



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

KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

**MİKRODESENLENMİŞ POLİSTİREN-POLİKARBONAT
YÜZEYLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAVUZ ZENGİN

EYLÜL 2016

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Yavuz ZENGİN tarafından hazırlanan Mikrodesenlenmiş Polistiren-Polikarbonat Yüzeylerin Sentezi ve Karakterizasyonu isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/09/2016 tarih ve 2016/699 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Üye
(Tez Danışmanı)
Yrd.Doç.Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Düzce Üniversitesi



Üye
Yrd.Doç.Dr. Sema ALLI
Düzce Üniversitesi



Üye
Yrd.Doç.Dr. Merve DANDAN DOĞANCI
Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 21/09/2016

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yavuz ZENGİN'in Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Doç. Dr. Resul KARA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

21 Eylül 2016

"yzenm"

Yavuz ZENGİN



Sevgili Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar için Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Araştırma Laboratuvarı altyapısının kullanılmasına olanak sağlayan sayın hocam Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2015.06.07.319 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

21 Eylül 2016

Yavuz ZENGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR SAYFASI	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
ÖZET	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1. GİRİŞ	6
2. LİTOGRAFİK TEKNİKLER	8
3. BREATH FIGURE TEKNİĞİ	11
3.1. BREATH FIGURE OLUŞUMUNUN AŞAMALARI	13
3.1.1. Çekirdeklenme Aşaması	13
3.1.2. Büyüme Aşaması	13
3.1.3. Birleşme Aşaması	13
3.2. BREATH FIGURE OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	15
3.2.1. Nem	15
3.2.2. Çözücü	16
3.2.3. Konsantrasyon	17
3.2.4. Sıcaklık	18
3.2.5. Vakum	19
3.2.6. Substrat	19
3.2.7. Polimer	21
3.3. BREATH FIGURE TEKNİĞİNİN BAZI METOTLARLA KOMBİNASYONU	21
3.3.1. Hava Akışı Tekniği	22

3.3.2. Statik Kondensasyon Tekniği	23
3.3.3. Su Üzerine Döküm Tekniği	25
3.3.4. Soğuk Tabla Üzerine Döküm Tekniği	26
3.3.5. Emülsiyon Tekniği	27
3.3.6. Breath Figure Tekniğinin Döndürerek ve Daldırarak Kaplama Teknikleri ile Kombinasyonu	27
3.4. BREATH FIGURE TEKNİĞİNİN UYGULAMA ALANLARI.....	29
3.5. BREATH FIGURE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	31
3.5.1. Mikroskobik Karakterizasyon	32
3.5.2. Temas Açısı ve Serbest Yüzey Enerjisi Karakterizasyonu	33
4. MATERYAL VE YÖNTEM	41
4.1. MATERYAL	41
4.1.1. Polimerler	41
4.1.2. Çözücüler.....	42
4.1.3. Tuzlar	42
4.1.4. Deney Düzenegi	43
4.2. YÖNTEM	44
4.2.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması	44
4.2.2. Substrat Yüzeylerinin Hazırlanması.....	44
4.2.3. Polimer Çözeltilerinin Damlatılması	45
4.2.4. Yüzeylerin Fotoğraflanması	45
4.2.5. Temas Açısı Ölçümleri	46
4.2.6. Yüzeylerin Serbest Yüzey Enerjisi Değerlerinin Belirlenmesi	46
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
7. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Breath Figure tekniğinin mekanizması	11
Şekil 3.2. Breath Figure prosesinin şematik olarak gösterimi	14
Şekil 3.3. Farklı nem değerlerinde üretilen(PS-b-PDMA) filmlerin SEM görüntüsü	16
Şekil 3.4. Farklı substratlar üzerindeki Breath Figure SEM görüntüleri	20
Şekil 3.5. Breath Figure tekniğinin bazı metotlarla kombinasyonu	22
Şekil 3.6. Hava akışı tekniği ile Breath Figure oluşumu	23
Şekil 3.7. Statik ve dinamik koşullarda Breath Figure oluşumu	25
Şekil 3.8. Su üzerine döküm yapılarak Breath Figure oluşumu	25
Şekil 3.9. Soğuk tabla üzerine döküm yapılarak Breath Figure oluşumu	26
Şekil 3.10. Emülsiyon tekniği yardımıyla Breath Figure oluşumu	27
Şekil 3.11. Döndürerek kaplama tekniği (spin coating)	28
Şekil 3.12. Daldırarak kaplama tekniği (dip coating)	28
Şekil 3.13. Petek yapıli filmlerde 24 saat inkübasyon sonrası fibroblast tutulumu	30
Şekil 3.14. Yüzey geriliminin şematik gösterimi	33
Şekil 3.15. Temas açısının şematik gösterimi	34
Şekil 3.16. Katı bir yüzeydeki su damlasının alabileceği temas açısı değerleri	35
Şekil 3.17. Gonyometrik metotta temas açısı ölçüm penceresi	36
Şekil 3.18. İlerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi	37
Şekil 4.1. PS ve PC'in yapısı	41
Şekil 4.2. Kloroformun yapısı	42
Şekil 4.3. Deneylerde kapalı ortam olarak kullanılan vakumsuz cam desikatörler	43
Şekil 4.4. Polimer çözeltilerini damlatmak için kullanılan 1 ml hacimli şırınga	43
Şekil 4.5. Nem ve sıcaklık değerlerini gösteren dijital higrometreler	44
Şekil 4.6. Kullanılan deney düzeneği	44
Şekil 4.7. Deneylerde kullanılan lam, lamel ve PP filmler	45
Şekil 4.8. Yüzey fotoğraflama için NICON ECLIPSE LV150L metal mikroskobu	45
Şekil 4.9. KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı	46
Şekil 5.1. PS'in cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda	48

	farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	
Şekil 5.2.	PC'nin cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	49
Şekil 5.3	PS'in PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	50
Şekil 5.4.	PC'nin PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	51
Şekil 5.5.	Farklı konsantrasyonlardaki PS'in cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	53
Şekil 5.6.	Farklı konsantrasyonlardaki PS'in PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	53
Şekil 5.7.	Farklı konsantrasyonlardaki PC'nin cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	54
Şekil 5.8.	Farklı konsantrasyonlardaki PC'nin PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	54
Şekil 5.9.	%5 PS - %95 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	58
Şekil 5.10.	%10 PS - %90 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	59
Şekil 5.11.	%30 PS - %70 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	60
Şekil 5.12.	%50 PS - %50 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	61
Şekil 5.13.	%70 PS - %30 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği	62

	Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	
Şekil 5.14.	%90 PS - %10 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	63
Şekil 5.15.	%95 PS - %5 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	64
Şekil 5.16.	20 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	65
Şekil 5.17.	30 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	66
Şekil 5.18.	40 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	66
Şekil 5.19.	%5 PS - %95 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	68
Şekil 5.20.	%10 PS - %90 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	69
Şekil 5.21.	%30 PS - %70 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	70
Şekil 5.22.	%50 PS - %50 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	71
Şekil 5.23.	%70 PS - %30 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	72
Şekil 5.24.	%90 PS - %10 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği	73

	Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	
Şekil 5.25.	%95 PS - %5 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri	74
Şekil 5.26.	20 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	76
Şekil 5.27.	30 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerdevermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	76
Şekil 5.28.	40 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerdevermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi	77

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Doymun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda nem değerleri	24
Çizelge 3.2. Test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m)	40
Çizelge 4.1. Sigma Aldrich marka PS'in teknik özellikleri	41
Çizelge 4.2. LEXAN EX 1332T marka PC'in teknik özellikleri	42
Çizelge 4.3. Kloroformun fiziksel özellikleri	42
Çizelge 4.4. Doymun tuz çözeltilerinin 25°C'de bağıl nem (RH) değerleri	43
Çizelge 5.1. Farklı konsantrasyon ve farklı bağıl nem değerlerinde cam ve PP film yüzeyler üzerindeki saf PS ve saf PC'nin ölçülen ortalama por çapı değerleri	52
Çizelge 5.2. Farklı konsantrasyonlarda döküm yapılarak elde edilen gözeneksiz saf PS ve saf PC film yüzeylerde ölçülen denge temas açısı değerleri	55
Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlardaki saf PS ve saf PC'den cam ve PP film yüzeyler üzerinde elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri	56
Çizelge 5.4. PS-PC polimer karışımlarının cam yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri	65
Çizelge 5.5. Cam yüzeyler üzerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı bileşimlerdeki PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri	67
Çizelge 5.6. PS-PC polimer karışımlarının PP film yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri	75
Çizelge 5.7. PP film yüzeyler üzerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı bileşimlerdeki PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri	78

Çizelge 5.8. Test sıvılarının döküm yapılarak elde edilen farklı konsantrasyonlardaki saf polimer yüzeyler üzerinde verdiği temas açısı (θ) değerleri ve van Oss-Good metoduna göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi parametreleri.

79



SİMGELER VE KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
CHCl ₃	Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CS ₂	Karbondisülfid
C ₄ H ₈ O	Tetrahidrofuran
C ₆ H ₆	Benzen
C ₇ H ₈	Toluen
H ₂ O	Su
KCl	Potasyum klorür
LFM	Yatay kuvvet mikroskopisi
MIMIC	Kapiler mikrokalıplama
NaNO ₃	Sodyum nitrat
Na ₂ CrO ₇	Sodyum dikromat
NH ₄ NO ₃	Amonyum nitrat
PC	Polikarbonat
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
PET	Poli(etilen tereftalat)
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilchlorür)
REM	Tekrarlı kalıplama
SAMIM	Çözücü destekli mikrokalıplama
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskopisi
XPEEM	X-ışını fotoemiyon elektron mikroskopisi
3D SEM	3 boyutlu taramalı elektron mikroskopisi
μCP	Mikrokontak baskılama
μTM	Mikrogeçiş kalıplama

θ	Temas açısı
θ_e	Statik (denge) temas açısı
θ_a	İlerleme temas açısı
θ_r	Gerileme temas açısı
$\theta_a - \theta_r$	Temas açısı histeresisi



ÖZET

MİKRODESENLENMİŞ POLİSTİREN-POLİKARBONAT YÜZEYLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yavuz ZENGİN

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR

Eylül 2016, 94 sayfa

Geleneksel litografik teknikler, biyomedikal, optik, elektronik, kataliz gibi geniş bir çevrede uygulama alanı bulabilecek, malzeme yüzeylerinin mikro ve nano gözenekli olarak desenlenmesinde en çok kullanılan teknikler olup kalıp gereksinimine ihtiyaç duyan pahalı tekniklerdir. Breath Figure tekniği hegzagonal ya da küresel düzende gözenekli membranlar üretilmesine imkan vererek malzeme yüzeylerinin desenlenmesinde geleneksel litografik tekniklere alternatif olabilecek, uygulaması kolay ve ucuz bir tekniktir. Su damlalarının birer kalıp vazifesi gördüğü dolayısıyla rijit bir kalıp gereksinimine ihtiyaç duymayan bu teknik, membranın ıslatılabilirliği, fonksiyonelliği, por büyüklüğü gibi parametrelerin kontrolüyle mikro ve nano ölçekte gözenekli membranların üretimine olanak sağlamaktadır. Breath Figure tekniğinde nemli ortamlara maruz bırakılan yüzeylerde doğal kondensasyon ve kontrollü buharlaştırma sonucunda hegzagonal/küresel görünümüne sahip gözenekli membranlar elde edilebilmektedir. Dolayısıyla geleneksel litografik tekniklerde olduğu gibi özel kalıplara veya bu özel kalıpları üretmek için kullanılan özel olarak dizayn edilmiş makinelere gereksinim duyulmaz.

Bu tez çalışmasında polistiren (PS) ve polikarbonat (PC) polimerleri ve bunların farklı bileşimlerde karışımlarından oluşan kompozitlerinin cam ve polipropilen (PP) film yüzeyler üzerine sentezi Breath Figure tekniği kullanılarak farklı bağıl neme sahip ortamlarda statik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeyler optik mikroskop ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmada farklı bağıl nem koşullarının por çapına etkisi polimer ve polimer kompozitlerin farklı konsantrasyonları için değerlendirilmiş olup nem artışı ile ortalama por çapının genellikle lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca kompozit yüzeylerin belli kompozisyonları için hidrofobik polipropilen film yüzeyinde hidrofilik cam yüzeyine nazaran çok daha düzenli, sıralı ve gözenekli Breath Figure yapılarının elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Mikrodeseşlenmiş polimerik yüzeyler, Polistiren, Polikarbonat, Breath Figure

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MICROPATTERNED POLYSTYRENE-POLYCARBONATE SURFACES

Yavuz ZENGIN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Composite Material
Technologies

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ikrim ORKAN UCAR

September 2016, 94 pages

Traditional lithographic techniques which have an extensive application area such as biomedical, optics, electronics and catalysis are the most commonly used techniques for the patterning of micro and nano porous structured material surfaces and expensive techniques which requires rigid templates. Breath Figure Technique is an easily applicable, a non-expensive technique and an alternative method to traditional lithographic techniques to fabricate porous membranes with a hexagonal or spherical array. In this technique each of the water droplets acts as a template so it is not necessary to have a rigid template. Since it allows control of the wettability and functionality of the membranes and pore size, micro or nanometer scaled porous membranes can be fabricated. In this technique, hexagonal/spherical patterned porous membranes can be obtained on the surfaces which exposed to highly humid environments with natural condensation and controlled evaporation. So, it is not necessary to have specially produced templates or specially designed machines for the fabrication of these exclusive templates.

In this thesis study, the synthesis of the porous membranes which were made by using polystyrene (PS) and polycarbonate (PC) and also their composites which composed of different compositions of these polymers on glass and polypropylene (PP) film surfaces in the different relative humidity environments on static conditions by the help of Breath Figure Technique. All obtained surfaces were characterized by optical microscopy and contact angle measurements. The effect of the different relative humidity conditions on the pore diameter was evaluated for the different concentration of the polymers and their composites. It was determined that average pore diameter is generally increased with the increase of relative humidity. In addition, more ordered Breath Figure structures were obtained on polypropylene film surfaces respect to glass surfaces especially for the specific compositions of the polymer composites.

Keywords: Micropatterned polymeric surfaces, Polystyrene, Polycarbonate, Breath Figure

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MICROPATTERNED POLYSTYRENE-POLYCARBONATE SURFACES

Yavuz ZENGİN

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Composite Material
Technologies

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. İkrime ORKAN UCAR

September 2016, 94 pages

1. INTRODUCTION:

Synthesis of the micro/nano scaled patterned surfaces has a broad application area such as biomedical, optics, electronics, and catalysis. Litographic techniques like fotolitography and soft litography require rigid templates and special machines to fabricate these surfaces. Breath Figure Technique was explored in 1911 by Lord Rayleigh with the beginning of the realizing water droplets forms organized series on clean surfaces. Now, special surfaces fabricated by this technique has an application area in filtration, superhydrophobic self cleaning surfaces, cell culture studies, scaffolds for tissue engineering, bioanalysis, templates for soft litography, fotonics, optoelectronics, biomimetic materials and coatings. Since it is easy applicable and a cheap technique can be accepted as an alternative method respect to traditional litographic techniques.

In Breath Figure technique, polymer solution prepared in a convenient solvent is transferred by using a micropipette or a microliter syringe on a substrate which exposed to a highly humid environment. Natural condensation and controlled evaporation is occurred on the surface of the polymer solution and each of the water droplets acts as a dynamic template in the process. At the end of this process, highly ordered, porous membranes are obtained. However it seems an easy applicable technique, there are so many parameters have to control to fabricate an ordered, highly regular porous membranes with the help of this technique. Humidity, temperature, polymer properties,

concentration of the polymer solution, substrate are only some of them. If once the appropriate conditions are found, high quality membranes can be achieved. Pore size, functionality and wettability of the membranes are the main factors which determine the application area of these membranes. Breath Figure technique is generally combined with some of the methods like air flow technique, static condensation process, casing on water technique, cold-stage casting technique, emulsion technique and also combination with dip coating or spin coating processes. This combination is generally necessary to control the process parameters.

Since there are so many articles in the literature on Breath Figure approach, there are still a lot of handicaps on the control of the process parameters to fabricate highly ordered, reproducible porous polymer membranes and their applicability. So it is necessary to produce new surfaces and new approaches on this area.

In the present study, we investigated porous polymeric surfaces fabricated by using PS and PC polymers and their composites with varying concentrations by applying Breath Figure technique in static conditions. Polymer membranes were fabricated on two different substrate (glass and PP film surfaces) and characterized by optical microscopy and contact angle studies.

2. MATERIAL AND METHODS:

In this study, two kinds of polymers as PS and PC were used. Composite surfaces were fabricated by the combination of these polymers as %5PS-%95PC, %10PS-%90PC, %30PS-%70PC, %50PS-%50PC, %70PS-%30PC, %90PS-%10PC, %95PS-%5PC ratios. Glass and PP film surfaces were used as substrates and polymer solutions transferred on these surfaces by using a microliter syringe. All surfaces was kept in desiccators whose relative humidities were adjusted %54, %64, %74, %84 and %99 by the saturated salt solutions and distilled water for %99. Experiments were performed at room temperature, 25°C. After the evaporation of solvent of the polymer solution, surfaces photographed by an optical microscope at 500x magnification. Also equilibrium contact angle measurements were performed for determination of the wettabilities and surface free energy analysis of all of the polymeric surfaces.

3. RESULT AND DISCUSSIONS:

The effect of the different relative humidity conditions on the average pore diameter was evaluated for the different concentration of the polymers and their composites. It was determined that average pore diameter is generally increased with the increase of relative humidity. In addition, a more finely ordered Breath Figure structures was obtained on PP film surfaces respect to glass surfaces especially for the specific compositions of the polymer composites. Also smaller pore sizes were obtained on hydrophobic polypropylene substrates than hydrophilic glass ones.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

The results obtained in this study indicate that the types of the substrate used in Breath Figure technique play an important role on the synthesis of finely ordered porous polymeric membranes. Surface properties of the substrate such as wettability, surface free energy have a major role on the designing Breath Figures like humidity, temperature, etc. These finely ordered surfaces can find a broad application area (biomedical, optics, electronics, catalysis, etc) by the optimisation of the process conditions.

1. GİRİŞ

Belirli büyüklükte ve düzgün bir şekilde sıralanmış gözeneklere sahip polimerik yüzeylerin sentezi tıp, eczacılık, biyoteknoloji, kataliz, optik, elektronik gibi çok çeşitli alanlar için büyük önem taşımaktadır. Bu tip özel yüzeylerin sentezinde genellikle litografik teknikler kullanılmakta olup özel kalıplara gereksinim duyulmaktadır.

Breath Figure tekniği, kalıp varlığında gerçekleştirilen geleneksel litografik metotlara alternatif bir metot olup özellikle hegzagonal dizilişli mikro/nano gözenekli materyallerin sentezlenmesine olanak veren çok yönlü bir metottur. Bu teknik, por çapı, porlar arası mesafe, elde edilen gözenekli membranın fonksiyonelliği gibi parametrelerin kontrolüne imkan verdiğinden membran üretimi sırasındaki mevcut koşulların modifikasyonu ile özel yüzeylerin üretimine olanak verir. Su damlalarının adeta birer dinamik kalıp vazifesi gördüğü Breath Figure tekniğinde nemli koşullar altında bulunan yüzeyler üzerinde doğal kondensasyon meydana gelmekte ve buharlaşma sonrasında hegzagonal ya da küresel görünümüne sahip gözenekli membranlar elde edilmektedir. Klasik model oluşturma ve litografik tekniklerde olduğu gibi özel olarak dizayn edilmiş kalıplara ve bu özel kalıpları üretmek için kullanılan özel olarak dizayn edilmiş makinelere gereksinim olmadığından hem ekonomik hem de kullanışlı bir tekniktir.

Breath Figure tekniğinde anahtar adım polimer yüzeyler üzerine kondense olan su damlalarının stabilizasyonudur. Bu amaçla polimer çözeltisi öncelikle yüksek nem ihtiva eden bir ortamda bulunan yüzey üzerine dökülür. Polimer çözeltisindeki çözücü bir yandan buharlaşırken diğer taraftan yüzey sıcaklığında meydana gelen düşüş sebebiyle ortamda mevcut su damlaları polimer yüzeyi üzerine kondense olur. Daha sonra bu su damlaları polimer yüzeyinde kendiliğinden organize olup sıralanarak ve adeta birer maske vazifesi görerek suyun yüzeyden buharlaşarak uzaklaşması ile polimer yüzeyinde petek görümlü figürler oluştururlar [1-5].

Breath Figure tekniği görünüş itibariyle basit bir teknik olmasına karşın çok sayıda parametre tarafından kontrol edilir. Günümüzde halen bu parametrelerin elde edilen

gözenekli polimerik filmlerin kalitesi üzerine etkisini inceleyen çalışmalar yapılmaktadır. Ortamın bağıl nemi, ortamın sıcaklığı, polimer konsantrasyonu, çözücü türü, döküm yapılan polimer çözeltisinin hacmi, polimerin molekül ağırlığı, üzerine döküm yapılan materyalin türü gibi parametrelerin kontrolüne bağlı olarak büyüklükleri 300 nm den 20 μm 'ye kadar değişebilen hegzagonal yapıda düzgün sıralı porlar elde edilebilir.

Bu tip özel yüzeyler sahip oldukları sıralı düzen ve düzgün morfolojik yapıdan dolayı çok çeşitli alanlarda uygulama imkanı bulabilirler. Filtrasyon, süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, hücre kültürü çalışmaları ve doku mühendisliği için iskele yapılar biyoanalizler, softlitografi için kalıplar, fotonik, optoelektronik, biyomimetik malzemeler ve kaplamalar bu özel membranların uygulama alanı bulabileceği potansiyel uygulamalar arasında sayılabilir [1-5].

Bu tez çalışmasında PS ve PC polimerlerinin ve bunların farklı bileşimlerdeki karışımlarından oluşan kompozit polimer blendlerin cam ve PP yüzeyler üzerine Breath Figure tekniği kullanılarak statik koşullarda farklı bağıl nemlere sahip ortamlarda gözenekli ince film sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Por çapı büyüklüğü ve düzgün dağılımına etki eden parametrelerin (ortamın bağıl nemi, sıcaklık, çözücü, polimer konsantrasyonu ve kullanılan materyal gibi) optimizasyonu sonrasında elde edilen gözenekli polimerik yüzeylerin karakterizasyonu optik mikroskop ve temas açısı ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada farklı bağıl nem koşullarının gözenekli film oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, por çapının nem artışına göre genel olarak lineer bir artış gösterdiği, PS-PC polimer kompozit karışımlarının belli polimer kompozisyonları için hidrofobik PP film yüzeyinde hidrofilik cam yüzeyine nazaran çok daha küçük, düzenli, sıralı ve gözenekli yapılar verdiği tespit edilmiştir.

2. LİTOGRAFİK TEKNİKLER

Spesifik moleküllerin desenleme ve baskılama teknikleri aracılığı ile belirli yüzeyler üzerinde kimyasal olarak desenlendirilmiş geometrik şekillere aktarılması olarak ta bilinen litografi üzerine ilk çalışmalar Whitesides ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [6-15].

Belirli bir skalada desenlenmiş bir maske üzerindeki geometrik şekillerin bir tabaka yüzeyine transfer edildiği yöntemlerden biri olan fotolitografi çok sayıda araştırma alanını yakından ilgilendirmektedir. Fotolitografi işlemi tabakaların temizlenmesi, fotoresistin uygulanması, ön pişirme, maskeleme, ışınlama, son pişirme ve geliştirme basamaklarından ibarettir.

Fotodirençli maske ve moleküllerin kullanıldığı bu yöntemde ilk adım uygulama yapılacak tabaka yüzeyinin, üzerindeki mevcut partiküller, organik, inorganik veya metalik safsızlıklardan temizlenmesidir. Daha sonra tabaka fotoresist olarak ta adlandırılan bir foto kürlenebilir kaplama ile genellikle spin coating (döndürerek kaplama tekniği) kullanılarak kaplanır. Böylelikle kaplanan yüzey üzerinde ince ve uniform bir fotoresist tabakası oluşur. Kaplanan yüzey daha sonra belirli aralıklara sahip desenlenmiş fotomaske aracılığı ile UV ışığına maruz bırakılmaktadır. UV ışığı alan bölgelerde çapraz bağlanma gerçekleşirken (resist polimerleşirken), UV ışığı görmediğinden ötürü çapraz bağlanmanın gerçekleşmediği kısımlar çözülerek yüzeyden uzaklaştırılmaktadır.

Temassız baskılama yaklaşımına sahip olan fotolitografinin en önemli avantajları düşük kontaminasyon riski ve yüksek çıktıdır [16,17].

Fotolitografik olmayan bir mikro/nano desen üretim yöntemi olan soft litografide katı ve sert olmayan elastomerik yapılu poli(dimetil siloksan) (PDMS) kalıplar kullanılmaktadır. Tekniğin ana amacı PDMS kalıp yardımı ile yüzey üzerinde belli skalada ve düzende desen oluşturabilmektir. Uygulama farklılıklarına göre tekrarlı kalıplama (REM), mikrogeçiş kalıplama (μ TM), kapiler mikrokalıplama (MIMIC), çözücü destekli mikrokalıplama (SAMIM) ve mikrokontakt baskılama (μ CP) olmak

üzere 5 farklı uygulama kategorisinde karşımıza çıkabilir [18]. Soft litografi hazırlık aşamasının kolay olması, uygulama şeklinin basit olması, maliyetinin düşük olması ve geniş aralıkta kolay kontrol edilebilir olması gibi özelliklerinden dolayı çok sayıda araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Ancak final haldeki desenlerin çözünürlüğündeki kısıtlamalar, elastomerik baskıda meydana gelen deformasyonlar dezavantajları arasındadır.

Bahsi geçen litografik metotlara ilaveten kendiliğinden organize olmayı sağlayarak malzeme yüzeyinde 2D yada 3D por dizilimlerine olanak veren metotlarda mevcuttur [19]. Kolloidal kristal şablonlar en yaygın olanlarıdır. Monodispers boyuttaki kürecikler 3D kolloidal kristal matris oluşturarak sık istiflenmektedirler. Bu tarz yapılar sedimentasyon, santrifugasyon, filtrasyon, çökeltme gibi farklı kristalizasyon metotları ile de elde edilebilirler [19]. Lateks ve silika mikroküreler bu amaçla en sık kullanılan kürecik türleridir. Hem ucuzdurlar ve hem de çapları kontrol edilebilir [20]. Bu metodun en önemli avantajı çok düzenli yapıların oluşmasıdır. Elde edilen matris gözenekli malzemelerin üretiminde şablon olarak kullanılabilir. Ancak polikristalin bölgelerin düzensiz yönelimi ve kusurların varlığında bu aynı şekilde final malzemeye de geçmektedir. Bu nedenle kusursuz dizilimin olduğu matrislerin eldesi üzerine halen çalışmalar devam etmektedir. İstenen özellikteki matris oluşturulduğunda, kürecikler arasındaki boşluk bir sıvı ile doldurulur ve daha sonra polimerizasyonla, sol-gel dönüşümüyle veya çökeltmeyle katılaştırılır [20]. Son aşama ise küreciklerin kimyasal veya fiziksel olarak çözündürülmesi yoluyla gözenekli yapıyı ortaya çıkartmaktır. Bu aşamanın en büyük sıkıntısı yapıya zarar vermeden küreciklerin malzemeden tamamıyla uzaklaştırılmasının sağlanmasıdır ki kolay bir iş değildir. Benzer bir metot olan emülsiyon damlaları kullanılarak şablon elde edilmesinde ise katı küreciklerin gördüğü vazifeyi emülsiyon damlaları gerçekleştirmektedir.

Kendiliğinden dizilmiş nanometrik desenlerin eldesine imkan veren bir başka metotta blok kopolimerlerin faz ayrımıdır [21,22]. Bu metotta uzun bloklardan oluşan matris içinde küçük bloklardan meydana gelen nanometrik bölge serileri elde edilir. Bu bölgeler silindirik yada küresel formda olabilir [23]. Eğer gözenekli bir yapı eldesi gerekirse içerideki nano bölgeler kimyasal çözünme veya UV ile degradasyon yoluyla uzaklaştırılabilir. Elde edilen desenlerin kontrolü kullanılan malzemenin kimyasal yapısına bağlı olup sistemin iyi bir şekilde karakterize edilmesini gerektirir. Bu metot

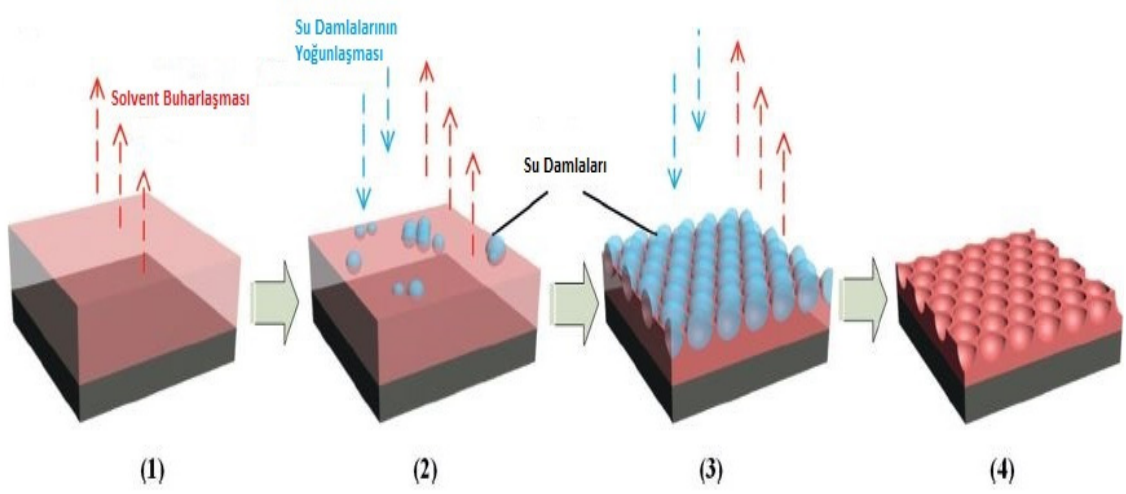
30 nm den daha küçük boyutların eldesine olanak verir [19].

Basit, ekonomik, hızlı ve kendiliğinden organize olabilmeye olanak veren metotlardan biride Breath Figure tekniğidir. Bu teknikte polimer çözeltisi üzerine kondense olan su damlası dizileri birer kalıp vazifesi görürler. Uçucu çözücü buharlaşırken çözelti yüzeyinin soğumasına atmosferde mevcut nemin soğuyan yüzeye kondense olmasına neden olur. Yüzeye kondense olan damlalar büyüdükçe batmaya başlarlar ve sık istiflenmiş damlalar meydana gelir. Su damlalarının buharlaşmasıyla film sertleşmeye başlar ve yerini yüzeyde yada bulk yapıda monodispers olarak sıralanmış porlara bırakır [1,24,25].

Diğer metotlarla mukayese edildiğinde tek adımda gerçekleştiğinden hızlı, ucuz ve herhangi bir kalıp gereksinimi olmaksızın çok sayıda yüzeye uygulanabilen bir metottur.

3. BREATH FIGURE TEKNİĞİ

Breath Figure tekniği, nemli bir atmosferde bulunan katı bir yüzey üzerine bırakılan polimer çözeltilisinin yüzeyinde su buharı kondensasyonu (yoğunlaşması) ve çözücü evaporasyonu (buharlaşması) sonrasında meydana gelen sıralı, istifli ve gözenekli membranların elde edilebildiği ucuz ve kullanışlı bir tekniktir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Breath Figure tekniğinin mekanizması [26].

Bu teknik fotolitografi ve soft litografi gibi geleneksel litografik tekniklerde kullanılan pahalı malzeme ve ekipmanlara gerek kalmaksızın hegzagonal/küresel dizilişli gözenekli membranlar üretilmesine olanak verir. Breath Figure tekniği kullanılarak, polimerin yapısı, moleköl ağırlığı, polimer çözeltilisinin konsantrasyonu, ortamın bağıllı nemi gibi parametreler değiştirilerek farklı delik çaplarına sahip tekli yada çoklu tabakalı gözenekli polimerik membranlar üretilir.

Breath Figure tekniği porların bir yüzey üzerinde düzenli bir şekilde sıralanmış desenler oluşturmaya olanak veren ve çok sayıda araştırma alanı için gelecek vaat eden bir metottur. Bu proseste meydana gelen fiziksel olay hem olgusal ve hem de matematiksel olarak çalışılmıştır [27-31]. Ancak desen oluşumuna sebebiyet veren mekanizmanın tam anlamıyla anlaşılmasında halen bazı ihtilafli durumlar söz konusudur. Mekanizma ilk olarak 1911 yılında Lord Rayleigh tarafından keşfedilmiş olup sadece teknolojik

boyutta incelenmiştir. Lord Rayleigh'in temiz yüzeyler üzerinde su damlalarının sık istiflenmiş diziler oluşturduğunu fark etmesi Breath Figure çalışmalarının temelini oluşturmuştur [32]. Proses Breath Figure isminin verilmesinin sebebi soğuk bir cam yüzeyine nefes verdiğimizde nefesimizin cam yüzeyine kondense olduğunda meydana getirdiği yapıya benzemesinden ileri gelmektedir. Şimdilerde bu terim su buharının katı yada sıvı bir yüzey üzerine kondensasyonu ile meydana gelen su damlalarının dizilişi olarak geniş bir tanım aralığında kullanılmaktadır.

Bilindiği üzere yoğunlaşma atmosferde hali hazırda mevcut su buharının doygunluk sıcaklığından daha düşük sıcaklığa sahip bir yüzeyle temas geçmesi sonucunda meydana gelen fiziksel bir olgudur. Kondensasyon yüzeyde ilk olarak çekirdeklenme ile başlar. Yüzey üzerinde çekirdeklenmenin meydana gelmesine elverişli bölgelerde (tepeler, pürüzler, kusurlar) kondensasyonla meydana gelen küçük damlalar difüzyonla büyürler, büyüyerek birbirlerine yakınlaşırlar ve çok daha büyük damlalar meydana getirmek üzere birleşirler. Bu olay Rayleigh tarafından temiz cam yüzeylerde gerçekleştirilen çalışmalarda da görülmüştür. Rayleigh, damlaların temiz cam yüzeyleri üzerinde kondensasyon ile oluştuğu ilk anda sabit olduklarını, difüzyon etkisiyle zamanla büyüdüklerini ve sonrasında birleşerek düzensiz boyutlardaki büyük su damlalarını meydana getirdiklerini rapor etmiştir [32].

Söz konusu yüzey sıvı olduğunda ise yüzeyde meydana gelen soğuma çözücünün buharlaşması vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Bu sebeple bu tip yapıların elde edilmesinde genel olarak uçucu çözücüler kullanılır. Kullanılan çözücülerin uçuculuğu, buharlaşma gizli ısı, yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri önem taşımaktadır [33]. Karbon disülfid, benzen, toluen, kloroform, etil asetat, diklorometan, 1,2-dikloroetan en çok kullanılan çözücüler arasındadır.

Bilim adamları Breath Figure Prosesini çekirdeklenme [34], kritik boyuta ulaşana dek büyüme ve komşu damlalarla birleşme olarak kategorize etmişlerdir. Prosesin nihayetinde başlarda meydana gelen istifli ve sıralı düzenden hiç eser kalmamaktadır. Bu alanda ilk deneysel çalışma ise 1994 yılında François ve arkadaşları tarafından PS bazlı hegzagonal yapıya gözenekli polimerik membranların üretilmesiyle gerçekleştirilmiştir [35].

Breath Figure oluşumunda çekirdeklenme aşaması, büyüme aşaması ve birleşme aşaması olmak üzere 3 ana proses söz konusudur [27,30].

3.1. BREATH FIGURE OLUŞUMUNUN AŞAMALARI

3.1.1. Çekirdeklenme Aşaması

Atmosferde hali hazırda mevcut su buharının polimer çözeltileri üzerine su damlaları olarak çekirdeklenmeye başladığı aşamadır. Su damlalarının yüzey kaplama oranı oldukça düşüktür ve yüzeyde çekirdeklenen damlalar difüzyonla büyürler (Şekil 3.2). Damla çapı (3.1) denkleminde göre zamana bağlı olarak artış gösterir.

$$D \propto t^{1/3} \quad (3.1)$$

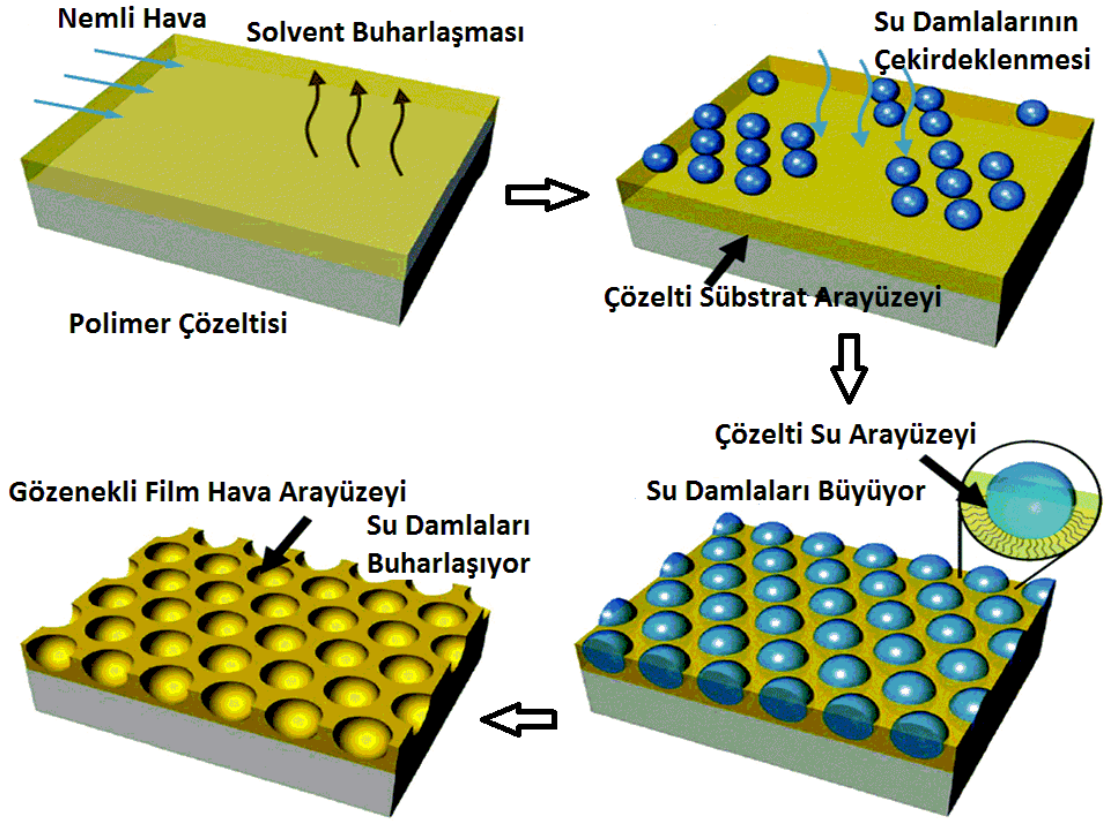
3.1.2. Büyüme Aşaması

Bu aşamada damlaların yüzey kaplama oranı maksimum değerine ulaşır ve damlalar birbirleriyle etkileşmeye başlarlar. Damlalar sık istiflenmiş bal peteği görünümü yapıyı oluşturmak için yeniden düzenlendiklerinden sistemin entropisi şiddetle düşmeye başlar. Aynı sebeple tıpkı bal peteği görünümü yapıda olduğu gibi altı komşu damla tarafından çevrili damlaların sayısı artmaya başlar. Damlalar monodispers çapa sahip olacak şekilde dağılım göstermeye başlarlar. Sistemin fiziksel özelliklerine göre damlalar yüzeyde 2D, bulk çözeltide ise 3D yapı gösterecek şekilde dizilirler (Şekil 3.2).

3.1.3. Birleşme Aşaması

Damlaların yüzey kaplama oranı yüksek ve sabittir. Damla birleşmesi görülür. Damlalar yüzeyde daha düzensiz dağılım göstermeye başlarlar (Şekil 3.2). Damla çapı (3.2) denkleminde göre zamanla doğru orantılı olarak artar [36].

$$D \propto t \quad (3.2)$$



Şekil 3.2. Breath Figure prosesinin şematik olarak gösterimi [4].

Breath Figure tekniği ile mikro veya nano gözenekli polimerik film eldesinin arkasında yatan mekanizmaya baktığımızda birbiriyle ilişkili birden fazla basamağın bir araya gelmesi ile meydana geldiği görülür. Bu basamakları şu şekilde sıralayabiliriz [2]:

1. Katı yüzey üzerine dökülen polimer çözeltisinden çözücü buharlaşması sonucu meydana gelen soğuk yüzey üzerine atmosferde mevcut su buharının kondense olması
2. Yüzeye kondense olan su damlalarının hegzagonal/küresel düzende dizilerek kendiliğinden istiflenmesi
3. Polimer çökmesi yolu ile su damlalarının stabilize olması ve polimerin damlaların etrafını sarması (yüzeyde kondense olmuş su damlaları meydana gelecek porlar için adeta birer kalıp vazifesi görürler)
4. Çözücünün tamamıyla buharlaşması, basınç artışı ve polimer kılıfın porlar oluşturacak şekilde patlaması
5. Suyun geride gözenekli bir film bırakacak şekilde tamamen buharlaşması

Breath Figure tekniğinde çözücü buharlaşması sonrasında elde edilen polimerik filmler opak ve gözenekli yapıya sahiptir. Bu proseste bağıl nem çok önemli bir rol oynar. Öyle ki bağıl nemin yeterince düşük olduğu şartlarda elde edilen polimerik filmler genel itibariyle transparan ve gözeneksizdir. Ancak bağıl nem gibi uygulanan bazı varyasyonlarla yapının düzgün, sıralı ve gözenekli bir şekilde elde edilmesi mümkündür. Bağıl nem başta olmak üzere bu varyasyonlar hava akış hızı, substratın tipi, substratın sıcaklığı gibi bazı değişkenlerin kontrolüne dayanır [1-5].

3.2. BREATH FIGURE OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

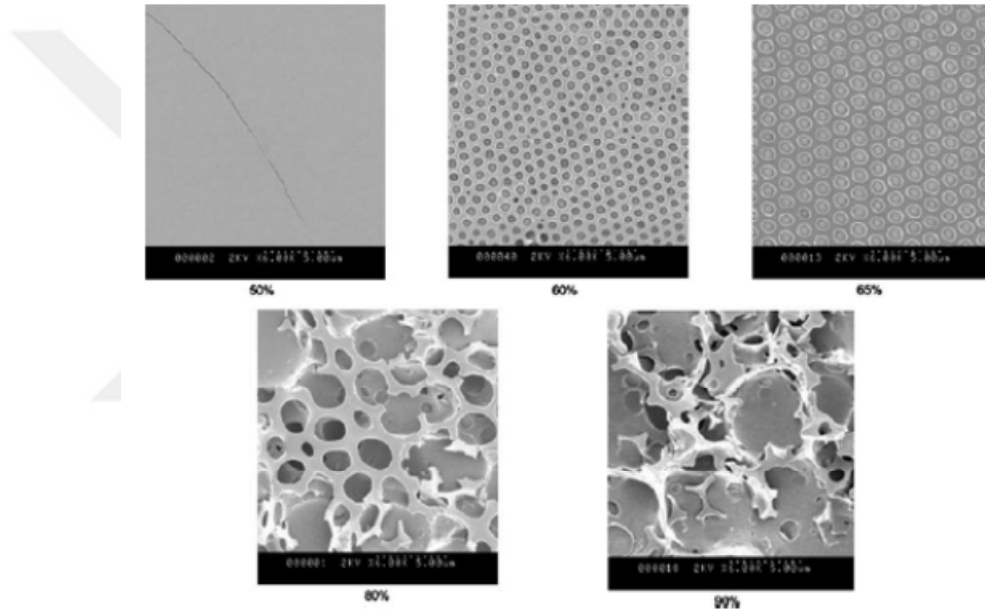
Breath Figure oluşumunu ve buna bağlı olarak elde edilecek gözenekli membranın kalitesini etkileyen faktörler çok sayıda araştırmacı tarafından uzun süredir çalışılıyor olmasına rağmen halen etkisi detaylı olarak incelenmemiş çok sayıda faktörün olduğu düşünülmektedir. Her bir parametrenin etkisinin tam anlamıyla anlaşılabilmesi elde edilecek membranın hangi alana hizmet edeceği ile yakından ilişkilidir. Nem, sıcaklık, çözücü, polimer-çözücü etkileşimleri, konsantrasyon, substrat, polimerin türü, polimerin yapısı ve polimerin molekül ağırlığı elde edilecek membranın fiziksel özelliklerini ve kalitesini etkileyen en önemli değişkenlerdir [1-5,37].

Bu değişkenler kontrol edilebildiği takdirde por çapı, porlar arası mesafe, elde edilecek membranın kalınlığı gibi faktörler değiştirilebilir ve optimize edilebilir. Yine porların tekli veya çoklu tabakalar olarak dizilmesi de bu değişkenlerin kontrolü ile yakından ilişkilidir.

3.2.1. Nem

Bu tekniğin en önemli parametrelerinden biri ortamın nem seviyesidir. Literatürde yapılan çalışmalarda arzu edilen kondensasyonu teşvik etmek ve sık istiflenmiş, düzenli gözenekli film eldesini mümkün kılmak için ortamın bağıl neminin %50 veya yukarıdaki değerlere sahip olması gerektiği ortaya koyulmuştur [38]. Breath Figure tekniğinde elde edilen gözenekli polimerik filmlerin por boyutu membran dökümü sırasında ortamın bağıl nemi ayarlanmak suretiyle önemli ölçüde kontrol edilebilir. Çalışmalarda nem artışına paralel olarak film içerisindeki porların büyüklüğünün de lineer olarak arttığına dair bir trend gözlemlenmiştir [38]. Ancak belli bir değer üstündeki nem değerlerinde fazlaca kondensasyon meydana geleceğinden ve buda

yüzeyle kondense olan su damlalarının büyüyerek birleşmesine neden olacağından polidispers özellik gösteren bir por çapı dağılımına sebebiyet vermektedir. Buda çok yüksek nem koşullarında düzenli gözenekli porlara sahip filmlerin eldesinin mümkün olmadığını göstermektedir [38-42]. Bu durum polistiren-b-poly(N,N-dimetilakrilamid) (PS-b-PDMA) blok kopolimerinden farklı bağül nemlerde elde edilen filmlerde bariz şekilde görülmektedir. Şekil 3.3'ten Por çapının %60 bağül nemde 250 nm den 750 nm'ye, %65 bağül nemde ise 1 µm'ye çıktığı görülmektedir. %80 ve %90 bağül nemlerde ise por çapının iyiden iyiye arttığı ancak por dağılımının düzensiz bir hal aldığı görülmektedir [41].



Şekil 3.3. Farklı nem değerlerinde üretilen(PS-b-PDMA) filmlerin SEM görüntüsü [41].

3.2.2. Çözücü

Breath Figure tekniğinde membran kalitesini etkileyen bir diğer önemli parametre kullanılan çözücünün özelliğidir. Çok düzenli gözenekli filmlerin eldesinde nonpolar ve uçuculuğu yüksek çözücülerin kullanılması tercih edilir. Karbondisülfid (CS_2), Diklorometan (CH_2Cl_2), Kloroform ($CHCl_3$), Benzen (C_6H_6), Toluen (C_7H_8) ve Tetrahidrofuran (C_4H_8O) en çok tercih edilen çözücülerdir [42,43]. Bazı polimerlerin Breath Figüre tekniğinde kullanılabilmesi için bu çözücülerin karşılımları da kullanılabilir. Çözücünün buharlaşma hızı hem döküm prosesini ve hem de

kondensasyonu etkiler [1-5]. Polimerin çözeltideki konformasyonu, çözeltinin yüzey gerilimi, viskozitesi kullanılan çözücü ile yakından ilişkilidir ve membran kalitesinde etkilidir [43]. Billon ve arkadaşları çok tabakalı filmlerde ıslak kalınlık (çözeltinin yüksekliği) ile buharlaşma hızı arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. İlk kondense olan damla tabakasının yavaş buharlaşma nedeniyle battığını ve çözelti yüzeyinde ikinci bir tabaka oluşumuna olanak verdiğini savunmuşlardır. Çalışmada yüksek yoğunluklu çözücüler kullanılsa bile multıtabakalı film oluşabileceği gösterilmiştir. Damlaların çözeltiye batması ve hegzagonal dizilişin oluşması termokapilariteye ve Marangoni kuvvetlerine dayandırılmıştır [44].

İlaveten uçuculuğu yüksek olan (çabuk buharlaşan) çözücülerin çözelti yüzeyini daha çabuk terk edeceklerinden daha küçük porlar meydana getireceği beklenmektedir. Çözücünün düşük uçuculuğa sahip olması (geç buharlaşması) polimer yüzeyini daha uzun süre kondensasyona maruz bırakacağından daha büyük porların elde edilmesine neden olmaktadır [45,46].

3.2.3. Konsantrasyon

Breath Figure tekniğinde polimer konsantrasyonunda meydana gelen bir değişimin por çapı, film kalitesi, tek yada çok tabakalı film oluşumu gibi hususlar üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür [42]. Bazı çalışmalar polimer konsantrasyonu ile por boyutu arasındaki ilişkiyi (3.3) denklemi ile vermektedir [2].

$$PS=k/C \quad (3.3)$$

Burada "*PS*" film içerisindeki por boyutunu, "*C*" polimer çözeltisinin konsantrasyonunu, "*k*" ise kullanılan polimerin tipine göre değişen bir sabiti göstermektedir. Çalışmasında amfifilleri kullanan Stenzel por büyüklüğü ile çözelti konsantrasyonu arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu gözlemlemesine rağmen farklı konsantrasyonlardaki star (yıldız) polimerlerle çalıştığında daha düşük bir etki tespit etmiştir [37]. Polimer konsantrasyonundaki düşüş genel olarak daha büyük por çaplarının elde edilmesine sebebiyet vermektedir [47]. Ortalama por büyüklüğü bazı çalışmalarda (3.3) denklemi ile verilen bağıntıyı izlemektedir [38,46,48]. Fakat bazı özel durumlarda konsantrasyonla herhangi bir ilişki kurulamamaktadır [49].

Konsantrasyonun Breath Figure tekniği ile elde edilen filmin kalitesi üzerine de etkisi

büyüktür. Literatürde polikarbonat membranların kloroform ile hazırlanan 0,03g/ml ile 0,09 g/ml konsantrasyon aralığındaki çözeltilerinden kaliteli membranlar elde edildiği, Ancak konsantrasyon 0,1 mg/ml'ye çıkarıldığında düzen ve dizaynın bozularak membran kalitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Poli(L-laktid)-b-poli(etilenglikol) gözenekli membranların ise sadece 0,5 g/L konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda elde edilebildiği tespit edilmiştir [50].

Polimerin çözelti içindeki konsantrasyonu tek yada çoklu tabakalı membran eldesi üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Bir dendroid blok kopolimer olan polietilenoksit-b-polidimetilakrilamid'in kloroformla olan 0,5 mg/ml konsantrasyondaki çözeltisi gözenekli tek tabakalı bir membran verirken aynı polimerin 2 mg/ml gibi yüksek bir konsantrasyonu söz konusu olduğunda multıtabaka özellikte membran elde edilmektedir [51].

3.2.4. Sıcaklık

Breath Figure tekniğinde döküm prosesi sırasında sıcaklığın kontrolü çözücünün buharlaşması, yoğunlaşma (kondensasyon), yüzey gerilimi, polimer çözeltisinin viskozitesi, çözünürlük, polimerin konformasyonu ve polimerin su-çözelti arayüzeyinde çökmesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu sebeple bazı araştırmacılar bu teknikle elde edilen gözenekli membranları optimize ederek düzenli yapılar elde edebilmek için döküm sırasında üzerine döküm yapılan substratın ve dökümü yapılan polimer çözeltisinin sıcaklığının kontrolü üzerine çalışmalar yapmışlardır [42]. Bu amaçla soğuk döküm hücreleri veya soğuk sulu çözeltiler kullanılmıştır. Bu proses literatürde soğuk tabla üzerine döküm olarak isimlendirilmektedir.

Sıcaklığın düşmesi çözücünün buharlaşma hızında bir düşüş meydana getirecektir. Geç buharlaşmanın olması (diğer bir ifadeyle buharlaşma zamanının uzaması) daha büyük su damlalarının meydana gelmesine sebebiyet vereceğinden daha büyük porların elde edilmesine yol açmaktadır [52, 53].

Angus ve arkadaşları 5 kollu PS star polimerinin kloroformla olan çözeltisini soğuk bir tabla üzerine dökmek suretiyle petek yapıları membranlar üretmeyi başarmışlardır [54]. Bir başka çalışmada substrat olarak kullanılan %40 sakkaroz içeren sulu çözeltinin sıcaklığı 5 ila 3 °C civarında tutularak poli(p-fenil-vinilen) ve politiyofen karışımının %2'lik ksilen çözeltileri karışımından kaliteli petek yapıları membranlar üretilebilmiştir

[55]. Petek yapılı membranların elde edildiği diğer bir çalışmada ise Poli(laktid-koglikolik asit)'in kloroform içerisindeki çözeltisinin düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklarla mukayese edildiğinde daha büyük ve daha derin porlar elde edildiği gösterilmiştir [56].

3.2.5. Vakum

Vakum, Breath Figure prosesi aracılığıyla düzenli ve sıralı gözenekli membranların eldesinde önemli bir faktördür. Por büyüklükleri 5.6 µm den 17.1 µm'ye çıkan pürüzlü gözenekli membranlar Li ve arkadaşları tarafından döküm ortamının vakum seviyesi değiştirilmek suretiyle elde edilmiştir. Kontrollü nem kafesindeki düşük basınç çözücünün buharlaşmasını ve su damlalarının kondensasyonunu desteklemiş ve por oluşumuna olanak vermiştir. Porların büyüklüğünün nemdeki ve vakum seviyesindeki artışla beraber artışı tespit edilmiştir [57].

3.2.6. Substrat

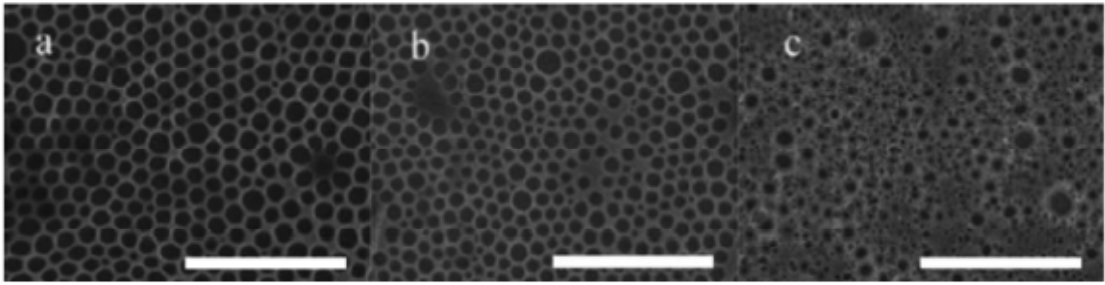
Polimer çözeltisinin üzerine döküldüğü substrat yada yüzey membran üzerindeki por dağılımı ve kalitesini etkileyen önemli bir etmendir. Petek yapılı gözenekli filmler cam, mika, silikon wafer, kuartz, silanlanmış cam gibi hidrofilik, hidrofobik ya da hidrofobik hale getirilmiş substratlar üzerinde oluşturulabilir [39, 58, 59].

Substrat olarak polimerik substratların kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur. Bunlardan özellikle poli(vinilklorür) (PVC) ve poli(metilmetakrilat) (PMMA) yüzeyler denenmiştir. Membran morfolojisi üzerine substratın etkisi Valiyaveettil ve arkadaşları tarafından temiz cam, epoksi, amin uçlu ve dendrimer fonksiyonelleştirilmiş cam, silikon wafer gibi substratlar üzerinde denenmiş olup, cam ve silikon wafer yüzeyler kullanıldığında petek yapılı membranlar elde edilmiştir. Epoksi muameleli, amin uçlu ve dendrimer fonksiyonelleştirilmiş cam kullanıldığında sırasıyla halka desenli, düşük por yoğunluklu ve ağ tipi yapılar elde edilmiştir [58]. Connal ve arkadaşları 19 kollu PDMS polimerinden elde edilen membranların TEM kafesleri ile büyük ilişki gösterdiklerini tespit etmişlerdir. PDMS kaolin ve silika partikülleri gibi farklı substratlar üzerinde düzenli ve sıralı petek yapılı membranların üretilmesine olanak veren çok yönlü bir malzemedir [60].

Su yüzeyi de membran dökümü için substrat olarak kullanılabilir (literatürde su üzerine döküm tekniği olarak isimlendirilir) [61]. Hava-su arayüzeyinde elde edilen bu

membranlar kendiliğinden dizayn olabildiklerinden ve katı bir substrat üzerinde oluşmadıklarından desteksiz saf film eldesi isteyen çalışmalarda kullanılmak üzere üretilebilir [62].

Başka bir çalışmada substrat olarak cam, silikon slayt ve mika kullanıldığında substrat etkisi incelenmiştir. Çalışmada dendroid blok kopolimerlerin döküm deneylerinde en iyi sonuç veren substratın mika substratı olduğu tespit edilmiştir. Petek yapılı gözenekli membranların elde edilmesinde substratın ıslatılabilirliğinin bir ölçüsü olan temas açısı çalışmalarının büyük önem arz ettiği gösterilmiştir. Mika dışında cam veya silikon yüzeyler substrat olarak kullanıldığında düzende azalma olduğu rapor edilmiştir ve bu durum Şekil 3.4'te görülmektedir [63]. Fotoğraflar 18°C ve %90 bağıl nemde 0,75 mg/ml konsantrasyondaki kopolimer çözeltisinden (a) mika, (b) cam ve (c) silikon plakalar üzerine 40 µl damlatılarak elde edilen petek yapılı filmlerin SEM görüntüleri olup fotoğraflardaki skala 20 µm'yi göstermektedir [63].



Şekil 3.4. Farklı substratlar üzerindeki Breath Figure SEM görüntüleri [63].

Substratın polimer çözeltisi tarafından ıslatılabilirliğindeki artış, yüzeyin hidrofilitelerinden bağımsız olarak, daha sıralı, düzenli ve periyodik porların oluşmasına olanak vermektedir [63,64]. Yüzeyin pürüzlülüğündeki artış ise kondensasyonun başlatacak çekirdek nokta sayısının artması anlamına geleceğinden kondense olan toplam su damlası hacminde artış anlamına gelmektedir [65].

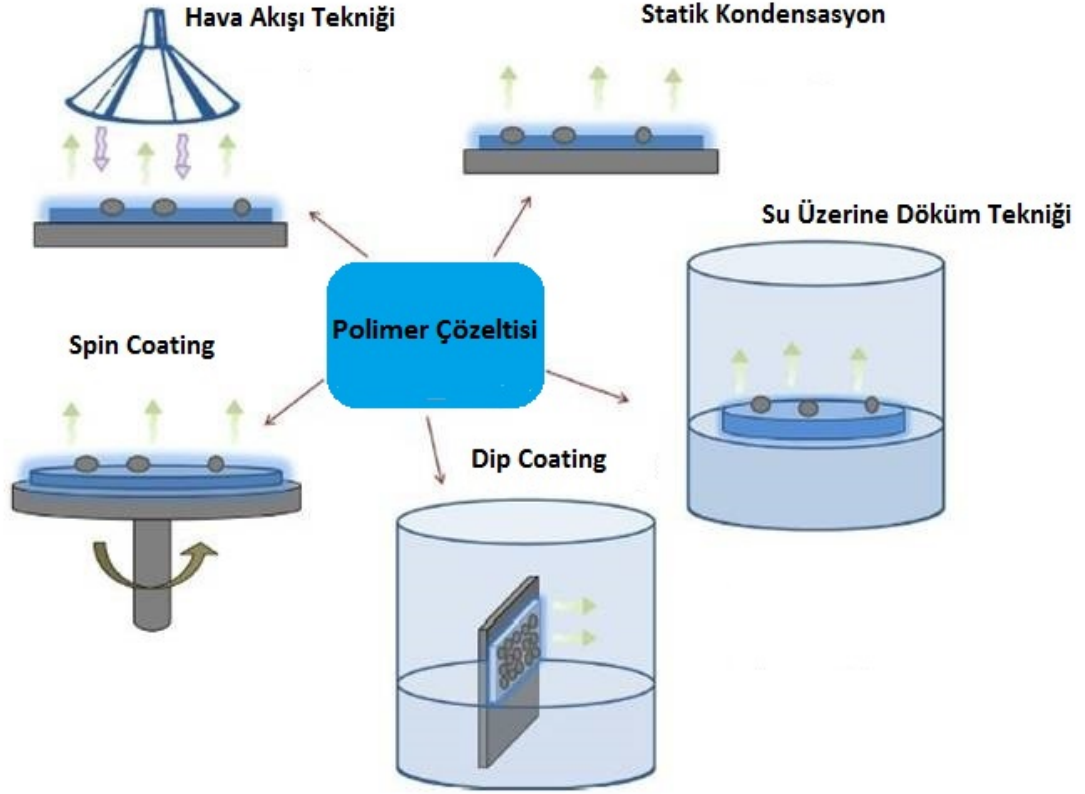
3.2.7. Polimer

Polimer özellikleri film kalitesini etkileyen en belirleyici faktörlerden birisidir. Ortalama molekül ağırlığı, polimerdeki dallanmanın derecesi, polimerin sahip olduğu son grup, reaksiyona girmemiş monomer, çözücü gibi safsızlıklar ve düşük molekül ağırlığı fraksiyonları, zincir esnekliğini (camsı geçiş sıcaklığını), por büyüklüğünü, su damlalarının çökmesini ve stabilizasyonunu etkiler. Bu sebeple Breath Figure tekniğine uygun olan optimize koşullarda polimerlerin sentezine ihtiyaç vardır [66]. Bu amaçla çeşitli yaşayan/kontrollü polimerizasyon teknikleri kullanılmıştır. Radikalik polimerizasyon, atom transfer radikalik polimerizasyonu ve tersinir zincir transfer polimerizasyonu bu amaçla kullanılacak polimerizasyon teknikleridir [1-5,66,67]. Stenzel ve arkadaşları yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniğiyle hazırladıkları blok kopolimerler, comb polimerler, yıldız tipi ve amfifilik makromoleküllerin kullanımını rapor etmişlerdir [68-70]. Sıralı gözenekli membranların elde edilmesinde aşırı dallanmış polimerlerin ve dendroid blok kopolimerlerin kullanıldığını gösteren çalışmalar da mevcuttur [63, 71].

Lineer PS ile karşılaştırıldığında belirli bir dallanma derecesinin, yüksek molekül ağırlığının ve düşük viskozitenin petek yapılı membranları elde etmede anahtar faktörler olduğu 1999 yılında François ve arkadaşları tarafından tespit edilmiştir [72]. Bununla birlikte, diğer çalışmalar uygun koşullar altında polar son grubu olmayan lineer PS'ninde 100-200 K aralığında düzenli petek tipi yapılar vereceğini rapor etmiştir [45,73]. PS'de mevcut olan son grupların petek yapılı film oluşumu üzerine önemini vurgulayan çalışmalarda mevcuttur [74].

3.3. BREATH FIGURE TEKNİĞİNİN BAZI METOTLARLA KOMBİNASYONU

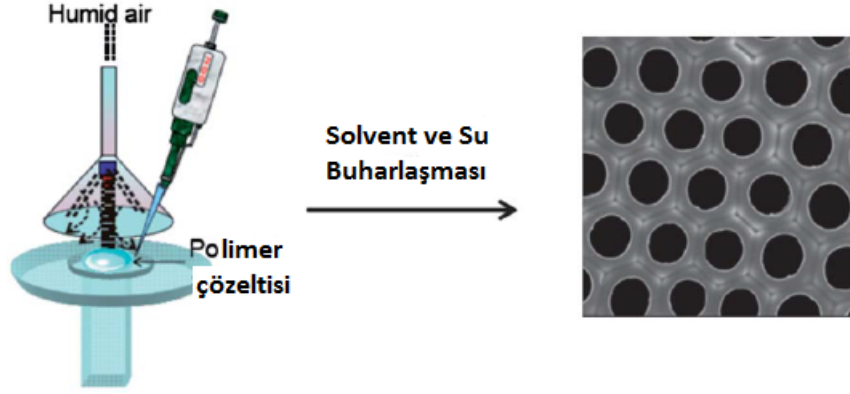
Breath Figure tekniğinde sıralı, düzenli, gözenekli membranlar elde edebilmek için bazı metotlarla kombinasyonunun daha iyi sonuçlar verdiği ortaya koyulmuştur. Tekniğin diğer metotlarla kombinasyonunda metot türü olarak hava akışı tekniği, statik kondensasyon, su üzerine döküm tekniği, soğuk tabla üzerine döküm tekniği, emülsiyon tekniği ve döndürerek ve daldırarak kaplama (spin ve dip coating) teknikleri ile kombinasyonu kullanılabilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Breath Figure tekniğinin bazı metotlarla kombinasyonu [4].

3.3.1. Hava Akışı Tekniği

Polimer çözeltisi üzerine nemli hava gönderilmesi Breath Figure oluşumunda en çok kullanılan yardımcı tekniklerden biridir. Polimer çözeltisi yüzeyine belli bir hızda gönderilen ve polimer çözeltisinin yüzeyi ve bulk kısmı arasında büyük bir sıcaklık gradientine neden olan hava akımı zorlamalı ve hızlı bir çözücü buharlaşmasına neden olur [52,75,76]. Soğuyan yüzey kondensasyonu hızlandırır ve polimer yüzeyine kondense olan su damlalarının büyümesine yol açar. Bu dinamik buharlaşma sırasında oluşan hareketlilik ve mevcut akımlar sık istiflenmiş yapının oluşmasına destek verir. Böylelikle sıralı, düzenli ve gözenekli polimerik filmler kontrollü nem koşullarında gönderilen havanın akış hızının ayarlanmasıyla elde edilebilir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Hava akışı tekniği ile Breath Figure oluşumu [2].

Breath Figure oluşumu hava akışı tekniği yardımı ile gerçekleştirildiğinde gönderilen havanın akış hızının yüksek olması halinde daha küçük porların elde edildiği tespit edilmiştir. Akış hızının artırılması her ne kadar buharlaşma hızının artacağı anlamına gelse, toplam buharlaşma için gerekli süre kısılacığından bu durum ortalama por büyüklüğünün küçülmesine neden olmaktadır [77]. Nem içeriği, akış hızı, mesafe ve havanın geliş açısı gibi değişkenlerin bu tekniğin kontrol parametreleri olduğu Stenzel ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [78].

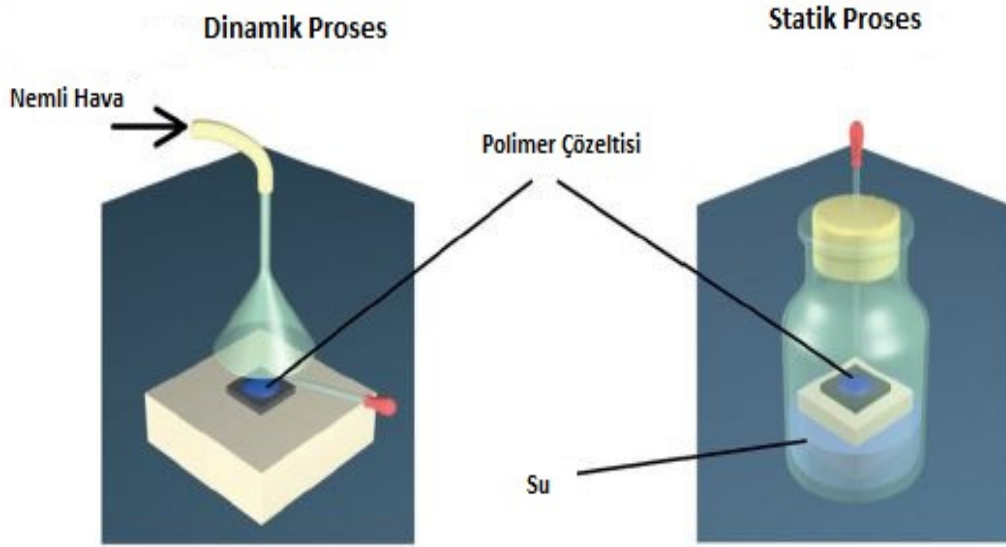
3.3.2. Statik Kondensasyon Tekniği

Statik kondensasyon tekniği ile gözenekli polimerik film elde etmek için herhangi bir dinamik nem akışının olmadığı, nemi belirli koşullarda sabit tutulan statik ortamlar kullanılır. Bu ortamlar kapalı bir ortamda bağıl nemi sabit tutulan tuz çözeltileri veya kapalı bir ortama koyulan bir miktar destile su ile sağlanabilir. Bağıl nemi sabitlemek için sık kullanılan doygun tuz çözeltileri ve farklı sıcaklıklardaki bağıl nem değerleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Doygun tuz çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda nem değerleri [79].

Doygun Tuz Çözeltilisi	Sıcaklık (°C)										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
	Bağıl Nem (%)										
Amonyum Nitrat			75	70	67	64	60	53			
Amonyum Sülfat	82	82	82	82	81	81	81	80	80	79	
Magnezyum Klorür	34	34	33	33	33	33	32	32	32	31	29
Magnezyum Nitrat	60	59	57	56	54	53	51	50	48	45	
Lityum Klorür	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Potasyum Sülfat	99	98	98	98	98	97	97	97	96	96	
Potasyum Nitrat	96	96	96	95	95	94	92	91	89	85	
Potasyum Klorür	89	88	87	86	85	84	84	83	82	81	80
Potasyum Asetat			23	23	23	23	22				
Potasyum Hidroksit		14	12	11	9	8	7	7	6	6	5
Sodyum Klorür	76	76	76	76	75	75	75	75	75	74	75
Sodyum Nitrit					65	64	63	62	61		
Sodyum Dikromat	61	59	57	57	55	54	53	51	50	49	47

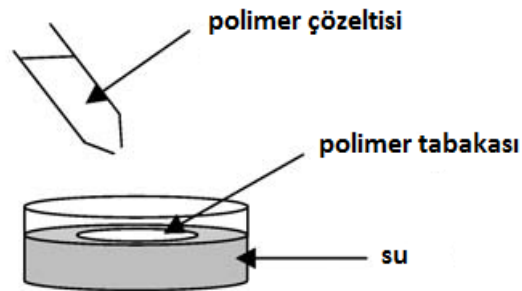
Nemi ve sıcaklığı sabit tutulan nemli bir oda yada kafes içinde yürütülen, polimer çözeltilisinden çözücü buharlaştırılması sonucu gözenekli filmlerin elde edildiği statik metodun [71,80,81] hava akışı tekniği olan dinamik metotla karşılaştırmalı şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7. Statik ve dinamik koşullarda Breath Figure oluşumu [26].

3.3.3. Su Üzerine Döküm Tekniği

Breath Figure tekniği ile sık istiflenmiş petek yapılı membran eldesi için sadece katı bir substratı yüzey olarak kullanma zorunluluğu yoktur. Kendiliğinden dizayn olan membranların üretiminde hava-su arayüzeyi de yüzey olarak kullanılabilir (Şekil 3.8). Polimer çözeltisi su yüzeyine damlatıldıktan ve çözeltinin içerdiği tüm çözücü buharlaştıktan sonra elde edilen yüzen membranlar bir cam yüzeye kaplanır [61,78,82].



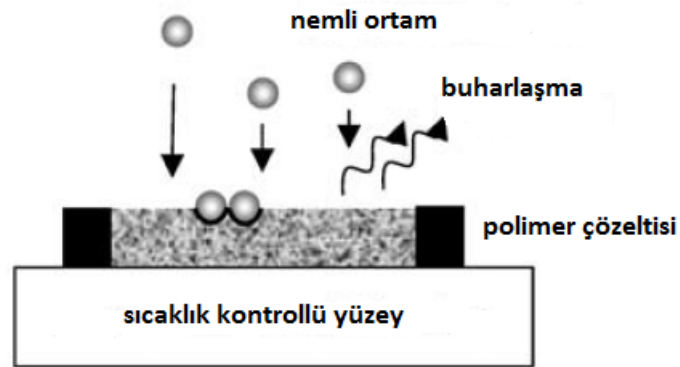
Şekil 3.8. Su üzerine döküm yapılarak Breath Figure oluşumu [78].

Shimomura ve arkadaşları dodesilakrilamit ve w-karboksihegzilakrilamit amfifilik kopolimerinin benzen içindeki çözeltisinden petek yapılı membranları başarılı bir şekilde üretebilmek için hava/su ara yüzeyini kullanmışlardır [61]. Elde edilen

membranların alanı ve kalınlığı su yüzeyine yayılan çözeltinin hacmi ve suyun sıcaklığı ile kontrol altına alınmış olup film kalınlığı 685 ile 1260 nm arasında değişmektedir. Connal ve arkadaşları ise su üzerine bir miktar polimer çözeltisi dökerek gerçekleştirdikleri ön döküm ile ince bir film elde ettikten sonra aynı çözeltiyi bu ince filmin üzerine tekrar döküm yapmışlardır [82]. Davis ve arkadaşları ise PS-comb polimerini kullanarak hava/su ara yüzeyinde düzenli petek yapılı membranları elde etmeyi başarmışlardır [78].

3.3.4. Soğuk Tabla Üzerine Döküm Tekniği

Soğuk tabla üzerine döküm tekniği yardımı ile Breath Figure eldesinde çözeltinin ve substratın sıcaklığı değiştirilerek daha fazla kondensasyon olması sağlanabilir [78, 54-56]. Bu amaç için soğuk bir döküm hücresi tabla olarak kullanılır. Üzerine döküm yapılacak substrat bu soğuk tabla üzerine oturtularak sıcaklığın ortam koşullarının altına inmesi sağlanır (Şekil 3.9). Sıcaklığın ortam koşullarının altında düşük bir değerde olması hem fazla miktarda kondensasyonun meydana gelmesine ve hem de viskozitede artışa neden olur. Ayrıca çözelti ve kondense olan su damlaları arasındaki arayüzeyde bu durumdan etkilenir.

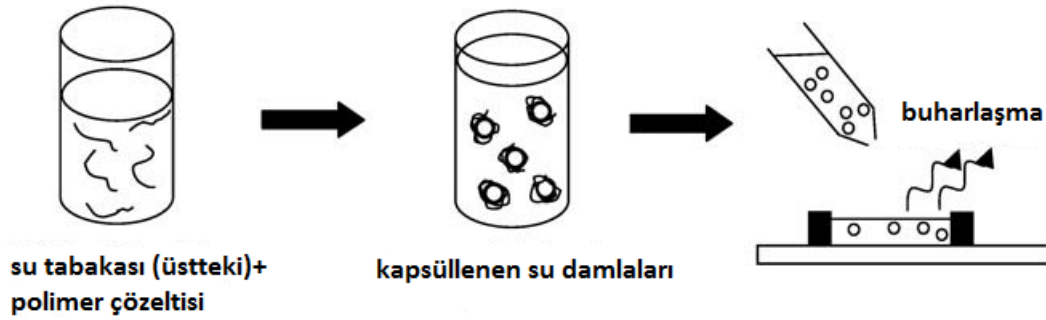


Şekil 3.9. Soğuk tabla üzerine döküm yapılarak Breath Figure oluşumu [78].

Soğuk tabla soğuk katı bir yüzey olabildiği gibi su üzerine döküm tekniği için hava/su arayüzeyi de olabilir. Bu tekniğin kullanılmasıyla substrat olarak sakkarozun sudaki %40'lık çözeltisinin sıcaklığı 5°C-3°C civarında tutularak sıralı düzgün yapıda poli(fenilenvinilen) ve politiyofen membranların üretilmesi başarılmıştır [55].

3.3.5. Emülsiyon Tekniği

Emülsiyon tekniği kullanılarak Breath Figure oluşumunda su (ya da bir sulu çözeltili) polimer çözeltilisi içine katılır [78,83-85]. Hemen arkasına sistem genellikle bir sonikatör yardımı ile homojenize edilir (Şekil 3.10).

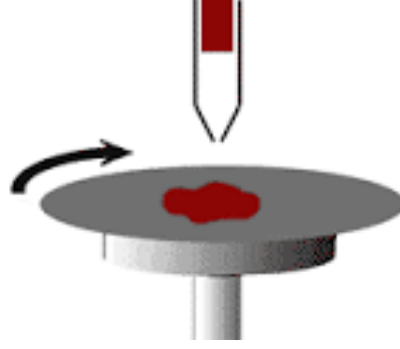


Şekil 3.10. Emülsiyon tekniği yardımıyla Breath Figure oluşumu [78].

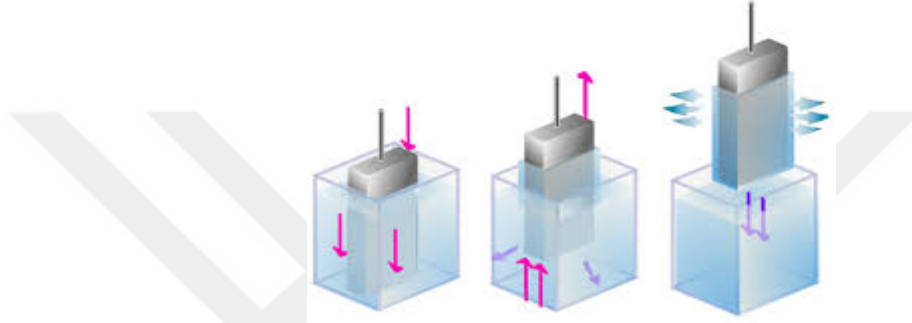
Bu tekniği kullanmak suretiyle selüloz asetat butirat, monokarboksillenmiş PS, PMMA gibi gibi homopolimerlerin tetrahidrofuran çözeltilerinden kuru ortamda (bağıl nem < %30) petek yapılı membranlar üretilmiştir [86]. Hazırlanan sükroz sulu çözeltilerinin PS ve PMMA polimerlerinin benzen içerisindeki çözeltilerine enjekte edilmesi ile petek yapılı membranların üretildiği çalışmalar mevcuttur [84]. PS bazlı comb polimerlerin karbondisülfid gibi non-polar çözücülerle hacimce %50 oranında suyla karıştırarak elde edilen emülsiyonlarıyla oldukça sıralı ve düzenli petek yapılı membranlar elde edilmiştir [78]. Ayrıca son zamanlarda partiküllerle fonksiyonelleştirilmiş membranları elde etmek için "Pickering-emulsion effect" olarak bilinen bir metodun Breath Figure tekniği ile bir arada kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. Silika partiküller, PS partiküller ve ayrıca poli(NIPAAm)-ko-akrilik asit mikrojeller sıralı membranların eldesinde stabilize edici ajanlar olarak kullanılmaktadır [87].

3.3.6. Breath Figure Tekniğinin Döndürerek ve Daldırarak Kaplama Teknikleri ile Kombinasyonu

Döndürerek ve daldırarak kaplama metotları (spin coating ve dip coating) laboratuvarlarda düzgün film elde etmek için sıklıkla kullanılan tekniklerdir [65,88]. Breath Figure tekniği nemli koşullarda membran eldesi için döndürerek (Şekil 3.11) ve daldırarak kaplama (Şekil 3.12) teknikleri ile kombine edilebilir [89,90].



Şekil 3.11. Döndürerek kaplama tekniği (spin coating) [91].



Şekil 3.12. Daldırarak kaplama tekniği (dip coating) [92].

Her iki teknikle olan kombinasyonda daireselden ziyade uzamış porlar elde edilmektedir. Döndürerek kaplama kullanıldığında düşük döndürme hızlarının damla birleşmesine sebebiyet verdiği, bu nedenle oldukça sıralı ve düzenli yapıları elde etmek için yüksek döndürme hızlarının daha faydalı olduğu görülmektedir. Bu iki metodun kombinasyonu ile poli(etilen tereftalat) (PET) florlandırılmış filmler 2000 rpm'den 3000 rpm'e kadar yüksek döndürme hızlarında 1000 rpm'de olduğundan çok daha sıralı ve düzgün olarak elde edilmiştir [93]. Munoz-Bonilla ve arkadaşları amfifilik bir triblok kopolimerle [poli(2,3,4,5,6-pentaflorostiren)-b-polistiren-b-poli(etilen glikol)metil eter metakrilat] yüksek molekül ağırlıklı PS'i karıştırarak nemli koşullar altında döndürerek kaplama metodu kullanarak gözenekli membranlar elde edebilmişlerdir [94].

Döndürerek kaplama tekniğinde olduğu gibi daldırarak kaplama tekniği de oldukça yüksek nemli koşullarda Breath Figure tekniği ile kombine edilebilir. Literatürde kloroformda çözünen bir graft kopolimerinden %70 nem koşullarında 500 cm/dk çekme hızı ile daldırarak kaplama tekniği uygulanarak 1,5 µm por çapına ve 900 nm derinliğe sahip yapılar elde edilebilmiştir. Bu nedenle iki metodun birleştirilmesi amaca yönelik materyallerin sentezlenmesinde büyük önem arz etmektedir [95].

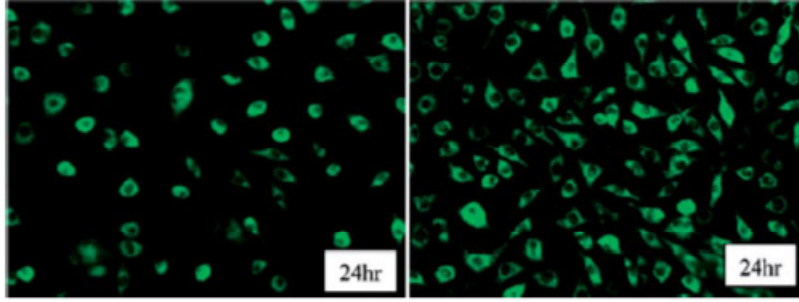
3.4. BREATH FIGURE TEKNİĞİNİN UYGULAMA ALANLARI

Sıralı ve düzenli gözeneklere sahip membranlar sahip oldukları düzgün morfolojiden dolayı çok çeşitli alanlarda uygulama imkanı bulabilirler. Bu membranların uygulama alanı bulabileceği potansiyel uygulamalar arasında filtrasyon [19], süperhidrofobik ve kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, hücre kültürü çalışmaları ve doku mühendisliği için iskele yapılar [96], biyoanalizler, softlitografi için kalıplar [74], fotonik, optoelektronik [42], biyomimetik malzemeler [97,98] ve kaplamalar [98] sayılabilir.

Breath Figure tekniği ile üretilen bu gözenekli membranların fotoelektrik dönüşüm uygulamasında kullanılmasına örnek olarak ışık yayan bir kopolimer olan poli(distrildimetilbenzen-ko-trietilenglikol)'den elde edilen petek yapılı dizilişe sahip gözenekli membranların aynı malzemenin gözeneksiz membranlarıyla karşılaştırıldığında üretilen fotoakım olarak bir artış gösterdiği tespit edilmiştir [99].

Elektronik alanında örnek vermek gerekirse silikon bazlı kopolimerler PEGDMA-ran-PMMA-ran-PMPS ve PEGDMA-ran-PMMA-ran-PTRIS'den Breath Figure tekniği ile elde edilen esnek petek yapılı filmler sonrasında sol-gel prosesi ile daha fazla çapraz bağlı hale getirilerek yüksek esneklik ve çözücülere karşı dayanıklılık kazandırılmıştır. Bu tip malzemelerin dijital görüntülemeye dair uygulamalarda malzeme olarak kullanılması söz konusu olabilir [100].

En önemli uygulama alanlarından bir diğeri Breath Figure tekniği ile elde edilen sıralı, düzenli ve gözenekli membranların hücre kültürü, doku iskelesi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğidir. Petek yapılı poli(ϵ -kaprolaktam) membranlar oldukça iyi adezyon özellikleri göstermiş olup ayrıca fibronektinin porlar içerisine seçimli adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir [101]. Bir başka çalışmada polistiren-b-poliakrilik asit 'in polipirolle olan petek yapılı membranlarında 24 saat inkübasyon sonrasında düz morfolojideki membranlarına karşın L929 fibroblast hücrelerinin gözlemlendiği tespit edilmiştir (Şekil 3.13). Daha küçük por çapına sahip olan membranlarda daha fazla adezyon olduğu rapor edilmiştir. Şekil 3.13'te soldaki resimde por çapı 1-2 μm , sağdaki resimde ise 1 μm den küçüktür [102].



Şekil 3.13. Petek yapılı filmlerde 24 saat inkübasyon sonrası fibroblast tutulumu [102].

Petek yapılı membranlar aynı malzemeden üretilen morfolojisi düz olan filmlerle karşılaştırıldığında hücre kültürü açısından oldukça iyi özellikler gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu duruma hücre kültürü uygulamaları için birbirine porlarla bağlanmış poli(ϵ -kaprolaktam)-dodesilakrilamid-w-karboksihegzilakrilamid membranlar örnek olarak verilebilir. 5-16 μm por çapına sahip bu membranlar yüksek hücre adezyonu göstermişlerdir [103]. Aynı malzeme hidroksiapatit gibi kemik elde etmek için kullanılmıştır [104].

Petek yapılı membranların göstermiş oldukları hidrofobik karakter hidrofobik yapı bir polimer matrisi ile porlar içerisine dolan havanın, yüzey pürüzlülüğünün, por çapının ve porlar arası boşluğun birleşiminden kaynaklanmaktadır. Polimer ve havanın bir arada bulunması bu gözenekli membranların kompozit materyaller gibi düşünülebileceği ve her bir fazın (hava ve polimer) temas açısına katkıda bulunacağı düşünülmektedir [105]. Bu karakteristik özellik petek yapılı membranlar için büyük önem taşımaktadır çünkü hidrofobikliği artırılmış yüzeyler kir tutmama özellikleri başta olmak üzere kendi kendini temizleyen kaplamalar olarak çok sayıda uygulamada kullanılabilirler. Bu durumda yüksek temas açısı ve yüzey pürüzlülüğü kendiliğinden temizleme gücünü belirlemektedir [106]. Literatürde süperhidrofobik özellikte petek yapılı membranlar üretmek için florlandırılmış polimerler kullanılmaktadır. Elde edilen membranlar por çapı küçüldükçe daha fazla hidrofobik özellik göstermektedir. Örneğin por çapı 2 μm iken 145° açı elde edilirken 300 nm por çapına sahip membranların 160° temas açısı değerinde sahip olduğu gösterilmiştir. Elde edilen membranların optik özelliklerinin optimizasyonu ile elde edilen transparan filmlerin pencereler için optik kaplama olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir [107, 108].

Breath Figürlerin partiküllerle kombine edildiği ve elde edilen dağılmış hiyerarşik yapıların biyoanalizlerde ve teşhis amaçlı kullanılan kitlerde kullanılabileceğini rapor eden çalışmalarda mevcuttur [109, 110].

Breath Figure tekniği bu çok yönlü kullanımının avantajlarıyla malzeme alanında büyük bir öneme sahip olmuştur. Keşfedildiğinden bu yana gözenekli yapıya sahip membranların üretimine dair ucuz ve başarılı bir teknik olduğu ve geniş alanda kullanılabilirliği kabul görmüştür. Breath Figure tekniği ayrıca iyi tanımlanmış malzemelerin üretimine dair geleneksel litografik teknikleri tamamlayıcı bir özellik taşımaktadır. Breath Figure oluşum prosesi esnasındaki değişkenlerin kompleksliği tekniğin endüstriyel olarak kullanımına dair karşımıza çıkan en önemli güçlüktür. Bilim insanları bu membranların oluşumundaki mekanizmayı aydınlığa kavuşturmak için büyük çabalar sarf etmektedir ancak ne yazık ki halen daha kesin sonuçlar elde edilememiştir. Buna rağmen nem, sıcaklık, substrat, çözücü, konsantrasyon, polimer ve polimerin yapısı, molekül ağırlığı gibi proses değişkenleri literatürde yapılan detaylı çalışmalar ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Hücre kültürü, doku iskelesi, kataliz, optik, kaplama, nano ve mikro reaktörler, kendi kendini temizleyen yüzeyler, biyoanalizler ve teşhis amaçlı kullanılan kitler gibi çok geniş bir alanda uygulama imkanına sahip gözenekli fonksiyonel membranların ucuz ve kullanışlı bir metot olan Breath Figure tekniği ile üretilmesi yapılan detaylı ve incelikli çalışmalar ile önündeki engellerin aşılıp çok daha geniş bir yelpazaya hizmet edeceği ve ümit vaad eden bir konu olduğu gerçektir [2].

3.5. BREATH FIGURE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

Breath Figure tekniği ile elde edilen membranları karakterize etmek için kullanılan en önemli ve başlıca teknik mikroskopik tekniklerdir. Mikroskopik teknikleri desteklemek ve film kalitesini kantitatif olarak belirlemek amacıyla bazı matematiksel yaklaşımlarda kullanılabilmektedir. Yüzeyin sadece birkaç nm kalınlığında olup biten hakkında fikir sahibi olmamıza yarayan temas açısı ölçümleri Breath Figure tekniği kullanılarak elde edilen gözenekli membranları karakterize etmede kullanılan hidrofilik ya da hidrofobik karakterleri hakkında fikir sahibi olmamıza olanak veren bir yüzey karakterizasyonu çeşididir. Ayrıca temas açısı ölçümlerinden yola çıkılarak yapılan serbest yüzey enerjisi hesapları da yüzeyi karakterize etmede kullanılır.

3.5.1. Mikroskopik Karakterizasyon

Petek yapılı gözenekli membranların mikroskopik incelemesinde en çok kullanılan mikroskopik teknikler optik mikroskopi [111-113], taramalı elektron mikroskopisi (SEM) [112], 3 boyutlu taramalı elektron mikroskopisi (3D SEM) [114], atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) [112,115], yatay kuvvet mikroskopisi (LFM) [90], floresans mikroskopisi, konfokal mikroskopisi, geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) [116,117], X-ışını fotoemisyon elektron mikroskopisi (XPEEM) [115].

Tüm bu teknikler arasında gözenekli membranların morfolojik yapılarının incelenmesinde optik mikroskopi kolay kullanılabilirliği ve ulaşılabilirliği sebebiyle ilk tercih sebebidir. Çok daha yüksek büyültmelere gereksinim duyulduğu hallerde SEM bir tercih sebebi olabilir. Bu teknik membranın daha aşağı tabakalarının karakterizasyonuna imkan sağlar. Benzer şekilde membranların enine kesit yüzeylerinin analizinde SEM karakterizasyon tekniği ile analiz edilebilir. Ancak bilindiği üzere bu teknik iletken olmayan polimerlerin membranlarını incelemek sözkonusu olduğunda iletken bir kaplama ile kaplanma ve dolayısıyla bir numune hazırlık aşaması zorunluluğu gerektirir.

AFM gözenekli membranların 3D profillerini elde etmek için uygulanan membrana zarar vermeyen yüksek çözünürlüklü bir karakterizasyon tekniğidir. Bu tekniğin avantajı membranları su içinde ya da bir sıvıya batırılmış halde inceleme imkanı sunması olduğundan özellikle uyarı-cevap polimerlerinin karakterizasyonu için büyük önem taşır. Eğer soft polimerlerle çalışılıyorsa "tapping" modunun seçilmesi tavsiye edilir. Bu modun seçilmesi özellikle tipin çapı hemen hemen por çapı civarında veya por çapından daha büyük olduğu durumlardaki ürünleri tararken büyük önem taşır. AFM karakterizasyon tekniğinin muhtemel bir dezavantajı ise SEM karakterizasyon tekniği kullanılarak elde edilen figürlerle karşılaştırıldığında daha küçük tarama boyutlarına sahip olmasıdır.

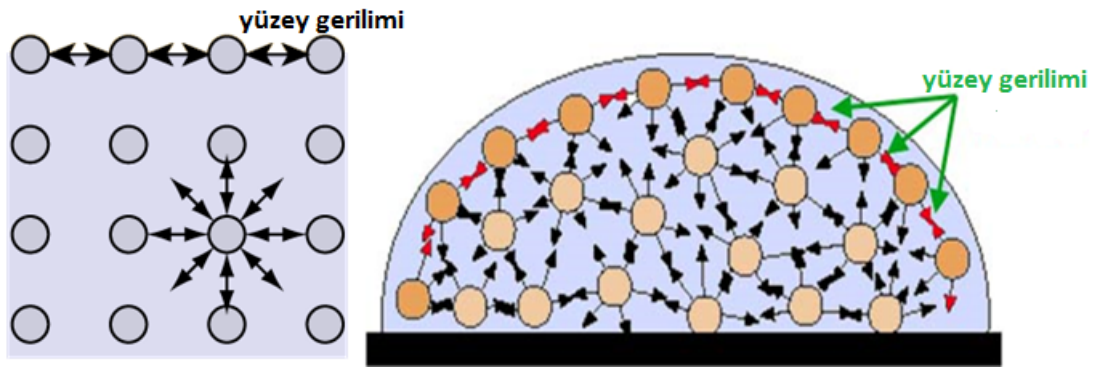
Eğer gözenekli membranlar floresan bileşiklerle boyanırsa analizlerinde floresans mikroskopi karakterizasyon tekniğini kullanmak çok faydalı olur [77]. Konfokal Mikroskopisi ise multıtabakalı membranları çalışırken faydalı bir karakterizasyon tekniğidir. Her bir tabakanın sıralanışı ve tabakalardaki kusurlar bu teknik kullanılmak suretiyle XY yada XZ düzlemlerinde belirlenebilir ve 3D şekiller olarak yapılandırılabilir [2].

3.5.2. Temas Açısı ve Serbest Yüzey Enerjisi Karakterizasyonu

Breath Figure tekniği kondensasyon ve evaporasyon proseslerini bir arada içerdiğinden katı bir yüzey üzerine kondense olan veya bu yüzeyden buharlaşan sıvının yüzeyle olan ilişkisini ortaya koymak ve yüzeyin sahip olduğu fiziksel özellikler ile ilişkilendirmek büyük önem taşır.

Sıvı içerisindeki bir molekül kendisini çevreleyen diğer moleküller ile sürekli bir etkileşim içinde olup kendisine komşu olan moleküller tarafından her yönden eşit kuvvetle çekilmekte ve sıvı içerisindeki bu moleküle etkiyen moleküller kuvvetlerin bileşkesi sıfır kabul edilmektedir.

Sıvı yüzeyi söz konusu olduğunda farklı bir durumla karşı karşıya kalırız. Sıvı yüzeyinde bulunan bir molekül üzerinde başka hiçbir molekül yoktur. Sadece kendisini alttan çevreleyen moleküller tarafından sıvı içine doğru çekilmeye çalışılırlar. Buda sıvı yüzeyinde yatay yönde molekül seyrelmesine (sıvı yüzeyinde moleküller arasındaki ortalama mesafenin sıvı içerisindekiler arasında olana nazaran daha fazla olmasına) ve böylelikle sıvı yüzeyinin sanki gergin bir zarla kaplıymış gibi davranmasına sebep olur. Sıvı yüzeylerinin göstermiş oldukları bu davranışa "yüzey gerilimi" adı verilir (Şekil 3.14). Termodinamik açıdan sıvının yüzey gerilimi sıvının kendi yüzey alanını minimuma indirmeye çalışmasıdır [118].



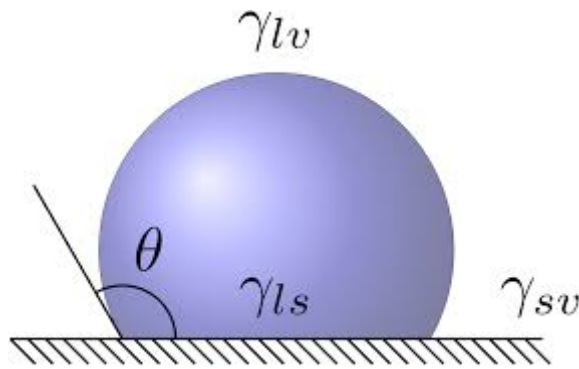
Şekil 3.14. Yüzey geriliminin şematik gösterimi [119].

Sabit sıcaklık koşulları altında sıvı yüzeyini $1m^2$ genişletebilmek için tüketilmesi gereken enerjiye ise "serbest yüzey enerjisi" denir ve eğer sıvılar söz konusu ise yüzey gerilimi ile serbest yüzey enerjisi arasında nümerik olarak bulunmaz, sadece birimleri farklılık gösterir.

Sıvıların yüzey gerilimi doğrudan ölçülebilir ve bunun için tanımlanmış çok sayıda metot mevcuttur. Kapiler boruda sıvı yükselmesi metodu, damla ağırlığı metodu, maksimum baloncuk basıncı metodu bu metotlardan statik ölçüm yöntemleri kategorisinde olanlarına örnektir. Henüz dengeye gelmemiş, genişleyen ya da daralan sıvı yüzeylerinin yüzey gerilimini tespit etmede ise dinamik ölçüm yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler sıvı yüzeyinden halka (Du Noüy) ve plaka (Wilhelmy Plate) koparma direncinin ölçümüne dayalı olan metotlardır.

Katı yüzeyler de aynı sıvı yüzeylerde olduğu gibi moleküllerindeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı bir serbest yüzey enerjisi değerine sahiptirler. Sıvıların yüzey gerilimi değerleri doğrudan ölçülebilir olmasına rağmen katılar için doğrudan ölçüm metotlarının varlığından bahsetmemiz mümkün değildir. Bunun için katı yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerine dayalı dolaylı metotlara ihtiyaç duyulur [118].

Temas açısı (θ), katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Geometrik tanım olarak temas açısı düzgün ve yatay duran bir katı yüzey ile bu katı yüzey üzerinde meydana getirilen bir sıvı damlası arasında katı, sıvı, hava (buhar) fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğetin açısıdır (Şekil 3.15) ve bu katı, sıvı, hava (buhar) üçlü fazının kesiştiği noktada bu kuvvetlerin denkleşiminden meydana gelen denklik (3.4) denklemi "*Young Eşitliği*" [120] ile verilir.

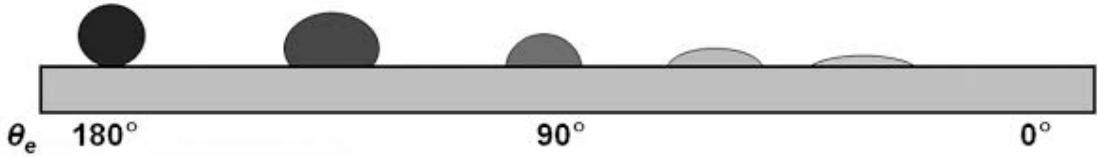


Şekil 3.15. Temas açısının şematik gösterimi [121].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.4)$$

γ_{SL} , γ_{SV} ve γ_{LV} sırasıyla katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimlerini göstermekte olup birbirleriyle dengede olan kuvvetlerdir. θ ise Young temas açısıdır.

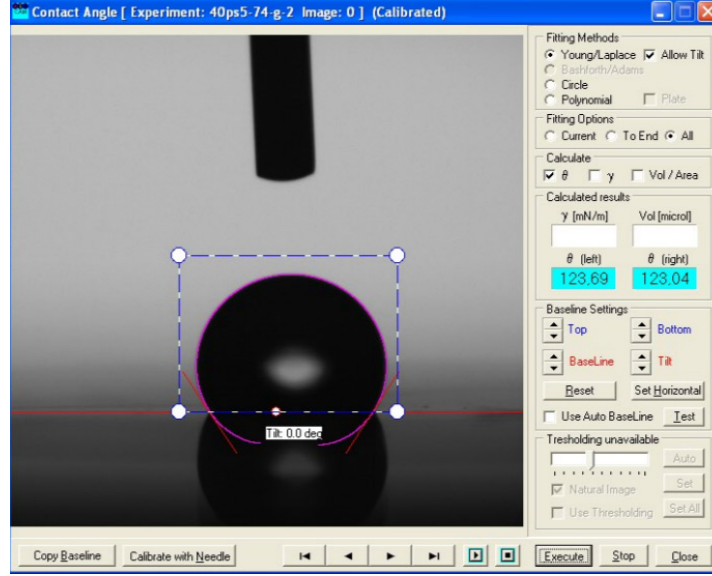
Temas açısının almış olduğu sayısal değer bize söz konusu katının ıslatılabilirliği hakkında bir fikir verir (Şekil 3.16). Kullanılan ıslatma sıvısının su olduğu durumlarda temas açısı 90° 'den küçükse su katıyı ıslatıyor anlamına gelir ve böyle yüzeyler için "*hidrofilik (suyu seven) yüzey*" kavramı kullanılır. Şayet temas açısı değeri 90° 'den büyük bir yüzey ise "*hidrofobik (suyu sevmeyen) yüzey*" olarak kategorize edilir. Su damlasının katı yüzey ile yapmış olduğu temas açısı değerinin 150° 'den büyük olduğu durumlarda yüzey "*süperhidrofobik yüzey*" olarak isimlendirilir. Pratikte nadiren gözlenen ve su damlasının tamamıyla küresel geometride olduğu durumda ise temas açısı değeri 180° 'dir. Katı yüzeyin su damlası tarafından mükemmel derecede tamamıyla ıslatılabilmesi içinse temas açısı değerinin 0° olması gerekir (*süperhidrofilik yüzeyler*) [118].



Şekil 3.16. Katı bir yüzeydeki su damlasının alabileceği temas açısı değerleri [122].

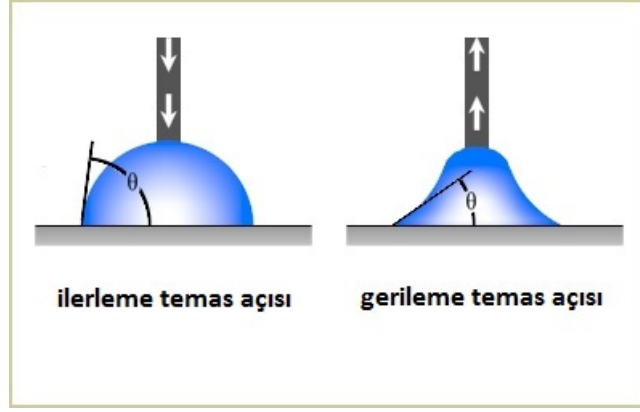
Temas açısı ölçümleri statik (gonyometrik metot) veya dinamik (tensiyometrik metot) kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Statik metot düzgün bir katı yüzey üzerindeki su damlasının bir video kamera aracılığı ile belirli zaman aralıklarıyla kaydedilen profilinin analizine dayanır (Şekil 3.17). Bu ölçümü gerçekleştiren gonyometre cihazı bir video kamera, lens, ışık kaynağı (mavi ışık), örnek standı ve şekil analiz programından ibarettir.



Şekil 3.17. Gonyometrik metotta temas açısı ölçüm penceresi.

Gonyometrik metot kullanılarak temas açısı ölçümü gerçekleştirilirken yaklaşık 5 μ l hacminde su damlası bir dispenser ve iğne aracılığı ile katı yüzey üzerine yavaşça bırakılır. Bu su damlasının katı yüzeyle yapmış olduğu temas açısı türü "*statik (denge) temas açısı*", θ_e ' dir. Elde edilen temas açısı değeri cihaz tarafından ölçülen sağ ve sol açıların bir ortalamasıdır ve bu iki açı arasındaki fark 3°'den fazla ise ölçüm sonucuna güvenilmez. Bir yüzeyin denge temas açısı değerini rapor ederken yüzey üzerinde en az üç farklı noktadan ölçüm alınarak ortalama değer rapor edilir. Ancak bir yüzeyi karakterize etmek için bazen tek başına statik temas açısının ölçümü yeterli gelmez. Denge temas açısı ölçümlerinin dışında yüzeyin su damlası ile olan etkileşiminde bir anlam ifade eden "*ilerleme (θ_a) ve gerileme (θ_r) temas açısı*" türleri de mevcuttur. θ_a sıvı damlası temiz yüzey üzerinde ilerlerken, θ_r ise sıvı damlası yüzey üzerinde gerilerken ölçülen açılardır (Şekil 3.18). İlerleme ve gerileme temas açıları arasındaki fark ise "*temas açısı histeresisi ($\theta_a - \theta_r$)*" olarak adlandırılır ki yüzeyin kimyasal heterojenliğinin ve pürüzlülüğünün bir ölçüsüdür.



Şekil 3.18. İlerleme ve gerileme temas açılarının şematik gösterimi [123].

Temas açısı ölçümleri polimer yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerinin tespit edilmesinde sıklıkla kullanılır. Bunun için metilen iyodür, α -bromonaftalen, etilen glikol, formamid, su gibi bir seri sıvı damlasının polimer yüzeyi üzerindeki temas açısı ölçümleri gerçekleştirilir.

Polimer yüzeylerinin serbest yüzey enerjisi değerlerinin belirlenmesinde çok sayıda metod mevcut olsa da bunlar içerisinde en çok ses getiren iki tanesi *Owens-Wendt (Fowkes)* ve *van Oss-Good (Asit Baz)* yaklaşımlarıdır.

1969'da Fowkes tarafından öngörülen ve eşitliği geliştiren Owens ve Wendt yüzey gerilimini dispersif ve polar kuvvetler olmak üzere iki ana komponente ayırmıştır [124]. Sıvı ile temas halindeki polimerin adezyon enerjisi,

$$W_a = 2(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}) \quad (3.5)$$

denklemlerle verilmiştir. (3.5) denklemi, Young denklemi yani (3.4) denklemi ile birleştirildiğinde;

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}) \quad (3.6)$$

denklemler elde edilir.

Bu metotta iki sıvı damlasının temas açısı ölçüm sonuçlarından faydalanılır. Bunlardan biri su diğeri ise metilen iyodür sıvısıdır. Su için $\gamma_{LV}^d = 21,8$ ve $\gamma_{LV}^p = 51,0$, metilen

iyodür içinse $\gamma_{LV}^d = 49,5$ ve $\gamma_{LV}^p = 1,3$ mJ/m² olarak kullanılır. Su ve metilen iyodür damlalarının polimer yüzey üzerinde vermiş olduğu temas açısı değerleri ölçtükten sonra (3.6) denklemi polimere ait γ_{SV}^d ve γ_{SV}^p değerlerini bulmak üzere iki bilinmeyenli denklem olarak çözülür. Polimerin toplam serbest yüzey enerjisini ise bu iki komponenti toplayarak elde edilir ((3.7) denklemi).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (3.7)$$

van Oss Good (Asit-Baz) metodunun çıkışı ise 1988 yılında van Oss, Good ve Chaudhury'nin fazlar arasındaki adezyon serbest enerjisinin tayininde Lifshitz teorisini temel almaları ile ortaya çıkmıştır [125,126]. Buna göre bir katı yüzey Lifshitz-van der Waals etkileşmeleri (“dispersiyon”, “dipolar”, ve “indüksiyon” etkileşmelerini kapsar) γ^{LW} , ve asit-baz etkileşmeleri (hidrojen bağlarındaki gibi tüm elektron alma-verme etkileşmelerini kapsar), γ^{AB} , olmak üzere iki tip etkileşme içerir. Katı yüzeyin toplam serbest yüzey enerjisi ise Lifshitz-van der Waals ve asit-baz etkileşmelerine ait serbest yüzey enerjisi parametrelerinin toplamına eşittir ve (3.8) denklemi ile verilir.

$$\gamma_i^{Tot} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (3.8)$$

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

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad (3.9)$$

eşitliği ile verilir. “LW” Lifshitz-van der Waals etkileşmelerini, “S” katıyı, “L” ise sıvıyı ifade etmektedir.

Katı-sıvı arayüzey gerilimine ait asit baz parametresi, γ_{SL}^{AB} ise;

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_L^+})(\sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_L^-}) \quad (3.10)$$

eşitliği ile verilir. “AB” asit-baz etkileşmelerini, “ γ_i^+ ” ve “ γ_i^- ” yüzey geriliminin

sırasıyla Lewis asidi ve Lewis bazı parametrelerini içerir.

γ_i^{AB} yüzey geriliminin komponentleri cinsinden;

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.11)$$

eşitliği ile ifade edilir. Hava ortamında sıvı damla buharının katı yüzey üzerindeki yayılma basıncı ihmal edilebilecek kadar küçük olacağından ($\pi_{SV} = 0$), temas açısı eşitliği;

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}\right) \quad (3.12)$$

şeklini alır. “V” buharı, “ γ_{LV} ” ise sıvının yüzey gerilimini simgelemektedir.

(3.12) denklemini uygulayabilmemiz için referans sıvılara ait γ_L^{LW} , γ_L^+ ve γ_L^- değerlerine ihtiyacımız olacaktır. van Oss-Good su için γ_L^+ ve γ_L^- değerlerinin birbirine eşit olduğunu kabul ederek $\gamma_W^+ = \gamma_W^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ olarak bulmuştur ve yüzey gerilimi komponenti dataları ile birlikte bir seri sıvı seti için bu değerleri hesaplamışlardır (Çizelge 3.2).

van Oss Good (Asit-Baz) metodu ile polimerlerin serbest yüzey enerjilerinin hesabında kullanılan γ_S^{LW} , γ_S^+ ve γ_S^- değerlerini hesaplamak için iki farklı yol takip edilebilir. Birinci yol olarak γ_S^{LW} değeri bir non-polar sıvı kullanılarak (metilen iyodür ve α -bromonaftalen gibi) hesaplanabilir. Diğer iki sıvı ise γ_S^+ ve γ_S^- değerlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. İkinci yol olarak ise (3.12) denklemi ikisi polar olmak üzere üç farklı sıvının temas açısı değeri için üçlü denklem olarak aynı anda çözülür. [118,126].

Çizelge 3.2. Test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m) [126].

Sıvı	γ_{LV}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ_{LV}^+	γ_{LV}^-
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Gliserol	64,0	34,0	30,0	3,9	57,4
Etilen Glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
Formamid	58,0	39,5	19,0	2,28	39,6
Metilen iyodür	50,8	50,8	0	0	0
Dimetil sülfoksit	44,0	36,0	8,0	0,5	32,0
Kloroform	27,2	27,2	0	3,8	0
α -Bromonaftalen	44,4	44,4	0	0	0

Owens-Wendt metodu sadece dispersif ve polar etkileşmeleri dikkate aldığından van-Oss-Good metodu katıların serbest yüzey enerjisi değerleri rapor edilirken kullanılması gereken çok daha doğru ve çok daha gelişmiş bir metottur [118, 125-127].

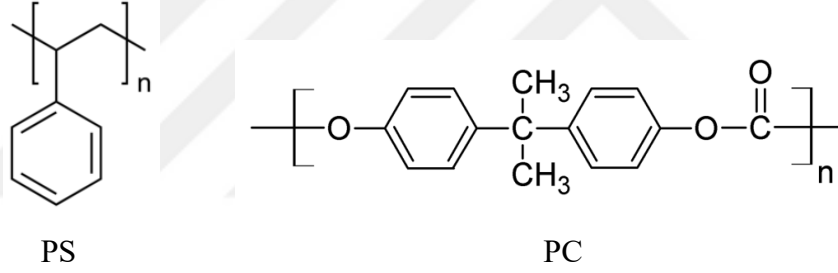
4. METERYAL VE YÖNTEM

4.1. MATERYAL

Deneysel çalışmalarda kullanılan ana malzemeler polimerler, bu polimerleri çözmek için kullanılan çözücüler ve ortamın bağıl nemini sabitlemek için kullanılan tuzlardır.

4.1.1. Polimerler

Deneylerde kullanılan ana polimerler PS ve PC'dir (Şekil 4.1). Kullanılan PS polimeri SIGMA ALDRICH ürünü homopolimerdir. PC polimeri ise LEXAN EX 1332T kodlu homopolimerdir.



Şekil 4.1. PS ve PC'in yapısı.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de PS ve PC polimerlerine ait teknik özellikler verilmektedir.

Çizelge 4.1. Sigma Aldrich marka PS'in teknik özellikleri.

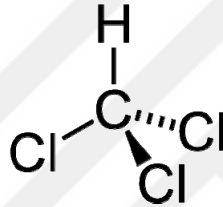
Deney Adı	Birimi	Değeri
Erime Akış Hızı (5 kg / 200°C)	g/10dk	6,0-9,0
Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw)	g/mol	192000
Camsı Geçiş Sıcaklığı	°C	107

Çizelge 4.2. LEXAN EX 1332T marka PC'nin teknik özellikleri.

Deney Adı	Birimi	Değeri
Erime Akış Hızı (1,2 kg / 300°C)	g/10dk	3
Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw)	g/mol	35000
Camsı Geçiş Sıcaklığı	°C	146

4.1.2. Çözücüler

Kullanılan polimerleri çözmek için ön denemelerde kloroform, karbondioksit, karbondi sülfür gibi uçucu pek çok çözücü kullanılmış ve en iyi sonuç kloroform (Şekil 4.2) çözücü olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Denemeler boyunca kullanılan kloroform saf olup fiziksel özellikleri Çizelge 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.2. Kloroformun yapısı.

Çizelge 4.3. Kloroformun fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşimi	CHCl ₃
Molekül Ağırlığı, (g/mol)	119,38
Yoğunluk, (g/cm ³) , (20°C)	1,48 g/cm ³
Kaynama noktası, (°C)	61 °C
Safılık Oranı, (%)	99

4.1.3. Tuzlar

Ortamın bağıl nemini sabitlemek amacıyla Sodyum di Kromat (Na₂CrO₇) Amonyum Nitrat (NH₄NO₃), Sodyum Nitrat (NaNO₃) ve Potasyum Klorür (KCl) tuzlarının saf su ile doymuş tuz çözeltileri hazırlanmıştır. %90 ve üzeri bağıl nemi sağlamak içinse saf su (H₂O) kullanılmıştır. Kullanılan tuzların deneme koşulları olan 25°C'de ki nem değerleri Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. Doymun tuz çözeltilerinin ve saf suyun 25°C'de bağıl nem (RH) değerleri.

Doymun tuz çözeltisi	RH (%)
Na ₂ CrO ₇	54
NH ₄ NO ₃	64
NaNO ₃	74
KCl	84
H ₂ O	100

4.1.4. Deney Düzenegi

Kullanılan deney düzenegi beş farklı bağıl neme (%54, %64, %74, %84, %99) sabitlenmiş 150 mm çaplı vakumsuz cam desikatörler (Şekil 4.3), çözeltileri damlatmak için kullanılan mikrolitre ölçekli Hamilton 1001 LT model 1 ml şırınga (Şekil 4.4) ve desikatörlerin içerisinde sabitlenen bağıl nemi göstermek için kullanılan mini higrometrelerden (Şekil 4.5) ibarettir ve Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



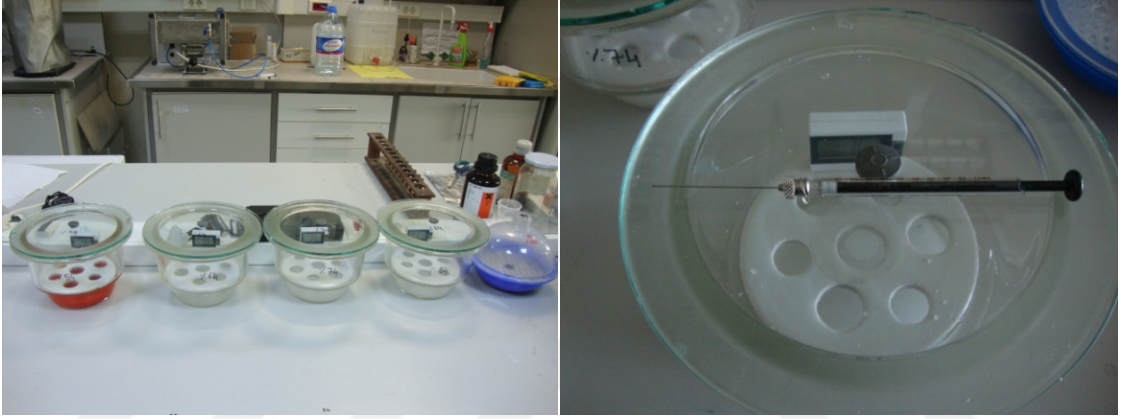
Şekil 4.3. Deneylerde kapalı ortam olarak kullanılan vakumsuz cam desikatörler.



Şekil 4.4. Polimer çözeltilerini damlatmak için kullanılan 1 ml hacimli şırınga.



Şekil 4.5. Nem ve sıcaklık değerlerini gösteren dijital higrometreler.



Şekil 4.6. Kullanılan deney düzeneği.

4.2. YÖNTEM

4.2.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

PS ve PC polimerleri 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda kloroform çözücüsü içinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Polimerlerin çözünmesini kolaylaştırmak ve homojen çözelti elde edebilmek için manteyik karıştırıcı kullanılmıştır.

4.2.2. Substrat Yüzeylerinin Hazırlanması

Deneylerde substrat olarak 50 mm çapında Thermo Scientific Marka cam yüzeyler ve Polinas ürünü olan POLINEX 114H marka 40µm kalınlığında PP film yüzeyler kullanılmıştır. PP film yüzeyler 76x26 mm ISOLAB marka cam slaytlara çift taraflı

bant kullanılarak sabitlenmiştir (Şekil 4.7). Cam ve PP film yüzeyler deney öncesinde etil alkol ile silinerek temizlenmiştir.



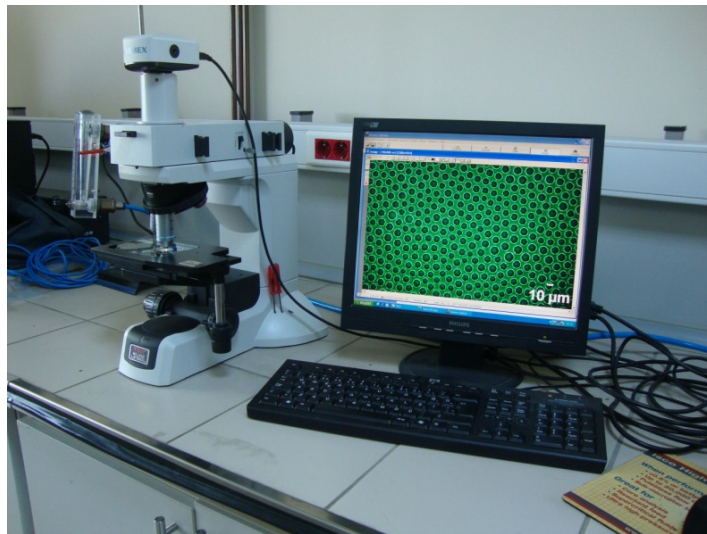
Şekil 4.7. Deneylerde kullanılan lam, lamel ve PP filmler.

4.2.3. Polimer Çözeltilerinin Damlatılması

Cam ve PP film yüzeyler nemi sabitlenmiş desikatörlerin içerisine su terazisi ile dengeli bir biçimde yerleştirilmiş ve üzerine 100 µl hacminde polimer çözeltileri Hamilton mikrolitre şırınga kullanılarak damlatılmıştır. Damlatma sonrası kloroformun buharlaşması ve polimerin kuruması için 15 dk beklenmiştir.

4.2.4. Yüzeylerin Fotoğraflanması

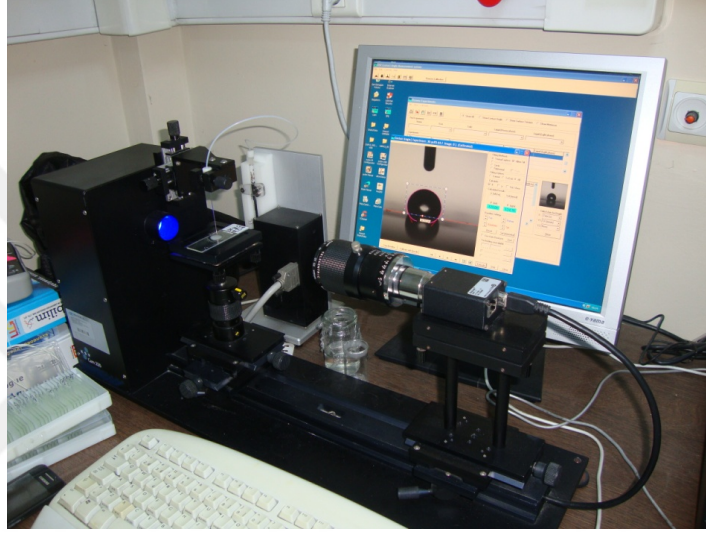
Numune yüzeylerinin fotoğraflanmasında NICON ECLIPSE LV150L metal mikroskobu (Şekil 4.8) ve Clemex model kamera kullanılmıştır. Yüzey fotoğrafları 500x büyültme kullanılarak çekilmiştir.



Şekil 4.8. Yüzey fotoğraflama için NICON ECLIPSE LV150L metal mikroskobu.

4.2.5. Temas Açısı Ölçümleri

Yüzeylerin denge temas açısı değerlerini belirlemek için KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 4.9) kullanıldı. Ölçümler sırasında yüzey üzerine 5µl hacminde saf su damlası dispenser kontrollü bir iğne aracılığıyla oluşturuldu. Çekilen damla fotoğrafı cihazda mevcut şekil analiz programı vasıtasıyla analiz edildi. Ölçümler yüzeylerin en az 3 farklı noktasından ölçülmüş olup rapor edilen sonuçlar ± 1 aralığında değişen ortalama değerleri göstermektedir.



Şekil 4.9. KSV CAM 200 model temas açısı ölçüm cihazı.

4.2.6. Yüzeylerin Serbest Yüzey Enerjisi Değerlerinin Belirlenmesi

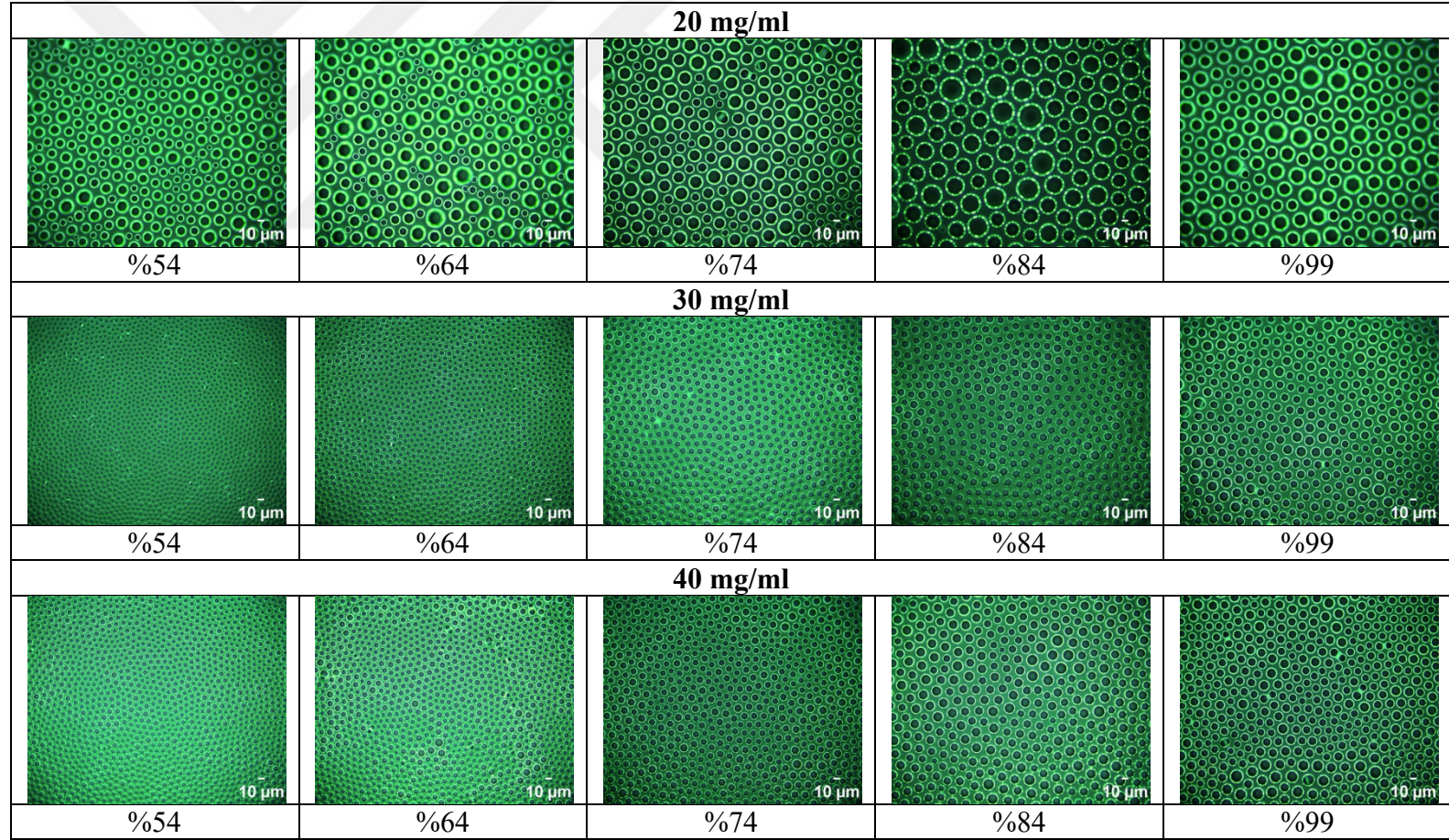
Yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerlerinin tespiti için hem dispersif, hem polar ve hem de hidrojen bağı etkileşimlerini dikkate alan ve (3.12) denklemi ile verilen van Oss-Good-Chaudhury (asit-baz metodu) kullanılmıştır. Bunun için ilk olarak su, etilen glikol, formamid, metilen iyodür ve α -bromo naftalen damlalarının polimer yüzeyler üzerinde verdiği temas açısı ölçüm değerleri tespit edilmiştir. Metilen iyodür ve α -bromo naftalen temas açıları γ_s^{LW} , su-etilen glikol ve su-formamid çiftleri ise γ_s^+ ve γ_s^- değerlerinin tespitinde kullanılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

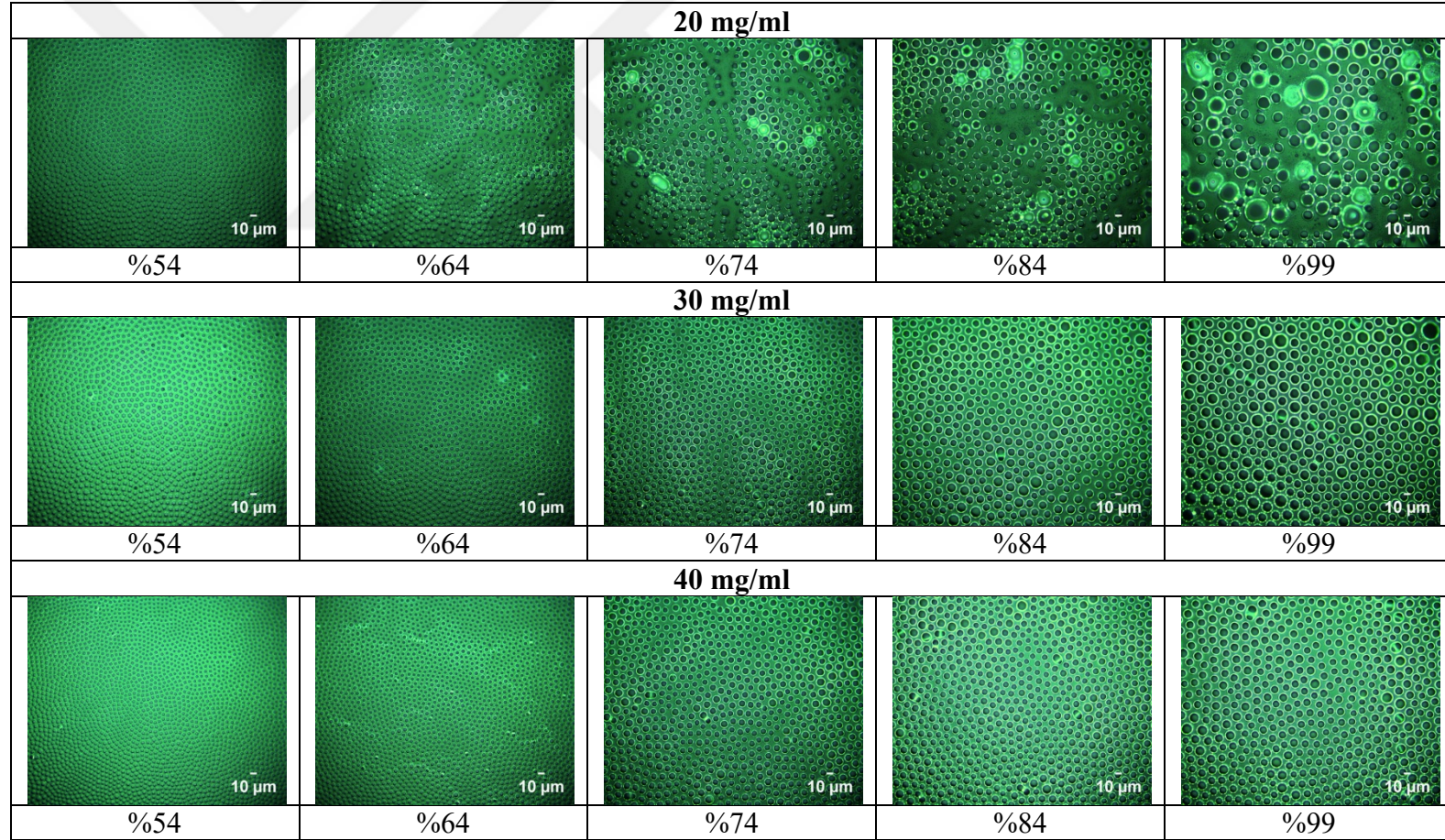
Çalışmada saf polimer yüzey olarak PS ve PC polimerleri ve kompozit polimer yüzey olarak ise bunların 5/95, 10/90, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 ve 95/5 oranlarındaki karışımları kullanılmıştır. Gözenekli polimerik filmler ilgili polimerlerin kloroform içerisindeki çözeltileri hazırlanarak Breath Figure tekniği kullanılarak doygun tuz çözeltileri ile %54, %64, %74, %84 ve %99 bağıl nemlere ayarlanmış statik koşullar altında, oda sıcaklığında (25°C) cam ve PP film kaplı yüzeyler üzerine damlatılarak elde edilmiştir.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de Saf PS ve PC yüzeylerin cam yüzeyler üzerinde belirli sabit nem koşulları altında vermiş oldukları Breath Figure'lerin 500x büyültmede çekilen iki boyutlu (2D) optik mikroskop görüntüleri, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te ise aynı polimerlerin PP film yüzeyler üzerinde vermiş oldukları Breath Figure'lerin 500x büyültmede çekilen iki boyutlu (2D) optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Hem cam ve hem de PP film yüzeyler üzerindeki Breath Figure görüntülerinin verildiği Şekil 5.1-5.4'ten görüldüğü üzere her iki polimerde de %54'ten %99'a giden nem artışı ile birlikte por çapının büyüdüğü görülmektedir. Nem artışıyla birlikte polimer yüzeyler üzerine birim alan başına kondense olan su damlacıklarının sayısı arttığından ve birbirine değen su damlacıkları birleştiğinden giderek büyüyen Breath Figure'ler elde edilmektedir. Şekil 5.3'ten görüldüğü üzere PS polimerinin %54 bağıl nem civarında Breath Figure vermediği görülmektedir. Breath Figure eldesinde %50 bağıl nem kritik bir değerdir.

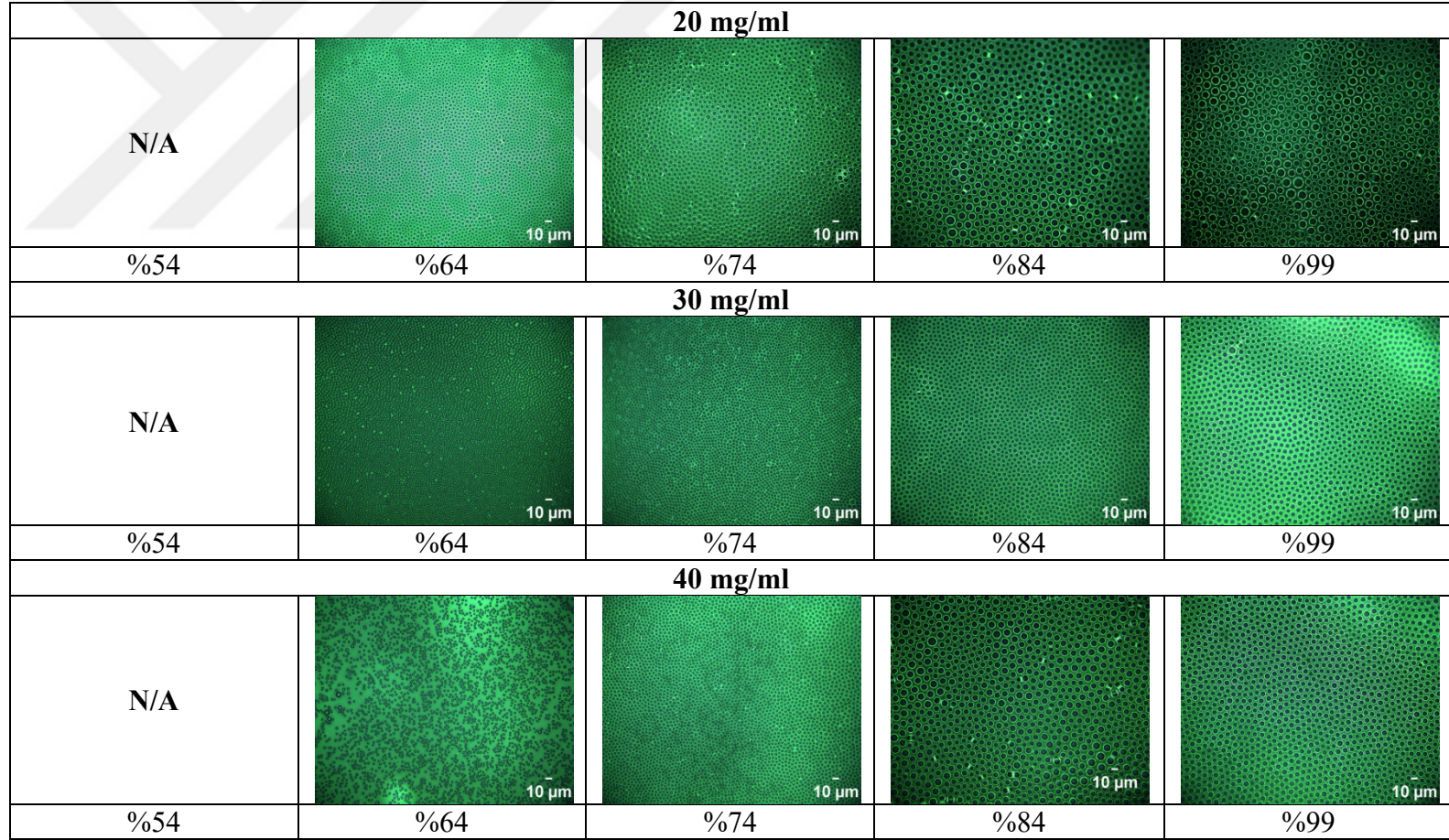
Çizelge 5.1, Farklı konsantrasyon ve farklı bağıl nem değerlerinde cam ve PP film yüzeyler üzerindeki saf PS ve saf PC'nin ölçülen ortalama por çapı değerlerini göstermektedir. Ortalama por çapı değerlerinin tespiti için her bir resimde 10 farklı por çapı ölçümü yapılarak bunların ortalaması alınmıştır.



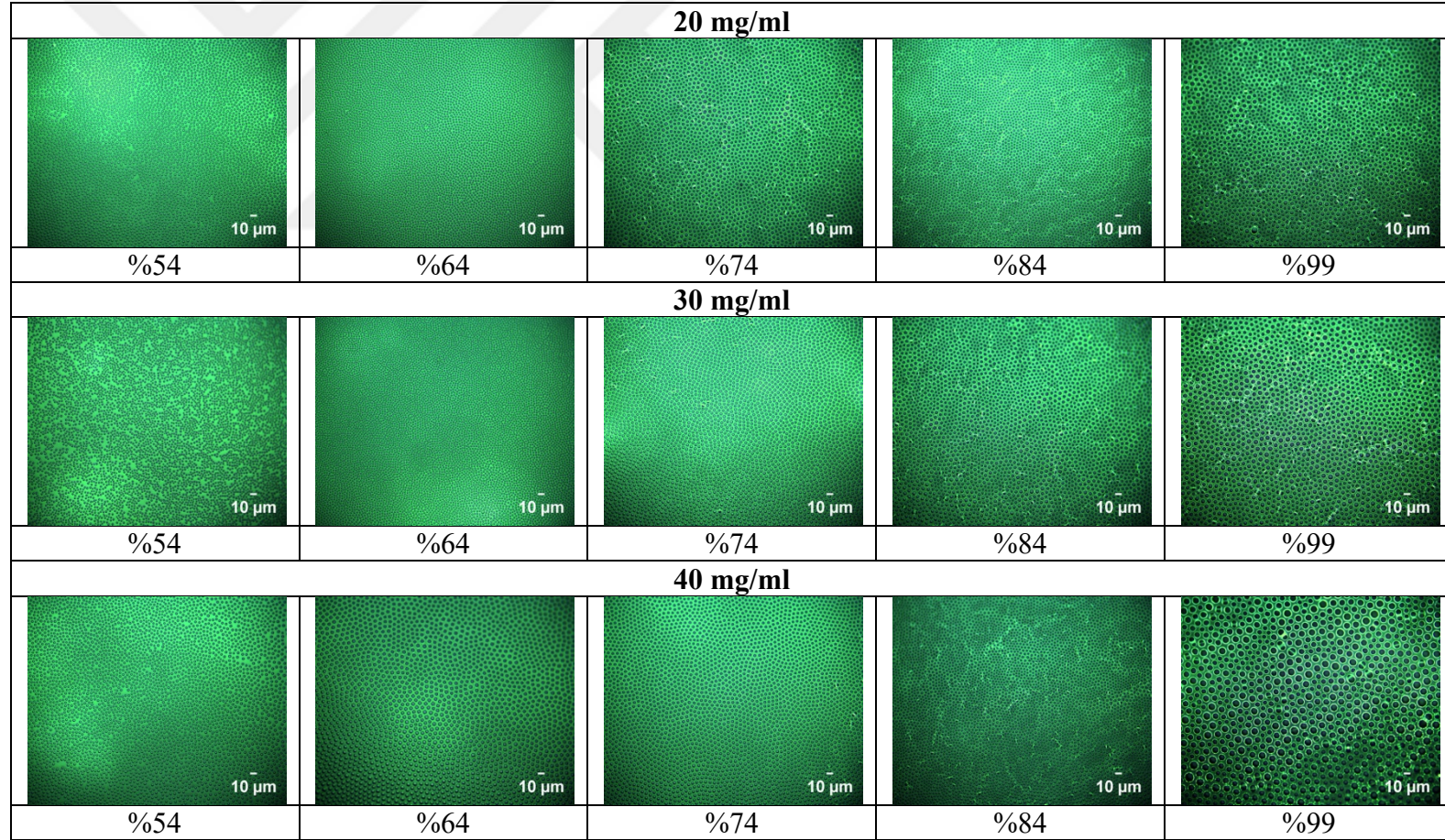
Şekil 5.1. PS'in cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.2. PC'ın cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.3. PS'in PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.4. PC'ın PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.

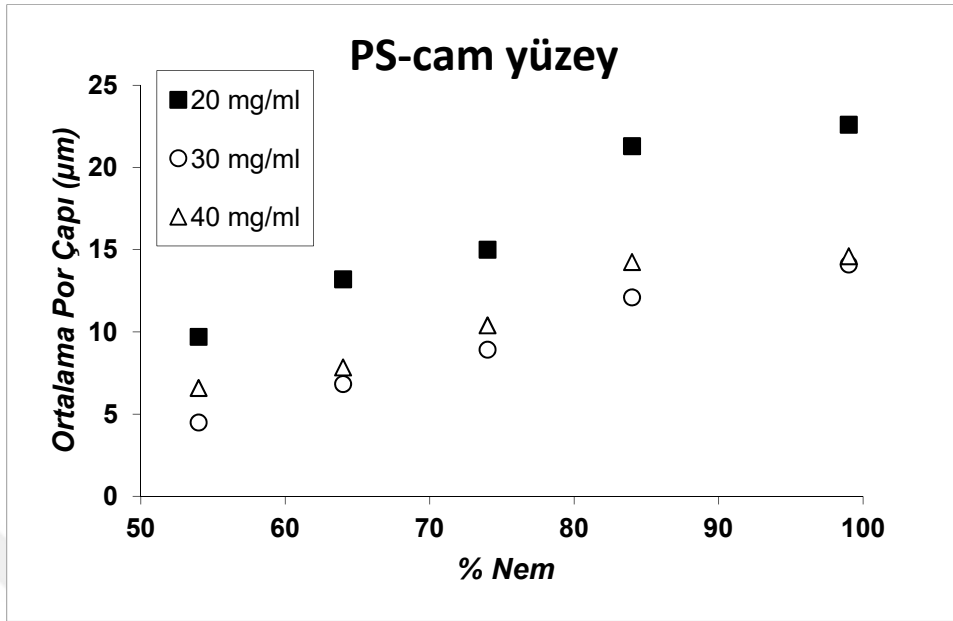
Çizelge 5.1. Farklı konsantrasyon ve farklı bağıl nem değerlerinde cam ve PP film yüzeyler üzerindeki saf PS ve saf PC'nin ölçülen ortalama por çapı değerleri.

Konsantrasyon	Nem (%)	Ortalama Por Çapı			
		Cam Yüzeyi		PP Film Yüzeyi	
		PS	PC	PS	PC
20 mg/ml	54	9,7	4,8	N/A	2,4
	64	13,2	6,7	3,7	2,6
	74	15,0	9,2	4,8	4,4
	84	21,3	12,8	8,0	4,5
	99	22,6	15,4	9,7	5,9
30 mg/ml	54	4,5	6,0	N/A	1,8
	64	6,8	7,5	2,9	2,4
	74	8,9	9,0	3,9	4,0
	84	12,1	11,2	5,3	5,1
	99	14,1	13,4	6,7	6,1
40 mg/ml	54	6,6	4,3	N/A	2,6
	64	7,8	5,6	2,7	4,3
	74	10,4	8,7	4,1	4,5
	84	14,3	10,0	7,8	4,8
	99	14,6	11,6	8,3	8,5

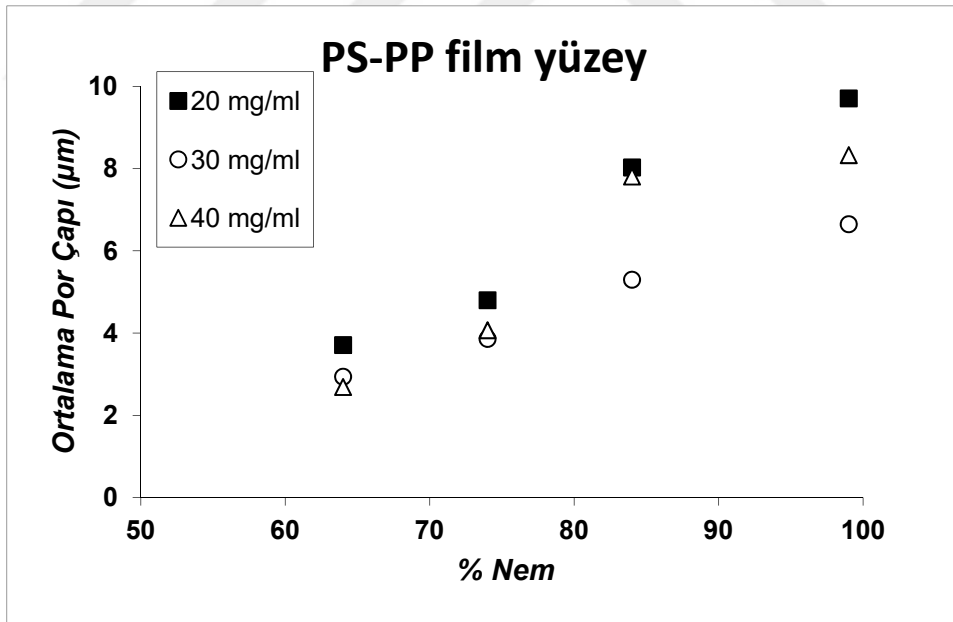
Hem Şekil 5.1-5.4'den ve hem de Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere PS ve PC polimerlerinin PP film yüzeyler üzerine döküm yapılarak elde edilen filmler üzerindeki por çapları, cam yüzeyler üzerine döküm yapılarak elde edilen filmler üzerindeki por çaplarından daha küçüktür. Öyle ki farklı bağıl nemlerde cam yüzeyler üzerine döküm yapılarak elde edilen filmler üzerindeki por çapları 20 mg/ml konsantrasyonda PS için 9,7 - 22,6 µm, PC için 4,8 - 15,4 µm; 30 mg/ml konsantrasyonda PS için 4,5 - 14,1 µm, PC için 6,0 - 13,4 µm ve 40 mg/ml konsantrasyonda PS için 6,6 - 14,6 µm, PC için 4,3 - 11,6 µm aralığında değişmektedir. Farklı bağıl nemlerde PP film yüzeyler üzerine döküm yapılarak elde edilen filmler üzerindeki por çapları ise 20 mg/ml konsantrasyonda PS için 3,7 - 9,7 µm, PC için 2,4 - 5,9 µm; 30 mg/ml konsantrasyonda PS için 2,9 - 6,7 µm, PC için 1,8 - 6,1 µm ve 40 mg/ml konsantrasyonda PS için 2,7 - 8,3 µm, PC için 2,6 - 8,5 µm aralığında değişmektedir. Ayrıca PP film yüzeyler üzerinde cam yüzeylere nazaran çok daha düzenli dağılımlar elde edilmiştir.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 PS'in sırasıyla cam ve PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimini göstermektedir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 ise PC'in sırasıyla cam ve PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu

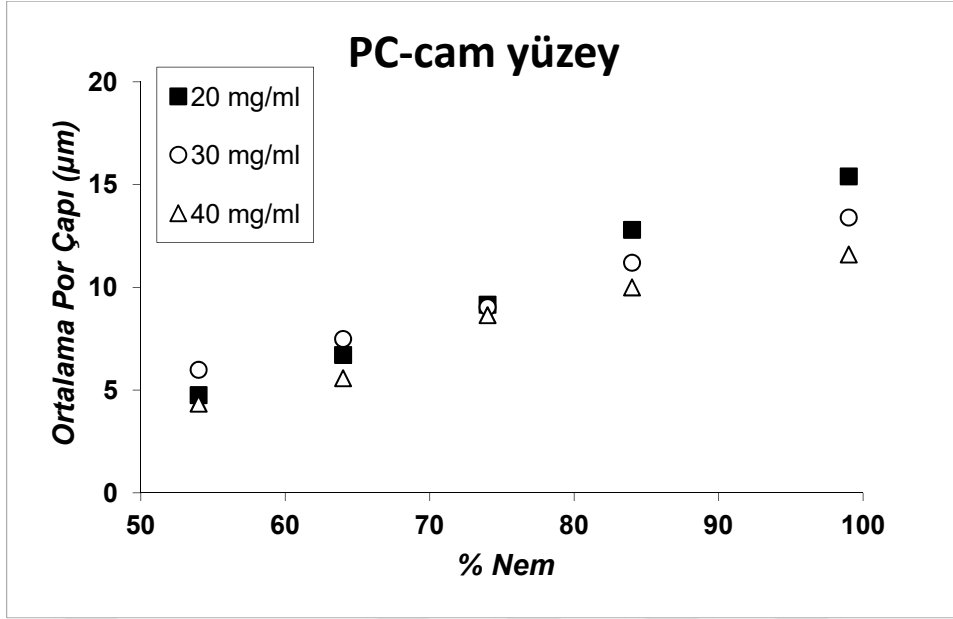
Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimini göstermektedir.



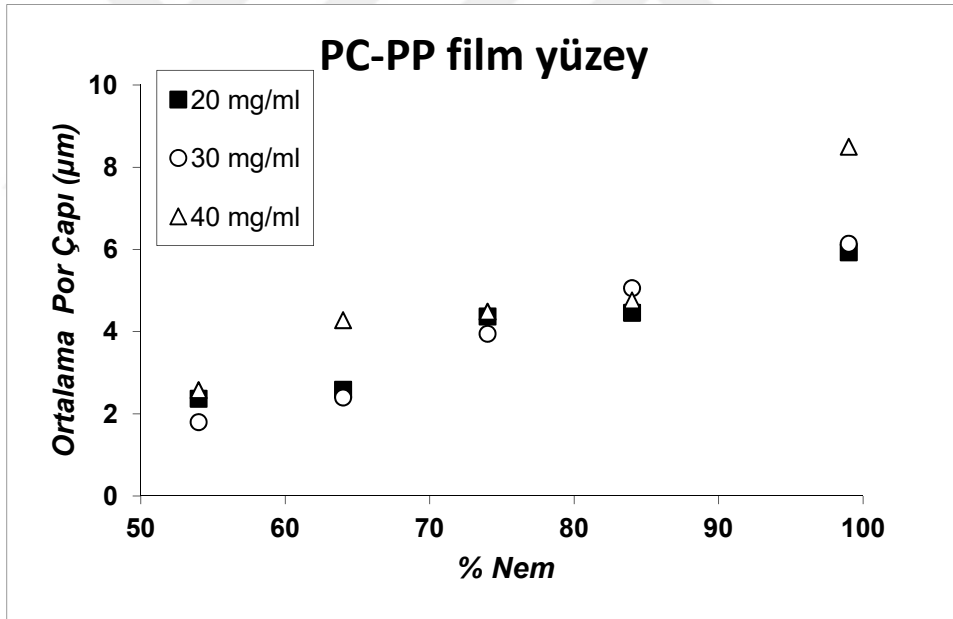
şekil 5.5. Farklı konsantrasyonlardaki PS'in cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



şekil 5.6. Farklı konsantrasyonlardaki PS'in PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.7. Farklı konsantrasyonlardaki PC'in cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.8. Farklı konsantrasyonlardaki PC'in PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.

PS ve PC'in cam yüzeyler üzerinde vermiş oldukları Breath Figure'lerin ortalama por çaplarının (Şekil 5.5 ve Şekil 5.7) PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu ortalama por çaplarından (Şekil 5.6 ve Şekil 5.8) daha büyük olduğu görülmektedir. Her iki polimerinde hem cam ve hem de PP film yüzeyler üzerinde nem artışına bağlı olarak

ortalama por çapı değişimi lineerdir. Ancak ortalama por çapı değişimi ile konsantrasyon arasında herhangi bir ilişki kurulamamıştır. Ancak istisnalar olsa da genel olarak konsantrasyon artışı ile birlikte por çapında düşüş görüldüğü söylenebilir.

Cam yüzeyler üzerinde oluşan Breath Figure'ler hidrofilik (suyu seven) bir yüzey üzerinde olduklarından daha hızlı büyüme ve dolayısıyla daha büyük por çapına sahip olmaktadır.

PP film yüzeyler üzerinde ise birim alan başına kondense olan damlacık sayısı cam yüzeylere nazaran daha fazladır. Bilindiği üzere yüzeydeki çıkıntılar, tepeler birer çekirdek vazifesi görürler ve damlalar ilk olarak bu noktalara kondense olmayı tercih ederler. PP film yüzeyi cam yüzeye göre daha hidrofobik ve pürüzlü olduğundan birim alan başına daha fazla damlacığın kondense olmasına sebebiyet vermektedir. Ayrıca PP film yüzeyler üzerinde birim alan başına kondense olan damlacık sayısının cam yüzeyler üzerine kondense olan damlacık sayısına nazaran çok daha fazla olduğu Şekil 5.1-5.4'ten de görülmektedir. Damlalar hidrofobik bir yüzeye kondense olduklarından daha küçük por çapı oluşumuna sebebiyet vermektedirler.

Herhangi bir Breath Figure oluşumu olmaksızın düz morfolojiye sahip PS ve PC yüzeyler elde etmek için PS ve PC'ın kloroform içindeki 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlardaki çözeltileri cam petrilere döküm yapılarak ve oda koşullarında kurutulularak elde edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda döküm yapılarak elde edilen gözeneksiz düz saf PS ve saf PC film yüzeylerinde ölçülen denge temas açısı değerleri Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Farklı konsantrasyonlarda döküm yapılarak elde edilen gözeneksiz saf PS ve saf PC film yüzeylerde ölçülen denge temas açısı değerleri.

Konsantrasyon	Denge Temas Açısı (θ_e)	
	PS	PC
20 mg/ml	92	92
30 mg/ml	92	87
40 mg/ml	99	83

Çizelge 5.2'den görüldüğü üzere saf PS için konsantrasyona bağlı denge temas açısı değişimi 92-99° arasında, Saf PC içinse 83-92° arasında değişmektedir. Çizelge 5.3 ise

20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlardaki saf PS ve saf PC'den cam ve PP film yüzeyler üzerinde elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlardaki saf PS ve saf PC'den cam ve PP film yüzeyler üzerinde elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri.

Konsantrasyon	Nem (%)	Denge Temas Açısı (θ_e)			
		Cam yüzeyi		PP film yüzeyi	
		PS	PC	PS	PC
20 mg/ml	54	114	110	103	111
	64	114	112	117	113
	74	115	107	118	117
	84	115	105	117	120
	99	114	106	116	117
30 mg/ml	54	113	112	98	111
	64	113	112	119	116
	74	113	111	121	120
	84	113	112	117	119
	99	111	113	115	118
40 mg/ml	54	114	113	99	111
	64	114	113	108	116
	74	115	109	117	117
	84	112	112	116	117
	99	112	113	116	117

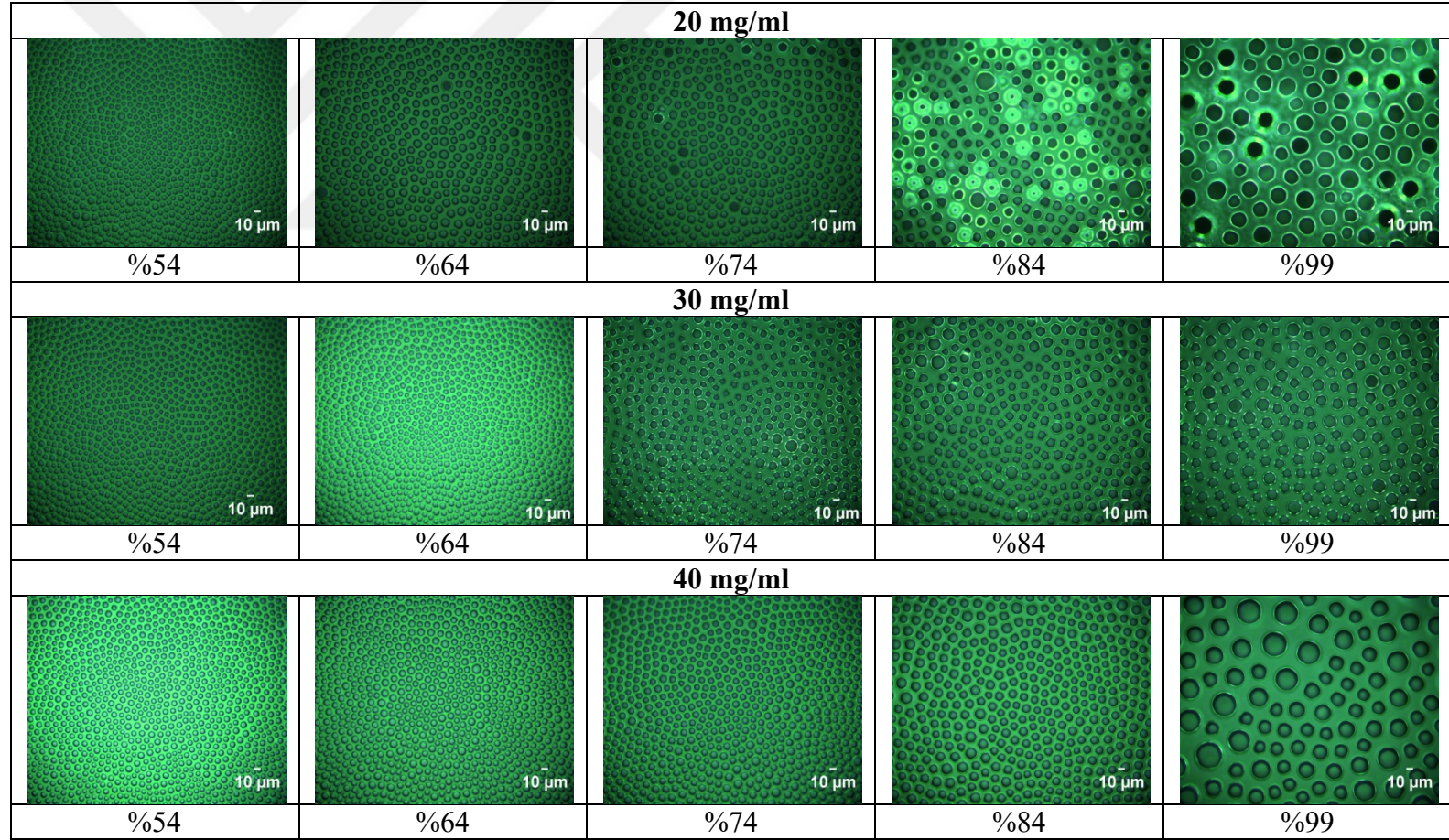
Çizelge 5.3'ten görüldüğü üzere cam yüzeyler üzerinde saf PS ve saf PC'den elde edilen Breath Figure'ler ile denge temas açısı değerleri nem ve konsantrasyon değişimi koşulları altında saf PS için 111° - 115° , saf PC içinse 105° - 113° arasında değişmektedir. Bu cam yüzeyler üzerinde Breath Figure oluşumunun elde edilen filmlerin denge temas açısı değerlerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Breath Figure desenleriyle donanmış yüzeylerde porlar içerisine biriken havanın hidrofobik olması denge temas açılarındaki bir miktar artışa sebebiyet vermektedir.

İlaveten Breath Figure'ler PP film yüzeyler üzerinde oluşturulduğunda denge temas açısı değerleri saf PS için 98° - 121° , saf PC içinse 111° - 120° arasında değişmektedir. Burada PP film yüzeyler üzerinde elde edilen denge temas açısı 120° 'ye kadar çıkabilmektedir. Zaten hidrofobik olan PP film yüzeyinde elde edilen Breath Figure'lerde porların arasına giren hava paketçiklerinin denge temas açısını daha da

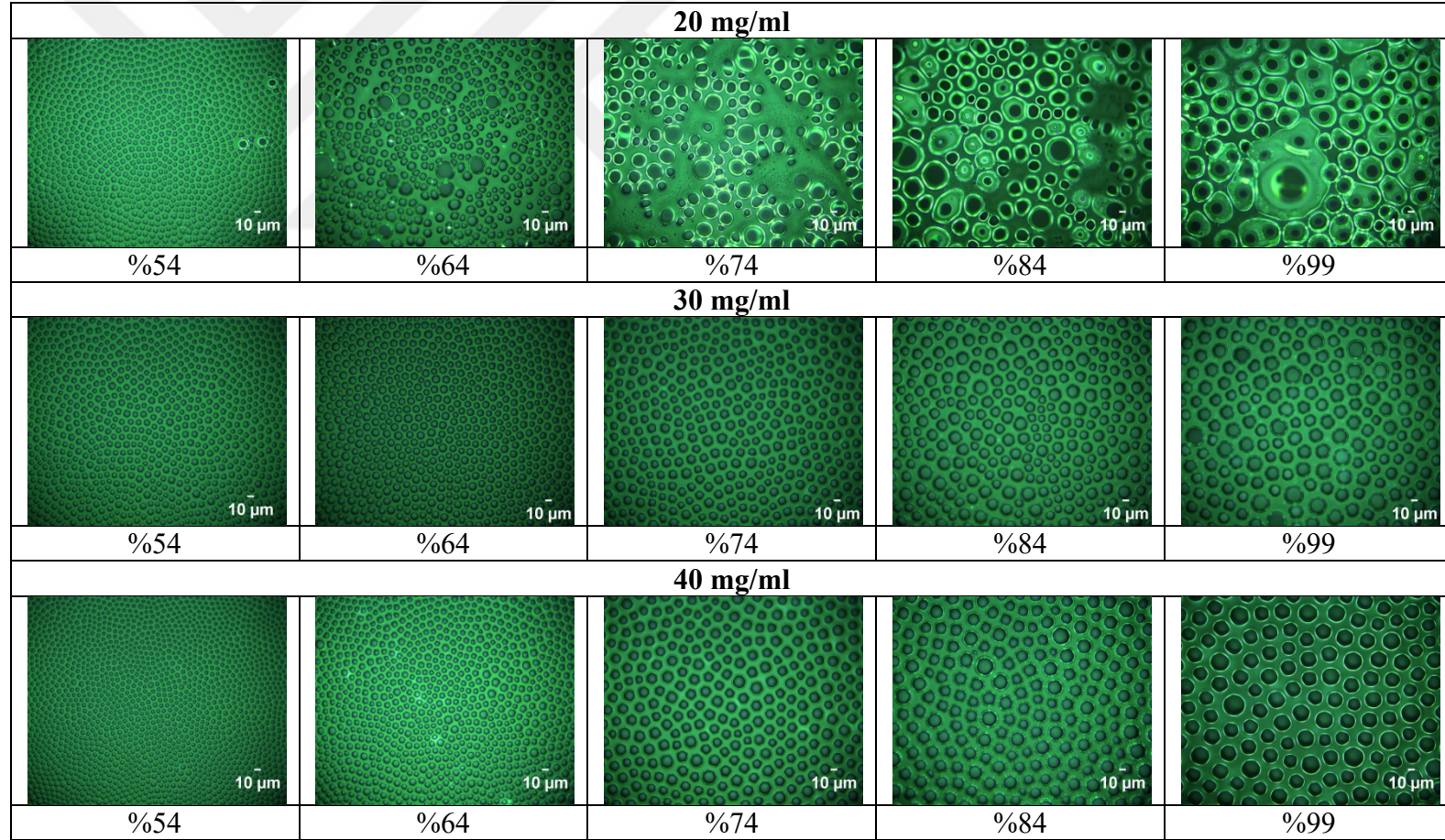
yükselttiği görülmektedir.

PS-PC karışımı polimer kompozitlerin nemi sabitlenmiş ortamlarda statik koşullardaki Breath Figure film eldesi davranışlarını incelemek için sırasıyla %5PS-%95PC, %10PS-%90PC, %30PS-%70PC, %50PS-%50PC, %70PS-%30PC, %90PS-%10PC ve %95PS-%5PC bileşimlerinde polimer karışımları hazırlanmıştır. Bu polimer karışımları saf polimerlerde olduğu gibi nemi doymuş tuz çözeltileri ile %54, %64, %74, %84 ve %99 bağıl neme sabitlenmiş ortamlarda cam ve PP film yüzeylere damlatılmıştır. Şekil 5.9-5.15 farklı bileşimlerdeki PS-PC karışımı polimer kompozitlerin cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin 500x büyültmede çekilen optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.

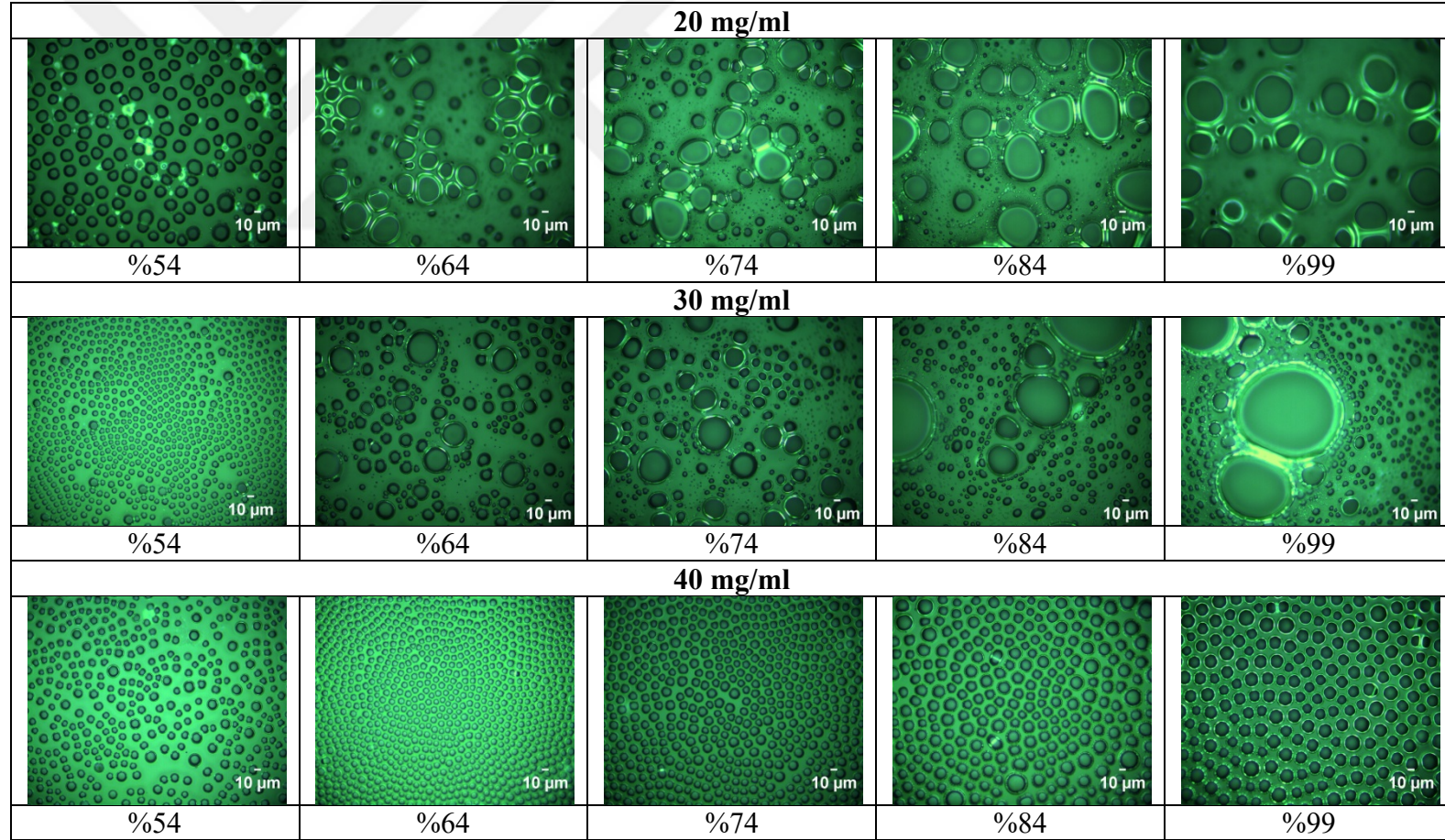
Şekil 5.9-5.15'ten görüldüğü üzere %5PS-%95PC ve %10PS-%90PC karışımı dışındaki tüm karışımlarda (%30PS-%70PC, %50PS-%50PC, %70PS-%30PC, %90PS-%10PC ve %95PS-%5PC) ciddi bir faz ayrımı görülmekte ve düzgün bir morfoloji dağılımı elde edilememektedir. Esasen PS ve PC birbiri ile karışmayı sevmeyen iki polimerdir. Ancak cam yüzeyler üzerinde düşük miktarda PS içeren koşullarda belli konsantrasyon ve nem değerlerinde bu kompozitlerin de düzgün dağılmış Breath Figure'ler verebildikleri gözlemlenmektedir. Tüm konsantrasyon değerlerinde ve tüm kompozisyonlarda nem artışı ile birlikte por çapının arttığı görülmektedir. Bu durum PS-PC polimer kompozitlerinin cam yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerlerini gösteren Çizelge 5.4'ten de görülmektedir.



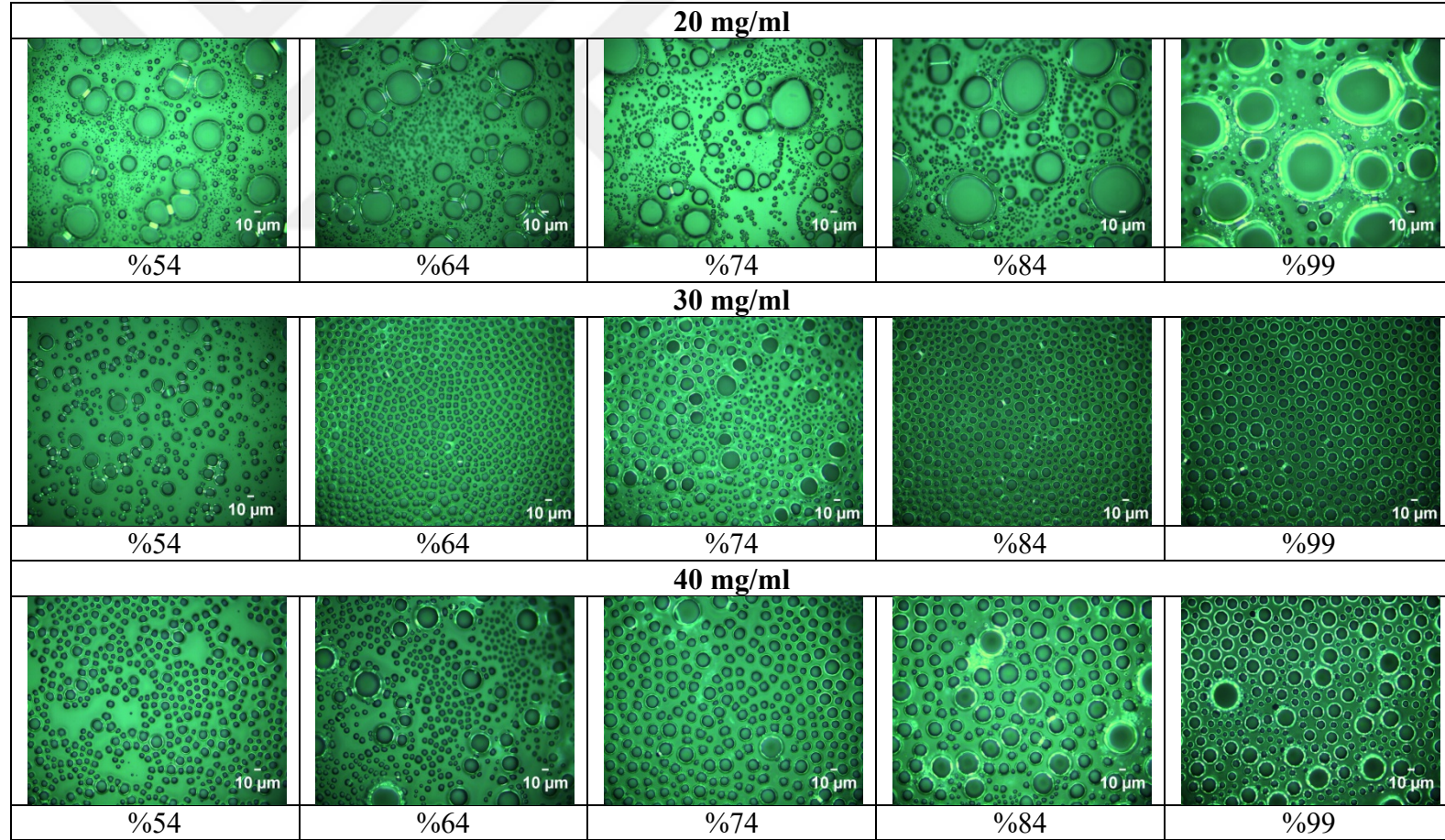
Şekil 5.9. %5 PS - %95 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



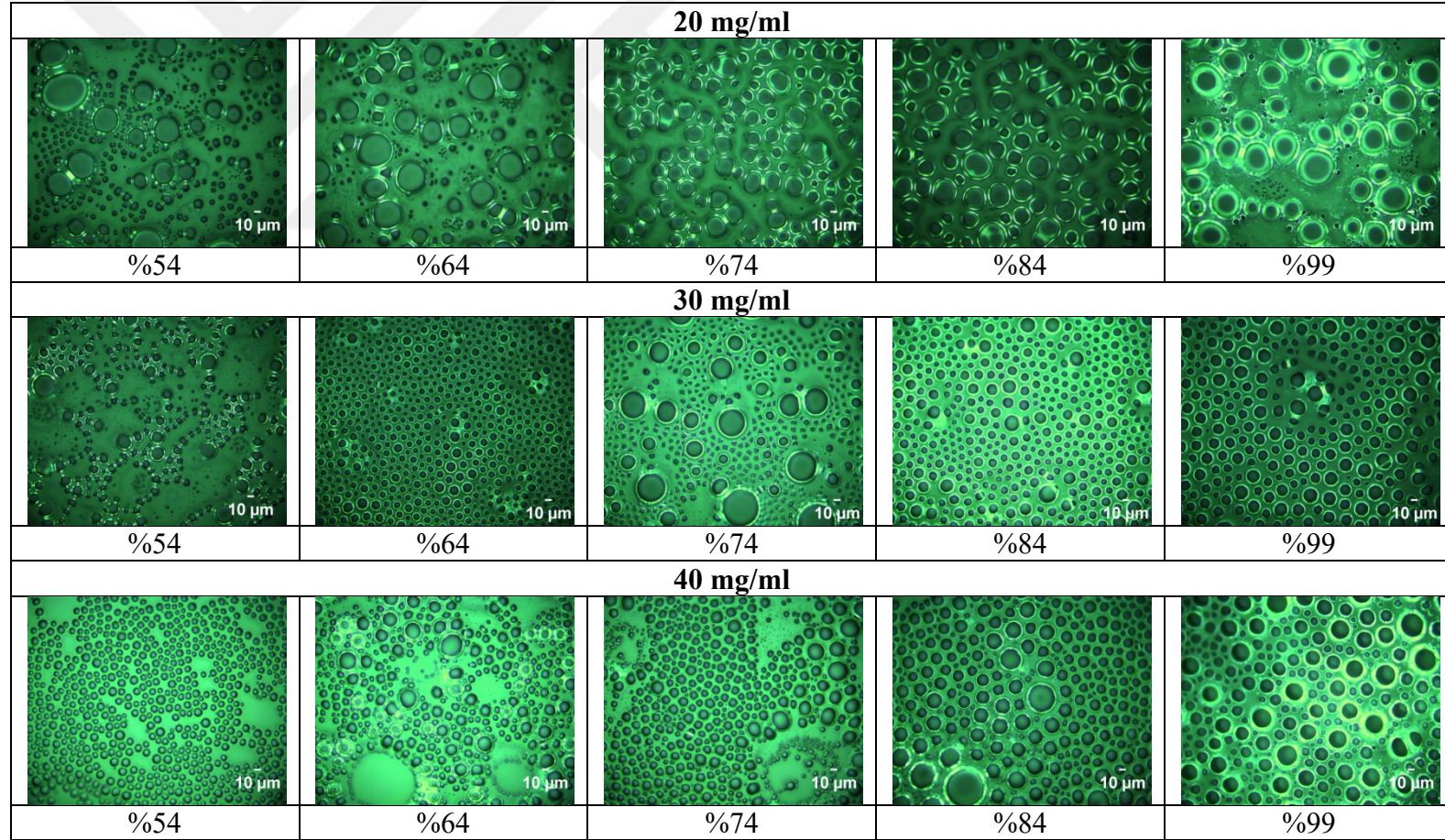
Şekil 5.10. %10 PS - %90 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



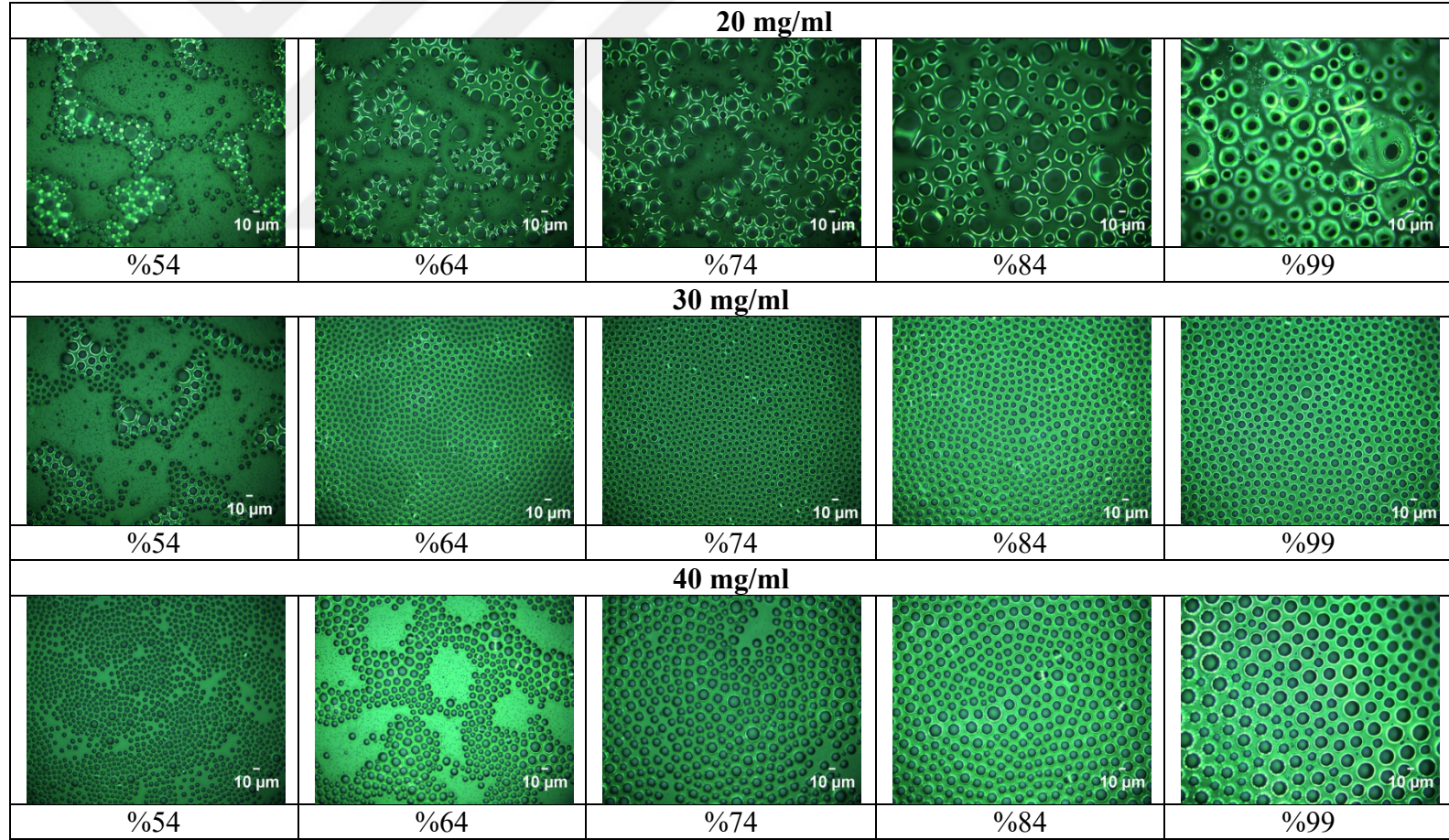
Şekil 5.11. %30 PS - %70 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



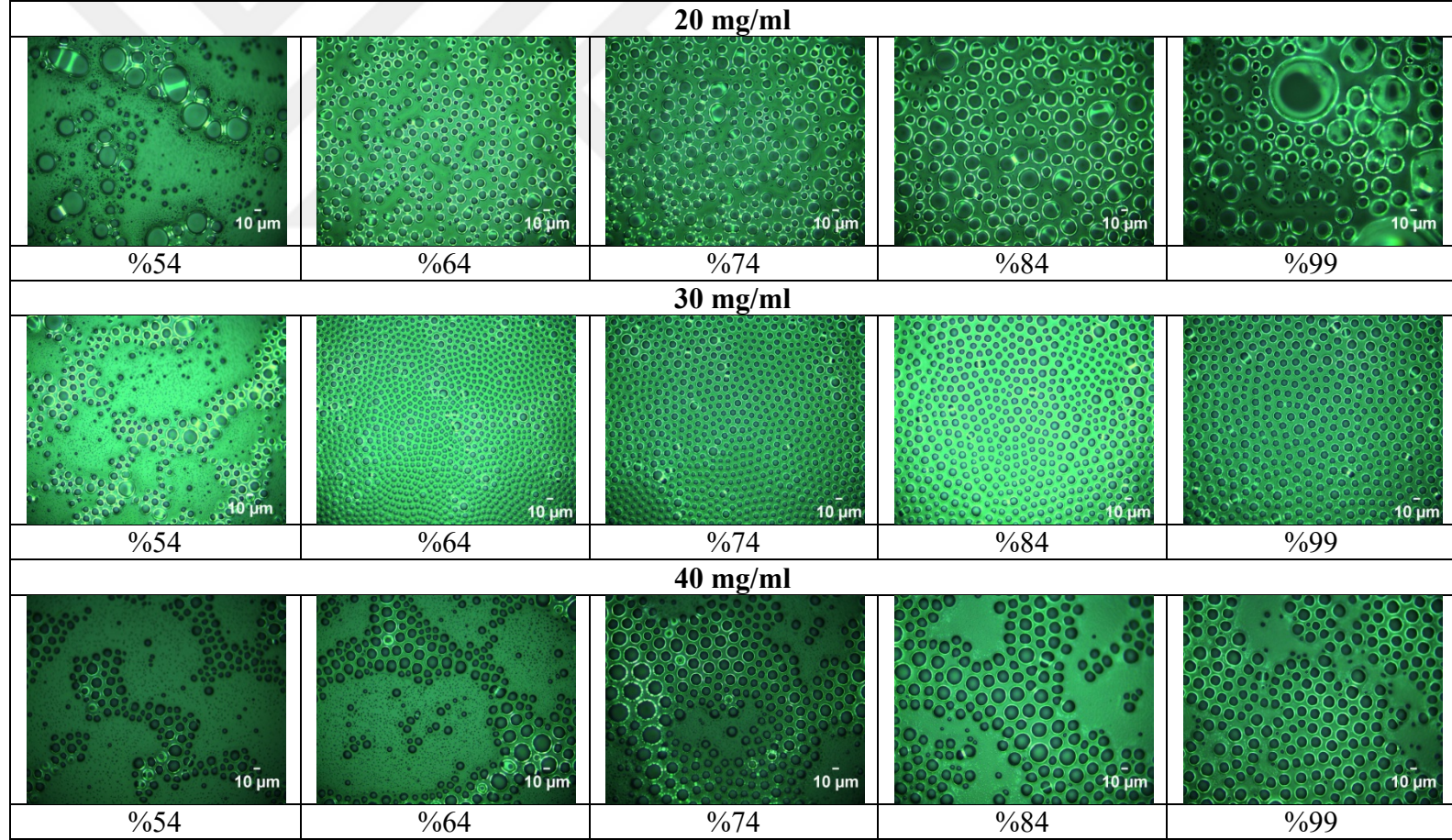
Şekil 5.12. %50 PS - %50 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.13. %70 PS - %30 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.14. %90 PS - %10 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.

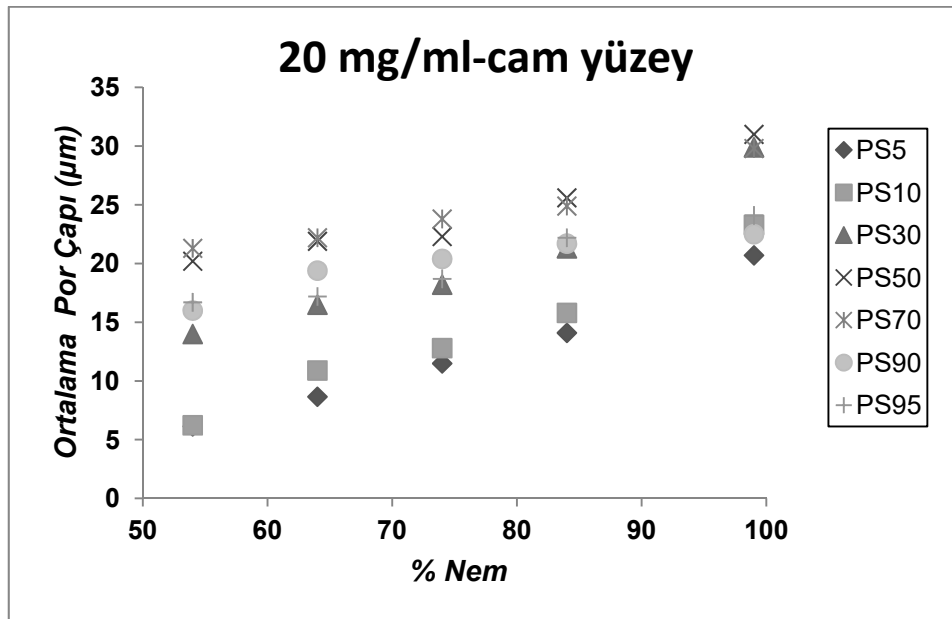


Şekil 5.15. %95 PS - %5 PC polimer karışımının cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.

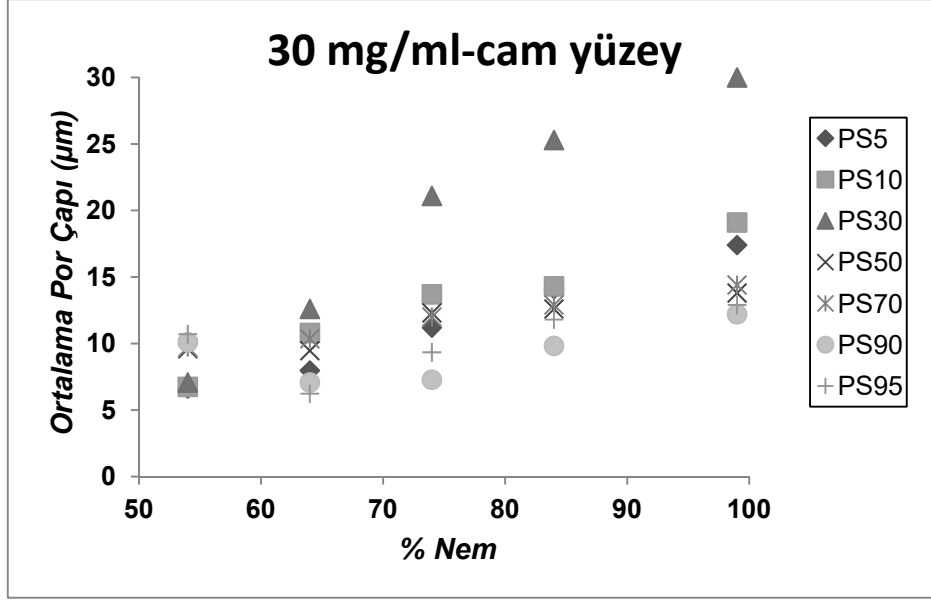
Çizelge 5.4. PS-PC polimer karışımlarının cam yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri.

Konsantrasyon	Nem (%)	Ortalama Por Çapı						
		PS5	PS10	PS30	PS50	PS70	PS90	PS95
20 mg/ml	54	6,1	6,2	14,0	20,2	21,3	16,0	16,7
	64	8,7	10,9	16,5	21,9	22,2	19,4	17,2
	74	11,5	12,8	18,2	22,3	23,8	20,4	18,7
	84	14,1	15,8	21,3	25,6	24,9	21,7	22,2
	99	20,7	23,3	29,9	31,0	29,8	22,5	24,1
30 mg/ml	54	6,6	6,7	7,1	9,6	9,7	10,1	10,7
	64	8,0	10,8	12,6	9,5	10,4	7,1	6,2
	74	11,2	13,7	21,1	12,3	12,0	7,3	9,3
	84	14,1	14,3	25,3	12,6	12,9	9,8	11,8
	99	17,4	19,1	30,0	13,8	14,4	12,2	12,9
40 mg/ml	54	5,9	4,8	9,0	7,8	7,2	4,7	8,4
	64	7,3	7,4	7,3	8,3	11,7	6,7	10,7
	74	9,0	13,0	10,5	13,2	12,9	11,0	13,6
	84	12,3	18,0	15,2	18,9	17,9	14,1	16,7
	99	19,0	24,4	18,9	23,0	19,8	16,8	20,2

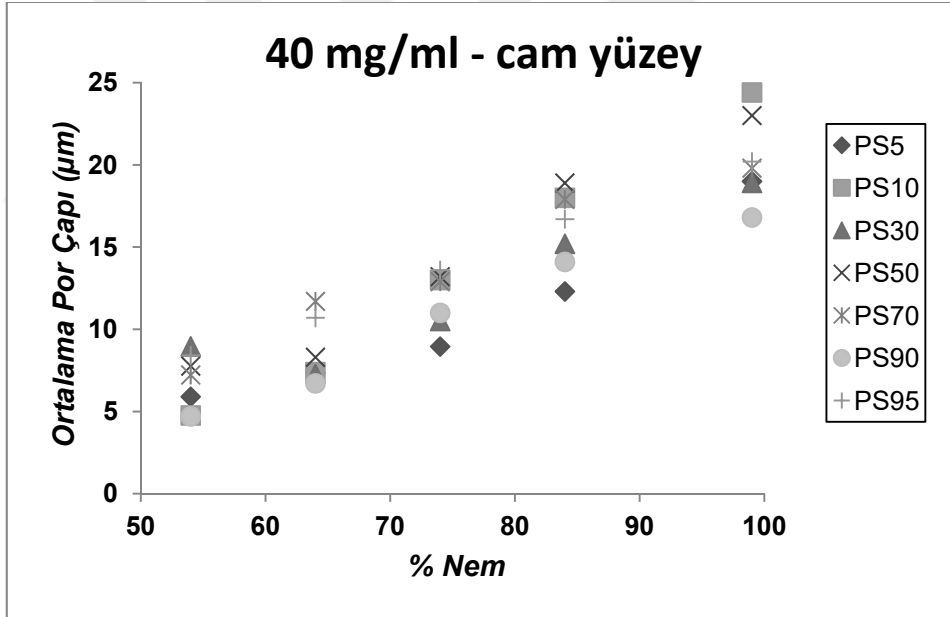
Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18 sırasıyla 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlardaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimini göstermektedir.



Şekil 5.16. 20 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.17. 30 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.18. 40 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin cam yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.

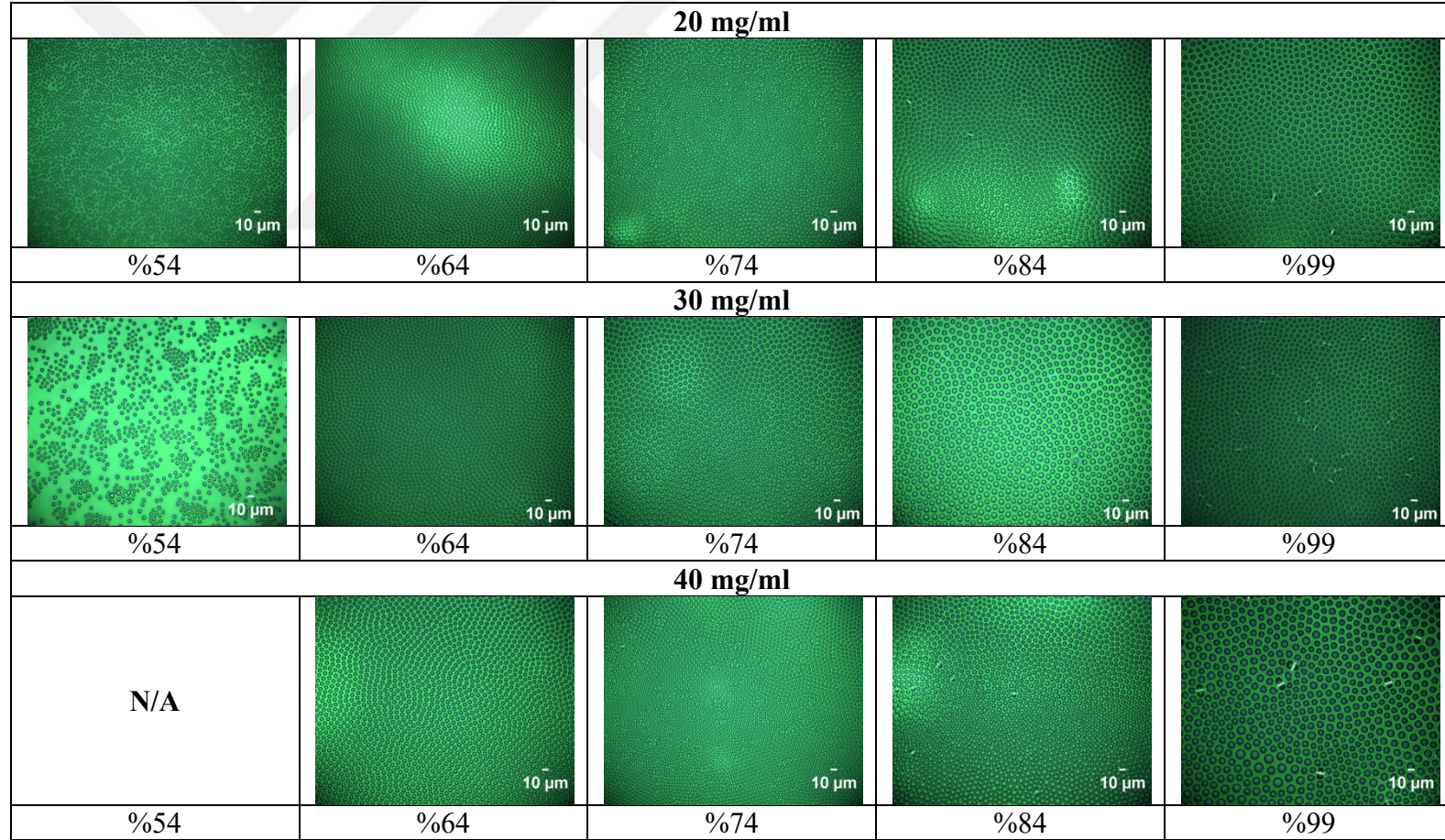
Şekil 5.16-5.18'den tüm konsantrasyon değerlerinde ve tüm kompozisyonlarda nem artışı ile birlikte ortalama por çapı artışının lineer olduğu görülmektedir. Çizelge 5.5, cam yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda, farklı bağıl nem ve farklı bileşimlerdeki PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.5. Cam yüzeyler üzerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı bileşimlerdeki PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri.

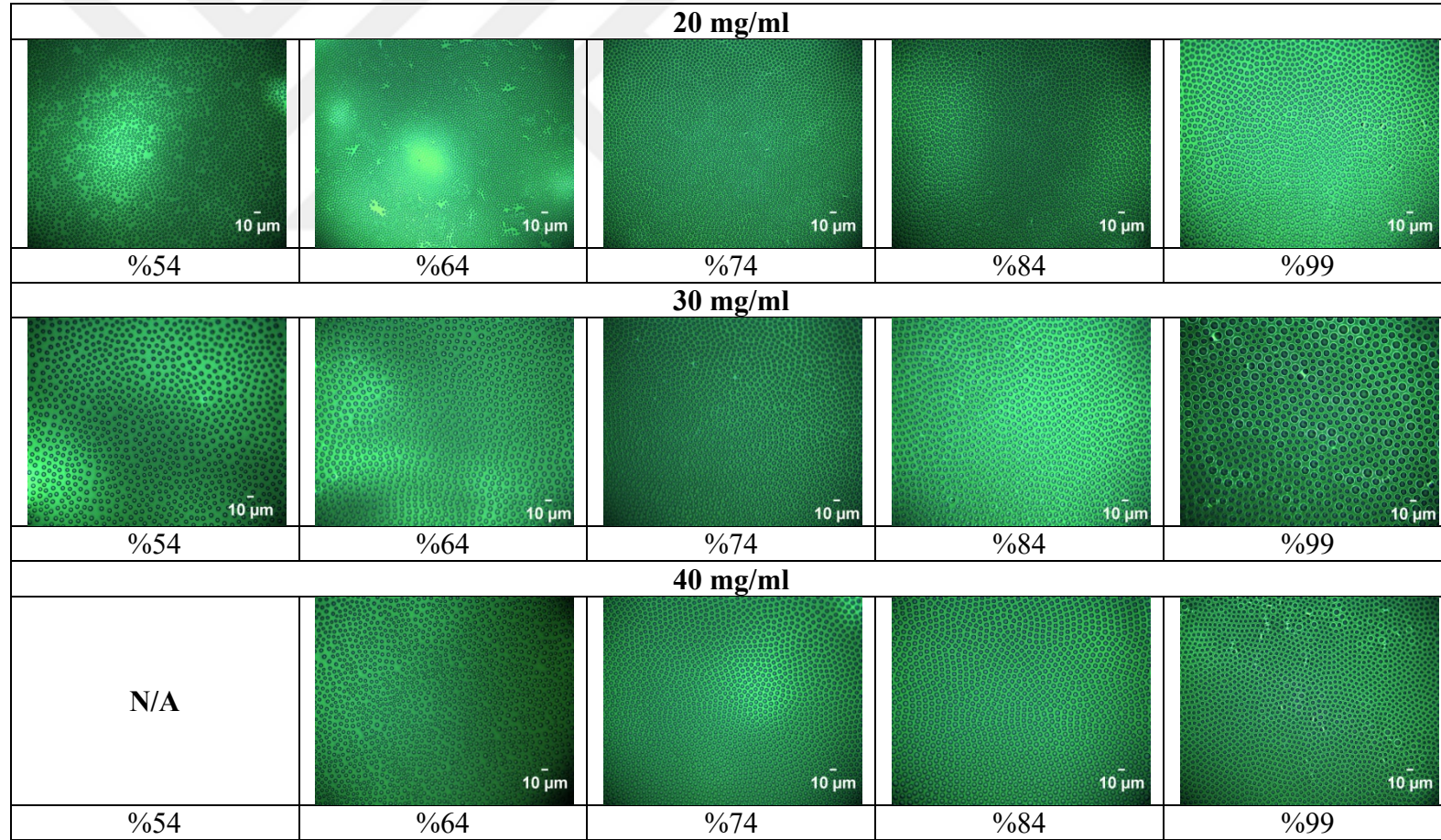
Konsantrasyon	Nem (%)	Denge Temas Açısı (θ_e)						
		PS5	PS10	PS30	PS50	PS70	PS90	PS95
20 mg/ml	54	117	113	111	107	107	105	101
	64	115	108	104	107	108	100	106
	74	116	100	105	113	105	103	105
	84	107	102	108	110	106	103	105
	99	105	93	100	107	102	96	103
30 mg/ml	54	116	113	110	103	106	104	102
	64	116	118	113	116	116	114	116
	74	112	116	110	111	115	113	113
	84	114	117	110	117	117	115	114
	99	116	116	110	117	115	115	115
40 mg/ml	54	115	114	108	106	109	111	104
	64	119	117	116	112	113	109	106
	74	121	115	117	107	116	114	103
	84	119	122	116	114	112	108	109
	99	114	112	118	104	107	109	102

Cam yüzeyler üzerinde düzgün bir morfolojik dağılımın olmayışı denge temas açısı değerlerine de yansımaktadır (Çizelge 5.5).

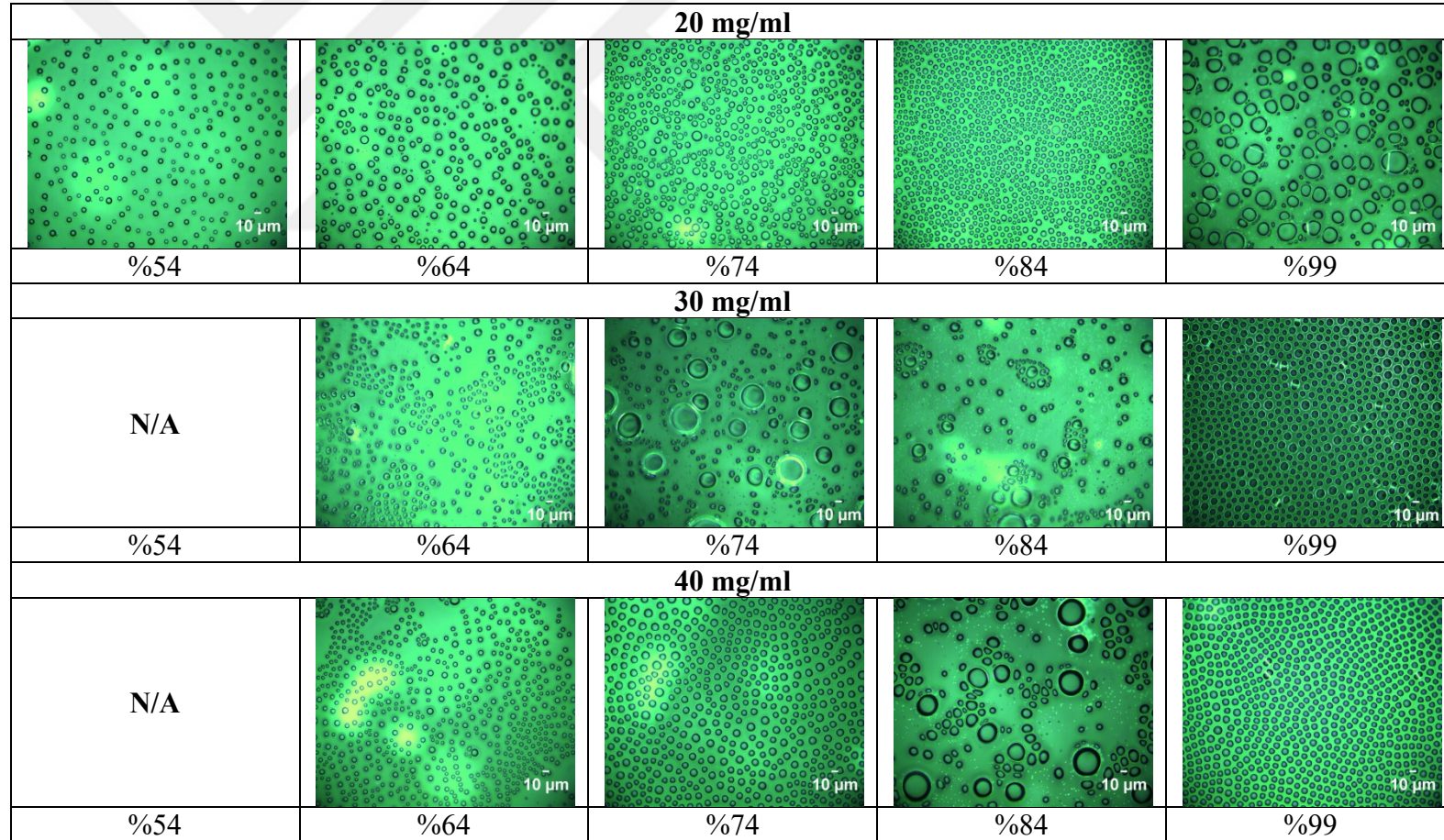
PS-PC karışımı polimer kompozitlerin PP film yüzeyler üzerindeki davranışlarını görmek üzere farklı bileşimlerindeki polimer karışımları nemi doymuş tuz çözeltileri ile %54, %64, %74, %84 ve %99 bağıl neme sabitlenmiş ortamlarda PP film yüzeylere damlatılmıştır. Şekil 5.19-5.25 farklı bileşimlerindeki PS-PC karışımı polimer kompozitlerin PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin 500x büyültmede çekilen optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.



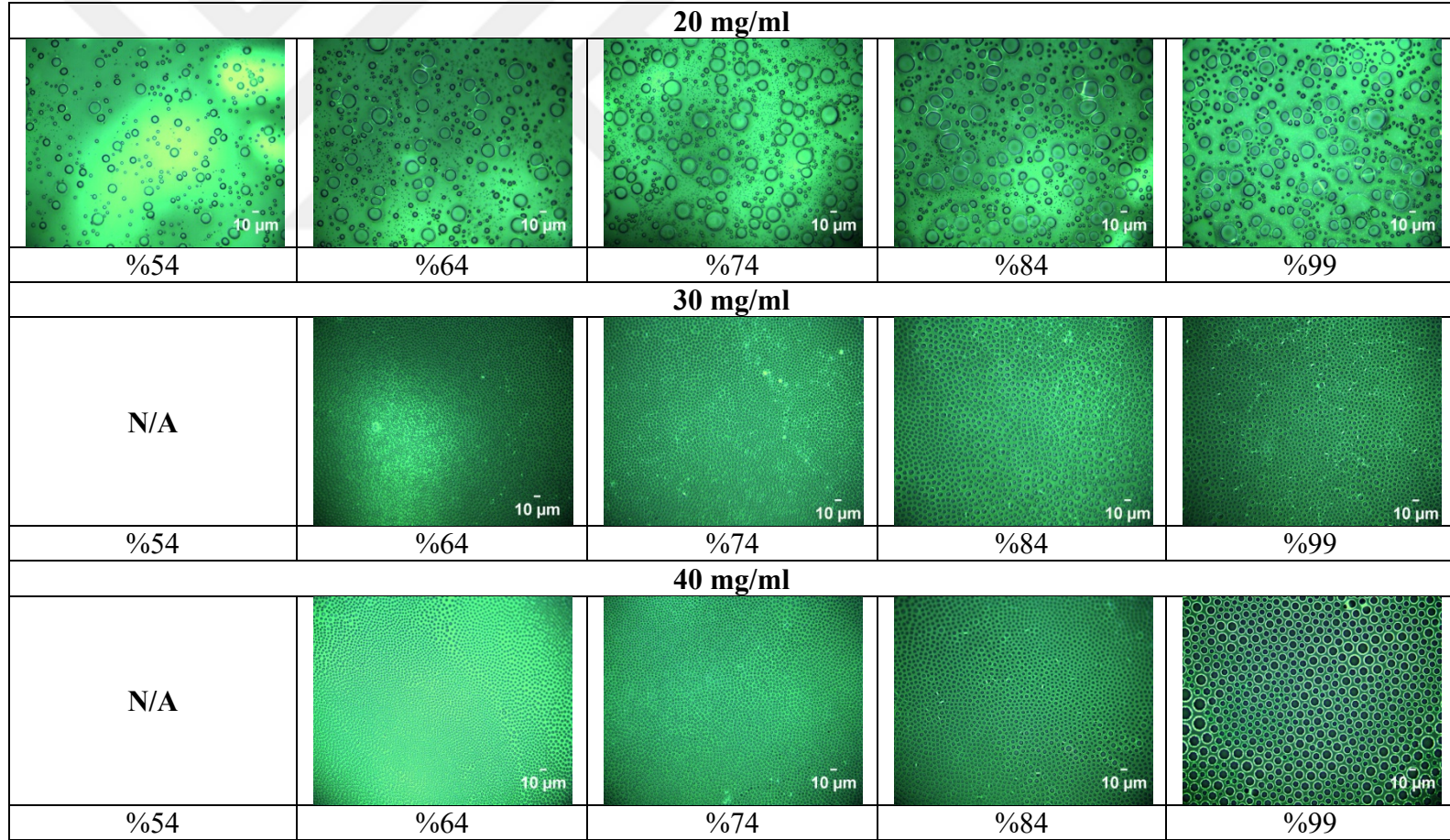
Şekil 5.19. %5 PS - %95 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



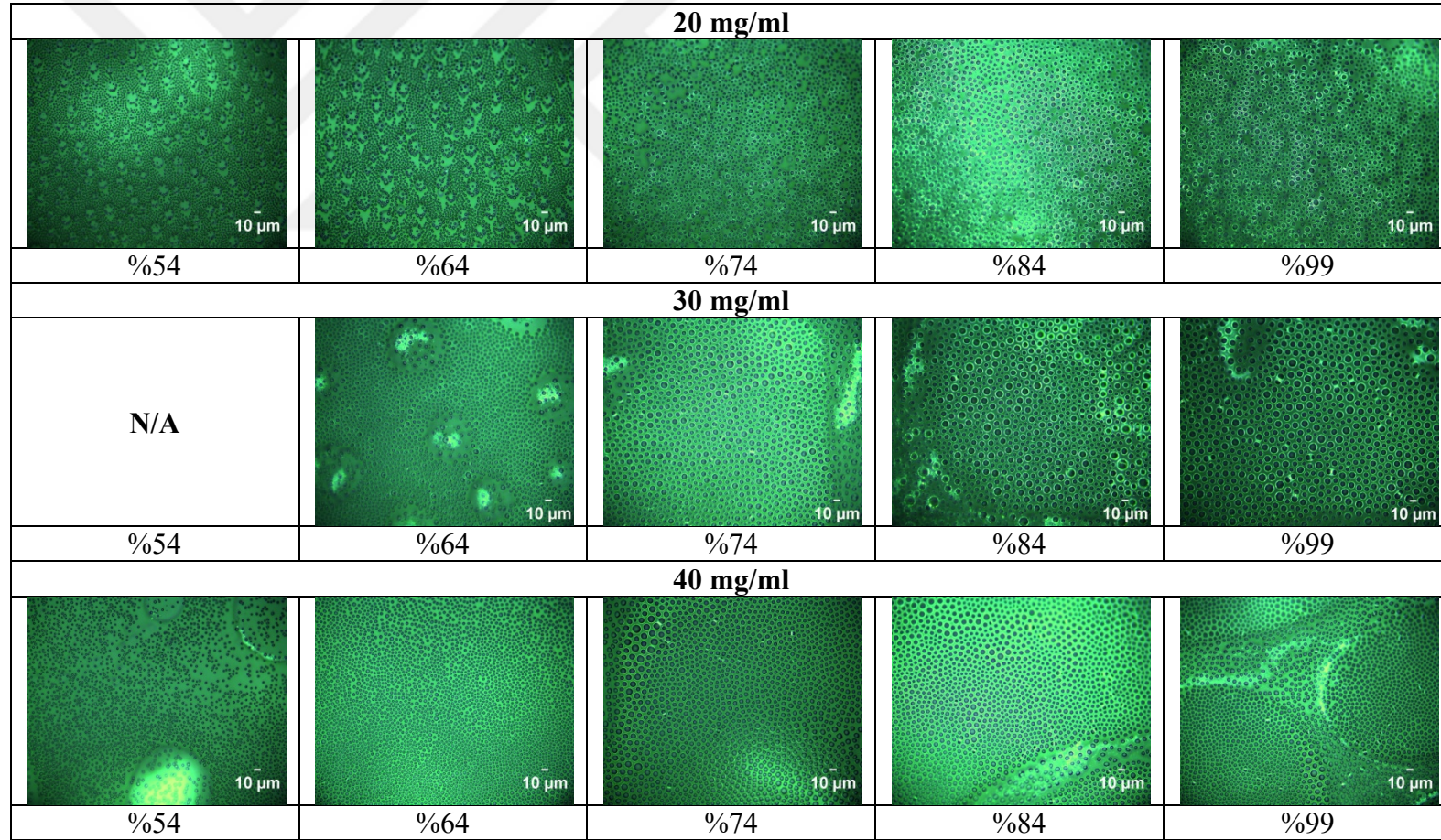
Şekil 5.20. %10 PS - %90 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



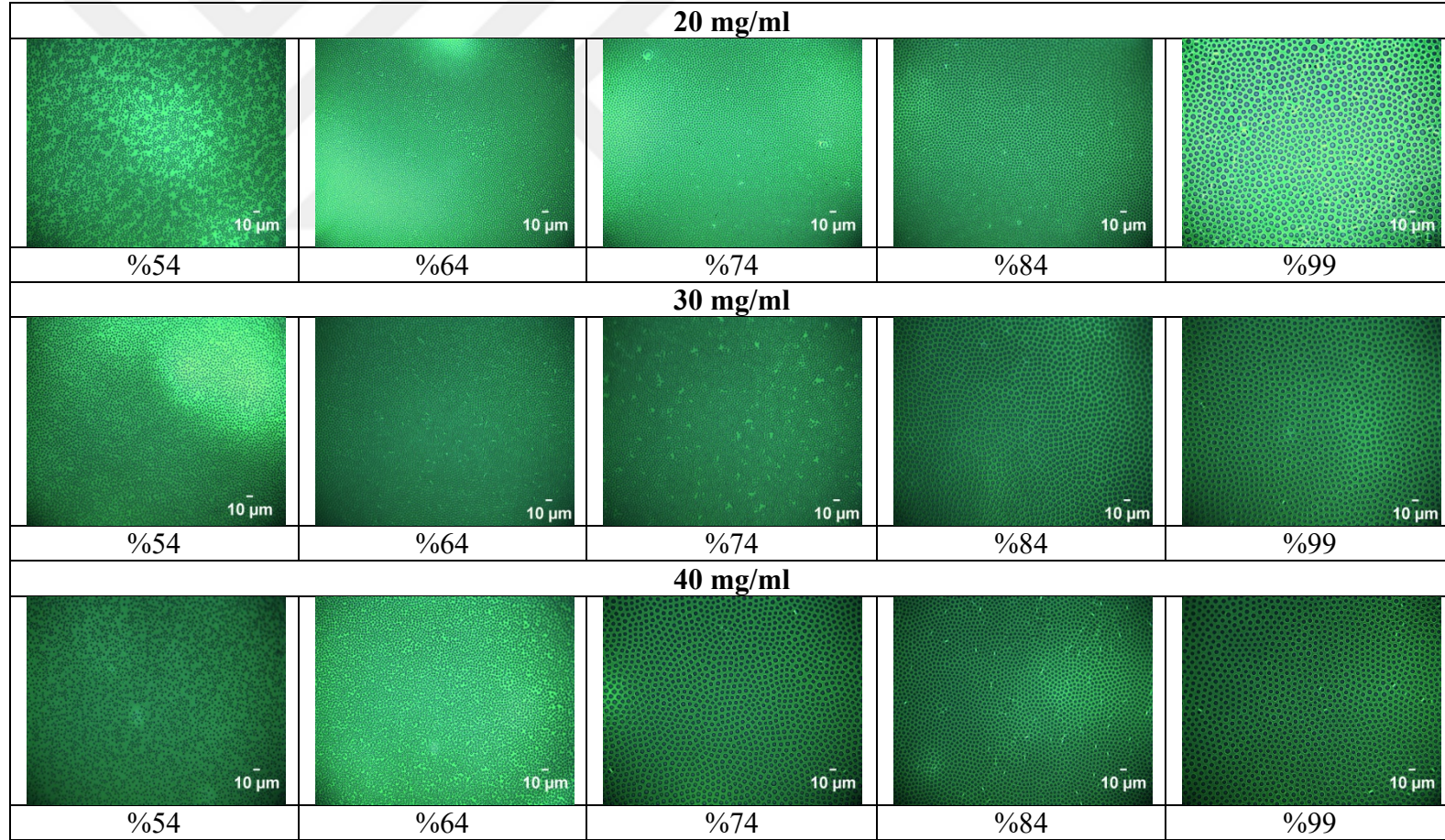
Şekil 5.21. %30 PS - %70 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



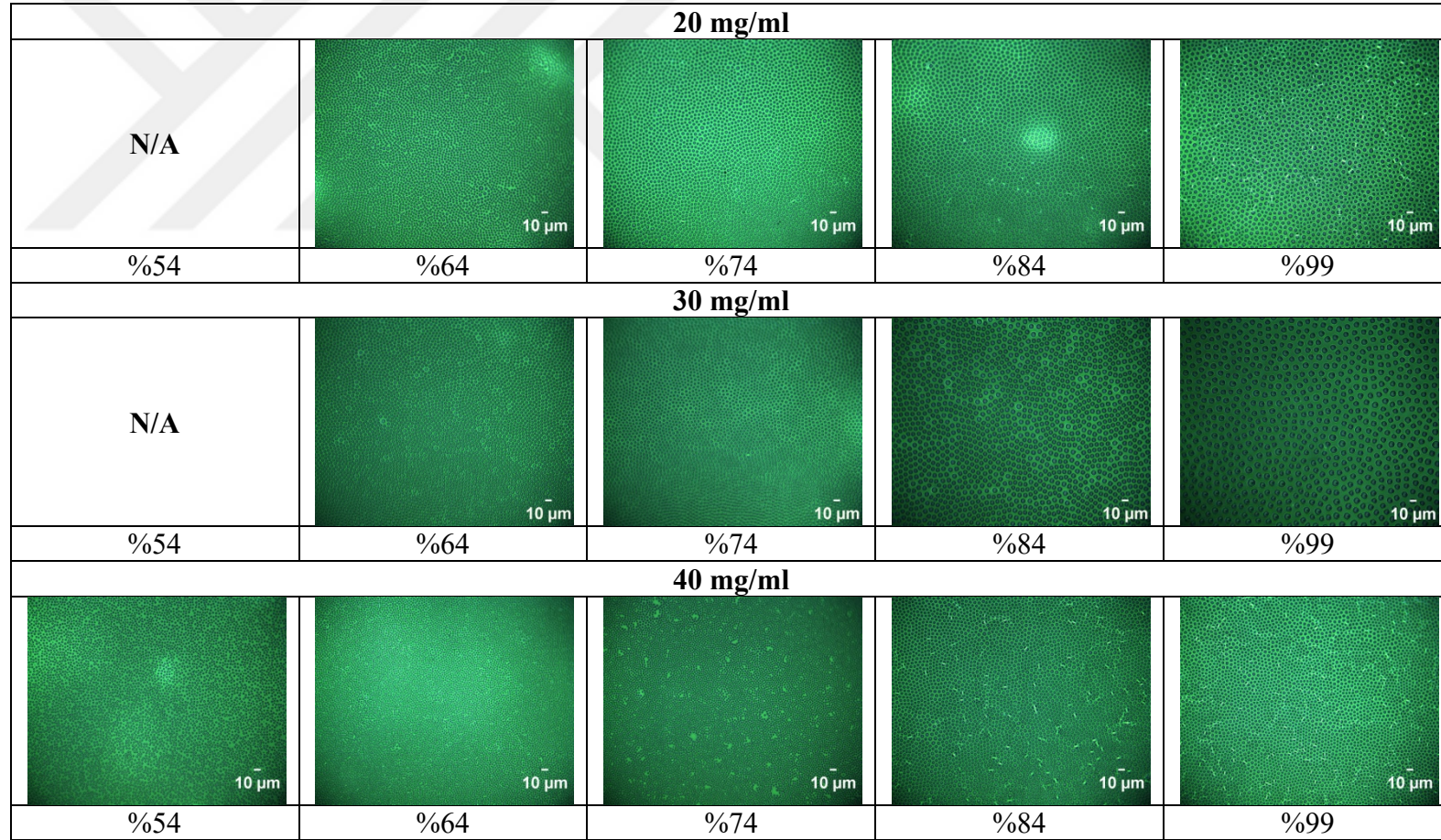
Şekil 5.22. %50 PS - %50 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.23. %70 PS - %30 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.24. %90 PS - %10 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.



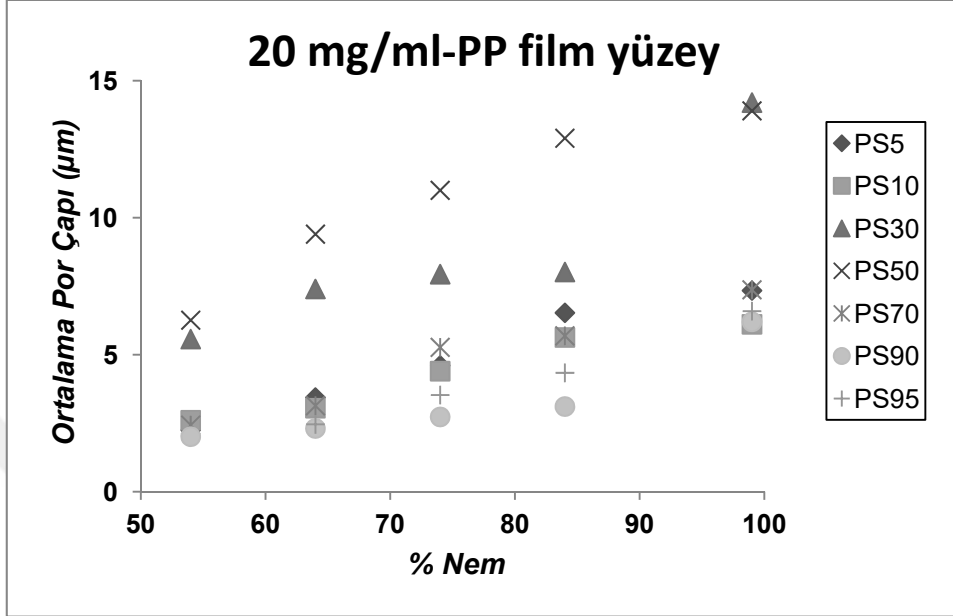
Şekil 5.25. %95 PS - %5 PC polimer karışımının PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bağıl nemlerde 25°C'de verdiği Breath Figure'lerin 500x büyültmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 5.19-5.25'ten görüldüğü üzere PP film yüzeylerinde %5PS-%95PC, %10PS-%90PC, %90PS-%5PC ve %95PS-%5PC karışımlarında oldukça düzgün dağılıma sahip morfolojiler elde edilmiştir. Yani PP film yüzeylerinde düşük miktarda PS ve düşük miktarda PC içeren koşullarda kompozitlerde düzgün dağılımlar elde edilebilmektedir. Ancak %30PS-%70PC, %50PS-%50PC ve %70PS-%30PC bileşimlerinde cam yüzeylerde olduğu gibi ciddi faz ayrımları olduğu görülmektedir. PP film yüzeyler üzerinde cam yüzeylere nazaran çok daha düzgün dağılım ve morfolojiler elde edilebilmiştir. Çizelge 5.6, PS-PC polimer karışımlarının PP film yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerlerini göstermektedir. Cam yüzeyler üzerinde olduğu gibi PP film yüzeyler üzerinde de tüm konsantrasyon değerlerinde ve tüm kompozisyonlarda nem artışı ile birlikte por çapının arttığı görülmektedir. PP yüzeyler için Çizelge 5.6'da verilen por çapı değerlerinin, cam yüzeyler için Çizelge 5.4'te verilen por çapı değerlerinden oldukça küçük olduğu görülmektedir. Bu durum yine substrat farkının por çapı büyüklüğü üzerine etkisinden ileri gelmektedir. Hidrofobik PP film yüzeylerde cam yüzeylere nazaran birim alan başına daha fazla kondensasyon olmakta ve daha küçük por çapları elde edilmektedir.

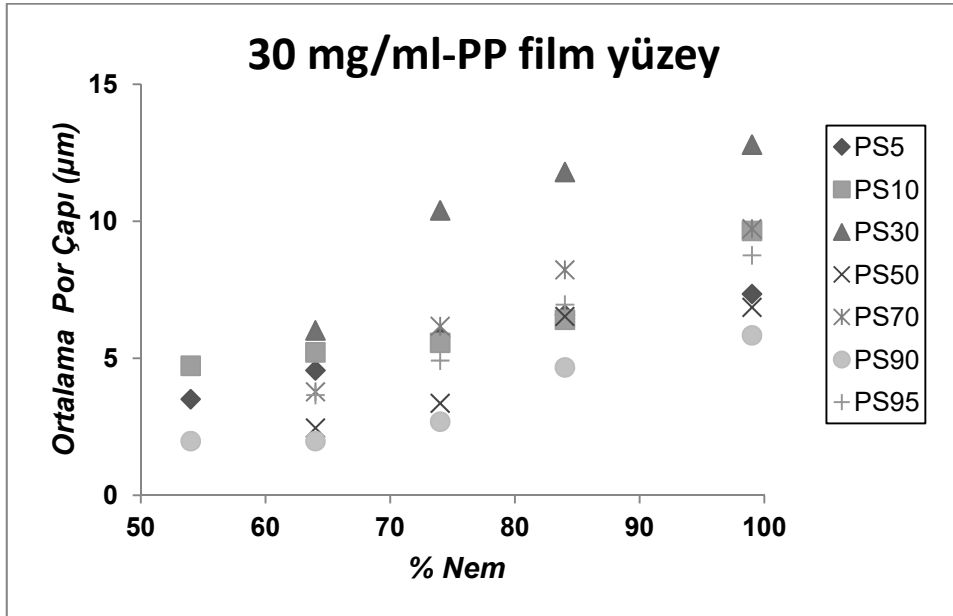
Çizelge 5.6. PS-PC polimer karışımlarının PP film yüzeylerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı polimer bileşimlerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri.

Konsantrasyon	Nem (%)	Ortalama Por Çapı						
		PS5	PS10	PS30	PS50	PS70	PS90	PS95
20 mg/ml	54	2,3	2,6	5,6	6,3	2,4	2,0	N/A
	64	3,4	3,1	7,4	9,4	3,1	2,3	2,5
	74	4,6	4,4	7,9	11,0	5,3	2,7	3,5
	84	6,5	5,6	8,0	12,9	5,7	3,1	4,3
	99	7,3	6,1	14,2	13,9	7,4	6,2	6,6
30 mg/ml	54	3,5	4,7	N/A	N/A	N/A	2,0	N/A
	64	4,6	5,2	6,0	2,5	3,8	2,0	3,7
	74	5,8	5,6	10,4	3,4	6,2	2,7	4,9
	84	6,6	6,4	11,8	6,5	8,2	4,7	7,0
	99	7,4	9,7	12,8	6,9	9,7	5,8	8,8
40 mg/ml	54	N/A	N/A	N/A	N/A	2,2	1,9	2,0
	64	4,5	3,5	4,5	2,0	3,0	2,7	3,2
	74	4,7	4,7	7,6	3,0	4,4	5,0	3,3
	84	6,4	6,2	10,0	4,3	5,0	5,3	3,8
	99	10,2	6,5	10,2	8,2	6,2	6,5	4,3

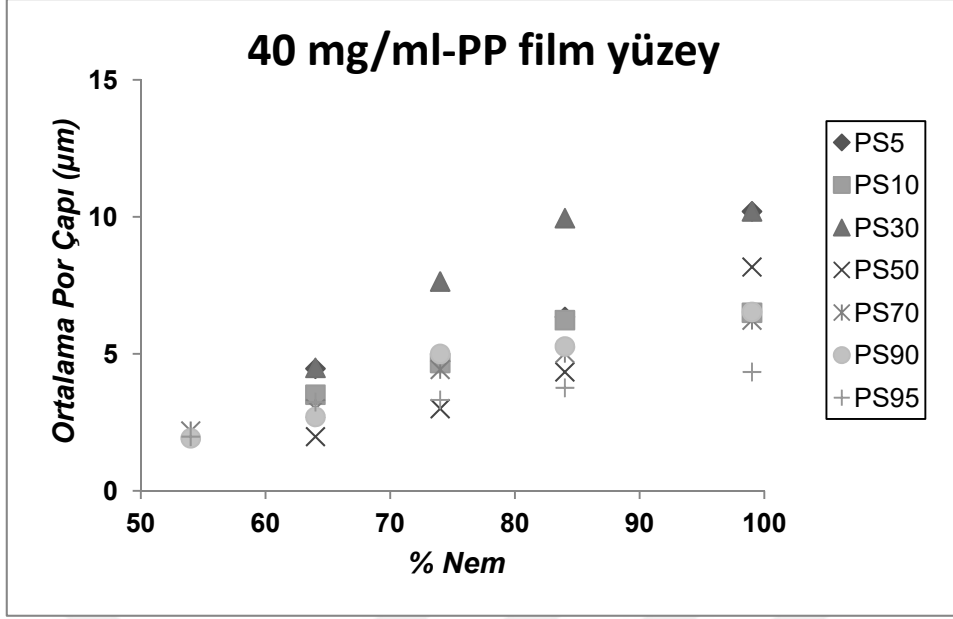
Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28 sırasıyla 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlardaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeyler üzerinde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimini göstermektedir.



Şekil 5.26. 20 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi



Şekil 5.27. 30 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi



Şekil 5.28. 40 mg/ml konsantrasyondaki PS-PC karışımı kompozitlerin PP film yüzeylerde vermiş olduğu Breath Figure'lerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi

Şekil 5.26-5.28'den PP film yüzeylerde de tüm konsantrasyon değerlerinde ve tüm kompozisyonlarda nem artışı ile birlikte por çapı artışının lineer olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.7, PP film yüzeyler üzerinde 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda farklı bileşimlerde ve farklı bağıl nemlerde PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.7. PP film yüzeyler üzerinde farklı konsantrasyon, farklı bağıl nem ve farklı bileşimlerdeki PS-PC polimer karışımlarından elde edilen Breath Figure'ler üzerinde ölçülen denge temas açısı değerleri.

Konsantrasyon	Nem (%)	Denge Temas Açısı (θ_e)						
		PS5	PS10	PS30	PS50	PS70	PS90	PS95
20 mg/ml	54	95	111	104	104	107	108	96
	64	118	119	110	106	109	114	116
	74	119	121	112	107	106	114	119
	84	119	122	115	111	110	117	119
	99	120	122	112	109	111	116	119
30 mg/ml	54	103	106	96	95	94	95	106
	64	109	109	107	116	116	119	121
	74	117	120	108	119	117	118	120
	84	118	115	108	116	116	123	121
	99	123	118	110	115	116	115	121
40 mg/ml	54	98	95	92	100	108	103	109
	64	116	106	105	112	111	111	119
	74	126	115	107	115	116	117	117
	84	126	113	107	114	117	118	120
	99	125	120	115	116	117	117	118

Çizelge 5.7'den görüldüğü üzere denge temas açısı değerlerinin çok düzgün dağılım gösterdiği kompozit yüzeylerde 126°'lere kadar çıktığı görülmektedir. Bu zaten hidrofobik olan PP film yüzeyi üzerinde porlar arasına giren hava paketçiklerinin etkisiyle de kaynaklanmaktadır.

PS ve PC'nin herhangi bir Breath Figure oluşumu olmaksızın düz morfolojiye sahip yüzeylerini elde etmek için PS ve PC'nin kloroform içindeki 20, 30 ve 40 mg/ml konsantrasyonlardaki çözeltileri cam petrilere döküm yapılarak ve oda koşullarında kurutulularak elde edildiği filmlerinde bu yüzeylerin serbest yüzey enerjisi değerleri farklı test sıvılarının bu yüzeyler üzerindeki denge temas açısı ölçüm değerlerinden yararlanılarak van Oss-Good metoduna göre hesaplanmış ve Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Test sıvılarının döküm yapılarak elde edilen farklı konsantrasyonlardaki saf polimer yüzeyler üzerinde verdiği temas açısı (θ) değerleri ve van Oss-Good metoduna göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi parametreleri.

Polimer	Su θ	MeI₂ θ	Br-Naph θ	Form θ	EG θ	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{tot}
PS-20mg/ml	92	29	16	75	68	44,1	0	0,67	44,1
PS-30mg/ml	92	27	14	79	65	44,7	0	0,60	44,7
PS-40mg/ml	99	32	15	85	69	43,6	0	0	43,6
PC-20mg/ml	92	23	16	69	62	45,2	0	0,55	45,2
PC-30mg/ml	87	26	14	72	61	44,9	0	1,93	44,9
PC-40mg/ml	83	27	15	73	65	44,6	0	3,66	44,6

Çizelge 5.8'den PS yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin PC'a çok yakın olduğu görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PS ve PC polimerlerinin ve bunların farklı bileşimlerdeki karışımlarından oluşan kompozit polimer blendlerin cam ve PP film yüzeyler üzerine Breath Figure tekniği kullanılarak statik koşullarda farklı bağıl nemlere sahip ortamlarda gözenekli ince film sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Por çapı büyüklüğü ve düzgün dağılımına etki eden parametrelerin (ortamın bağıl nemi, sıcaklık, çözücü, polimer konsantrasyonu ve kullanılan materyal gibi) optimizasyonu ve elde edilen gözenekli polimerik yüzeylerin karakterizasyonu optik mikroskop ve temas açısı ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada farklı bağıl nem koşullarının gözenekli film oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, por çapının nem artışına bağlı olarak genellikle lineer bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. PP filmlerin substrat olarak kullanıldığı yüzeyler cam yüzeylere nazaran daha hidrofobik olduklarından ve daha fazla pürüzlülük içerdiklerinden hem birim alan başına kondense olan su damlası sayısı artmış ve hemde daha küçük por çapına sahip gözenek eldesi mümkün olmuştur. Çalışmada ayrıca PS-PC polimer kompozit karışımlarının düşük miktarda PS ve düşük miktarda PC içeren (%5PS-%95PC, %10PS-%90PC, %90PS-%10PC, %95PS-%5PC) polimer kompozisyonları için hidrofobik PP film yüzeyinde hidrofilik cam yüzeyine nazaran çok daha düzenli, sıralı gözenekli yapılar verdiği tespit edilmiştir. Burada kullanılan substratın elde edilen Breath Figure kalitesine olan etkisinin en az diğer parametreler kadar önemli olduğu ortaya koyulmuştur. Düzgün dağılmış porlara sahip gözenekli polimer yüzeylerde denge temas açısı değerlerinin düz polimer yüzeylere nazaran artış gösterdiği, bununda porlar arasındaki hava paketçikleri tarafından desteklendiği vurgulanmıştır.

İleriye yönelik çalışmalarda bu tip saf ve kompozit polimerlerden oluşan özel yüzeylerin sağlık alanında hücre yapışma veya doku büyütme çalışmalarında kullanılabilirliği test edilebilir. Ayrıca bu tip özel yüzeylerin daha hidrofobik örneğin florlu polimerlerle eldesi ve kir tutmayan yüzey uygulamalarında kullanımı denenebilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Bunz U. H. F., Breath figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterials, *Advanced Materials*, 18 (8) (2006) 973-989.
- [2] Hernandez-Guerrero M., Stenzel M. H., Honeycomb structured polymer films via breath figures, *Polymer Chemistry*, 3 (2012) 563-577.
- [3] Ucar I. O., Erbil H. Y., Droplet condensation on polymer surfaces: A review, *Turkish Journal of Chemistry*, 37 (4) (2013) 643-674.
- [4] Munoz-Bonilla A., Fernandez-Garcia M., Rodriguez-Hernandez J., Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach, *Progress in Polymer Science*, 39 (3) (2014) 510-554.
- [5] Wan L. S., Zhu L. W., Ou Y., Xu Z. K., Multiple interfaces in self-assembled breath figures, *Chemical Communications*, 50 (31) (2014) 4024-4039.
- [6] Lee T. R., Laibinis P. E., Folkers J. P., Whitesides G. M., Heterogeneous catalysis on platinum and self-assembled monolayers on metal and metal oxide surfaces, *Pure and Applied Chemistry*, 63 (6) (1991) 821-828.
- [7] Biebuyck H. A., Whitesides G. M., Autophobic pinning of drops of alkanethiols on gold, *Langmuir*, 10 (12) (1994) 4581-4587.
- [8] Zhao X. M., Xia Y., Whitesides G. M., Fabrication of three-dimensional microstructures: microtransfer molding, *Advanced Materials*, 8 (10) (1996) 837- 840.
- [9] Xia Y., McClelland J. J., Gupta R., Qin D., Zho X. M., Sohn L. L., Celotta R. J., Whitesides G. M., Replica molding using polymeric materials: A practical step toward nanomanufacturing, *Advanced Materials*, 9 (2) (1997) 147-149.
- [10] Hu J., Beck R. G., Westervelt R. M., Whitesides G. M., The use of soft lithography to fabricate arrays of Schottky diodes, *Advanced Materials*, 10 (8) (1998) 574-577.

- [11] Jeon N. L., Hu J., Whitesides G. M., Erhardt M. K., Nuzzo R. G., Fabrication of silicon MOSFETs using soft lithography, *Advanced Materials*, 10 (17) (1998) 1466-1469.
- [12] Zhang S., Yan L., Altman M., Lasse M., Nugent H., Frankel F., Lauffenburger D. A., Whitesides G. M., Rich A., Biological surface engineering: a simple system for cell pattern formation, *Biomaterials*, 20 (1999) 1213-1220.
- [13] Scott R. J. O., Bowden N., Whitesides G. M., Self-assembly of hexagonal rod arrays based on capillary forces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 224 (2) (2000) 425-428.
- [14] Whitesides G. M., Ostuni E., Takayama S., Jiang X., Ingber D. E., Soft lithography in biology and biochemistry, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 3 (1) (2001) 335-373.
- [15] Odon T. W., Love J. C., Wolfe D. B., Paul K. E., Whitesides G. M., Improved pattern transfer in soft lithography using composite stamps, *Langmuir*, 18 (13) (2002) 5314- 5320.
- [16] Healy K. E., Thomas C. H., Rezanian A., Kim J. E., McKeown P. J., Lom B., Hockerberger, P. E., Kinetics of bone cell organization and mineralization on materials with patterned surface chemistry, *Biomaterials*, 17 (2) (1996) 195-208.
- [17] Barbulaovic-Nad I., Lucente M., Sun Y., Zhang M., Wheeler A. R., Bussmann M., Bio-microarray fabrication techniques - A review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 26 (4) (2006) 237-259.
- [18] Sağnıç S. A., Polimer tutucuların hazırlanması, karakterizasyonu ve doku mühendisliğindeki uygulamaları, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, (2013).
- [19] Hoa M. L. K., Lu M., Zhang Y., Preparation of porous materials with ordered hole structure, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121 (1-3) (2006) 9-23.
- [20] Velev O., Lenhoff A., Colloidal crystals as templates for porous materials, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5 (1-2) (2000) 56-63.
- [21] Feng Y., Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer, *Polymer*, 39 (21) (1998) 5277-5280.

- [22] Rasmont A., Leclère P., Doneux C., Lambin G., Tong J., Jérôme R., Brédas J., Lazzaroni R., Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy, *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 19 (4) (2000) 381-395.
- [23] Darling S., Directing the self-assembly of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 32 (10) (2007) 1152-1204.
- [24] Fritter D., Knobler C., Beysens D., Experiments and simulation of the growth of droplets on a surface breath figures, *Physical Review A*, 43 (1991) 2858-2869.
- [25] Escalé P., Rubatat L., Billon L., Save M., Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures, *European Polymer Journal*, 48 (6) (2012) 1001-1025.
- [26] Bai H., Du C., Zhang A., Li L., Breath figure arrays: Unconventional fabrications, functionalizations, and applications, *Angewandte Minireviews*, 52 (47) (2013) 12240-12255.
- [27] Steyer A., Guenoun P., Beysens D., Knobler C., Twodimensional ordering during droplet growth on a liquid surface, *Physical Review B*, 42 (1) (1990), 1086-1089.
- [28] Steyer A., Guenoun, P., Beysens, D., Knobler, C., Growth of droplets on a substrate by diffusion and coalescence, *Physical Review A*, 44 (12) (1991) 8271-8277.
- [29] Noever, D., Order and statistical crystallography of patterned breath figures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 174 (1) (1995) 92-96.
- [30] Limaye A., Narhe R., Dhote A., Ogale S., Evidence for convective effects in breath figure formation on volatile fluid surfaces, *Physical Review Letters*, 76 (20) (1996), 3762-3765.
- [31] Barrow M. S., Jones R. L., Park J. O., Wright C. J., Williams P. R., Srinivasarao M., Studies of the formation of microporous polymer films in breath figure condensation processes, *Modern Physics Letters B*, 22 (21) (2008), 1989-1996.
- [32] Rayleigh L., Breath Figures, *Nature*, 86 (1911) 416-417.

- [33] Servoli E., Ruffo G. A., Migliaresi C., Interplay of kinetics and interfacial interactions in breath figure templating - A phenomenological interpretation, *Polymer*, 51 (11) (2010) 2337-2344.
- [34] Beysens D., Knobler C. M., Growth of breath figures, *Physical Review Letters*, 57 (12) (1986) 1433-1436.
- [35] Widawski G., Rawieso M., François B., Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films, *Nature*, 369 (1994) 387-389.
- [36] Sokuler M., Auernhammer, G. K., Liu C. J., Bonacurrso, E., Butt, H. J., Dynamics of condensation and evaporation: effect of inter-drop spacing, *A Letters Journal of Exploring the Frontiers of Physics, EPL*, 89 (3) (2010) 36004–p.1–6.
- [37] Stenzel M. H., Formation of regular honeycomb-patterned porous film by self-organization, *Australian Journal of Chemistry*, 55 (4) (2002) 239-243.
- [38] Maruyama N., Karthaus O., Ijio K., Shimomura M., Koito T., Nishimura T. S., Sawadaishi T., Nishi N., Tokura S., Mesoscopic pattern formation of nanostructured polymer assemblies, *Supramolecular Science*, 5 (3-4) (1998) 331-336.
- [39] Maruyama N., Koito T., Nishida J., Sawadaishi T., Cieren X., Ijio K., Karthaus O., Shimomura M., Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates, *Thin Solid Films*, 327-329 (1998) 854-856.
- [40] Peng J., Han Y., Fu J., Yang Y., Li B., Formation of regular hole pattern in polymer films, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204 (1) (2003) 125-130.
- [41] Wong K. H., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization, *Polymer*, 48 (17) (2007) 4950-4965.
- [42] Zhao B., Zhang J., Wu H., Wang X., Li C., Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template, *Thin Solid Films*, 515 (7-8) (2007) 3629-3634.

- [43] Tian Y., Ding H., Jiao Q., Shi Y., Influence of solvents on the formation of honeycomb films by water droplets templating, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207 (5) (2006) 545-553.
- [44] Billon L., Manguian M., Pellerin V., Joubert M., Eterradosi O., Garay H., Tailoring highly ordered honeycomb films based on ionomer macromolecules by the bottom-up approach, *Macromolecules*, 42 (1) (2009) 345–356.
- [45] Peng J., Han Y., Yang Y., Li B., The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating, *Polymer*, 45 (2) (2004) 447-452.
- [46] Han X. T., Tian Y., Wang L. H., Xiao C. F., Formation of honeycomb films based on a soluble polyimide synthesized from 2,2'-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl)hexafluoropropane dianhydride and 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (1) (2008) 618-623.
- [47] Huh M., Jung M. H., Park Y. S., Kang T. B., Nah C., Russell R. A., Holden P. J., Yun S. I., Fabrication of honeycomb-structured porous films from poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) via the breath figures method, *Polymer Engineering and Science*, 52 (4) (2012) 920-926.
- [48] Chen J. Z., Zhao Q. L., Lu H. C., Huang J., Cao S. K., Ma Z., Polymethylene-b-polystyrene diblock copolymer: synthesis, property, and application, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (9) (2010) 1894-1900.
- [49] Tian Y., Jiao Q. Z., Ding H. Y., Shi Y. Q., Liu B. Q., The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films, *Polymer*, 47 (11) (2006) 3866-3873.
- [50] Tian Y., Dai C., Ding H., Jiao Q., Wang L., Shi Y., Liu B., Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) via water-droplet templating, *Polymer International*, 56 (7) (2007) 834-839.
- [51] Cheng C., Tian Y., Shi Y., Tang R., Xi F., Ordered honeycomb-structured films from dendronized PMA-b-PEO rod-coil block copolymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (15) (2005) 1266-1272.

- [52] Yabu H., Tanaka M., Ijio K., Shimomura M., Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization, *Langmuir*, 19 (15) (2003) 6297-6300.
- [53] Bormashenko E., Balter S., Aurbach D., On the nature of the breathfigures self-assembly in evaporated polymer solutions: revisiting physical factors governing the patterning, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (16) (2012) 1742-1747.
- [54] Angus S. D., Davis, T. P., Polymer surface design and informatics: Facile microscopy/image analysis techniques for self-organizing microporous polymer film characterization, *Langmuir*, 18 (24) (2002) 9547-9553.
- [55] Govor V. L., Bashmakov I. A., Kiebooms R., Dyakonov V., Parisi J., Self-organized networks based on conjugated polymers, *Advanced Materials*, 13 (8) (2001) 588-591.
- [56] Zhao X., Cai Q., Shi G., Shi Y., Chen G., Formation of ordered microporous films with water as templates from poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (7) (2003) 1846-1850.
- [57] Li J., Cheng J. T., Zhang Y., Gopalakrishnakone P., Influence of vacuum on the formation of porous polymer films via water droplets templating, *Colloid and Polymer Science*, 287 (1) (2009) 29-36.
- [58] Nurmawati B. M. H., Vetrichelvan M., Valiyaveettil S., Morphological investigations of self-assembled films from a pyridine - incorporated poly (p - phenylene), *Journal of Porous Materials*, 13 (3) (2006) 315-317.
- [59] Connal L. A., Qiao G. G., Preparation of porous poly(dimethylsiloxane)-based honeycomb materials with hierarchical surface features and their use as soft-lithography templates, *Advanced Materials*, 18 (22) (2006) 3024-3028.
- [60] Connal L. A., Qiao G. G., Honeycomb coated particles porous doughnuts, golf balls and hollow porous pockets, *Soft Matter*, 3 (7) (2007) 837-839.
- [61] Nishikawa T., Ookura R., Nishida J., Arai K., Hayashi J., Kurono N., Sawadaishi T., Hara M., Shimomura M., Fabrication of honeycomb film of an amphiphilic copolymer at the air-water interface, *Langmuir*, 18 (15) (2002) 5734-5740.

- [62] Dou Y., Jin M., Zhou G., Shui L., Breath figure method for construction of honeycomb films, , *Membranes*, 5 (3) (2015) 399-424.
- [63] Cheng C. X., Tian Y., Shi Y. Q., Tang R. P., Xi F., Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized blockcopolymers, *Langmuir*, 21 (14) (2005) 6576-6581.
- [64] Ferrari E., Fabbri P., Pilati F., Solvent and substrate contributions to the formation of breath figure patterns in polystyrene films, *Langmuir*, 27 (5) (2011) 1874-1881.
- [65] Ucar I. O., Erbil H. Y., Dropwise condensation rate of water breath figures on polymer surfaces having similar surface free energies, *Applied Surface Science*, 259 (2012) 515-523.
- [66] Escale P., Ting S. R. S., Khoukh A., Rubatat L., Save M., Stenzel M. H., Billon L., Synthetic route effect on macromolecular architecture: from block to gradient copolymers based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization, *Macromolecules*, 44 (15) (2011) 5911-5919.
- [67] Stenzel M. H., Davis T. P., Star polymer synthesis using trithiocarbonate functional β -cyclodextrin cores (reversible addition–fragmentation chain-transfer polymerization), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40 (24) (2002) 4498-4512.
- [68] Stenzel M. H., Davis T. P., Fane A. G., Chen V., Porous polymer films and honeycomb structures made by the self-organization of well-defined macromolecular structures created by living radical polymerization techniques, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (18) (2001) 3428-3432.
- [69] Hernandez-Guerrero M., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films, *European Polymer Journal*, 41 (10) (2005) 2264-2277.
- [70] Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures,

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44 (8) (2006) 2363-2375.

- [71] Dong W. Y., Zhou Y. F., Yan D. Y., Mai Y. Y., He L., Jin C. Y., Honeycomb structured microporous films made from hyperbranched polymers by the breath figure method, *Langmuir*, 25 (1) (2009) 173-178.
- [72] Francois B., Ederle Y., Mathis C., Honeycomb membranes made from C60(PS)6, *Synthetic Metals*, 103 (1-3) (1999) 2362-2363.
- [73] Cui L., Peng J., Ding Y., Li X., Han H., Ordered porous polymer films via phase separation in humidity environment, *Polymer*, 46 (14) (2005) 5334-5340.
- [74] Bolognesi A., Mercogliano C., Yunus S., Civardi M., Comoretto D., Turturro A., Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography, *Langmuir*, 21 (8) (2005) 3480-3485.
- [75] Nishikawa T., Nonomura M., Arai K., Hayashi J., Sawadaishi T., Nishiura Y., Hara M., Shimomura M., Micropatterns based on deformation of a viscoelastic honeycomb mesh, *Langmuir*, 19 (15) (2003) 6193-6201.
- [76] Song L., Bly R. K., Wilson J. N., Bakbak S., Park J. O., Srinivasarao M. Bunz, U. H. F., Facile microstructuring of organic semiconducting polymers by the breath figure method: Hexagonally ordered bubble arrays in rigid-rod polymers, *Advanced Materials*, 16 (2) (2004) 115-118.
- [77] Srinivasarao M., Collings D., Philips A., Patel S., Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film, *Science*, 292 (5514) (2001) 79-83.
- [78] Wong K. H., Hernandez-Guerrero M., Granvile A. M., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Water-assisted formation of honeycomb structured porous films, *Journal of Porous Materials*, 13 (3) (2006) 213-223.
- [79] http://www.engineeringtoolbox.com/salt-humidity-d_1887.html
- [80] Boker A., Lin Y., Chiapperini K., Horowitz R., Thompson M., Carreon V., Xu T., Abetz C., Skaff H., Dinsmore A. D., Emrick T., Russell T. P., Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures, *Nature Materials*, 3 (5) (2004) 302-306.

- [81] Li L., Zhong Y. W., Li J., Gong J. L., Ben Y., Xu J., Chen X. P., Ma Z., Breath figure lithography: A facile and versatile method for micropatterning, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342 (1) (2010) 192-197.
- [82] Connal L. A., Gurr P. A., Qiao G. G., Solomon H. D., From well defined star-microgels to highly ordered honeycomb films, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1286-1292.
- [83] Kasai W., Kondo T., Fabrication of honeycomb-patterned cellulose films, *Macromolecular Bioscience*, 4 (1) (2004) 17-21.
- [84] Ham T. H., Chung I. J., Choi Y. S., Lee S. H., Kim S. O., Macroporous polymer thin film prepared from temporarily stabilized water-in-oil emulsion, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (28) (2006) 13959-13964.
- [85] Wang Y., Liu Z., Huang Y., Han B., Yan G. Micropatterned polymer surfaces induced by non solvent, *Langmuir*, 22 (4) (2006) 1928-1931.
- [86] Park M. S., Kim J. K., Breath figure patterns prepared by spin coating in a dry environment, *Langmuir*, 20 (13) (2004) 5347-5352.
- [87] Sun W., Shao Z., Ji J. A., Particle-assisted fabrication of honeycomb-structured hybrid films via breath figures method, *Polymer*, 51 (18) (2010) 4169-4175.
- [88] Ucar I. O., Erbil H. Y., Use of diffusion controlled drop evaporation equations for dropwise condensation during dew formation and effect of neighboring droplets, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 411 (2012) 60-68.
- [89] Park M. S., Joo W., Kim J. K., Porous structures of polymer films prepared by spin coating with mixed solvents under humid condition, *Langmuir*, 22 (10) (2006) 4594-4598.
- [90] Madej W., Budkowski A., Raczowska J. Rysz J., Breath figures in polymer and polymer blend films spin-coated in dry and humid ambience, *Langmuir*, 24 (7) (2008) 3517-3524.
- [91] http://nano.columbia.edu/files/cise/spintheory_0.pdf
- [92] <http://www.toa-optical.com/news/news130712.html>

- [93] Pilati F., Montecchi M., Fabbri P., Synytska A., Messori M., Toselli M., Grundke K., Pospiech D., Design of surface properties of PET films: Effect of fluorinated block copolymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (1) (2007) 210-222.
- [94] Munoz-Bonilla A., Ibarboure E., Papon E., Rodriguez-Hernandez J., Engineering polymer surfaces with variable chemistry and topography, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 47 (9) (2009) 2262-2271.
- [95] Hiwatari K. I., Serizawa T., Seto F., Kishida A., Muraoka Y., Akashi M., Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches XXXIV. fabrication and control of honeycomb structure prepared from amphiphilic graft copolymers, *Polymer Journal*, 33 (9) (2001) 669-675.
- [96] Nishikawa T., Nishida J., Ookura R., Nishimura S. I., Wada S., Karino T., Shimomura M., Mesoscopic patterning of cell adhesive substrates as novel biofunctional interfaces, *Materials Science and Engineering: C*, 10 (1-2) (1999) 141-146.
- [97] Ghanam L., Garay, H., François J., Billon L., New Polymeric Materials with Interferential Optical Properties, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208 (13) (2007) 1469-1479.
- [98] Ghanam L., Manguian M., François J., Billon L., A versatile route to functional biomimetic coatings: Ionomers for honeycomb-like structures, *Soft Matter*, 3 (12) (2007) 1492-1499.
- [99] Heng L., Zhai J., Zhao Y., Xu J., Sheng X., Jiang L., Enhancement of photocurrent generation by honeycomb structures in organic thin films, *ChemPhysChem*, 7 (12) (2006) 2520-2525.
- [100] Wong K. H., Stenzel M. H., Duvall S., Ladouceur F., Exploitable flexible honeycomb structured porous films from Sol-Gel Cross-Linkable Silicone based random branched copolymers, *Chemistry of Materials*, 22 (5) (2010) 1878-1891.
- [101] Sunami H., Ito E., Tanaka M., Yamamoto S., Shimomura M., Fabrication of ECM adsorbed honeycomb films which can control the cell adhesion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 284-285 (2006) 548-551.

- [102] Beattie D., Wong K. H., Williams C., Poole-Warren L. A., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., Honeycomb-structured porous films from polypyrrole-containing block copolymers prepared via RAFT polymerization as a scaffold for cell growth, *Biomacromolecules*, 7 (4) (2006) 1072-1082.
- [103] Tanaka M., Takayama A., Ito E., Sunami H., Yamamoto S., Shimomura M., Effect of pore size of self-organized honeycomb-patterned polymer films on spreading, focal adhesion, proliferation, and function of endothelial cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (3) (2007) 763-722.
- [104] Tanaka M., Yoshizawa K., Tsuruma A., Sunami H., Formation of hydroxyapatite on self-organized honeycomb-patterned polymer film, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314 (2008) 515-519.
- [105] Nygard A., Davis T. P., Barner-Kowollik C., Stenzel M. H., A simple approach to micro-patterned surfaces by breath figures with internal structure using thermoresponsive amphiphilic block copolymers, *Australian Journal of Chemistry*, 58 (8) (2005) 595-599.
- [106] Bico J., Marzolin C., Quere D., Pearl drops, *EPL (Europhysics Letters)*, 47 (2) (1999) 220-226.
- [107] Yabu H., Takebayashi M., Tanaka M., Shimomura M., Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures, *Langmuir*, 21 (8) (2005) 3235-3237.
- [108] Yabu H., Shimomura M., Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films, *Chemistry of Materials*, 17 (21) (2005) 5231-5234.
- [109] Matsushita S. I., Kurono N., Sawadaishi T., Shimomura M., Hierarchical honeycomb structures utilized a dissipative process, *Synthetic Metals*, 147 (1-3) (2004) 237-240.
- [110] Lu M. H., Zhang Y., Microbead patterning on porous films with ordered arrays of pores, *Advanced Materials*, 18 (23) (2006) 3094-3098.
- [111] Maeda Y., Shimo Y., Ogino K., Fabrication of microporous films utilizing amphiphilic block copolymers and their use as templates in poly(aniline) preparation, *Polymer Bulletin*, 53 (5) (2005) 315-321.

- [112] Hant S. M., Attar G. S., Riddle R., Ryan K. M., Periodic binary Si:Ti, Si:Al mixed macroporous oxides with ultrahigh heteroatom loading: A facile sol-gel approach, *Chemistry Materials*, 17 (6) (2005) 1434–1440.
- [113] Pintani M., Huang J., Ramon M. C., Bradley D. D. C., Breath figure pattern formation as a means to fabricate micro-structured organic light-emitting diodes, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (1) (2007) 016203.1-9.
- [114] Takamori H., Fujigaya T., Yamaguchi Y., Nakashima N., Simple preparation of self-organized single-walled carbon nanotubes with honeycomb structures, *Advanced Materials*, 19 (18) (2007) 2535-2539.
- [115] Orlov M., Tokarev I., Scholl A., Doran A., Minko S., pH responsive thin film membranes from poly(2-vinyl pyridine) water vapor-induced formation of a microporous structure, *Macromolecules*, 40 (6) (2007) 2086-2091.
- [116] Liu C., Gao C., Yan D., Honeycomb-patterned photoluminescent films fabricated by self-assembly of hyperbranched polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (22) (2007) 4128-4131.
- [117] Fan D., Jia X., Tang P., Hao J., Liu T., Self-patterning of hydrophobic materials into highly ordered honeycomb nanostructures at the air/water interface, *Angewandte Chemie International Edition*, 119 (18) (2007) 3406-3409.
- [118] Erbil H. Y., Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Blackwell Publishing, (2006).
- [119] <http://www.icoachmath.com/chemistry/definition-of-surface%20tension.html>
- [120] Young T., An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 (1805) 65-87.
- [121] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_Angle_and_surface_tension.svg
- [122] <http://www.intechopen.com/books/advances-in-modern-woven-fabrics-technology/superhydrophobic-superoleophobic-woven-fabrics>
- [123] <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>
- [124] Owens D. K., Wendt R. C., Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (8) (1969) 1741-1747.

- [125] van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J., Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews*, 88 (6) (1988) 927-941
- [126] Good R. J., in Contact angle wettability and adhesion, edited by Mittal K. L. VSP: Utrecht, (1993) 3-36.
- [127] van Oss C. J., Good R. J., Prediction of the solubility of polar polymers by means of interfacial tension combining rules, *Langmuir*, 8 (12) (1992) 2877-2879.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Yavuz ZENGİN
Doğum tarihi ve yeri : 18/01/1982 KOCAELİ
Telefon : 0535 491 83 20
E-posta : zengin_yavuz@hotmail.com.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Düzce Üniversitesi	2016
Lisans	Kafkas Üniversitesi	2006
Lise	Mimar Sinan Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Yıldız Sunta MDF A.Ş	Üretim Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Zengin Y., Orkan Ucar I., Mikrodesenlenmiş Polimer Yüzeylerin Sentezinde Breath Figure Tekniğinin İncelenmesi, İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, 5 (2016) 172-182.

Orkan Ucar I., Zengin Y., Polistiren-Polikarbonat Karışımı Kompozit Gözenekli Polimerik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu, VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, Hacettepe Üniversitesi, Ankara (Sözlü Sunum).