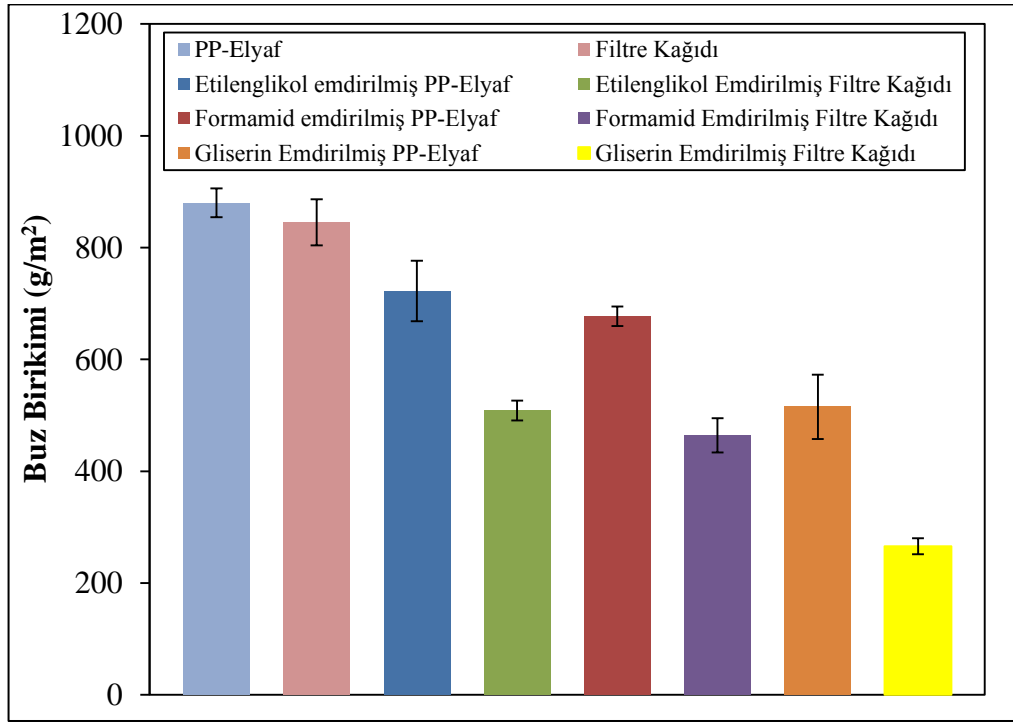
İklimlendirme kabininin içerisinde -2°C ’de farklı katı yüzeyler üzerine 30 ml civarında $-0.8 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ’daki aşırı soğutulmuş su püskürtülerek yüzey üzerinde biriken buz miktarları saptanmıştır. Yapılan denemelerde PTFE yüzey üzerinde biriken buz miktarı $742 \text{ g}/\text{m}^2$, cam yüzey üzerinde biriken buz miktarı $854 \text{ g}/\text{m}^2$, alüminyum yüzey üzerinde biriken buz miktarı $880 \text{ g}/\text{m}^2$ ve PP-Elyaf yüzey üzerinde biriken buz miktarı $885 \text{ g}/\text{m}^2$ bulunmuştur. Düz PP yüzey üzerindeki buz birikimi $933 \text{ g}/\text{m}^2$ iken pürüzlü PP yüzey üzerindeki buz birikimi $956 \text{ g}/\text{m}^2$ bulunmuştur. Pürüzlülük buz birikim miktarını bir miktar arttırsa da bu değerler birbirlerine çok yakındır. SBR kauçuğu yüzeyi üzerinde $968 \text{ g}/\text{m}^2$ ’lik buz oluşumuna sebep olurken perfloroakrilat aşılınmış SBR kauçuğu yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarını en fazla $932 \text{ g}/\text{m}^2$ değerine kadar azaltabilmiştir. Silika partiküller ile süperhidrofob hale getirilen SBR-g-Zonyl TA-N kauçuğu ise buz birikim miktarını $818 \text{ g}/\text{m}^2$ değerine kadar azaltsa da bu değer temel bir polimer olan PTFE yüzeye göre halen dezavantajlıdır. SBR kauçuk yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı $968 \text{ g}/\text{m}^2$ iken PAO-6 emdirilmiş SBR yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı $925 \text{ g}/\text{m}^2$ ve silikon yağı emdirilmiş SBR yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı $943 \text{ g}/\text{m}^2$ bulunmuştur. SBR kauçuğuna PAO-6 veya silikon yağı emdirmek yüzey üzerinde biriken buz miktarını neredeyse

değiştirmemiştir. EPDM kauçuk yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı 955 g/m^2 iken PAO-6 emdirilmiş EPDM yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı 927 g/m^2 ve silikon yağı emdirilmiş EPDM yüzeyi üzerindeki buz birikim miktarı 947 g/m^2 bulunmuştur. Benzer şekilde EPDM kauçuğuna da PAO-6 veya silikon yağı emdirmek yüzey üzerinde biriken buz miktarını neredeyse değiştirmemiştir. Yapılan denemeler sonucunda yüzeyden yüzeye buz birikimi arasında farklar gözlenirse de kullanılan yüzeylerin hiçbiri referans olarak ele aldığımız PTFE ve Alüminyum yüzeye göre ciddi bir avantaj sağlamamıştır. Bu sonuçlar bizi yeni arayışlara sevk etmiştir.

Gerek kauçuk malzemeye perfloro akrilat aşlamak, gerek aşlanmış kauçuğu süperhidrofob hale getirmek, gerekse kauçuk malzemelere PAO-6 ve silikon yağı gibi uzun hidrokarbon solventler emdirmek yüzey üzerindeki buz oluşum miktarını azaltmamıştır. Bu sonuçlar bizi buzlanmayı azaltmaya yönelik yeni deneyler yapmaya yönlendirmiştir. Bu amaçla bünyesinde çeşitli sıvıları emebilen 0.005675 m^2 yüzey alanına sahip PP-Elyaf malzeme kullanıldı. Bu malzemeye çeşitli sıvılar emdirilip buz birikim testine tabi tutulmuştur. Üzerine hiç sıvı emdirilmemiş PP-Elyaf yüzey m^2 'de 885 g buz birikimine sebep olurken üzerine PAO-6 (895 g/m^2), silikon yağı (841 g/m^2) ve dekametilsiklopentasiloksan (839 g/m^2) emdirilmiş elyaf yüzeyler buz birikim miktarını azaltmamıştır. Tablo 6.35'deki veriler incelenirse etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilmiş PP-elyaf yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları ortalama olarak sırasıyla 723 g/m^2 , 677 g/m^2 ve 515 g/m^2 olup bu değerler üzerine hiç sıvı emdirilmemiş PP-Elyaf yüzey üzerinde gözlenen buz birikim değerinden (885 g/m^2) daha düşüktür. Sonuç olarak bünyesine formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş elyaf yüzeyler hem sıvı emdirilmemiş elyaf yüzeye göre hem de referans malzeme olarak kullandığımız PTFE (742 g/m^2) ve alüminyum (880 g/m^2) yüzeylere göre avantaj sağlamıştır. En az buz birikimine sebep olan gliserin emdirilmiş PP-Elyaf yüzey aynı şartlar altında buz birikimi testine sokulan PTFE yüzeye göre m^2 'de % 31, alüminyum yüzeye göre ise m^2 'de % 41 daha az buz birikimine sebep olmuştur.

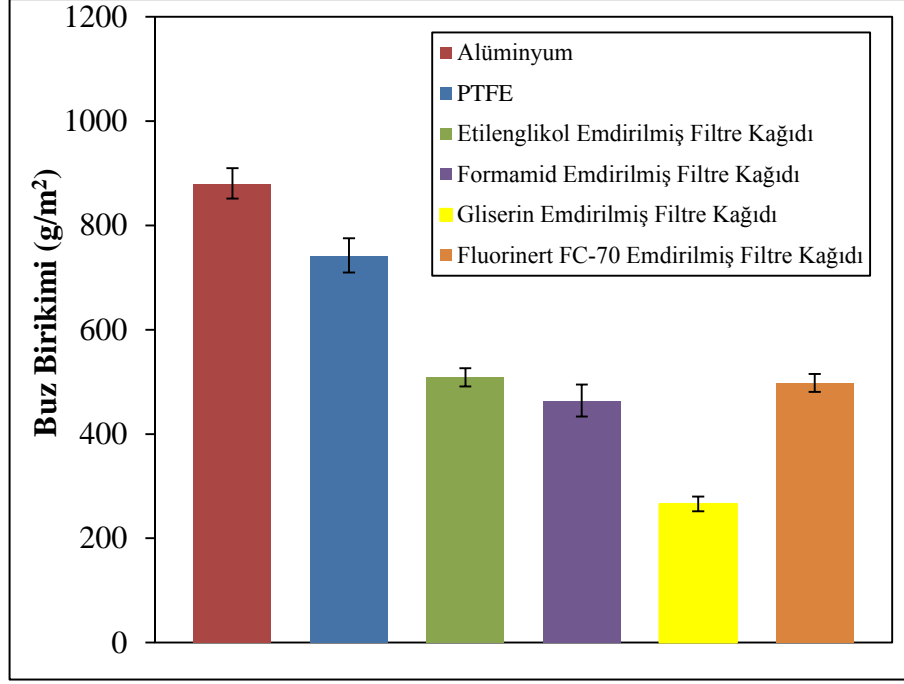
PP-elyaf denemelerinden sonra sıvı emdirme denemelerine 0.005675 m^2 yüzey alanına sahip black ribbon filtre kağıdı (Ref. No. 300 011) kâğıdı ile devam edildi. Üzerine hiç sıvı emdirilmemiş filtre kâğıdı üzerinde m^2 'de 845 g buz birikimi gözlenirken üzeri PAO-6, silikon yağı ve dekametilsiklopentasiloksan emdirilmiş yüzeyler üzerinde buz birikim miktarları artmıştır. Böylelikle PAO-6, silikon yağı ve

dekametilsiklopentasiloksan solventlerinin buzlanmayı geciktirmek bir yana daha da arttırdığı sonucuna varıldı. Tablo 6.36 ile Tablo 6.46 arasındaki tüm veriler incelenirse etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları ortalama olarak sırasıyla 509 g/m^2 , 464 g/m^2 ve 266 g/m^2 olup bu değerler üzerine hiç sıvı emdirilmemiş filtre kâğıdı yüzey üzerinde gözlenen buz birikim değerinden (845 g/m^2) daha düşüktür. Sonuç olarak bünyesine formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler hem sıvı emdirilmemiş filtre kâğıdı yüzeye göre hem de referans malzeme olarak kullandığımız PTFE (742 g/m^2) ve alüminyum (880 g/m^2) yüzeylere göre avantaj sağlamıştır.



Şekil 6.21: -2°C sıcaklıkta PP-Elyaf ve filtre kâğıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin karşılaştırılması.

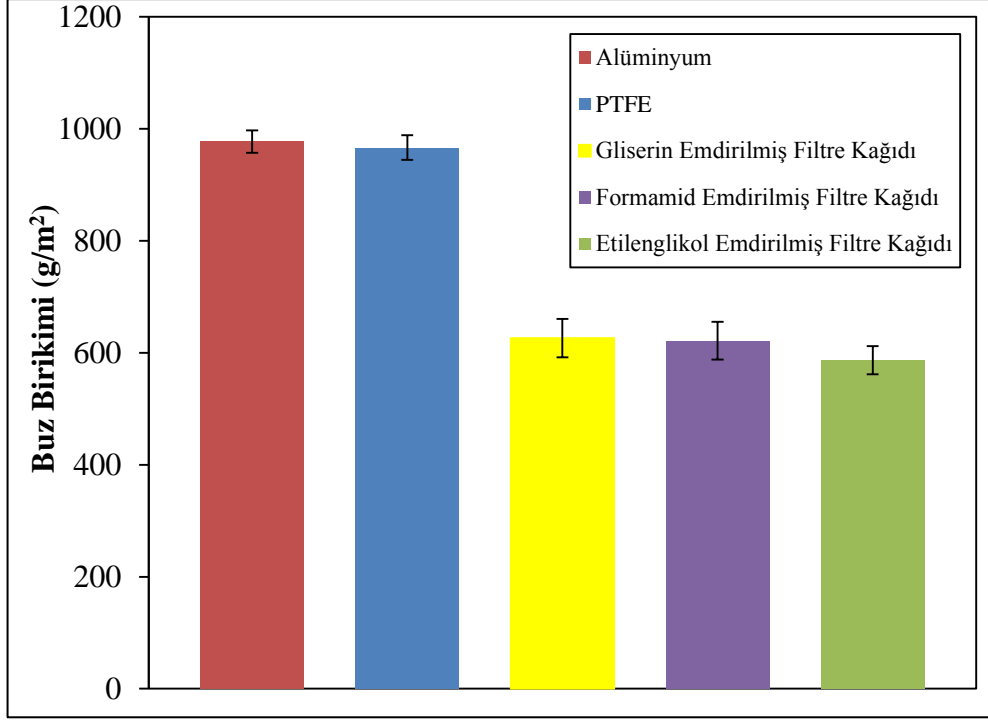
Şekil 6.21’de PP-elyaf ve filtre kâğıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek gerçekleştirilen buz birikim testleri karşılaştırmalı olarak grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten de görüldüğü gibi hidrofilik solventleri hidrofilik özellik taşıyan selüloz esaslı filtre kâğıdına emdirmek hidrofob özellik taşıyan PP-Elyaf malzemeye emdirmeye göre avantaj sağlamıştır.



Şekil 6.22: -2°C sıcaklıkta filtre kağıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin PTFE ve alüminyum ile karşılaştırılması.

Şekil 6.22’de gösterildiği gibi bünyesine formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde -2°C ’de gerçekleştirilen buz birikim testleri sonucunda bu yüzeyler referans malzeme olarak kullandığımız PTFE (742 g/m^2) ve alüminyum (880 g/m^2) yüzeylere göre avantaj sağlamıştır. Filtre kağıdına Fluorinert FC-70 emdirmek ise PTFE ve alüminyuma göre avantaj sağlasa da gliserine göre dezavantajlıdır.

Filtre kağıdı üzerine gliserin, formamid ve etilen glikol emdirerek -2°C ’deki iklimlendirme kabini içerisinde yüzey üzerine supercooled su püskürtmek buz birikim miktarını azalttığından bu çalışmaları filtre kağıdı üzerine benzer miktarlarda solvent emdirerek -5°C ’de tekrarlayarak ortam sıcaklığının yüzey üzerindeki buz birikim miktarına olan etkisini saptadık. Bulduğumuz sonuçları Alüminyum ve Teflon sonuçları ile karşılaştırdık. Bu karşılaştırmayı yapabilmek için Alüminyum ve Teflon yüzeyler üzerinde de -5°C ’de yeni buz birikim denemeleri yaptık.



Şekil 6.23: -5°C sıcaklıkta filtre kağıdı üzerine hidrofilik solvent emdirilerek yapılan buz birikim testlerinin PTFE ve alüminyum ile karşılaştırılması.

Tablo 6.48: -2 ve -5°C sıcaklıkta sıvı emdirilmiş filtre kağıdı yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarlarının karşılaştırılması (g/m^2).

T $^{\circ}\text{C}$	Al	PTFE	Filtre	Filtre + Etilen glikol	Filtre + Formamid	Filtre + gliserin
-2	880	742	845	509	464	266
-5	977	967	986	587	621	626

Yüzey üzerine emdirilen sıvının cinsi ve iklimlendirme kabininin sıcaklığının yüzey üzerinde biriken buz miktarını değiştirmiştir. Yapılan denemelerin tamamında ortam sıcaklığının -2°C 'den -5°C 'ye azaltılmasıyla yüzey üzerinde biriken buz miktarı kademeli olarak artmıştır. Bünyesine hidrofilik formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş filtre yüzeyler üzerinde hiç sıvı emdirilmemiş filtre kağıdı, PTFE ve Alüminyum yüzeye göre çok daha az buz biriktirmiştir. Kuru filtre kağıdı üzerinde biriken buz miktarı sıcaklığın azaltılmasıyla $845 \text{ g}/\text{m}^2$ den $986 \text{ g}/\text{m}^2$ 'ye artarken, üzerine gliserin emdirilmiş yüzeylerde bu rakam $266 \text{ g}/\text{m}^2$ ile $626 \text{ g}/\text{m}^2$ arasında değişmektedir. Filtre kâğıdı üzerine etilen glikol ve formamid emdirmek buz birikim miktarını azaltmakla birlikte etilen glikol ve formamid arasında fazla

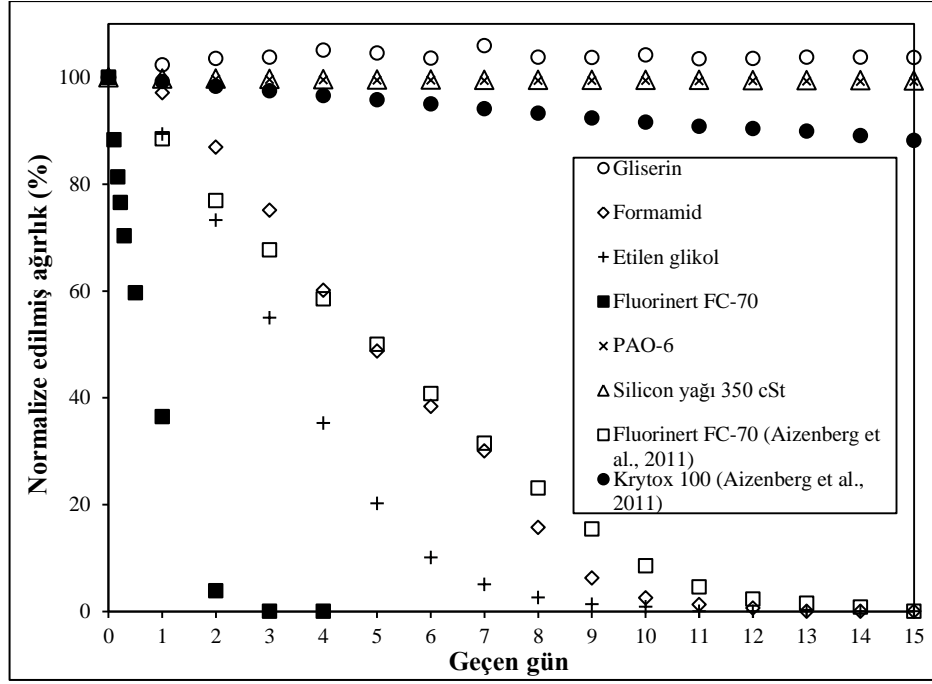
fark gözlenmemiştir. Buzlanmayı çok önemli ölçüde azaltan solvent olarak gliserin tespit edilmiştir. Formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş yüzeylerin farklı sıcaklıklarda PTFE ve Alüminyum yüzeye göre sağladığı avantaj yüzdesi ise Tablo 6.49'da gösterilmektedir.

Tablo 6.49: -2 ve -5°C sıcaklıkta formamid, etilen glikol ve gliserin emdirilmiş yüzeyler üzerinde biriken buz miktarının PTFE ve Alüminyuma göre sağladığı % avantaj.

T°C	PTFE'a göre % avantaj			Alüminyuma göre % avantaj		
	Filtre + Etilen glikol	Filtre + Formamid	Filtre + gliserin	Filtre + Etilen glikol	Filtre + Formamid	Filtre + gliserin
-2	31	37	64	42	47	70
-5	39	36	35	40	36	36

Etilen glikol ve formamid emdirilmiş filtre yüzeyler ortam sıcaklığına bağlı olarak PTFE yüzeye göre % 31 ile % 39 arasında, Alüminyum yüzeye göre ise % 36 ile % 47 arasında daha az buz biriktirmiştir. Gliserin emdirilmiş filtre yüzeyler ise ortam sıcaklığına bağlı olarak PTFE yüzeye göre % 64 ile % 35 arasında avantaj sağlarken Alüminyum yüzeye göre % 70 ile % 36 arasında avantaj sağlamıştır.

Gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı yüzeylerin PTFE ve alüminyuma göre avantaj sağladığı tespit edildikten sonra bu solventlerin oda sıcaklığında filtre kağıdı üzerinde ne kadar süreyle kaldıkları tespit edilmiştir. Bu denemelerle buzlanmayı önlemede kullanılabilecek uygun solventin tespiti yapılmıştır. Maksimum solvent emiliminin sağlandığı durumdan 25°C'de laboratuvar şartlarında kurumaya bırakılan yüzeylerin zamana bağlı üzerinde barındırdığı % solvent miktarı belli aralıklarla tartım alınarak Şekil 6.24'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.24'deki grafik incelendiğinde özellikle Fluorinert FC-70 olmak üzere etilen glikol ve formamid kısa süre içerisinde buharlaşmaktadır. Halbuki bu durum PAO-6, silikon yağı ve gliserin için geçerli değildir. Bir başka deyişle PAO-6, silikon yağı ve gliserin yüzey üzerinde 15 gün boyunca buharlaşmadan kalabilmektedir. Fakat PAO-6 ve silikon yağı buz birikim testlerinde PTFE ve alüminyuma göre dezavantajlıdır. Bu durumda bizim için buzlanmayı azaltıcı solvent olarak en iyi seçim gliserin olarak gözükmektedir.



Şekil 6.24: Çeşitli solventlerin filtre kağıdı üzerinde buharlaşma testleri.

6.5. Buz Yapışma Testleri

PTFE, Alüminyum, cam lamel, bakır, paslanmaz çelik, düz PP, pürüzlü PP, SBR, SBR-g-Zonyl TA-N-50.00, süperhidrofob özellik kazandırılmış SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 ve gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş selüloz bazlı filtre kağıdı yüzeyler üzerinde oluşturulan buz koparmak için gereken kuvvet değerleri tespit edilmiştir. Literatürde bu denemeler buz yapışma testleri (ice adhesion test) olarak geçmektedir. Yukarıda belirtilen yüzeyler üzerine Bölüm 5.2.7’de anlatıldığı gibi oda sıcaklığında 50 µl hacminde saf su damlatılarak damla oluşturulmuştur. Üzerinde damla oluşturulmuş yüzey -30 ± 2 °C’deki derin dondurucuda 15 dakika boyunca donmaya bırakılmıştır. Donmuş damla -10 °C’deki iklimlendirme kabini içerisine alınıp burada da yaklaşık 15 dakika bekletildikten sonra analog dinamometre ile buz damlasının kopması için harcanması gereken kuvvet saptanmıştır. Gliserin, formamid, etilen glikol ve Fluorinert FC-70 emdirilmiş yüzeyler üzerine damla damlatıldığında yayılmaktadır ve bu nedenle bu yüzeyler üzerinde buz yapışma testi yapabilmek için damla PTFE üzerinde oluşturulup dondurulduktan sonra bu yüzeyler üzerine aktarılmıştır. Analog dinamometre olarak Sundoo ve Geratech marka dinamometre kullanılmıştır. Daha sonra yüzey üzerindeki buz parçasının yüzey ile temas ettiği bölgenin alanı $A = \pi D^2/4$ formülüyle

hesaplanmıştır. Saptanan kuvvet değerinin buzun yüzey alanına bölünmesiyle 50 µl hacmindeki su damlasının donması sonucu oluşan buzlu yüzey üzerinden koparabilmek için uygulanması gereken basınç değerine ulaşılmıştır.

Tablo 6.50: PTFE yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.577	2.615	7.5	287	7.14
2	0.577	2.615	6.5	249	7.14
3	0.577	2.615	7.0	268	0.00
Ort.				268	4.76

Tablo 6.51: Alüminyum yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.685	3.685	24.0	651	6.34
2	0.685	3.685	23.0	624	10.24
3	0.685	3.685	27.0	733	5.37
4	0.685	3.685	28.5	773	11.22
Ort.			25.6	695	8.29

Tablo 6.52: Cam yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	1.065	8.908	44.0	494	6.38
2	1.065	8.908	49.0	550	4.26
3	1.065	8.908	48.0	539	2.13
Ort.			47.0	528	4.26

Tablo 6.53: Polipropilen yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.635	3.163	18.0	569	11.11
2	0.635	3.163	20.5	648	1.23
3	0.635	3.163	21.5	680	6.17
4	0.635	3.163	21.0	664	3.70
Ort.			20.3	640	5.56

Tablo 6.54: Pürüzlü polipropilen yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.680	3.632	16.0	441	7.69
2	0.680	3.632	18.0	496	3.85
3	0.680	3.632	18.0	496	3.85
Ort.			17.3	477	5.13

Tablo 6.55: Paslanmaz çelik yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.645	3.267	35.0	1071	6.06
2	0.645	3.267	31.0	949	6.06
3	0.645	3.267	33.0	1010	0
Ort.			33.0	1010	4.04

Tablo 6.56: Bakır yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.625	3.068	35.2	1147	5.71
2	0.625	3.068	38.7	1261	3.66
3	0.625	3.068	38.1	1242	2.05
Ort.			37.3	1217	3.20

Tablo 6.57: EPDM yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.615	2.971	12.8	411	1.35
2	0.615	2.971	12.1	431	3.50
3	0.615	2.971	12.1	407	2.16
Ort.			12.4	416	2.34

Tablo 6.58: SBR yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.615	2.971	12.1	407	1.09
2	0.615	2.971	13.4	451	9.54
3	0.615	2.971	11.2	377	8.45
Ort.			12.2	412	6.36

Tablo 6.59: SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimer yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.510	2.043	11.5	563	2.82
2	0.510	2.043	12.0	587	1.41
3	0.510	2.043	12.0	587	1.41
Ort.			11.8	579	1.88

Tablo 6.60: Süperhidrofob SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 kopolimer yüzey üzerinde yapılan buz yapışma testleri.

No	Buz Çapı (cm)	A (Yüzey Alanı, m ²)×10 ⁵	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)	% Sapma
1	0.455	1.626	11.4	701	0.59
2	0.455	1.626	11.0	677	2.94
3	0.455	1.626	11.6	713	2.35
Ort.			11.3	697	1.96

6.5.1. Solvent Emdirilmiş Filtre Kağıdı Yüzeyler Üzerinde Yapılan Buz Yapışma Testleri

Selüloz esaslı filtre kâğıdı ve gliserin, formamid, etilen glikol ve Fluorinert FC-70 emdirilmiş filtre kâğıdı yüzeyler üzerine su damlası damlatıldığı zaman su yüzey üzerinde yayıldığından dolayı bu yüzeyler üzerindeki buz yapışma testleri için farklı bir yöntem uygulanmıştır. Elimizdeki yüzeyler içerisinde en az kuvvetle buz hareket ettirebildiğimiz PTFE yüzey üzerinde Bölüm 6.4’de açıklandığı gibi buz oluşumu sağlandıktan sonra bu buz filtre kağıdı ve gliserin emdirilmiş filtre kağıdı üzerine aktarılmıştır. Donmuş damla -10°C ’daki iklimlendirme kabini içerisine alınıp diğer yüzeylerin testlerinin yapıldığı prosedüre uygun şekilde bekletildikten sonra analog dinamometre ile buz damlasının kopması için harcanması gereken kuvvet saptanmıştır.

Bunun yanında PTFE yüzey üzerinde bölüm 6.4’de açıklandığı gibi buz oluşumu sağlandıktan sonra bu buz gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş filtre kağıdı yüzeyler üzerine aktarılmıştır. Donmuş damlalar -10 , -20 ve -30°C ’daki iklimlendirme kabini içerisine alınıp 30 dakikadan 4 saate kadar bekletilmiştir. Gliserin, formamid, etilen glikol, fluorinert FC-70 emdirilmiş selüloz esaslı filtre kağıdı üzerinde oluşturulan buz neredeyse hiç kuvvet harcamadan ($\sim 0.3-0.5\text{N}$) yüzey üzerinden uzaklaştırılabilmektedir. Saptanan bu kuvvet değerinin buzun yüzey alanına bölünmesiyle $50\ \mu\text{l}$ hacmindeki su damlasının donması sonucu oluşan buz gliserin, formamid, etilen glikol ve Fluorinert FC-70 emdirilmiş selüloz esaslı filtre kâğıdı yüzeyi üzerinden koparabilmek için uygulanması gereken basınç değeri 16 ± 3 kPa olarak rapor edilebilir.

6.5.2. Buz Yapışma Testlerinin Karşılaştırılması

PTFE, Alüminyum, cam lamel, bakır, paslanmaz çelik, düz PP, pürüzlü PP, SBR, SBR-g-Zonyl TA-N-50.00, kütlece % 30 A200/R974 silika karışımı kullanarak süperhidrofob özellik kazandırılmış SBR-g-Zonyl TA-N-50.00, gliserin, formamid, etilen glikol, Fluorinert FC-70 emdirilmiş selüloz bazlı filtre kâğıdı yüzeyler üzerinde oluşturulan buz koparmak için gereken kuvvet değerleri saptanmıştır. Yukarıda belirtilen yüzeyler üzerine oda sıcaklığında $50\ \mu\text{l}$ hacminde saf su damlatılarak damla oluşturulmuştur. Üzerinde damla oluşturulmuş yüzey -30 ± 2

°C'deki derin dondurucuda 15 dakika boyunca donmaya bırakılmıştır. Donmuş damla -10°C'daki iklimlendirme kabini içerisine alınıp burada da yaklaşık 15 dakika bekletildikten sonra analog dinamometre ile buz damlasının kopması için harcanması gereken kuvvet saptanmıştır. Saptanan kuvvet değerinin buzun yüzey alanına bölünmesiyle 50 µl hacmindeki su damlasının donması sonucu oluşan buzlu yüzey üzerinden koparabilmek için uygulanması gereken basınç değerine ulaşılmıştır.

Tablo 6.61: Farklı yüzeyler üzerinde yapılan buz yapışma testlerinin karşılaştırılması.

Yüzey	$\theta_e \pm 1$	F, Kuvvet (Newton)	P, Basınç (kPa)
Cam lamel	34	47.0	528±22
Bakır	75	37.3	1217±34
Paslanmaz Çelik	76	33.0	1010±41
Alüminyum	88	26.9	731±53
Polipropilen	95	20.3	640±36
Polipropilen-pürüzlü	97	17.3	477±24
SBR	98	12.2	412±26
EPDM	102	12.4	416±10
PTFE	105	7.0	268±13
SBR-g-Zonyl TA-N-50.00	119	11.8	579±11
SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 + Wt. % 30 A200/R974	162	11.3	697±14

Tablo 6.61'de kullandığımız yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları ile birlikte buzun yüzey üzerinden koparılması için gereken kuvvet (Newton) ve basınç (kPa) değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Denemeler sonucunda oluşturulan damlayı yüzey üzerinden koparmak için harcamamız gereken kuvvet bakımından en yüksek değer cam üzerinde gözlenmiştir. Bununla beraber cam üzerinde oluşturulan 50 µl hacminde saf suyun yüzey üzerinde kapladığı alan diğer yüzeylere göre yüksektir. Çünkü denemeye aldığımız cam lamel üzerindeki su temas açısı 34° bulunmuş olup bu açı değeri oldukça küçüktür bir başka deyişle su damlası cam yüzey üzerinde yayılmaktadır. Bunun sonucu olarak saptanan kuvvet değerinin buzun yüzey alanına bölünmesiyle cam lamel üzerinde hesaplanan basınç değeri 528±22 kPa'dır ve bu değer Tablo 6.61'de belirtilen yüzeylere göre ortalama bir

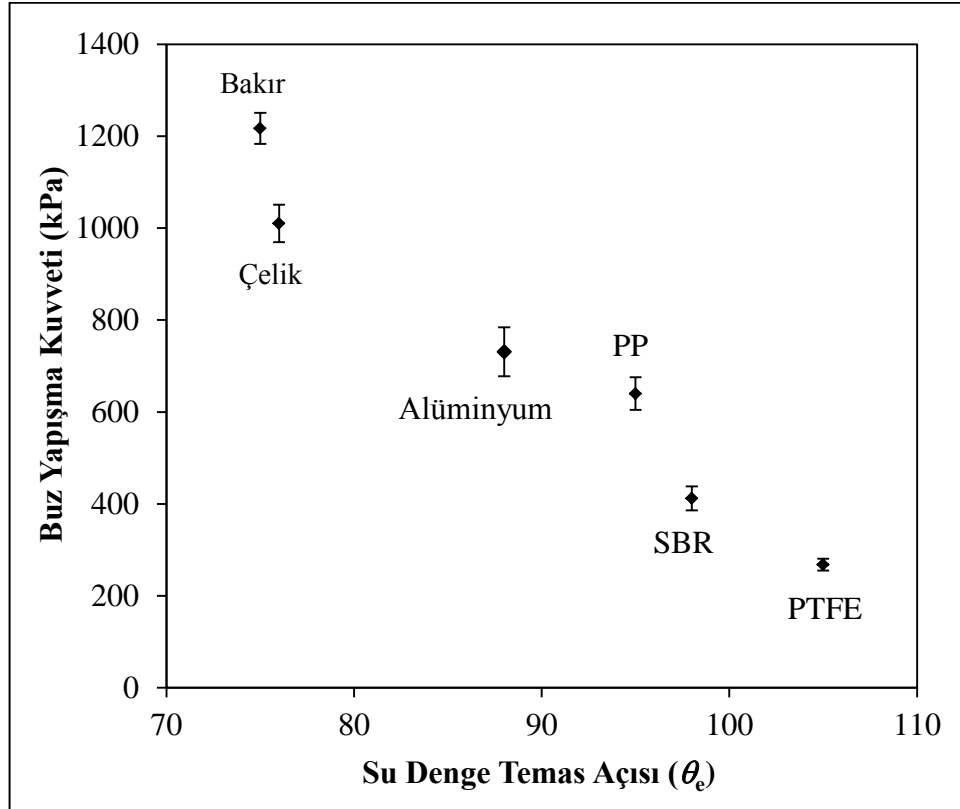
değerdir. Yapılan denemeler sonucunda su temas açısı 75° olan bakır yüzey üzerine $50 \mu\text{l}$ saf su damlatılarak oluşturulan buzun yüzey üzerinden koparılması için 37.3 Newtonluk bir kuvvet ve 1217 ± 34 kPa değerinde basınca ihtiyaç vardır. Bu basınç değeri denemeye aldığımız yüzeyler arasında en yüksek olanıdır. Yapılan denemeler sonucunda su temas açısı 76° olan paslanmaz çelik yüzey ve su temas açısı değeri 88° olan alüminyum yüzey üzerine $50 \mu\text{l}$ saf su damlatılarak oluşturulan buzun yüzey üzerinden koparılması için sırasıyla 33.0 ve 26.9 Newtonluk bir kuvvet ve yine sırasıyla 1010 ± 41 ve 731 ± 53 kPa değerinde basınca ihtiyaç vardır. Su temas açısı 95° olan düz PP yüzey üzerine $50 \mu\text{l}$ saf su damlatılarak oluşturulan buzun yüzey üzerinden koparılması için 20.3 Newtonluk bir kuvvet 640 ± 36 kPa değerinde basınca ihtiyaç duyulurken su temas açısı 97° olan pürüzlü PP yüzey üzerinde oluşturulan buz için bu değerler 17.3 Newton ve 477 ± 24 kPa olarak saptanmıştır. Buz yapışma değerindeki düşüş pürüzlü PP yüzey üzerindeki hava paketçiklerinden kaynaklanmaktadır. SBR kauçuk üzerindeki buz yapışma kuvveti 412 ± 26 kPa olarak bulunurken perfloroalkil etil akrilat aşılınmış SBR kauçuk üzerinde (SBR-g-Zonyl TA-N-50.00) bu değer 579 ± 11 kPa ve kütlece % 30 A200/R974 silika karışımı kullanılarak süperhidrofob özellik kazandırılmış kauçuk yüzey üzerinde bu değer 697 ± 14 kPa olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar süperhidrofob kauçuk yüzeyin süperhidrofob özellik kazandırılmamış kauçuk yüzeye nazaran buz yapışma kuvvetini azaltmadığını bilakis arttırdığını göstermektedir.

Buz yapışma kuvveti testine tabi tutulan bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeyler düz olup bu yüzeylerde su temas açısı ve serbest yüzey enerjinin buz yapışma kuvvetine olan etkileri incelenmiştir. Bahsedilen yüzeylerin su, formamid, etilen glikol, metilen iyodür ve α -bromonaftalen ile yaptığı denge temas açısı sonuçları ve Van Oss-Good yöntemiyle hesaplanan toplam serbest yüzey enerji (mN/m) değerleri Tablo 6.62'de verilmiştir. Bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeylerinin buz yapışma kuvveti değerlerinin su denge temas açıları ile olan değişimi Şekil 6.25'de grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğe göre kullandığımız yüzeylerin su denge temas açısı değerleri 75 ila 105° arasında değişirken buz yapışma kuvveti değerleri 1217 ila 268 kPa arasında değişmiştir ve su denge temas açısı değerlerinin artmasıyla buz yapışma kuvveti değerleri azalmıştır.

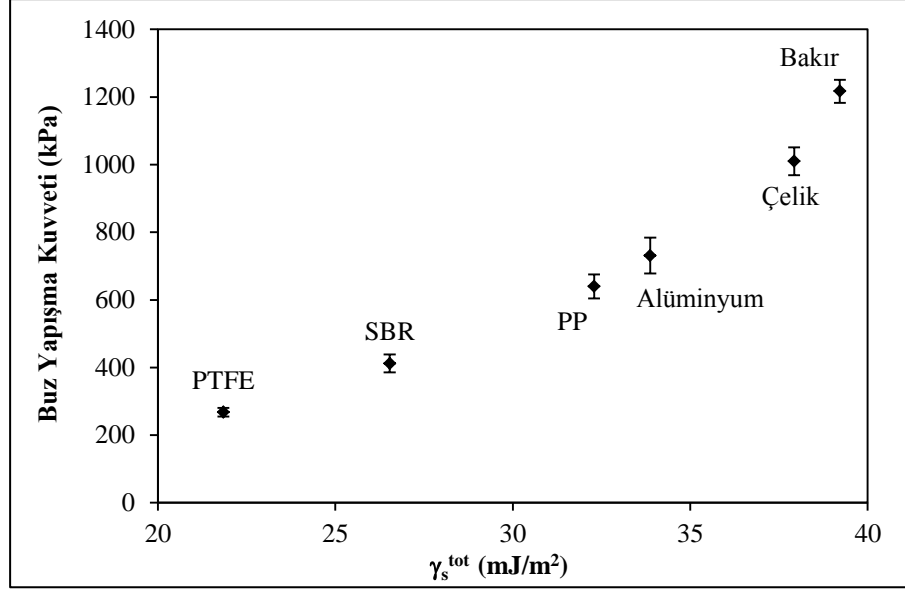
Buz yapışma kuvveti testine tabi tutulan bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeylerinin buz yapışma kuvveti değerlerinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile olan değişimi Şekil 6.26'da grafiğe geçirilmiştir.

Tablo 6.62: Buz yapışma testine tabi tutulan yüzeylerin su ve farklı yüzey gerilimine sahip organik sıvılarla yaptığı denge temas açısı sonuçları ve toplam serbest yüzey enerji değerleri.

Yüzey	Su (°)	MeI (°)	Br (°)	Form (°)	EG (°)	γ_s^{Tot}
Bakır	75	42	39	55	54	39.2
Paslanmaz Çelik	76	51	42	54	52	37.9
Alüminyum	88	52	45	70	60	33.9
Polipropilen	95	56	46	77	66	32.3
SBR	98	63	62	78	68	26.5
PTFE	105	72	69	91	85	21.8



Şekil 6.25: Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin su denge temas açısı ile değişimi.



Şekil 6.26: Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile değişimi.

Elde edilen grafiğe göre kullandığımız yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri 21.8 ila 39.2 mJ/m² arasında değişirken buz yapışma kuvveti değerleri 268 ila 1217 kPa arasında değişmiştir ve yüzeylerin serbest yüzey enerji değerlerinin artmasıyla buz yapışma kuvveti değerleri de kademeli olarak artmıştır.

6.6. Damla Donma Süresi Testleri

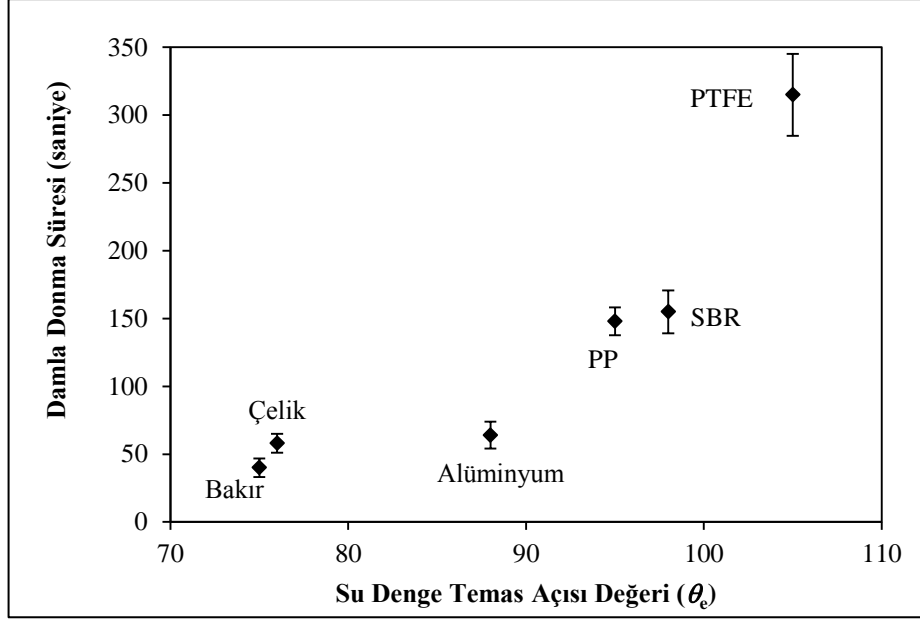
PTFE, Alüminyum, cam lamel, bakır, paslanmaz çelik, düz PP, pürüzlü PP, SBR, EPDM, SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 ve kütlece % 30 A200/R974 silika karışımı kullanılarak süperhidrofob özellik kazandırılmış SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 yüzeyler üzerine 24 µl hacimde su damlası damlatılarak oluşturulan damlanın yüzeyler üzerinde ne kadar sürede dondukları Bölüm 5.2.8’de anlatıldığı gibi tespit edilmiştir. Tablo 6.63’de, kullandığımız yüzeylerin damla donma süreleri saniye olarak rapor edilmiştir. Tablo 6.63’deki değerler toplu olarak incelenirse hiçbir diğer koşul değiştirilmeden farklı yüzeyler üzerinde yapılan denemelerde farklı damla donma süreleri elde edilmiştir. Bir başka deyişle yüzeyin tipi, yüzey üzerindeki su damlasının donma süresini etkilemiştir. Yapılan denemeler sonucunda bakır yüzey üzerindeki su damlası 40±7 saniye içerisinde donarken, PTFE yüzey üzerinde bu rakam 315±30 saniye olarak tespit edilmiştir. 102° su denge temas açısı gösteren EPDM yüzey üzerindeki su damlası 98±11 saniye içerisinde donarken, 98° su denge

temas açısı gösteren SBR yüzey üzerinde bu değer 155±16 saniye olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar SBR kauçuğunun -10°C ve % 58±3RH koşullarında yüzeyi üzerindeki 24µl hacimdeki su damlasını EPDM kauçuğuna nazaran yaklaşık 57 saniye daha fazla donmadan muhafaza edebildiğini göstermektedir. Su denge temas açısı 119° olan perfloro akrilat aşılansmış SBR yüzey üzerindeki su damlası 85±10 saniye içerisinde donarken silika partikül ile süperhidrofob hale getirilen ve 162° su denge temas açısı gösteren perfloro akrilat aşılansmış SBR yüzeyinde bu değer 85±11 saniye olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre SBR kauçuğuna perfloro akrilat aşılansmış SBR kauçuğunu süperhidrofob hale getirmenin damla donma süresine etkisi neredeyse yoktur. Bunun yanı sıra farklı yüzeyler üzerindeki damla donma süreleri 40 ila 315 saniye arasında değişmiştir ve üzerindeki su damlasının en kısa sürede donduğu yüzey olarak bakır tespit edilirken, damlayı donmadan en uzun süre üzerinde muhafaza eden yüzey olarak PTFE tespit edilmiştir.

Tablo 6.63: Farklı yüzeyler üzerinde yapılan damla sonma süresi testleri.

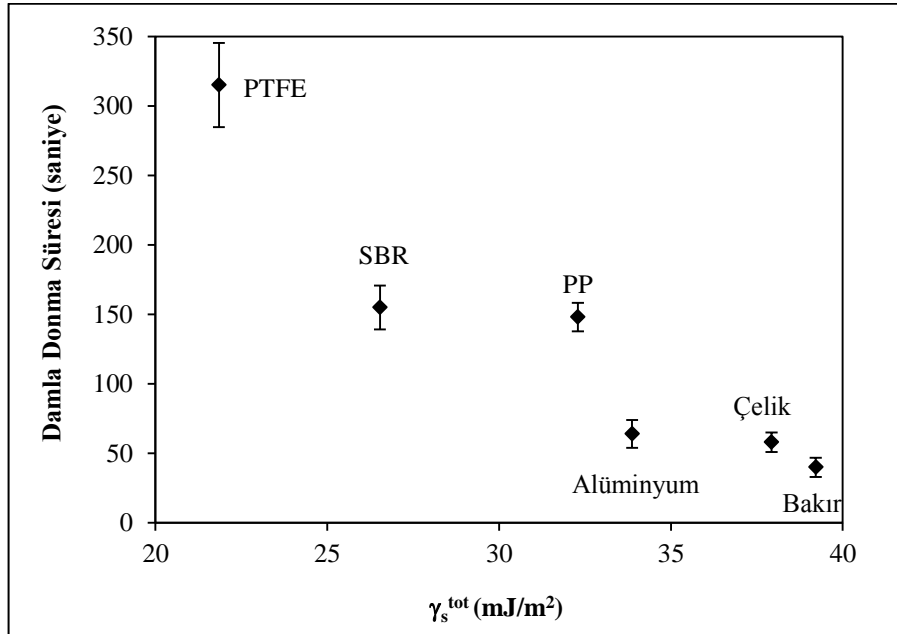
Yüzey	$\theta_e \pm 1$	Damla donma süresi (sn)
Cam lamel	34	48±6
Bakır	75	40±7
Paslanmaz Çelik	76	58±7
Alüminyum	88	64±10
Polipropilen	95	148±10
Polipropilen-pürüzlü	97	264±22
SBR	98	155±16
EPDM	102	98±11
PTFE	105	315±30
SBR-g-Zonyl TA-N-50.00	119	85±10
PP-Elyaf	135	70±5
SBR-g-Zonyl TA-N-50.00 + % 30 A200/R974	162	85±11

Damla donma süresi testine tabi tutulan bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeyler üzerindeki su damlasının donma değerlerinin yüzeylerin denge temas açısı değerleri ile olan değişimi Şekil 6.27'de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 6.27: Su damlasının donma süresinin su denge temas açısı ile değişimi.

Elde edilen grafiğe göre kullandığımız yüzeylerin su denge temas açısı değerleri 75° den 105° ye artarken -10°C ve $\% 58 \pm 3\text{RH}$ koşullarında bekletilen $24\mu\text{l}$ hacimdeki su damlasının donma süresi de 40 saniyeden 315 saniye değerine yükselmiştir.



Şekil 6.28: Yüzeyler üzerindeki buz yapışma kuvvetinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile değişimi.

Damla donma süresi testine tabi tutulan bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeyler üzerindeki su damlasının donma sürelerinin yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri ile olan değişimi Şekil 6.28’de grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğe göre kullandığımız yüzeylerin serbest yüzey enerji değerleri 21.8 ila 39.2 mJ/m² arasında değişirken yüzeyler üzerindeki 24 µl musluk suyu damlasının –10°C ve %58±3RH koşullarındaki iklimlendirme kabini içerisinde donma süreleri 40 ila 315 saniye arasında değişmiştir ve yüzeylerin serbest yüzey enerji değerlerinin artmasıyla damla donma süresi değerleri kademeli olarak azalmıştır.

7. SONUÇLAR

SBR, EPDM, IR ve NR kauçuklarından hazırlanmış yüzeyler üzerine farklı kaynama noktalarına sahip organik solventleri emdirebilmek amacıyla bu kauçuklar oda sıcaklığında S_2Cl_2 ile çapraz bağlanarak cam lameller üzerine kaplandı. Uygun kauçuk/solvent çifti tespitine yönelik çalışmaların sonucunda SBR ve EPDM kauçuğu ile polialfaolefin ve silikon yağı buz birikim testlerinde kullanılmak için seçildi. İklimlendirme kabini içerisinde önce standart olarak seçilen alüminyum ve PTFE yüzeyler üzerine $-2^{\circ}C$ 'de aşırı soğutulmuş su püskürtülerek buz birikim testleri yapıldı. PTFE yüzey üzerinde biriken buz miktarı $742\pm 33 \text{ g/m}^2$ iken alüminyum yüzey üzerinde biriken buz miktarı $880\pm 30 \text{ g/m}^2$ bulundu. Daha sonra $-2^{\circ}C$ 'de yapılan buz birikim testlerinde, sadece kauçuk ve kauçuk/solvent çiftleri $925-968 \text{ g/m}^2$ arası buz birikimi gösterdi. Buna göre, üzerine emdirdiğimiz silikon yağı ve polialfaolefin solventi olan ve bu solventleri 15 günden fazla tutabilen bu kauçuk yüzeyler üzerindeki buz birikim miktarları, referans alınan PTFE ve alüminyuma göre daha yüksek bulundu.

Daha hidrofob bir polimer elde etmek için SBR kauçuğuna, perfloroalkil etil akrilat (Zonyl TA-N) monomeri aşılandı ve elde edilen bu polimerler hidrofilik ve hidrofobik silika partiküllerle karıştırılarak cam lameller üzerine kaplandı. Yapılan bu süperhidrofobik kaplamaların su temas açısı 162° ve hegzadekan temas açısı 147° 'ye ulaştı. Ancak $-2^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen buz birikim testleri sonucunda süperhidrofob kaplama üzerinde $818\pm 8 \text{ g/m}^2$ buz birikimi gözlemlendi. Bu değer referans malzeme olarak kabul ettiğimiz PTFE ($742\pm 33 \text{ g/m}^2$) yüzeye göre dezavantajlıdır.

Çeşitli sıvıları emdirebildiğimiz hidrofob taşıyıcı olan PP-elyaf ve hidrofob taşıyıcı olan selüloz esaslı filtre kağıdı kullanarak bunalar çeşitli sıvılar emdirip buz birikim testlerine tabi tutuldu. $-2^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen buz birikim testlerinde PAO-6 (895 g/m^2), silikon yağı (841 g/m^2) ve dekametilsiklopentasiloksan (839 g/m^2) emdirilmiş PP-elyaf yüzeyler buz birikim miktarını PTFE'a göre azaltmadı. Ancak, hidrojen bağı yapabilen hidrofobik solvent olarak emdirilen etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilmiş PP-elyaf yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları sırasıyla 723 , 677 ve 515 g/m^2 bulundu. En az buz birikimine sebep olan gliserin emdirilmiş PP-elyaf yüzey ise aynı şartlar altında buz birikimi testine sokulan PTFE yüzeye göre

m²'de % 31, alüminyum yüzeye göre ise m²'de % 41 daha az buz birikimine sebep oldu.

Daha sonra etilen glikol, formamid ve gliserin bu defa selüloz esaslı filtre kâğıdına emdirilerek buz birikim testine tabi tutuldu. -2°C'de gerçekleştirilen buz birikim testlerinde etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilen filtre kağıdı yüzeyler üzerinde biriken buz miktarları sırasıyla 509±18 g/m², 464±31 g/m² ve 266±14 g/m² bulundu. Hidrojen bağı yapabilen bu solventler buz birikim miktarını referans olarak kabul ettiğimiz PTFE ve alüminyuma göre ciddi oranda azalttı. En az buz birikimine sebep olan gliserin emdirilen filtre kağıdı yüzey, aynı şartlar altında buz birikimi testine sokulan PTFE yüzeye göre m²'de % 64, alüminyum yüzeye göre ise m²'de % 70 daha az buz birikimine sebep oldu. Bundan sonra filtre kağıdı üzerindeki bu denemeler -5°C'de tekrarlanarak ortam sıcaklığının buz birikim miktarına olan etkisi saptandı ve bulunan sonuçlar aynı sıcaklıkta test edilen alüminyum ve PTFE referans yüzey sonuçları ile karşılaştırıldı. -5°C'de gerçekleştirilen buz birikim testlerinde PTFE yüzey üzerinde biriken buz miktarı 967±22 g/m² ve alüminyum yüzey üzerinde 977±20 g/m² olarak tespit edildi. -5°C'de etilen glikol, formamid ve gliserin emdirilen filtre kağıdı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen buz birikim testlerinde yüzey üzerinde biriken buz miktarları sırasıyla 587±25 g/m², 621±34 g/m², ve 626±34 g/m²'dir. Buna göre -5°C'de gerçekleştirilen testlerde gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilen filtre kâğıdı yüzeyler aynı şartlar altında buz birikimi testine sokulan PTFE yüzeye göre m²'de % 35 ila % 39, alüminyum yüzeye göre ise m²'de % 36 ila % 40 daha az buz birikimine sebep olarak avantaj sağladı.

Buz yapışma kuvveti testine tabi tutulan bakır ($\theta_e=75^\circ$), paslanmaz çelik ($\theta_e=76^\circ$), alüminyum ($\theta_e=88^\circ$), PP ($\theta_e=95^\circ$), SBR ($\theta_e=98^\circ$) ve PTFE ($\theta_e=105^\circ$) yüzeylerde su temas açıları ve serbest yüzey enerji değerlerinin buzun o yüzeye yapışma kuvvetine olan etkileri incelendi. Su denge temas açısı değerlerinin 75°'den 105°'ye kadar artmasına bağlı olarak buz yapışma kuvveti değerleri 1217 kPa değerinden 268 kPa değerine kadar kademeli olarak azaldı. Diğer yandan serbest yüzey enerji değerleri 21.8 ila 39.2 mJ/m² arasında değişen bu yüzeylerde serbest yüzey enerji değerinin 21.8 mJ/m²'den 39.2 mJ/m²'ye kadar artmasına bağlı olarak buz yapışma kuvveti değerleri de 268 kPa değerinden 1217 kPa değerine kadar kademeli olarak arttı. Öte yandan gliserin, formamid ve etilen glikol emdirilmiş selüloz esaslı filtre kağıdı üzerindeki buz yapışma kuvveti (16±3kPa) çok düşük

bulundu ve bu yüzeyler üzerinde oluşturulan buz damlası neredeyse hiç kuvvet harcamadan (~0.3-0.5N) yüzey üzerinden uzaklaştırılabilmektedir.

Yüzey üzerinde damla donma süresi testine tabi tutulan bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, PP, SBR ve PTFE yüzeylerde su temas açıları ve serbest yüzey enerji değerlerinin damla donma süresine olan etkileri incelendi. Yüzeyler üzerindeki su denge temas açısı değerlerinin 75°'den 105°'ye kadar artmasına bağlı olarak damla donma süresi değerleri 40 saniye değerinden 315 saniye değerine kadar kademeli olarak arttı. Diğer yandan yüzeylerin serbest yüzey enerji değerinin 21.8 mJ/m²'den 39.2 mJ/m²'ye kadar artmasına bağlı olarak damla donma süresi değerleri de 315 saniye değerinden 40 saniye değerine kadar kademeli olarak azaldı.

Aşılınmış SBR-g-Zonyl TA-N kopolimer/toluen çözeltileri belli oranlarda hidrofilik (A200) ve hidrofobik (R974) silikalarla karıştırılarak cam lameller üzerine püskürtmeyle yöntemiyle kaplandığında pürüzlü süperhidrofob ve oleofob yüzeyler elde edildi. Ağırlıkça % 3'lük SBR-g-Zonyl TA-N/toluen çözeltisi içerisine polimer miktarının % 30'u kadar A200 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı 143° ile 158° arasında değişirken aynı oranda R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değerleri ise 146° ile 161° arasında değişti. Buna % 30'u kadar A200/R974 silika partikül ilave edilerek hazırlanan yüzeylerin suyla yaptığı temas açısı değerleri ise 149° ile 162° arasında değişti. Ağırlıkça % 3'lük SBR-g-Zonyl TA-N-50.0 kopolimer/toluen çözeltisi içerisine polimer miktarının % 30'u kadar A200/R974 silika partikül karışımı ilave edilerek ve püskürtülerek hazırlanan yüzeyde 162° su temas açısı ve 147° hegzaedek an temas açısı ile maksimum değere ulaştı. Bu yüzeydeki sonuçlar halen bir kauçuk yüzey için elde edilmiş olan en yüksek açılardır.

Bu çalışmada genel olarak, gerek kauçuk malzemeye perfloro akrilat aşılacak, gerek aşılınmış kauçuğu süperhidrofob hale getirmek, gerekse kauçuk malzemelere PAO-6 ve silikon yağı gibi uzun zincirli hidrokarbon solventler emdirmek o yüzey üzerindeki buz birikim miktarını referans malzeme olarak kullandığımız PTFE ve alüminyuma göre azaltmadı. Bu çalışmaya başlarken örnek aldığımız florlu solvent olan Florinert'in de bu koşullar altında daha kötü sonuç verdiği saptandı. Bu duruma çare olarak hangi solventlerin bu amaçla kullanılabileceği PP-elyaf ve filtre kağıdı ile test edildiğinde en iyi sonucu hidrofilik gliserinin verdiği saptandı. Bu solvent buharlaşmamakta ve temas ettiği aşırı soğutulmuş su damlası ile hidrojen bağı yaparak donma noktasını hızla düşürmektedir. Ancak bunun endüstriyel olarak

uygulanabilmesi için gliserini bünyesinde uzun süre kaybetmeden taşıyabilecek bir yüzey malzemesinin geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Alizadeh A., Yamada M., Li R., Shang W., Otta S., Zhong S., Ge L., Dhinojwala A., Conway K. R., Bahadur V., Vinciguerra A. J., Stephens B., Blohm M. G., (2012), “Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces”, *Langmuir*, 28, 3180–3186.

Anand S., Paxson A T., Dhiman R., Smith J D., Varanasi K. K., (2012), “Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces”, *ACS Nano*, 6 (11), 10122–10129.

Antonini C., Innocenti M., Horn T., Marengo M., Amirfazli A., (2011), “Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems”, *Cold Regions Science and Technology*, 67, 58–67.

Atkins P., De Paula J., (2006), “Physical Chemistry”, 8th Edition, W. H. Freeman and Company.

Atkins P. W., (2001), “Fizikokimya (Çeviri editörleri: Salih Yıldız, Hamza Yılmaz, Esmâ Kılıç)”, Birinci baskı, Bilim Yayıncılık.

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.

Bixler G. D., Theiss A., Bhushan B., Lee S. C., (2014), “Anti-fouling properties of microstructured surfaces bio-inspired by rice leaves and butterfly wings”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 419, 114–133.

Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., (2013), “Anti-icing potential of superhydrophobic coatings”, *Mendelev Communications*, 23, 3–10.

Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Ivanov V. K., Pashinin A. S., (2013), “Durable icephobic coating for stainless steel”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (7), 2549–2554.

Bragg, M. B., (1996), “Aircraft aerodynamic effects due to large droplet ice accretions”, AIAA Paper, 96-0932, 34th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno NV, 15-18 January.

Braundrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R., (1999) “Polymer Handbook”, 4th Edition, John Wiley and Sons.

Brydon A., Burnett G. M., Cameron G. G., (1973), “Free-Radical grafting of monomers to polydienes. I. Effect of reaction conditions on grafting of styrene to polybutadiene”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 11, 3255–3269.

Cantrell W., Kostinski A., Szedlak A., (2011), “The heat of freezing for supercooled water : Measurements at atmospheric pressure”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 5729–5734.

Cao L., Jones A. K., Sikka V. K., Wu J., Gao D., (2009), “Anti-icing superhydrophobic coatings”, *Langmuir*, 25 (21), 12444–12448.

Cengiz U., Avci M. Z., Erbil H. Y., Sarac A. S., (2012), “Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning”, *Applied Surface Science*, 258 (15), 5815–5821.

Cengiz U., Gengec N. A., Erbil H. Y., (2013), “Surface characterization of flat and rough films of perfluoromethacrylate-methylmethacrylate statistical copolymers synthesized in CO₂-expanded monomers”, *Colloid and Polymer Science*, 291 (3), 641–652.

Ceylan D., Okay O., (2007), “Macroporous polyisobutylene gels: A novel tough organogel with superfast responsivity”, *Macromolecules*, 40 (24), 8742–8749.

Ceylan D., Dogu S., Karacik B., Yakan S. D., Okay O. S., Okay O., (2009), “Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater”, *Environmental Science & Technology*, 43 (10), 3846–3852.

Chang K. C., Lu H. I., Peng C. W., Lai M. C., Hsu S. C., Hsu M. H., Tsai Y. K., Chang C. H., Hung W. I., Wei Y., Yeh J., (2013), “Nanocasting technique to prepare lotus-leaf-like superhydrophobic electroactive polyimide as advanced anticorrosive coatings”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5 (4), 1460–1467.

Chen Y., Zhang Y., Shi L., Li J., Xin Y., Yang T., Guo Z., (2012), “Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging”, *Applied Physics Letters*, 101, 033701.

Chen J., Liu J., He M., Li K., Cui D., Zhang Q., Zeng X., Zhang Y., Wang J., Song Y., (2012), “Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion”, *Applied Physics Letters*, 101, 111603.

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”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 4026–4030.

Chen L.; Geissler A., Bonaccorso E., Zhang K., (2014), “Transparent slippery surfaces made with sustainable porous cellulose lauroyl Ester Films”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 6969–6976.

Çengel Y. A., Boles M. A., (1996), “Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik (Türkçesi: Taner Derbentli)”, 2. Baskı, McGraw Hill.

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, 231603.

Davis A., Yeong Y. H., Steele A., Bayer I. S., Loth E., (2014), “Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 9272–9279.

Debenedetti P. G., Stanley H. E., (2003), “Supercooled and glassy water”, *Physics Today*, 56 (6), 40–46.

Debenedetti P. G., (2003), “Supercooled and glassy water”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, R1669–R1726.

Doğancı M. D., (2014), “Damla Buharlaşması ile Yüzeğe Kontrollü Nano ve Mikro Malzeme Kaplama ve Uygulamaları”, Doktora Tezi, GebzeTeknik Üniversitesi.

Dogu S., Okay O., (2008), “Tough organogels based on polyisobutylene with aligned porous structures”, *Polymer*, 49, 4626–4634.

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”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 6998-7003.

Epstein A. K., Wong T.-S., Belisle R. A., Boggs E. M., Aizenberg J., (2012), “Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (33), 13182–13187.

Erbil H. Y., Demirel A L., Avci, Y., Mert O., (2003), “Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface”, *Science*, 299, 1377–1380.

Erbil H. Y., (1994), “Work of adhesion between water and substituted aromatic hydrocarbons”, *Langmuir*, 10, 286–290.

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

Erbil H. Y., (2014), “The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review”, *Surface Science Reports* 2014, 69, 325–365.

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

Farzaneh M., Ryerson C. C., (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.

Good R. J., (1992), "Contact angle, wetting, and adhesion: A critical review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6 (12), 1269–1302.

Gönül N., (2000), "Çok Fazlı Sistemler (I) Yüzey kimyası ve Kolloidler", Yayın No: 81, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları.

Guo P., Zheng Y., Wen M., Song C., Lin Y., Jiang L., (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, 161609.

He M., Wang J., Li H., Jin X., Wang J., Liu B., Song Y., (2010), "Superhydrophobic film retards frost formation", *Soft Matter*, 6, 2396–2399.

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

He M., Li H., Wang J., Song Y., (2011), "Superhydrophobic surface at low surface temperature", *Applied Physics Letters*, 98, 093118.

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.

Hejazi V., Sobolev K., Nosonovsky M., (2013), "From superhydrophobicity to icephobicity: Forces and interaction analysis", *Scientific reports*, 3, 2194.

Hinchiranan N., Wannako P., Paosawatyanong B., Prasassarakich P., (2013), "2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate-graft-natural rubber: Synthesis and application as compatibilizer in Natural Rubber/fluoroelastomer blends", *Materials Chemistry and Physics*, 139, 689–698.

Huang N.-J., Sundberg D. C., (1995), "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. I. A detailed kinetic model for solution polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2533–2549.

Huang N.-J., Sundberg D. C., (1995), "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. II. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using AIBN initiator in solution polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2551–2570.

Huang N.-J., Sundberg D. C., (1995), "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. III. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using benzoyl peroxide initiator in solution polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2571–2586.

Huang N.-J., Sundberg D. C., (1995), “Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. IV. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto vinyl-polybutadiene using benzoyl peroxide and AIBN initiators in solution polymerization”, 33, 2587–2603.

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, 5644–5651.

Huggins M. L., (1942), “The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration”, *Journal of the American Chemical Society*, 64, 2716–2718.

Jafari R., Menini R., Farzaneh M., (2010), “Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings”, *Applied Surface Science*, 257, 1540–1543.

Jiang D. D., Wilkie C. A., (1997), “Chemical initiation of graft copolymerization of methyl methacrylate onto styrene-butadiene block copolymer” *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 35, 965-973.

Jiang D. D., Wilkie C. A., (1998), “Graft copolymerization of methacrylic acid, acrylic acid and methyl acrylate onto styrene-butadiene block copolymer” *European Polymer Journal*, 34 (7), 997-1006.

Jiang X., Zou D., 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”, 27, 3059–3066.

Karakutuk I., Okay O., (2010), “Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters”, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 585–595.

Kim P., Wong T. S., Alvarenga J., Kreder M. J., Adorno-Martinez W. E., Aizenberg J., (2012), “Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance”, *ACS Nano*, 6 (8), 6569–6577.

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-infused substrates”, *Nano Letters*, 13, 1793–1799.

Kraemer E. O., (1938), “Molecular weights of celluloses and cellulose derivatives”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 1200–1203.

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

Kulinich S. A., Farzaneh M., (2009), “How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces”, *Langmuir*, 25 (16), 8854–8856.

Kulinich S. A., Farzaneh M., (2011), “On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings”, *Cold Regions Science and Technology*, 65, 60–64.

Kulinich S. A., Farhadi S., Nose K., Du X. W., (2011), “Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent?” *Langmuir*, 27 (1), 25–29.

Laforte J. L., Allaire M. A., Laflamme J., (1998), “State-of-the-art on power line de-icing”, *Atmospheric Research*, 46, 143–158.

Lafuma A., Quéré D., (2011), “Slippery pre-suffused surfaces”, *EPL (Europhysics Letters)*, 96 (5), 56001.

Li K., Xu S., Shi W., He M., Li H., Li S., Zhou X., Wang J., Song Y., (2012), “Investigating the effects of solid surfaces on ice nucleation”, *Langmuir*, 28, 10749–10754.

Li H., Zhao Y., Yuan X., (2013), “Facile preparation of superhydrophobic coating by spraying a fluorinated acrylic random copolymer micelle solution”, *Soft Matter*, 9, 1005.

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 and Interfaces*, 5, 6704–6711.

Li X., Yang B., Zhang Y., Gu G., Li M., Mao L., (2014), “A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69, 441–447.

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, 789–794.

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, 5975–5982.

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.

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.

McNaughton D., Evans C., (1996), “High-resolution FTIR spectrum of jet-cooled CH_3CHF_2 ”, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (21), 8660–8664.

Menini R., Farzaneh M., (2009), "Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces", *Surface and Coatings Technology*, 203, 1941–1946.

Menini R., Ghalmi Z., Farzaneh M., (2011), "Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys", *Cold Regions Science and Technology*, 65, 65–69.

Meuler A. J., Smith J. D., Varanasi K. K., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E., (2010), "Relationships between water wettability and ice adhesion", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2 (11), 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 (12), 7699–7707.

Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y., (1999), "The lowest surface free energy based on –CF₃ alignment", *Langmuir*, 15, 4321–4323.

Nishino T., Urushihara Y., Meguro M., Nakamae K., (2004), "Surface properties and structures of diblock and random copolymers with perfluoroalkyl side chains", *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 364–369.

Nosonovsky M., (2011), "Materials science slippery when wetted", *Nature*, 477, 412–413.

Nosonovsky M., Hejazi V., (2012), "Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic", *ACS Nano*, 6 (10), 8488–8491.

Okay O., Durmaz S., Erman B., (2000), "Solution cross-linked poly(isobutylene) gels: Synthesis and swelling behavior", *Macromolecules*, 33, 4822–4827.

Orlov A. S., Kiselev S. A., Kiseleva E. A., Budeeva A. V., Mashukov V. I., (2013), "Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared Spectroscopy", *Journal of Applied Spectroscopy*, 80 (1), 47–53.

Ovejero G., Romero M. D., Díez E., Díaz I., (2009), "Thermodynamic modeling and Simulation of Styrene-Butadiene Rubbers (SBR) Solvent Equilibrium Staged Processes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (16), 7713–7723.

Ovejero G., Romero M. D., Díez E., Díaz I., (2010), "Thermodynamic interactions of three SBS (styrene-Butadiene-Styrene) triblock copolymers with different solvents, by means of intrinsic viscosity measurements", *European Polymer Journal*, 46 (12), 2261–2268.

Ozbay S., Erbil H. Y., (2014), "Solution copolymerization of perfluoroalkyl ethyl methacrylate with methyl methacrylate and butyl acrylate: Synthesis and surface properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 452, 9–17.

Özgür H., Gemici Z., Bayındır M., (2007), "Çöl böceği ve nilüfer çiçeğinden öğrendiklerimiz: Akıllı nano yüzeyler", *Bilim ve Teknik (Nisan)*, 52-56.

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.

Petrucci R. H., Harwood W. S., Herring F. G., (2002), “Genel Kimya: İlkeler ve Modern Uygulamalar 1 (Çeviri editörleri: Tahsin Uyar, Serpil Aksoy)”, 8. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık.

Ryerson C. C., (2011), “Ice protection of offshore platforms”, *Cold Regions Science and Technology*, 65, 97–110.

Rykaczewski K., Landin T., Walker M. L., Scott J. H. J., Varanasi K. K., (2012), “Direct imaging of complex nano- to microscale interfaces solid, liquid, and gas phases”, *ACS Nano*, 6 (10), 9326–9334.

Rykaczewski K., Anand S., Subramanyam S. B., Varanasi K. K., (2013), “Mechanism of frost formation on lubricant-impregnated surfaces”, *Langmuir*, 29, 5230-5238.

Saito H., Takai K., Yamauchi G., (1997), “A study on ice adhesiveness to water-repellent coating”, *Material Science Research International*, 3 (3), 185–189.

Saito H., Takai K., Yamauchi G., (1997), “Water and ice repellent coatings”, *Surface Coatings International*, 4, 168–171.

Sarkar D. K., Farzaneh M., (2009), “Superhydrophobic coatings with reduced ice adhesion”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 1215–1237.

Shillingford C., MacCallum N., Wong T.-S., Kim P., Aizenberg J., (2014), “Fabrics coated with lubricated nanostructures display robust omniphobicity”, *Nanotechnology*, 25, 014019.

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

Speedy R. J., (1987), “Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm”, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 , 3354–3358.

Stone H. A., (2012), “Ice-phobic surfaces that are wet”, *ACS Nano*, 6 (8), 6536–6540.

Subramanyam S. B., Rykaczewski K., Varanasi K. K., (2013), “Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces”, *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 M. L., Quéré D., (2009), “Delayed freezing on water repellent materials”, *Langmuir*, 25 (13), 7214–7216.

Urata C., Mashedier B., Cheng D. F., Hozumi A., (2013), “Unusual dynamic dewetting behavior of smooth perfluorinated hybrid films: Potential advantages over conventional textured and liquid-infused perfluorinated surfaces”, *Langmuir*, 29, 12472–12482.

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.

Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., (1988), “Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles”, *Langmuir*, 4, 884–891.

Varanasi K. K., Deng T., Smith J. D., Hsu M., Bhate N., (2010), “Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces”, *Applied Physics Letters*, 97, 234102.

Vogel N., Belisle R. A., Hatton B., Wong T. S., Aizenberg J., (2013), “Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers”, *Nature Communications*, 4, 2176-2185.

Wagner H. L., (1985), “The Mark–Houwink–Sakurada equation for the viscosity of atactic polystyrene”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14 (4), 1101-1106.

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, 8818–8824.

Wang F., Li C., Lv Y., Lv F., Du Y., (2010), “Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions”, *Cold Regions Science and Technology*, 62, 29–33.

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

Wang Y., Xue J., Wang Q., Chen Q., Ding J., (2013), “Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 3370–3381.

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: PCCP*, 15, 581–585.

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

Xiao L., Li J., Mieszkin S., Di Fino A., 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 and Interfaces*, 5, 10074–10080.

Yang J., Li W., (2013), “Preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates and the anti-icing behavior”, *Journal of Alloys and Compounds*, 576, 215–219.

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

Ye X., Zuo B., Deng M., Hei Y., Ni H., Lu X., Wang X., (2010), “Surface segregation of fluorinated moieties on poly(methyl methacrylate-ran-2-perfluorooctylethyl methacrylate) films during film formation: Entropic or enthalpic influences”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 205–214.

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.

Young T., (1805), “An essay on the cohesion of fluids”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.

Yuan Z., Bin J., Wang X., Liu Q., Zhao D., Chen H., Jiang H., (2012), “Preparation of 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.

Zhang X., Guo Y., Zhang Z., Zhang P., (2013), “Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane”, *Applied Surface Science*, 284, 319–323.

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 and Interfaces*, 5, 4053–4062.

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

ÖZGEÇMİŞ

Salih Özbay 18 Eylül 1986'da İstanbul'da doğdu. İlköğrenimine 1992 yılında İstanbul'da Suadiye Turhan ve Mediha Tansel İlköğretim okulunda başladı, 1997 yılında ilköğrenimini tamamladı. 1997 yılında İstanbul'da Maltepe Anadolu Lisesi'nde orta öğrenimine başladı, 2001 yılında orta öğrenimini tamamladı. Lise eğitimine İstanbul'da Maltepe Anadolu Lisesi'nde devam etti ve 2004 yılında lise eğitimini tamamladı. 2004 yılında Erzurum'da Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde üniversite eğitime başladı ve 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl içinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitime başladı. 2010 yılında Kimya Mühendisliğinde yüksek lisans çalışmasını bitirdikten sonra 2010 yılının ağustos ayında askerlik hizmetine başladı ve 2011 ocak ayında askerliğini tamamladı. 7 Şubat 2011'de Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında doktora çalışmasına başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ozbay S., Erbil H. Y., (2015), “Superhydrophobic and oleophobic surfaces obtained by graft copolymerization of perfluoroalkyl ethyl acrylate onto SBR rubber”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481, 537–546.