



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

**POLİ(LAKTİK ASİT)-POLİ(METİL METAKRİLAT)  
GÖZENEKLİ POLİMERİK FİLMLEİN NEFES FİĞÜRÜ  
YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**İPEK KAZAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
DR. ÖĞR. ÜYESİ İKRİME ORKAN UÇAR**

**DÜZCE, 2019**

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

**POLİ(LAKTİK ASİT) – POLİ(METİL METAKRİLAT)**  
**GÖZENEKLİ POLİMERİK FİLMLEİN NEFES FİĞÜRÜ**  
**YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

İpek KAZAN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Düzce Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI

Kocaeli Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 31/07/2019

## 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.

31 Temmuz 2019

İpek Kazan

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek Lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

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

**31 Temmuz 2019**

**İpek Kazan**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR .....	xii
SİMGELER .....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTOĞRAFİK YÖNTEMLER.....	3
2.1. KENDİLİĞİNDEN OLUŞUM YÖNTEMLERİ.....	4
3. NEFES FİĞÜRÜ (BREATH FIGURE) YÖNTEMİ .....	7
3.1. GÖZENEKLİ FİLM OLUŞUMUNDA NEFES FİĞÜRÜ YÖNTEMİNİ ETKİLEYEN ETMENLER.....	11
3.1.1. Polimerin Yapısı .....	12
3.1.2. Çözücü .....	12
3.1.3. Substrat.....	13
3.1.4. Sıcaklık .....	13
3.1.5. Nem .....	14
3.1.6. Konsantrasyon .....	14
3.1.7. Vakum.....	15
3.1.8. Diğer Faktörler .....	15
3.2. NEFES FİĞÜRÜ FİMLERİNİ HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ.....	15
3.2.1. Geleneksel Nefes Figürü Yöntemleri: Dinamik ve Statik Prosesler	16
3.2.2. Döndürerek ve Daldırarak Kaplama ile Nefes Figürü Eldesi .....	18
3.2.3. Su Üzerine Döküm Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi .....	19
3.2.4. Soğuk Tabla Üzerine Döküm Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi.....	19
3.2.5. Emülsiyon Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi .....	20
3.2.6. Genelleştirilmiş Nefes Figürü Yöntemleri .....	21
3.3. NEFES FİĞÜRÜ YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI VE UYGULAMA ALANLARI.....	22
3.4. NEFES FİĞÜRLERİNİN TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİSİ İLE KARAKTERİZASYONU .....	24
4. MATERYAL VE METOT .....	29
4.1. MATERYAL .....	29
4.1.1. Polimerler .....	29

4.1.2. Çözücüler.....	30
4.1.3. Tuzlar.....	31
4.1.4. Deney Prosesi .....	31
4.2. METOT .....	33
4.2.1. Polimer ve Polimer Karışımı Çözeltilerinin Hazırlanması.....	33
4.2.2. Substratların Hazırlanması ve Temizliği .....	33
4.2.3. Polimer ve Polimer Karışımı Çözeltilerinin Dökümü .....	34
4.2.4. Film Yüzeylerinin Görüntülenmesi .....	34
4.2.5. Temas Açısı Analizleri.....	35
4.2.6. Serbest Yüzey Enerjisi Analizleri.....	35
4.2.7. Mikrobiyolojik Analizler .....	35
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	38
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
7. KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	82

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 3.1. Nefes Figürü yönteminde sıralı petek yapı oluşum mekanizması [30].	8
Şekil 3.2. Poliion komplekslerinin petek yapı oluşturma mekanizmasının üstten görünümü [42].	10
Şekil 3.3. Tek tabakalı, iki tabakalı ve üç tabakalı gözenekli film oluşumu ve mekanizmasının şematik gösterimi [48].	11
Şekil 3.4. PS petek filmlerinin por çapının bağıl neme karşı değişimi [7].	14
Şekil 3.5. Geleneksel nefes figürü yöntemleri; (a) dinamik ve (b) statik nefes figürü prosesi [88].	16
Şekil 3.6. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için dinamik hava akışı yönteminin şematik gösterimi [96].	17
Şekil 3.7. Nefes Figürlerin hazırlanması; (a) döndürme ve (b) daldırma kaplama prosesleri [88].	18
Şekil 3.8. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için su üzerine döküm tekniğinin şematik gösterimi [96].	19
Şekil 3.9. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için soğuk tabla üzerine döküm tekniğinin şematik gösterimi [96].	20
Şekil 3.10. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için emülsiyon tekniğinin şematik gösterimi [96].	21
Şekil 3.11. Farklı por çaplarına sahip PCL filmler üzerindeki MC3T3-E1 fare preosteoblastik hücreleri [147].	24
Şekil 3.12. Katı bir yüzey üzerinde duran sıvı damlası için vektörel denge ve temas açısı kavramının şematik gösterimi [148].	25
Şekil 3.13. Katı yüzeyi üzerine damlatılan sıvı damlasının profil fotoğrafı.	26
Şekil 3.14. İlerleme (soldaki) ve gerileme (sağdaki) temas açısı ölçümleri.	26
Şekil 4.1. PLA ve PMMA'nın yapısı.	29
Şekil 4.2. Kloroformun yapısı.	30
Şekil 4.3. Vakumsuz cam desikatör.	32
Şekil 4.4. 1 ml (1000 µl) hacimli cam şırınga.	32
Şekil 4.5. Saf teflon plakalar.	32
Şekil 4.6. Dijital mini higrometre.	33
Şekil 4.7. Çalışmada kullanılan deney düzeneği.	33
Şekil 4.8. Film yüzeylerinin görüntülenmesinde kullanılan Nikon Eclipse LV100ND model optik mikroskop (soldaki), FEI Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) (sağdaki).	34
Şekil 4.9. Attension Theta model temas açısı ölçüm cihazı.	35
Şekil 4.10. 24 kuyucuklu PS mikrolaka içine yerleştirilmiş cam, düz ve gözenekli polimerik yüzeyler.	36
Şekil 4.11. Kristal viyole çözeltisi ile boyanmış yüzeyler.	37
Şekil 5.1. PLA polimerinin 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.	38

Şekil 5.2. PLA polimerinin 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	39
Şekil 5.3. PLA polimerinin 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	39
Şekil 5.4. PLA polimerinin 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	40
Şekil 5.5. PLA polimerinin 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	40
Şekil 5.6. PLA polimerinin 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	41
Şekil 5.7. PMMA polimerinin 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	41
Şekil 5.8. PMMA polimerinin 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	42
Şekil 5.9. PMMA polimerinin 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	42
Şekil 5.10. PMMA polimerinin 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	43
Şekil 5.11. PMMA polimerinin 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	43
Şekil 5.12. PMMA polimerinin 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	44
Şekil 5.13. 20 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	47
Şekil 5.14. 30 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	47
Şekil 5.15. 35 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	48
Şekil 5.16. 40 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	48
Şekil 5.17. 45 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	49
Şekil 5.18. 50 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	49

.....	49
Şekil 5.19. 20 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	50
Şekil 5.20. 30 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	50
Şekil 5.21. 35 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	51
Şekil 5.22. 40 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	51
Şekil 5.23. 45 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	52
Şekil 5.24. 50 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.....	52
Şekil 5.25. %25PLA-%75PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	53
Şekil 5.26. %75PLA-%25PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	54
Şekil 5.27. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	55
Şekil 5.28. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	55
Şekil 5.29. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	56
Şekil 5.30. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	56
Şekil 5.31. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	57
Şekil 5.32. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.....	57
Şekil 5.33. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 20 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM görüntüleri.....	58
Şekil 5.34. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 30 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM	

	görüntüleri.....	59
Şekil 5.35.	%50PLA-%50PMMA polimer karışımının 35 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5.36.	%50PLA-%50PMMA polimer karışımının 40 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM görüntüleri.....	60
Şekil 5.37.	20 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	62
Şekil 5.38.	30 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	62
Şekil 5.39.	35 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	63
Şekil 5.40.	40 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	63
Şekil 5.41.	45 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	64
Şekil 5.42.	50 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi. ....	64
Şekil 5.43.	Yüzeylerin <i>C. albicans</i> yapışması öncesi ve sonrası 500x büyütmede görüntülenen optik mikroskop görüntüleri. ....	67

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa No

Çizelge 3.1. Petek yapılı filmlerin Z0 değerleri [38]. .....	9
Çizelge 3.2. Test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m) [150]. .....	28
Çizelge 4.1. NATURE PLAST PL1-005 PLA polimerinin teknik spesifikasyonları. ...	29
Çizelge 4.2. SIGMA ALDRICH PMMA polimerinin teknik spesifikasyonları. ....	30
Çizelge 4.3. MERCK Kloroform çözücüsünün teknik spesifikasyonları. ....	30
Çizelge 4.4. Saf su ve doymuş tuz çözeltilerinin 25°C'deki bağıl nemleri. ....	31
Çizelge 5.1. PLA polimerinin farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri. ....	45
Çizelge 5.2. PMMA polimerinin farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri. ....	46
Çizelge 5.3. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri. ....	61
Çizelge 5.4. PLA, PMMA polimerleri ve %50PLA-%50PMMA polimer karışımlarından elde edilen nefes figürler üzerinde ölçülen su denge temas açısı değerleri. ....	65
Çizelge 5.5. Test sıvılarının 30 mg/ml konsantrasyonda düz ve gözeneksiz olarak üretilen PLA ve PMMA polimer yüzeyler üzerinde verdiği su denge temas açısı değerleri ve van Oss-Good eşitliğine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri. ....	66
Çizelge 5.6. Yüzeyle tutunan <i>C. albicans</i> 'ın yüzey kaplama oranı değerleri. ....	67

## KISALTMALAR

AFM	Atomic force microscopy (Atomik kuvvet mikroskobu)
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
CAB	Selüloz asetat bütirat
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
CS <sub>2</sub>	Karbon disülfür
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Tetrahidrofuran
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzen
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluen
EBL	Electron-beam lithography (Elektron ışın litoğrafisi)
EUVL	Extreme ultraviolet lithography (Aşırı ultraviyole litoğrafisi)
H <sub>2</sub> O	Su
IBL	Ion-beam lithography (İyon ışın litoğrafisi)
IR	İnfrared
KCl	Potasyum klorür
KNO <sub>3</sub>	Potasyum nitrat
NaNO <sub>3</sub>	Sodyum nitrat
PBS	Phosphate-buffered saline (Fosfat tamponlu tuz çözeltisi)
PC	Polikarbonat
PCL	Polikaprolaktam
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
PE	Polietilen
PET	Poli(etilen teraftalat)
PLA	Poli(laktik asit)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
POM	Poli(okso metalat)
PP	Polipropilen
PPP	Poli(para fenilen)
PS	Polistiren
PS- <i>b</i> -PPP	Polistiren- <i>b</i> -poli(parafenilen)
PSF	Polisülfon
PVC	Poli(vinil klorür)
SEM	Scanning electron microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
THF	Tetrahidrafuran

## SİMGELER

$C$	Konsantrasyon
$k$	Polimer türüne bağlı sabit
$M_w$	Ağırlıkça molekül ağırlığı
$R$	Damlacık yarıçapı
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	Erime sıcaklığı
$Z$	Damlacık merkezi ve hava/çözelti ara yüzeyi arasındaki mesafe
$Z_0$	Ara yüzey denge enerjisi
$\gamma_s$	Çözeltinin yüzey gerilimi
$\gamma_w$	Suyun yüzey gerilimi
$\gamma^{w/s}$	Su ve çözelti arasındaki ara yüzey gerilimi
$\gamma_{LV}$	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
$\gamma_{SL}$	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
$\gamma_{SV}$	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
$\theta$	Temas açısı
$\theta_e$	Denge temas açısı
$\theta_a$	İlerleme temas açısı
$\theta_r$	Gerileme temas açısı
$\theta_a - \theta_r$	Temas açısı histeresisi

## ÖZET

### POLİ(LAKTİK ASİT)-POLİ(METİL METAKRİLAT) GÖZENEKLİ POLİMERİK FİLMLEİN NEFES FİĞÜRÜ YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

İpek KAZAN

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Temmuz 2019, 81 sayfa

Nefes Figürü tekniği gözenekli polimerik filmlerin eldesinde kullanılan pahalı litoğrafik tekniklere alternatif olarak kullanılabilen farklı nem ve sıcaklık koşulları altındaki ortamlarda düzgün gözenekli polimerik filmler elde etmeye yarayan bir metottur. Polimer çözeltilisinin nemli bir ortamda bulunan katı bir yüzeye dökümü ve kontrollü buharlaştırılması sonucu geriye gözenekli polimerik bir membran kalır. Bu metotla sentezlenen yüzeyler doku büyütme çalışmalarında implant yüzeyi olarak kullanılabilen gibi, seçimli adsorpsiyonun, tamamen yapışmanın veya yapışmamanın istenildiği fonksiyonel, biyomedikal amaçlı yüzeylerin sentezinde de kullanılabilir. Bu tez çalışmasının amacı gözenekli polimerik ince filmlerin yüzey sentezinde ucuz ve etkili bir metot olan Nefes Figürü tekniğini kullanarak statik ortamlarda belirli nem ve sıcaklık koşulları altında Poli(laktik asit) (PLA), Poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerlerinden ve bunların karışımlarından belirli bir geometride gözenekli polimerik ince filmlerin sentezlenmesi sırasında optimum koşulların belirlenmesi, yüzey karakterizasyonu (morfolojik yapısı), ıslatılabilirlik özellikleri (hidrofilisite/hidrofobisite), serbest yüzey enerjisi analizleri, gözenek çapı dağılımı incelemesi ve yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmesidir. Sentezlenen gözenekli polimerik yüzeylerin morfolojisi ve kimyasal heterojenliği optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümleriyle karakterize edilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Nefes Figürü, Gözenekli polimerik yüzeyler, Poli(laktik asit), Poli(metil metakrilat).

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(LACTIC ACID)- POLY(METHYL METHACRYLATE) POROUS POLYMERIC FILMS BY BREATH FIGURE METHOD

İpek KAZAN

Duzce University

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

Master's Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. İkrime ORKAN UÇAR

July 2019, 81 pages

Breath Figure technique is a method for obtaining porous polymeric films under different humidity and temperature conditions which can be used as an alternative method to expensive lithographic techniques used in obtaining porous polymeric films. Casting the polymer solution onto a solid surface in a humid environment and controlled evaporation leave a porous polymeric membrane. Surfaces synthesized by this method can be used as an implant surface for tissue growth studies, as well as for the synthesis of functional, biomedical surfaces where selective adsorption, complete adhesion or non-adhesion is desired. The aim of this thesis is the determination of optimum conditions during the synthesis of porous polymeric thin films in a certain geometry from Poly (lactic acid) (PLA), Poly (methyl methacrylate) (PMMA) polymers and their blends in static environments under certain humidity and temperature conditions by using Breath Figure technique which is an inexpensive and effective method in porous polymeric surface synthesis, surface characterization (morphological structure), wettability properties (hydrophilicity / hydrophobicity), analysis of surface free energies, examination of pore diameter and their distribution and associated with surface properties. The morphology and chemical heterogeneity of the synthesized porous polymeric surfaces were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), contact angle and surface free energy measurements.

**Keywords:** Breath Figure, Porous polymeric surfaces, Poly(lactic acid), Poly(methyl methacrylate).

# 1. GİRİŞ

Nefes Figürü (Breath Figure) yöntemi, farklı ebatlarda (mikron ya da mikron altı ölçekte) elde edilen gözenekli yüzeyleri içermekte olup biyoteknoloji, fizikokimya, optik, tıp, fotoelektrik ve sanayi gibi geniş uygulama alanlarına sahip olan bir tekniktir. Yüzey eldesinde kullanılan litoğrafi, fotolitoğrafi, aşındırma gibi geleneksel metotlara göre proses işlevselliği ve ekonomik açıdan uygunluğu ile alternatif bir metottur. Nefes Figürü yöntemi ile polimerik yüzeyin yüksek nemli ortama bırakılmasıyla oluşan yoğunlaşma ve buharlaşma sonucunda petek yapılı görünüme sahip gözenekli membranlar elde edilmektedir. Diğer geleneksel metotlar gibi özel ekipman ve cihazlara gereksinimin olmadığı bir metottur.

Nefes Figürü yönteminde katı yüzey nemli bir ortama bırakıldıktan sonra polimer çözeltisinin bu katı yüzey üzerine döküm işlemi gerçekleştirilir. Döküm işleminden sonra belirli bir süre yoğunlaşmaya bırakılır. Çözücü tamamen buharlaştığında gözenekli polimerik membran oluşur [1]–[5]. Por çapı ve porlar arası mesafe oluşan gözenekli polimerik membranın üretimi sırasındaki koşulların değişimi ile spesifik yüzeylerin oluşumunu sağlamak üzere modifiye edilebilir. Bu yöntemde su damlacıkları adeta hareketli bir kalıp işlevi gördüğünden nemli koşulda doğal yoğunlaşma ve buharlaşma sonrasında hegzagonal veya küresel yapılı gözenekli polimerik membranların oluşumunu sağlar.

Nefes Figürü yönteminde, çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşması çözelti/nemli hava ara yüzeyini soğutur ve bu durum su damlalarının ara yüzeye kondensasyonuna neden olur. Kondense olan su damlaları çözelti içine batar, bal peteği görünümlü desenlerin oluşmasına sebep olur. İlk başlarda yıldız tipi ve aşırı dallanmış polimerlerin bu düzenli sıralı yapıların oluşumunu tetiklediği savunulmaktaydı [6]. Ancak daha sonra lineer polimerlerinde böyle sıralı yapılar verebileceği yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Örneğin bu konuda en çok çalışılan polimerlerden biri olan lineer polistiren hiçbir polar son grup içermeksizin toluen ve kloroformda elde edilen çözeltilerinden düzenli bir şekilde sıralanmış bal peteği görünümlü yapılar sergileyebilmektedir [7], [8].

Nefes Figürü yöntemi, kolay proses edilebilmesine rağmen çok sayıda değişken

tarafından kontrol edilmektedir. Bu değişkenler; ortam sıcaklığı, ortamın bağıl nemi, çözelti konsantrasyonu, çözücü çeşidi, polimerin moleköl ağırlığı, çözeltilinin döküm hacmi ve substrat yüzeyi gibi değişkenlerdir.

Nefes Figürü yöntemi ve uygulama alanlarından faydalanmak için günümüzde çalışmalar halen devam etmektedir. Nefes Figürlerinin ana karakteristikleri, ayarlanabilir por çapı ebatı ve yumuşak bir filmde oluşun gözenek dizisidir. Bu nedenle Nefes Figürü filmleri, diğer malzemelerin oluşumuna rehberlik sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Nefes Figürü yöntemi, birçok çeşit polimer ve çeşitli fonksiyonlara sahip malzemelerle de uyumludur. Nefes Figürlerin uygulamaları, temel olarak modelin veya gözeneklerin nasıl ve ne amaçla kullanılacağına bağlıdır [9].

Bu tez çalışmasında saf Poli(laktik asit) (PLA) ve saf Poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerlerinin ve bu polimerlerden elde edilen %25PLA-%75PMMA, %75PLA-%25PMMA ve %50PLA-%50PMMA polimer blendlerinin teflon yüzeyler üzerine statik ortamda farklı bağıl nem ve konsantrasyonlarda Nefes Figürü yöntemi ile verdikleri gözenekli filmlerin sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Gözenekli polimerik filmlerin por çapı büyüklüğü ve düzenli sıralı diziliminin karakterizasyonu için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca gözenekli polimerik filmlerin temas açısı analizleri ve düz filmlerin serbest yüzey enerjisi analizleri gerçekleştirilerek yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak optimum konsantrasyon olarak belirlenen 30 mg/ml konsantrasyonda sentezlenen gözenekli polimerik film yüzeyleri üzerine *Candida albicans* (*C. albicans*) türü mayaların adezyon davranışı incelenmiştir.

Çalışmada saf PLA ve saf PMMA polimerlerinden üretilen gözenekli filmlerin düzensiz ve dağınık gözenekler sergilediği, PLA ve PMMA polimerlerinin %50-%50 orandaki karışımından elde edilen polimer karışımlarının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin özellikle %94 ve %100 gibi yüksek bağıl nemlerde oldukça düzenli gözeneklere sahip yapılar sergilediği tespit edilmiş ve yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmada ilaveten 30 mg/ml konsantrasyonda ve %94 bağıl nemde sentezlenen %50PLA-%50PMMA gözenekli polimerik filmler üzerinde *C. albicans* türü mayanın tutunmasının bu filmin gözeneksiz düz haline ve cam yüzeye göre çok daha az olduğu tespit edilmiştir.

## 2. LİTOĞRAFİK YÖNTEMLER

Yarı iletken endüstrisi, litoğrafik yöntemlerin yüzeylerde düzenli desen veya diziye olanak veren tekniklerin geliştirilmesine temel olmuştur. Geleneksel litoğrafinin temel kavramı çok adımlı mekanizmaya dayanmaktadır [10]; birincisi ışık ile vulkanize edilerek kaplanan fotoresist olarak adlandırılan kaplama tekniğidir. Daha sonra, kaplama, istenen deseni üreten maske içinden geçen bir radyasyon ile ışınlanır. Resistin bir kısmı (maske modelini yansıtan bir bölümü) foton ile etkileşime girer ve fiziksel özellikleri (gelişimini) değiştirir, böylece seçici bir çıkarma işlemi gerçekleştirebilir. Kaplama seçici olarak çıkarıldıktan sonra buna maruz kalan substrat aşındırma veya iyon implantı ile değiştirilirken, resist tarafından korunan parçalar işlemde etkilenmez. Eksiltici model verme işleminde biriktirilmiş film üzerinde desenin pozitif bir görüntüsü ve dağlama ile plaka üzerinde desen oluşur. Buna karşılık, maskenin negatif bir görüntüsünün oluştuğu ve dağlama yerine malzemenin resist tarafından kaplanmayan alanlara biriktirildiği ilave bir işlem gerçekleştirilebilir. Kalan resistin çıkarılması modelleme işlemi sonlandırır. Tam 3D boyutlu yapı oluşturmak için, bu işlem birkaç kez tekrarlanır. Tekniğin verimliliğini ve çözünürlüğünü artırmak için çeşitli iyileştirmeler yapılmıştır. Model projeksiyonu için mercekle tasarımıdaki gelişme, daha iyi fotorezistler ve yeni tip maske kullanımı bu sektör için önemli faydalar sağlamıştır [11]. Asıl avantajı, çok küçük dalga boyuna sahip radyasyon kullanımınıdır (kullanılan dalga boyu 193 nm'yi geçmektedir) [12], yeni teknolojiler ise 157 nm'de radyasyon içermektedir. Ancak maske, çevre ve lensler için radyasyona karşı saydam malzemelere olan ihtiyaçla bağlantılı olarak birkaç sorun ortaya çıkmaktadır [11].

Aşırı ultraviyole litoğrafisi (Extreme ultraviolet lithography, EUVL)'de 13,5 nm dalga boyunun kullanılması benzer sorunlara yol açmaktadır, çünkü tüm teknolojik malzemeler bu ışınımı emmekte, imalat işleminde kullanılabilecek cihazlarda sınırlamalara neden olmaktadır [13]. Fotorezisti geliştirmek veya malzemeyi uzaklaştırma yoluyla doğrudan değiştirmek için, yüksek enerjili ışın kullanan Elektron Işın Litoğrafisi (Electron-beam lithography, EBL) [14] ve İyon Işın Litoğrafisi (Ion-beam lithography, IBL) [15] gibi alternatif teknolojiler geliştirilmiştir. Diğer örnekler, farklı malzemeye uygulanabilen kesin bir teknik olan lazer uzaklaştırmanın kullanılması [16] veya seçilen alanı korumak

için metalik bir ızgara uygulamasından sonra yüzeylerin plazma modifikasyonudur [17]. Yukarıda bahsedilen litoğrafik yöntemlerle elde edilebilecek hassasiyet 100 nm'nin altındadır, ancak artan teknik zorluklar ve endüstriyel süreci pahalı hale getirecek aletlerin maliyetleri ile ilgili birkaç sorun teşkil etmektedir [18]. Öte yandan, malzemelerin yüzeyinde mikro veya nano kalıpların çoğaltılmasına izin veren yumuşak litoğrafi adıyla adlandırılmış, çok yönlü fakat daha ucuz süreçler geliştirilmiştir. Adı, desen oluşumuna yol açan elastomerik polimerlerin (Poli(dimetil siloksan), PDMS esaslı kalıp), damga veya maske olarak kullanılmasından türemiştir. Bu teknik grubun ana olumlu yönü, desenin hızlı ve genellikle ucuz bir işlemle yüksek hızda kopyalanarak çoğaltılmasıdır. Temel olarak, istenen kalıp elastomerik bir yüzey üzerinde kalıplama, uzaklaştırma veya litoğrafi gibi farklı tekniklerle üretilir; bu yüzey, deseni birden fazla kopyalamak için damga olarak kullanılır. Bu işlem başlangıçta kendiliğinden sıralanmış mono tabakaları oluşturan kimyasal mürekkeplerle temas baskısı olarak kullanılmış, ancak daha sonra tekniklerin gelişmesiyle birkaç yeni uygulamaya ve istenen modelin farklı şekilde yeniden üretilmesine yol açmıştır [19]. Son teknolojik gelişmelere rağmen bu teknik grubu hala üstesinden gelmesi gereken bazı problemleri ortaya koymaktadır. Özellikle damga ve substrat arasındaki yanlış hizalama nedeniyle damga üretimi sırasında damganın bozulmasına bağlı olarak süreçte hatalar meydana gelebilir [20].

Litoğrafik teknikler maske gereksinimi ve pahalı ekipmanların gerekliliği yüzünden diğer metotlara nazaran oldukça pahalı tekniklerdir. Ancak tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, istenilen geometride ve sayıda ürün tasarımı gibi üstün avantajlarından dolayı kontrollü gözenek sentezinde sıklıkla tercih edilir. Çok sayıda basamağı bir arada içeren bu pahalı teknikler, mikro/nano desenlenmiş yüzeylerin sentezi, ıslatılabilirlik özelliklerinin kontrolü, polimerik ince filmlerin sentezinde gözenek boyutu kontrolü, optoelektronik, elektrik-elektronik mühendisliği, kimya/kimya mühendisliği, biyoloji/biyomedikal mühendisliği gibi çok geniş bir kapsamda uygulama alanına sahiptirler.

## **2.1. KENDİLİĞİNDEN OLUŞUM YÖNTEMLERİ**

Yukarıda belirtilen litoğrafik yöntemlere ek olarak, hem yüzeyde hem de malzemelerin yığımında sırasıyla 2D ve 3D gözenek dizileri oluşturan düzenli desenlerin oluşturulmasına izin veren çeşitli teknikler vardır [21]. Bu tekniklerden en yaygın olanı, kolloidal kristal modelidir. Monodispers boyutlu küresel taneler birbirine yakın şekilde

paketlenir ve 3D kolloidal kristal matrisi oluşturulur. Bu durum çöktürme, santrifüjleme, süzme, presleme veya partikül süspansiyonun çöktürülmesi gibi çeşitli kristalleştirme yöntemleriyle elde edilir, genellikle süspansiyonun kurutulması ile takip edilir [21]. Lateks ve silika tipi mikro küreler, ucuz olduklarından ve çapları kolay kontrol edilebildiğinden bu amaç için en çok kullanılan kürelerdir [22]. Bu şekilde, matris düz bir yüzey etrafında derişimdeki artış nedeniyle düzenli olarak paketlenen kürelerden oluşur. Bu yöntemin en önemli avantajı, yüksek derecede düzgünlüğü ve uzun sıralı yapıda olmasıdır. Elde edilen matris, gözenekli bir malzeme üretmek için referans olarak kullanılır, bununla birlikte polikristal alanlar rastgele yönlendirilir ve son malzemeye kusurlu olarak aktarılabilir. Bu nedenle, kusursuz ve yönlendirilmiş alanlara sahip matris oluşumu, halen çalışılan ve önem taşıyan bir konudur.

Matris oluşturulduktan sonra küreler arasındaki boşluklar polimerizasyon, sol-jel geçişi veya çökelme ile katılaşıp sıvı ile doldurulur [22]. Son adım, kürelerin kimyasal veya fiziksel çözünme yoluyla oluşan, orijinal matrisin yapısını taklit eden (negatif olarak) gözenekli yapının bırakılmasıdır. Bu adım sürecin dezavantajlarından biridir; çünkü kürelerin malzemesini elde edilen yapıya zarar vermeden çıkarmak kolay değildir. Bu arada kürelerin çap boyutuna bağlı olarak gözenekler düzenlidir ve kapalı-paket yapısındaki kürelerin temas noktalarından dolayı ara bağlantı özelliği sunar.

Benzer bir yöntem emülsiyon damlacıkları metodudur. Referans olarak işlev gören yapı önceki yöntemlerde olduğu gibi katı kürelerden değil, emülsiyon damlacıklarından oluşur. İstenilen malzemedeki bir sıvı ön-emülsiyonu faza sürekli ilave edildikten sonra genellikle santrifüjleme ile konsantre edilir ve emülsiyon damlacıklarının kendiliğinden birleşmesine yol açar. Sürekli faz daha sonra pH modifikasyonu ile bir jelleşme işlemine tabi tutulur ve emülsiyon bileşenlerinin çıkarılmasından sonra kurutulur, bazen termal olarak işlenir [21], [23], [24]. Emülsiyonun hassas bir şekilde hazırlanması zaman alıcıdır, bu da diğer tekniklere kıyasla daha fazla hataya ve daha az düzenli bir yapıya neden olur. Kendiliğinden sıralanmış nanometrik desenlere olanak veren bir başka yöntemde blok kopolimerlerin faz ayrılmasıdır. Bu yöntemde malzeme, polimerik zincirler, her biri aynı tipteki uzun monomer dizileri ve kovalent bağlı bloklardan oluşur. Böylece aynı zincirin farklı kısımlarında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilir. Bloklar birbirinde karışmayan malzemelerden oluşuyorsa, katılma kimyasal olarak homojen alanların oluşumu olan faz ayrımına yol açar, bu da ayrılmanın büyük kısmını engelleyen bloklar arasındaki kovalent bağlar ile olur [25]–[28]. Blok kopolimerler için başlıca üç morfoloji vardır, bu morfolojiler; lamel, silindirik ve küreseldir [29]. Gözenekli bir yapıya ihtiyaç

duyulursa, iç nano alanlar UV kullanılarak kimyasal çözünme veya bozunma ile giderilir. Üretilen kalıpların kontrolü, sistemin iyi bir karakterizasyonunu gerektiren kullanılan malzemenin kimyasına bağlı olup 30 nm'den daha küçük boyutlarının elde edilmesine olanak verir [21].

Kendi kendine modellemeyi temel alan basit, ekonomik ve hızlı bir diğer yöntem ise nefes figürlerinin (breath figure) oluşumudur. Bu durumda model, polimerik bir çözeltinin yüzeyinde yoğunlaşan bir dizi su damlacıklarından oluşur. Çözücünün buharlaşması, çözelti yüzeyinin soğumasına ve atmosferdeki nemin yüzey üzerine yoğunlaşmasına neden olur. Damlacıklar yüzeyde büyürken bir dizi mekanizma birleşmeyi önler ve sonunda batar. Böylece düşük enerji düzeninde damlacıkların paketlenmesine yol açar. Film sertleştiğinde su buharlaşarak, yüzeyde veya polimerik malzemenin kütlelerinde düzenli bir monodispers gözenek dizisi bırakır [1], [30], [31]. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında hızlı, ucuz ve çok çeşitli malzemelerle kullanılabilen tek adımlı bir tekniktir.

Mikro ve nano ölçekte üretilen düzenli ve sıralı yapıya sahip bu polimerik mimari yapılar ileri teknolojik cihazlar, membranlar, sensörler, biyoteknoloji, su-yağ ayırımı ve büyüklüğe dayalı ayırma prosesleri gibi çok sayıda alanda uygulama amaçlı kullanılabilir.

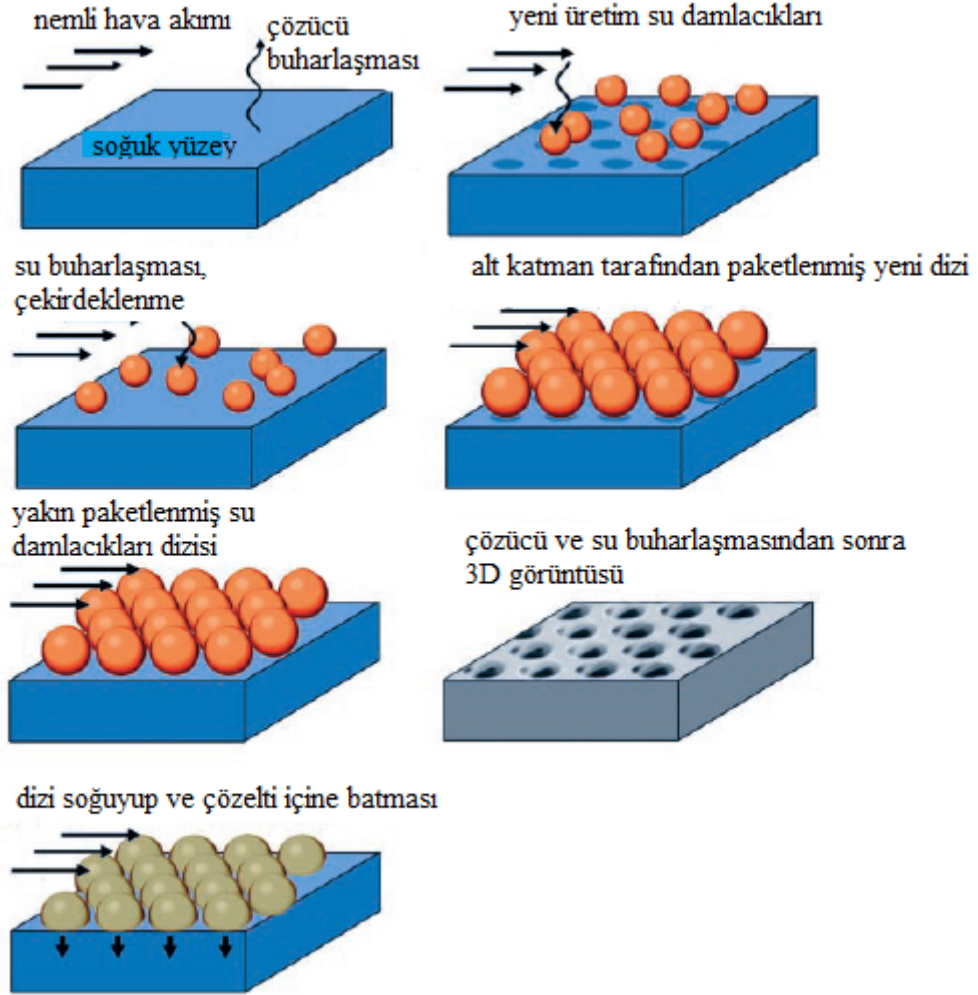
### 3. NEFES FİGÜRÜ (BREATH FIGURE) YÖNTEMİ

Soğuk bir yüzeye soluklandığında oluşan sisten esinlenilerek üretim şekline göre isimlendirilen nefes figürü yöntemi, 1893 ve 1911 yıllarında sırasıyla Aitken [32] ve Rayleigh [33] tarafından su damlasının katı bir yüzey üzerinde yoğunlaşması olarak keşfedildi ve çok uzun zaman cam yüzeylerin temizliğini tespit etme amaçlı kullanıldı. 1994 yılında François [34] ilk olarak yıldız polistiren (PS) polimeri ve PS/poliparafenilen (PPP) blok kopolimeri ile nefes figürü metodu ile petek yapılı filmlerin oluşumunu inceledi. Bu işlemde çözücü olarak karbon disülfür ( $CS_2$ ) kullanıldı. François gözenekli yapı oluşumunda malzeme yapısının, çözücünün ve atmosfer neminin önemli olduğunu vurgulamıştır. O zamandan bu yana birçok malzemenin ve çözücünün gözenek yapılı film oluşturabileceği tespit edildi. Mekanizma, jelleşme işleminin bir dizisi olarak tanımlandı: hızlı çözücü buharlaşmasıyla faz ayrımı, polimer konsantrasyonu, yüzey soğuması ve su yoğunlaşması. Daha sonra François [35], [36] bu mekanizmayı daha detaylı araştırmak için çok sayıda çalışma yaptı. Polimer çözeltisinin yüzeyinde oluşan ve büyüyen su damlacıklarını gözlemlemek için ışık saçılma deneyini gerçekleştirdi [35]. Ancak bu deney sırasında büyüyen su damlacıkları arasında herhangi bir birleşme gözlemedi. Bu proseste çözelti/su ara yüzeyindeki polimer çökeltisinin belirleyici bir adım olduğunu öne sürdü. Polimer ara yüzeyde çökelmekte ve sonrasında su damlacıklarının birleşmesini önlemek için su damlacıklarının çevresinde katı bir polimer zarfı oluşmaktaydı [37]. Genel olarak, özel bir malzeme (yıldız PS gibi), organik uçucu bir çözücü ve nemli havanın akışı nefes figürü yöntemi için kilit parametreler olarak rapor edilmiştir. Bu tekniğin mekanizmasını net bir şekilde tanımlamak için Srinivasarao ve arkadaşları [30], petek yapılı film oluşum işlemini şu şekilde tanımlamıştır (Şekil 3.1):

- Çözücü buharlaşmasıyla sıvı yüzeyi soğur,
- Su, soğuk yüzeyde yoğunlaşarak çekirdeklenme sürecinde olan su damlacıkları haline gelir,
- Su damlacıkları buharlaşma ve nemli hava akışı nedeniyle birbirine yakın sıralanmış altıgen formda diziler oluşturur,
- Su damlacığı dizisi, polimer çözeltisine batar,
- Yeni çekirdeklenme ve nemli havanın büyümesi, başka bir su damlacığı

tabakasının oluşumuna neden olur,

- Bu da yeni altıgen su damlacığı dizileri katmanlarını oluşturur,
- Çözücü tamamen buharlaştırıldıktan sonra çözelti yüzeyi oda sıcaklığına geri soğur, su buharlaşmasından sonra petek yapılı film oluşur.



Şekil 3.1. Nefes Figürü yönteminde sıralı petek yapı oluşum mekanizması [30].

Srinivasarao, su damlacıklarının polimer çözeltisine batabileceğini ve çözeltinin yoğunluğu sudan daha küçük olduğundan çok katmanlı gözenekli filmlerin oluşabileceğini bulmuştur. Aksi durumda su damlacıkları çözeltiye batmaz ise tek tabakalı gözenekli filmler elde edilebilir [30].

Tek tabakalı veya çok tabakalı oluşum mekanizmalarını açıklamak için bilim insanları başka mekanizmalarda önermişlerdir. Bolognesi ve arkadaşları [38], su damlacıkları ve organik çözücü arasındaki ara yüzey enerjisinin, katman sayısını belirleyen ana faktör olduğunu açıkladı.  $Z_0$ , ara yüzey denge enerjisi, Denklem (3.1)'deki gibi tanımlanır.

$$Z_0 = Z/R = (\gamma_w - \gamma_{w/s})/\gamma_s \quad (3.1)$$

$Z$ ; damlacık merkezi ve hava/çözelti ara yüzeyi arasındaki mesafedir;  $R$ , damlacık yarıçapı;  $\gamma_{w/s}$ , su ve çözelti arasındaki ara yüzey gerilimidir;  $\gamma_w$  ve  $\gamma_s$ , sırasıyla su ve çözeltinin yüzey gerilimidir.  $Z_0$ ,  $-1 < Z_0 < 1$  olduğunda hava ve çözelti ara yüzeyi arasında tek tabakalı sıralı yapılar oluşur.  $Z_0 > 1$  olduğunda damlacıklar suya batar, çok katmanlı filmler oluşur.  $Z_0 < -1$  olduğunda ise su damlacıkları ara yüzeyde ya da çözücüde kalır, böylece sıralı yapı elde edilemez. Bolognesi ve arkadaşlarının [38], bununla ilgili üç örneği aşağıdaki gibidir (Çizelge 3.1).

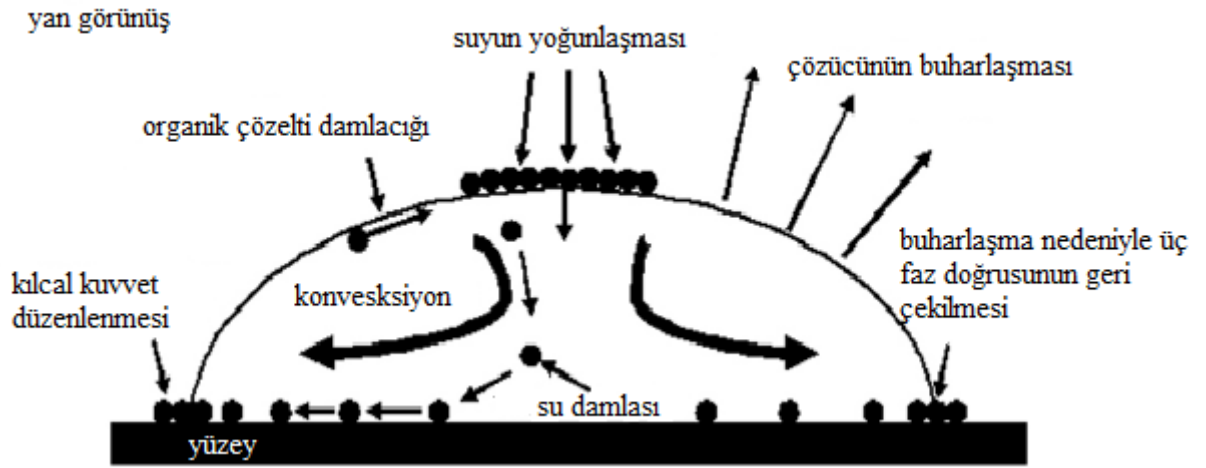
Çizelge 3.1. Petek yapılı filmlerin  $Z_0$  değerleri [38].

Çözücü	$\gamma$ (mN/m) T = 20 °C	$\gamma_{H20/solvent}$ (mN/m) T = 20 °C	$z_0$	Yapı Türü
Karbondisülfür	32,3	47,3	0,84	Tek katmanlı
Toluen	27,9	36,1	1,30	Çok katmanlı
Benzen	28,2	35,0	1,33	Çok katmanlı

Çözücü olarak  $CS_2$  kullanıldığında,  $Z_0 < 1$  olduğundan tek katmanlı petek yapılı film oluşurken, toluen ve benzen çözücüleri kullanıldığında  $Z_0 > 1$  olduğundan çok katmanlı filmlerin oluştuğunu belirtmişlerdir [38].

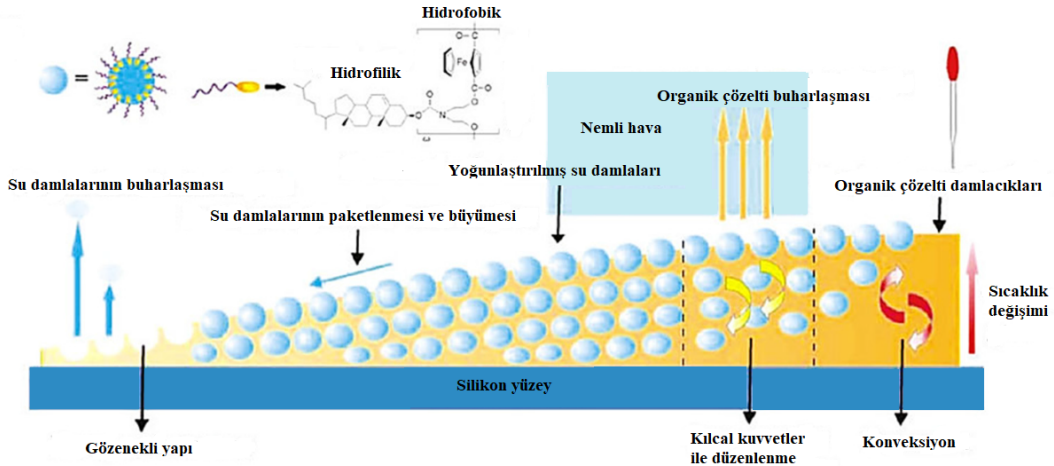
Oluşum mekanizması çalışmalarında, film oluşum sürecindeki itme güçlerine de dikkat çekilmiştir [1], [39]–[41]. Bormashenko ve arkadaşları [40], sıcaklık gradyanı ile indüklenen Marangoni dengesizliğinden kaynaklanan büyük ölçekli desenli film oluşumunu desteklemek için polimer çözültisine spesifik katkılar eklediler. Chin ve arkadaşları [41], Marangoni kuvveti oluşturmak için dengeli sıcaklığı sağlamak üzere bir ısı kaynağı ilave ederek, kapatılmayan kalıplar oluşturdular. İnfrared (IR) termograflar, polimer çözültisinin bir cam substrat üzerine dökülmesinden sonra damlacık merkezinin damlacık çevresinden daha soğuk olduğunu göstermiştir. Marangoni etkisine göre [40], merkez daha soğuk olduğundan daha yüksek yüzey gerilimine sahiptir, bu da sıvının damlacığın merkezine doğru hareket etmesine neden olur. Bu sonuç gözenekli yapıların dairesel filmlerin merkezinde yoğunlaşmasının nedenini açıkça ortaya koymaktır. Bu arada Maruyama ve arkadaşları [42], Şekil 3.2'deki gibi mekanizma önermişlerdir. Çok

sayıda araştırmacı Marangoni konveksiyonunun ve kapiler kuvvetlerin temel itici güçler olduğunu savunmuşlardır [1], [7], [43]–[47]. Bu mekanizmada poliiyon kompleksi, çözücü olarak kloroform içeren bir yapı birimi olarak kullanılmıştır. Su damlacıkları birleşmek yerine aynı hizada olabilir, çünkü poliiyon kompleksi yüzey aktif olabilir. Konveksiyon kuvveti, batan su damlacıkları için itici güçken, kapiler kuvvet, sıralı bir düzende dizilmiş damlacıklar için itici kuvvettir. Bu mekanizma daha sonra diğer araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılan Srinivasarao'nun açıklamasından [30] farklıdır.



Şekil 3.2. Poliiyon komplekslerinin petek yapı oluşturma mekanizmasının üstten görünümü [42].

Hao ve arkadaşları da nefes figürü yöntemiyle oluşturulan petek yapılı filmin oluşum mekanizmasını araştırdı. Örneğin, yan zincir olarak kolesterol içeren amfifilik ferrosenil bazlı oligomer, katı silikon substrat ve hava/su ara yüzeyindeki gözenekli filmi oluşturmak için yapı birimi olarak kullanıldı [48], [49]. Nefes figürü yönteminin temel mekanizması için François ile, damlacık oluşumu ve düzenli paketleme için gereken itici güç açıklaması içinse Maruyama ile anlaştılar. Daha önemlisi tek katmanlı ya da çok katmanlı petek yapılı film katmanının oluşumunun sadece organik çözücünün özelliklerine değil, aynı zamanda su damlacıklarının biriktirme aralıklarına da bağlı olduğunu bulmuşlardır. Çözelti kenarından merkeze doğru tek tabakalı, iki tabakalı, üç tabakalı gözenekli petek yapılı filmler oluşturarak taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscopy, SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscopy, AFM) ile görüntülediler [7]. Tek tabakalı, iki tabakalı ve üç tabakalı gözenekli film oluşumu ve mekanizması Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Tek tabakalı, iki tabakalı ve üç tabakalı gözenekli film oluşumu ve mekanizmasının şematik gösterimi [48].

Viskoz kuvvet ve kaldırma kuvveti direnç güçleri olup, Marangoni konveksiyon ve termos kapiler etkiler temel itici güçlerdir. Toplam itici güç, direnç kuvvetinden daha büyük olduğunda su damlacıkları polimer çözeltilisine sürüklenebilir. Bununla birlikte tek katmanlı veya çok katmanlı filmlerin oluşumu, polimer çözeltilisinin kalınlığı ile de ilgilidir. Bu durum polimer çözeltilisinin kenarında, daha fazla su damlası katmanı için yeterli biriktirme alanı olmaz ise sadece tek katmanlı filmlerin oluşabileceği anlamındadır. Bu proses için çözücü buharlaşma hızı, yeterli biriktirme alanı (ıslak kalınlık) ve suyun yoğunlaşması, batması ve hizalanması için yeterli zamanın sağlanması bakımından yeterince yavaş olmalıdır [50].

Ayrıca petek yapılı filmlere dayanarak, petek yapılı filmlerin üst katmanının basit yapışkan bant ile soyulmasıyla iğne yapılı filmler elde edilmiştir [51]–[56]. Yabu ve arkadaşları, bu iğne yapılarının normal petek yapılı filmlerden daha fazla hidrofobik özellik gösterdiğini bulmuşlardır [51], [56]. Florlu polimer çözeltilisi kullanarak hidrofobik petek yapılı filmleri ve süperhidrofobik iğne yapılı filmleri elde etmişlerdir. İğne yapılı filmlerin maksimum temas açısı  $170^\circ$  civarındaydı [51]. Bunu açıklamak için Wenzel [57] ve Cassie [58] modelleri kullanılmış olup; bu durum ıslatılabilirliğin sırasıyla yüzey pürüzlülüğü ve yüzey bileşenleri ile ilişkili olduğu anlamına gelir.

### 3.1. GÖZENEKLİ FİLM OLUŞUMUNDA NEFES FİGÜRÜ YÖNTEMİNİ ETKİLEYEN ETMENLER

Gözenekli polimerik film oluşumunu etkileyen etmenler; polimerin yapısı, çözücü,

substrat, sıcaklık, nem, konsantrasyon, vakum ve hava akış hızıdır [50].

### 3.1.1. Polimerin Yapısı

François 1994 yılında yıldız polimerler ve kopolimerlerin gözenekli polimerik filmler oluşturabileceğini keşfettiğinden [34], bu alanda hiper-dallanmış polimerler [6], [7], [45], sonlu lineer polimerler [1], [7], [38] ve özel bir sonlu gruba sahip olmayan normal lineer polimerler [59], [60], amfifilik poliyon kompleksleri [42], organik-inorganik hibritler [6], [51]–[56], [59]–[69], gibi birçok polimer grubu araştırılmıştır. Son zamanlarda fonksiyonel cihazlarda uygulanabilen biyo-aktivite ve fluoresan gibi spesifik fonksiyon özelliklerine sahip gözenek yapıları filmlerin elde edilebileceği yapılar üzerine çalışılmaktadır.

Polimer başlangıçta gözenekli film oluşturmak için kullanıldığından, araştırmacılar gözenekli film oluşturma prosesi üzerinde çok fazla çalışma yapmışlardır. Polimerin yapısı, molekül ağırlığı ve konsantrasyonu gözenek yapısını ve özelliklerini etkiler. Özel gruplara sahip polimer yapısı, gözenekli filmlerinde sahip oldukları fonksiyonel özellikleri etkileyecektir [49], [59], [60]–[65], [70]. Örneğin, süperhidrofobik gözenekli film florlanmış bir polimerden [6], [49], [51]–[56], [58], [70]–[73], termo-duyarlı gözenekli filmler ise termo-duyarlı amfifilik kopolimerlerden [70] elde edilir.

Polimerin molekül ağırlığı, gözenek büyüklüğünü ve derinliğini, gözenekler arasındaki mesafeyi ve spesifik gözenekliliğini (birim alandaki toplam gözenek alanı) büyük ölçüde etkiler [66]–[68]. Gözenek boyutu için, moleküler ağırlık pozitif bir etkidir. Xu ve Zhu [72], bunu Perry Yasasını kullanarak açıklamışlardır. Daha fazla gözenek derinliği için Matsuyama ve arkadaşları negatif bir ilişki elde etmişlerdir, bu da gözenek derinliğinin polimerin molekül ağırlığı arttıkça azaldığı anlamına gelmektedir [70]. Bununla birlikte, Gendelman ve arkadaşları bunun zıttı bir ilişki olduğunu öne sürdüler [59]. Gendelman, bu tutarsızlığın Matsuyama ve arkadaşlarının [70] deneylerindeki gözenek oluşum sürecinin özellikleriyle ilgili olduğunu belirtti [59].

Ümit vadeden ve sıralı yapılar veren organik-inorganik hibritlerde ise inorganik özellik ve büyüklüğü, organik zincir uzunluğu ve yüzey aktif madde türü, gözenek yapıları film oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır.

### 3.1.2. Çözücü

Gözenekli film oluşum sürecinde, çözücü buharlaşma hızının yüksek olması gerekir.

Karbon disülfür (CS<sub>2</sub>), kloroform (CHCl<sub>3</sub>), benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), toluen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) ve tetrahidrafuran (THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) gibi organik çözücülerin gözenek yapılı filmlerin oluşumunda kullanılabileceği tespit edilmiştir [49].

2004 yılında Park ve Kim, çok tabakalı gözenekli filmlerin kloroform gibi su ile karışmayan solventler kullanılarak elde edildiğini, tek tabakalı filmlerin ise THF gibi su ile karışabilen solventler kullanılarak (selüloz asetat bütirat, CAB için) elde edildiğini savunmuşlardır [71]. 2006 yılında Kim ve arkadaşları CAB/THF çözeltisinin konsantrasyonundaki düşüşle filmlerin monotabakalı yapıdan iki tabakalı yapıya geçtiğini ispat etmişler ve bu durumu su damlaları ve solvent arasındaki arayüzey enerjisi ile solvent buharlaşma hızına bağlamışlardır [74]. Ferrari ve arkadaşları lineer PS'den gözenekli polimerik film elde etmek için uygun solvent ve substrat seçimi üzerine çalışmış olup, polimer ve solvent arasındaki termodinamik afinite, su ile karışabilirlik, kaynama noktası, kaynama entalpisi gibi çözücü özelliklerinin gözenekli yapıların oluşumunda önemli bir rol oynadığını ortaya koymuşlardır [8].

### 3.1.3. Substrat

Katı substratların yüzeylerinde gözenek yapılı filmlerin oluşumu kadar, oluşum sonrasında gözenek yapılı filmin yüzeyden kolayca kaldırılabilirliği de büyük ölçüde önem taşımaktadır. Gözenek yapılı film oluşumunda tipik yüzey substratları; mika [75], silikon [75], [76], silikon yağ yüzeyi [77], [78] ve buzdur [79].

Ferrari ve arkadaşları, cam, silikon, silanize cam, florlu cam, polietilen (PE), polivinilkorür (PVC), polietilen teraftalat (PET) gibi çeşitli organik ve inorganik substratlar üzerinde gözenekli polimerik film sentezlemişlerdir [8]. Deneysel sonuçlar substrat materyali ile solvent materyali arasında solventin substratı ıslatabilirliği gibi bir ilişkinin olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak CS<sub>2</sub> solventi için inorganik cam substratının ve organik PVC substratının gözenekli yapı oluşumu için uygun olduğunu; diklorometan solventi içinse cam, silanlanmış cam (inorganik substrat) ya da PET, PVC gibi substratların (organik substratlar) daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

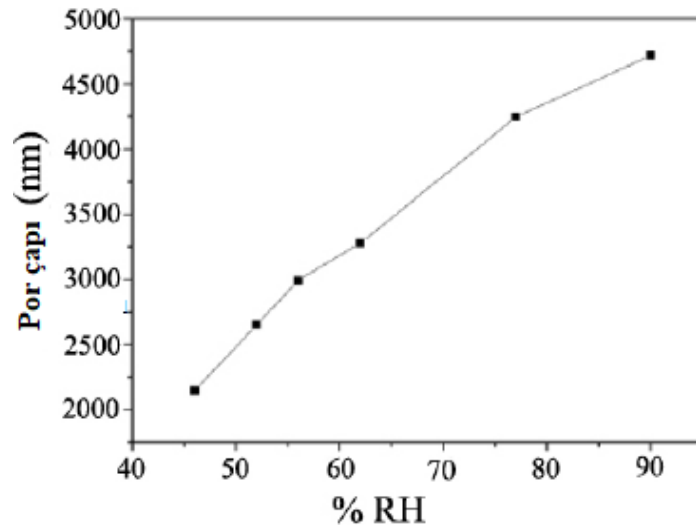
### 3.1.4. Sıcaklık

Gözenek yapılı filmlerin oluşumu sıcaklığa duyarlıdır [38], [80]. Yapılan birçok deney, gözenekli yapıların belirli bir sıcaklık aralığında elde edilebileceğini ve sıcaklığın gözenek boyutunu, gözenek dağılımını ve gözenek şekillerini etkilediğini doğrulamıştır.

Cong ve arkadaşları, cam substratı ve buz substratı arasındaki farkı (dolayısıyla substrat sıcaklığını) karşılaştırdılar [79]. Chin ve arkadaşları [81], metal substrat kullanarak yüksek substrat sıcaklıkları için sık istiflenmemiş gözenekli dizileri elde ederken, PS/(kloroform/etil alkol) organik çözeltisini kullanarak sık istiflenmiş yapıları elde etmişlerdir. Perry ve arkadaşları ise [82] çeşitli solventleri cam ya da silikon substratlar üzerine damlatarak kenar ve ortasındaki sıcaklıkları karşılaştırmışlardır. Solvent buharlaşması ile bir sıcaklık düşüşü meydana gelmiş ve bu sıcaklık düşüşü buharlaşma farkına ve yüzey gerilimi gradiyentinin oluşmasına neden olduğundan Marangoni etkisi oluşturmuş ve bu durum proses sonunda elde edilen film kalınlığı üzerinde etkili olmuştur.

### 3.1.5. Nem

Gözenek yapılı film oluşumunda nem önemli rol oynayan diğer bir faktördür. Katı substratlarda gözenek yapılı film oluşum sürecinde tipik olarak bağıl nem verilerinin belirlenmesi gerekirken, hava/su ara yüzeyinde nem genellikle yeterlidir [7]. Peng ve arkadaşları, gözenekli film oluşumu için PS-toluen çözeltisini kullanmış olup ( $M_w=223,2k$ , %1) PS filmlerin gözenek boyutunun bağıl nemle orantılı olarak arttığını tespit etmişlerdir (Şekil 3.4) [7].



Şekil 3.4. PS petek filmlerinin por çapının bağıl neme karşı değişimi [7].

### 3.1.6. Konsantrasyon

Nefes figürü yönteminde polimer çözeltisinin konsantrasyonuyla ilgili olarak çalışmaların çoğunun molar konsantrasyonlara değil, genellikle ağırlık

konsantrasyonlarına odaklı çalışmalar olduğu görülmektedir. Çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonu, gözenek boyutunun ve film oluşum kalitesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Gözenek boyutu ile konsantrasyon 'C' arasında Denklem (3.2)'ye göre verilen bir korelasyon vardır. Burada 'k', kullanılan polimer tipine bağlı bir sabit ve 'C' ise polimerin konsantrasyonudur [83].

$$PS = k/C \quad (3.2)$$

Stenzel, amfifilik polimerleri kullanırken gözenek büyüklüğü ile çözelti konsantrasyonu arasında kuvvetli bir ilişki gözlemlerken, çeşitli konsantrasyonlarda yıldız polimerleri kullanıldığında daha az bir ilişki olduğunu gözlemlemiştir [83].

Çözelti konsantrasyonu, film kalitesi için de önemli bir değişkendir. Polikarbonat gözenekli filmlerinden, 30-90 mg/ml çözelti konsantrasyonu aralığında gözenekli sıralı filmler başarılı bir şekilde elde edilirken, 100 mg/ml çözelti konsantrasyonunda düzenli ve sıralı yapı kaybolmuştur [84].

### 3.1.7. Vakum

Bir vakum bölmesinde düşük basınç, çözücünün buharlaşmasını çözücüye yüzey boyunca akan havanın akıcı etkisiyle hızlandırabilir ve nefes figürü yöntemi ile gözenekli filmlerin oluşmasına neden olabilir. Vakum, sıralı ve düzenli gözenekli filmlerin geniş bir alanda imal edilmesi için iyi bir üretkenliğe sahiptir. Vakum seviyesini kontrol ederek gözenekli filmler bir vakum odasında hazırlanabilir. Li ve arkadaşları, vakum seviyesini değiştirerek gözenek boyutları 5,6 ile 17,1 µm arasında değişkenlik gösteren gözenekli filmler elde etmişlerdir. Çalışmada gözenekli filmlerin por büyüklüğünün, vakum seviyesindeki artışla birlikte arttığı tespit edilmiştir [85].

### 3.1.8. Diğer Faktörler

Hava akış hızının gözenekli filmlerin gözenek şeklini ve boyutunu etkilediği tespit edilmiştir [86], [87]. Normalde, yüksek hava akış hızlarında küçük gözenekler elde edilmiştir. Li ve arkadaşları, eliptik gözeneklerin farklı bir hava akış hızında 15°'lik nemli hava akımı ile, dairesel gözeneklerin ise dik hava akımı ile oluştuğunu tespit etmişlerdir [86].

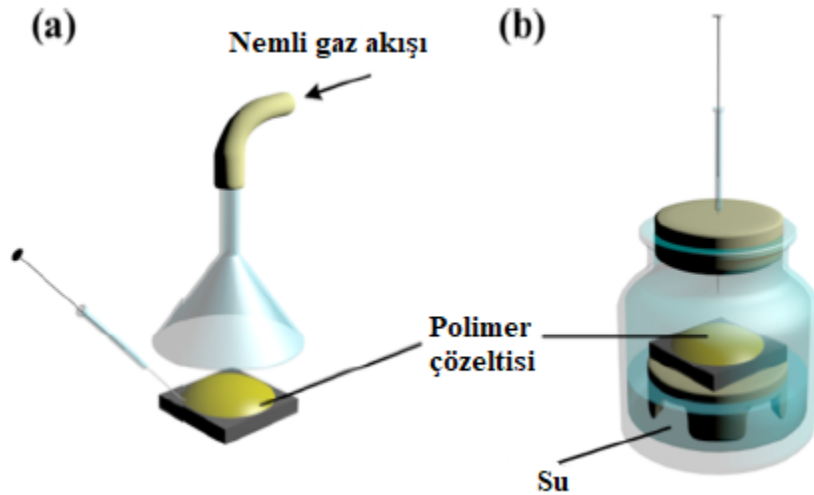
## 3.2. NEFES FİGÜRÜ FİLMLEİNİ HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Nefes figürü, soğuk bir substrat üzerinde yoğunlaştırılmış bir su damlası dizisi tarafından

oluşturulan gözenek dizilimini temsil eder. Bu nedenle nefes figürü yöntemi, yoğunlaştırılmış su damlacıklarını şablon olarak kullanmak suretiyle sıralı düzenli yapıya sahip gözenekli film hazırlama işlemi olarak tanımlanabilir. Su buharının yoğunlaşması nefes figürü prosesinde kilit adımdır. Bu yöntemle eşlik eden bazı yardımcı metotlar kullanılarak çeşitli kombine teknikler kullanılabilir. Bunlar; geleneksel nefes figürü yöntemleri (dinamik ve statik prosesler), döndürerek ve daldırarak kaplama yöntemleri, su üzerine döküm tekniği, soğuk tabla üzerine döküm tekniği, emülsiyon tekniği ve genelleştirilmiş yöntemlerdir.

### 3.2.1. Geleneksel Nefes Figürü Yöntemleri: Dinamik ve Statik Prosesler

Geleneksel nefes figürü yönteminde, bir damla polimer (veya başka bir madde) çözeltisi katı bir substrat üzerine dökülür ve nemli bir ortamda buharlaşmasına izin verilir [34]. Solvent ve yoğunlaştırılmış su damlacıkları tamamen buharlaşınca, substrat üzerinde gözenekli bir film tabakası oluşur. Bu süreç, nemli ortamın sağlanış biçimine göre dinamik ve statik nefes figürü süreçlerine ayrılabilir (Şekil 3.5).

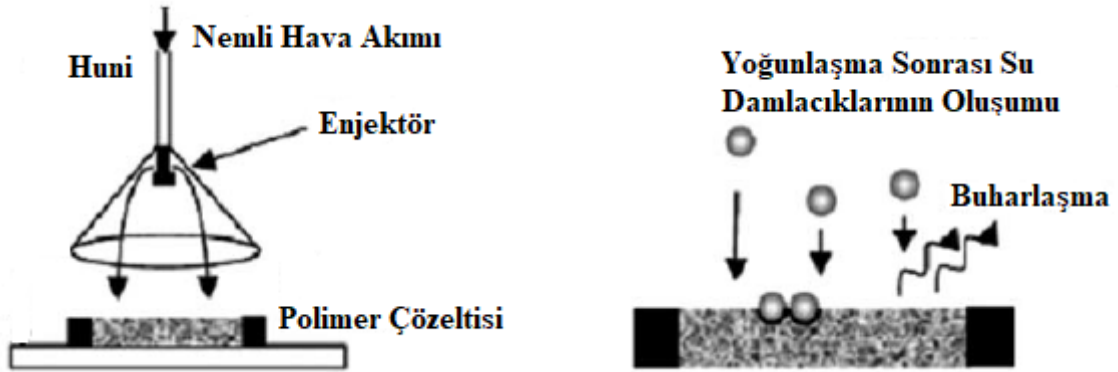


Şekil 3.5. Geleneksel nefes figürü yöntemleri; (a) dinamik ve (b) statik nefes figürü prosesi [88].

Dinamik nefes figürü sürecinde, nemli ortam substrat üzerine püskürtülen bir hava/gaz akışıyla sağlanır. Bu işlem ilk olarak François ve arkadaşları tarafından nefes figürünün ilk çalışmalarında kullanılmıştır [34]. François ve arkadaşları nemli ortamı gaz akışı ile sağlayarak CS<sub>2</sub>'de hazırlanan PS-*b*-PPP polimer çözeltisini buharlaştırmak için nefes figürü yöntemini kullanmışlardır. Dinamik süreçte hava/gaz akış hızı ve nem oranı

kontrol edilebilir, bu da çözücünün buharlaşma hızının ve nefes figürlerinin morfolojisinin ince ayarını sağlar [34], [35], [89]–[92].

Bu yöntemde, polimer çözeltisi katı bir yüzey üzerine dökülür. Bununla birlikte hava akımının neden olduğu zorlanmış ve hızlı çözücü buharlaşması, polimer çözeltisinin yüzeyi ile kütle arasında daha büyük sıcaklık gradienti oluşturur [35], [93]–[96]. Soğuk yüzey, su damlacıklarının yoğunlaşmasını ve büyümesini teşvik eder (Şekil 3.6). Nem içeriği, hava akış hızı, havanın mesafe ve açısı yöntemin kontrol değişkenlerindedir [96].



Şekil 3.6. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için dinamik hava akışı yönteminin şematik gösterimi [96].

Statik nefes figürü sürecinde ise, çözücünün buharlaşması gaz akışı yardımı olmadan kendiliğinden tamamlanır. Birçok araştırmacı statik nemli ortamda birbirinden farklı polimerlerle çeşitli çalışmalar yapmışlardır [37], [42], [89], [97]. Tipik bir statik nefes figürü işleminde, nemli ortam, kapalı bir kap veya bölme su ile doldurularak oluşturulabilir. Yeterince uzun bir süreden sonra kapalı kaptaki hava su buharı ile doygunlaşır. Nem, belirli bir miktarda inorganik tuzun su içinde çözülmesiyle ayarlanabilen suyun buhar basıncına bağlıdır. Akış bozulmasından kaynaklanan belirsizlikler en aza indirildiği için statik nefes figürü işlemi ile nefes figürü filmlerinin hazırlanması her partide tekrarlanabilir.

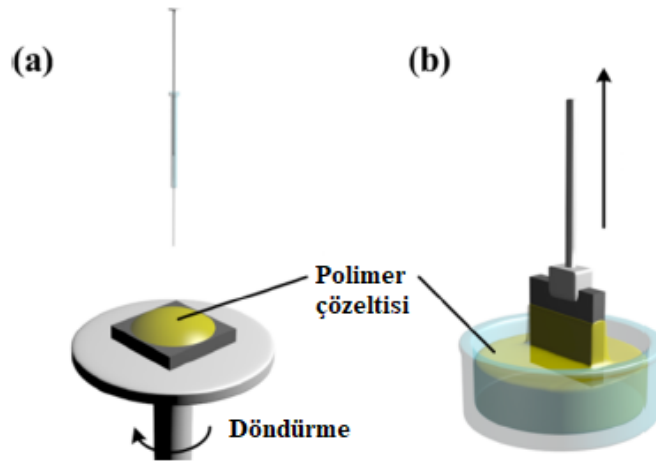
Bazen dinamik ve statik nefes figürü süreçleri farklı sonuçlar verir. Örneğin, dinamik nefes figürü sürecinde lineer PS'den yalnızca özel koşullar altında düzenli nefes figürü filmleri elde edilir. Nefes figürü oluşumu, polar son gruba, moleküler ağırlığına ve döküm çözücülerine bağlıdır [7], [8], [98], [99]. Bununla birlikte statik nefes figürü sürecinde lineer PS'nin çok çeşitli sıcaklıklar, çözelti konsantrasyonları ve moleküler ağırlıkları ile çok daha iyi nefes figürü filmlerinin oluştuğu tespit edilmiştir [100]. Bu farklılıklar

çözücünün buharlaşma oranındaki tutarsızlıktan veya gaz akışındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Bununla birlikte hem dinamik hem de statik nefes figürü prosesleri, nefes figürü filmlerini üretmek için etkili yöntemlerdir [88].

### 3.2.2. Döndürerek ve Daldırarak Kaplama ile Nefes Figürü Eldesi

Döndürerek ve daldırarak kaplama yöntemleri, nefes figürü eldesinde kullanılacak yardımcı metotlardır (Şekil 3.7). Döndürerek kaplamada, su damlacıklarının çekirdeklenme oranı ve çözelti içine akışı su damlacıklarının paketlenmesinin belirlenmesinde önemli iki olgudur. Çünkü substrat üzerine bırakılan çözeltinin büyük bir kısmı, döndürerek kaplamanın başlangıcında çıkarılmaktadır ve polimer çözeltisi döndürerek kaplama sırasında hızla katılaşmaktadır.

Kim ve arkadaşları, THF ve kloroform çözücüleri karışımı içerisinde hazırladıkları selüloz asetat bütiratı (CAB) döndürerek kaplamış ve konsantrasyonun gözenek morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır [71], [74]. Saf olarak kullanılan THF ile geniş bir alan üzerinde homojen nefes figürü filmi elde etmeyi başarmışlardır. Rodriguez-Hernandez ve arkadaşları, döndürerek kaplama yöntemini kullanarak kopolimer/homopolimer karışımları ile hiyerarşik olarak mikro ve nanoyapılı polimer yüzeyler elde etmişlerdir [101]. Çalışmada döndürerek kaplama tekniğinden kaynaklı küçük porlar oluşmuş ve bu porların çapları 100 - 300 nm aralığında rapor edilmiştir.



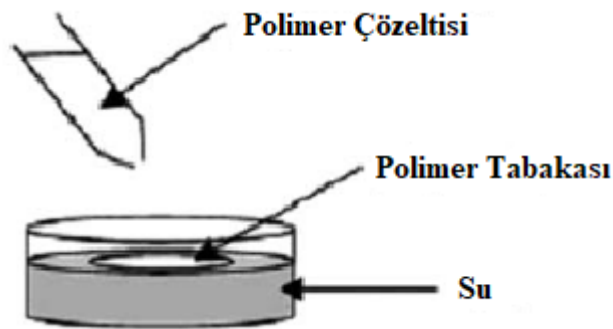
Şekil 3.7. Nefes Figürlerin hazırlanması; (a) döndürme ve (b) daldırma kaplama prosesleri [88].

Daldırarak kaplama ise bir substratı (özellikle kompleks yapıya sahip olan substratları) polimer bir film ile kaplama yöntemidir [102]–[109]. Daldırarak kaplamanın

gerçekleştirilmesi için bir substrat önce polimer çözeltisine batırılır ve daha sonra belirli bir hızda geri çıkarılır. Substratın yüzeyinde ince bir çözelti tabakası kalır ve kuruduktan sonra düzenli polimerik film oluşur. Mansouri ve arkadaşları, daldırarak kaplama yöntemiyle naylon ağda nefes figürü filmleri elde etmişlerdir [110]. Çalışmada polisülfonu (PSF) diklorometanda çözüldükten sonra su damlacıklarının oluşumunu sağlamak için yüksek nem altında daldırarak kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Daldırarak kaplamanın ardından naylon ağın üzerinde gözenekli, sağlam ve ince bir tabaka halinde PSF filmi oluşmuştur. Bu yöntemde çekme hızı ve kaplama süresi gibi koşullar film morfolojisini kontrol etmek için kullanılabilir.

### 3.2.3. Su Üzerine Döküm Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi

Su üzerine döküm tekniğinde (Şekil 3.8), gözenekli petek film oluşumu için katı yüzey kullanılmaz. Membranları üretmek için hava/su ara yüzeyi kullanılır. Bu yöntemde, yüzen membranlar cam bir slayt ile geri kazanılmaktadır. Shimomura ve arkadaşları, amfifilik bir kopolimerden, yani dodeksilakrilamid ve benzen içindeki u-karboksiheksilakrilamidden petek yapılı membranlar üretmek için hava/su ara yüzeyini başarıyla kullanmışlardır [80]. Membranların alanı ve kalınlığı hem çözeltinin yayılma hacmi hem de suyun sıcaklığına bağlıdır. Connal ve arkadaşları, su üzerine polimer çözeltisi dökerek ince bir tabaka film oluşturduktan sonra ardından aynı çözeltinin tekrar dökülmesi ile tekniği daha da değiştirmişlerdir [111]. Davis ve arkadaşları ise, hava-su ara yüzeyinde daha düzenli petek yapılı membranlar elde etmişlerdir [96].

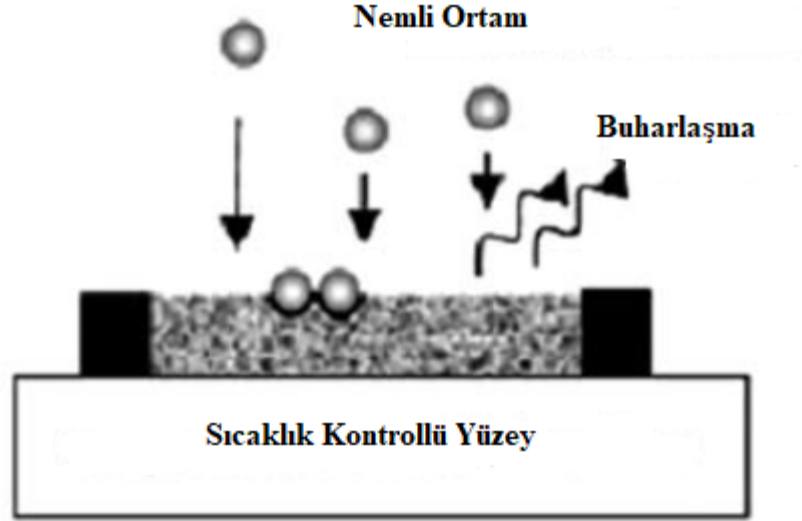


Şekil 3.8. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için su üzerine döküm tekniğinin şematik gösterimi [96].

### 3.2.4. Soğuk Tabla Üzerine Döküm Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi

Bu yöntemde temel yoğunlaşmanın artırılması için çözeltinin ve substratın sıcaklığı

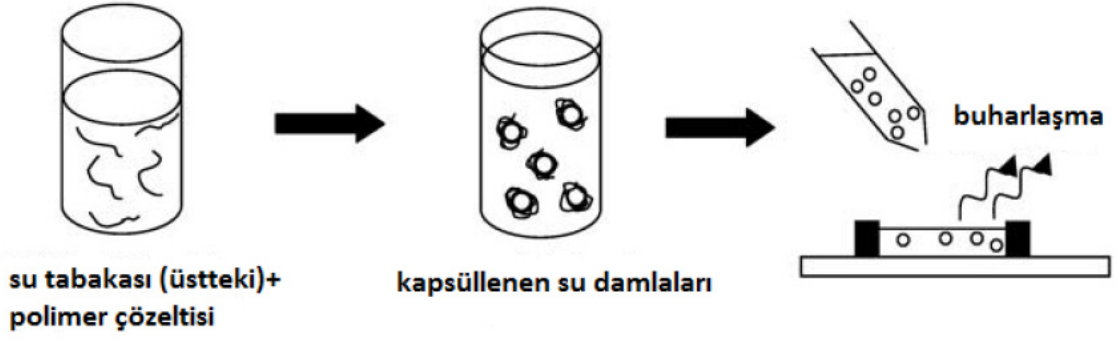
kontrol edilebilir [112]–[114]. Bu amaç için soğuk bir döküm hücresi kullanılır. Katı döküm yüzeyi, ortam koşulları altındaki sıcaklığı kontrol etmek için soğuk tablaya yerleştirilir. Düşük sıcaklık nedeniyle büyük bir yoğunlaşma ve viskozitede artış meydana gelir. Ayrıca çözelti ve yoğunlaştırılmış su damlacıkları arasındaki ara yüz davranışı da etkilenir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için soğuk tabla üzerine döküm tekniğinin şematik gösterimi [96].

### 3.2.5. Emülsiyon Tekniği ile Nefes Figürü Eldesi

Emülsiyon tekniğinde, su (veya sulu bir çözelti) doğrudan polimer çözeltisine eklenir [63], [104], [115], [116]. Sistem genellikle sonikasyon ile homojenleştirilir (Şekil 3.10). Bu şekilde selüloz asetat bütirat, monokarboksilatlı polistiren ve polimetil metakrilat (PMMA) gibi homopolimerlerden petek yapılı membranlar kuru bir ortamda ( $RH < \%30$ ) THF içindeki çözeltisinden başarıyla elde edilmiştir [63]. PS ve PMMA petek yapılı membranlar sükröz sulu çözeltilerinin her iki polimerin benzen içindeki çözeltilerine enjekte edilmesiyle elde edilmiştir [104]. Hacimce %50 oranında suya sahip emülsiyonda karbon disülfid gibi polar olmayan çözücülerde PS bazlı polimerler düzenli gözenekli membranları oluşturmuştur [96].



Şekil 3.10. Petek yapılı gözenekli polimerik filmlerin oluşumu için emülsiyon tekniğinin şematik gösterimi [96].

### 3.2.6. Genelleştirilmiş Nefes Figürü Yöntemleri

Geleneksel nefes figürü yönteminde nemin yoğunlaşması ile su damlacıkları oluşur. Su damlacıkları içermeyen veya su damlacıklarının su buharından üretilmediği düzenli gözenekli filmler üreten benzer yöntemler de vardır. Bu yöntemlere “genelleştirilmiş nefes figürü yöntemleri” denir. Geleneksel nefes figürü yöntemlerinde, düzenli yapılar elde etmek için atmosferin bağıl nemi yüksek seviyede tutulmalıdır. Ancak genelleştirilmiş nefes figürü yöntemleri için yüksek atmosferik nem gerekli değildir.

Gözenekli polimerik filmler elde etmek için yağda su emülsiyonu metodu kullanılabilir [117]–[119]. Emülsiyondaki su damlacıkları organik çözücülerin buharlaşması sırasında kendi kendine oluşup ve altıgen olarak paketlenmiş bir dizi elde edilebilir. Örneğin, Wu ve arkadaşları, bir su içerisinde ters çevrilmiş hibrit mikro emülsiyonunun P123 kopolimeri içeren bir PMMA diklorometan çözeltisini çalkalama yoluyla polioksometalat (POM) sulu çözeltisi ile karıştırdılar [119]. Sonrasında mikroemülsiyon substrat üzerine döküldüğünde ve %30-%40 bağıl nem altında kurumaya bırakıldığında sıralı gözenek dizisine sahip gözenekli bir film elde ettiler. Gözeneklerin boyutu, mikroemülsiyon içerisindeki suyun hacim payını değiştirerek ayarlanabilir, bu da mikroemülsiyondaki su damlacıklarının gözenekler için şablon görevi gördüğünü gösterir.

Benzer şekilde, gözenekli filmler THF/su karışımı [63], [117], [120]–[123], diklorometan/üçüncü amil alkol [124], diklorometan/propilen glikol [125] veya çözücü olarak bir aseton/toluen [126] karışımıyla elde edilebilir. Çözelti içerisindeki su miktarı ile gözenek büyüklüğü artar [123]. Örneğin, Pourabbas ve arkadaşları, plakanın yüzeyini şişirmek için %5 veya %10 su içeren bir PMMA plakasını THF’ye batırdılar [127]. Sonra plakayı kuru atmosfere aktardılar. Çözücü tamamen buharlaştırıldıktan sonra PMMA

plakasında birkaç mikrometre çapında gözenekler tespit edildi. Gözenek şablonunun THF buharlaşmasından sonra kalan su damlacığı dizisi olduğu tahmin ediliyordu. Su, PMMA'nın çözücüsü olmadığı için THF'nin buharlaşması üzerine çözelti içerisindeki su fraksiyonu artmaya devam etti ve su ile PMMA çözeltisi arasında faz ayırımına yol açtı. Bu su damlacıkları, kendiliğinden düzenli bir dizi oluşumu ve PMMA plakanın yüzeyinde altıgen yapıları gözenekler oluşturdu.

Bormashenko ve arkadaşları, şablon olarak bir dizi gözenekli polimerik filmler üretmek için yeni bir yöntem geliştirdiler [104], [128]. Substratı polimer bir çözelti ile kaplamak için daldırarak kaplama tekniğini kullandılar. Daldırarak kaplama alışılmışın dışında ( $v = 47$  cm/dk) yüksek bir çekme hızıyla dikey yönde gerçekleştirildi. Substrat çözülden çıkarıldığında film hemen sıcak hava akımı veya kurutulmuş azot ile kurutuldu (3 m/s, 20-100°C). Kuruyan film üzerinde gözenekler bulundu. Yazarlar, su damlacık dizisinin gözenekli yapının oluşumundan sorumlu olmadığını, çünkü gazın neminin gözenekli film morfolojisi üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığını öne sürmüşlerdir. Bunun yerine kurutma işlemi kaynama noktasına yakın veya daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden, çözücü buharı ile doldurulmuş geniş bir kabarcık oluşumu olması gerektiğini önerdiler. Bu kabarcıklar, polimer filmin yüzeyinde gözeneklerin oluşumu için bir şablon vazifesi görmüştür.

### **3.3. NEFES FİGÜRÜ YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI ve UYGULAMA ALANLARI**

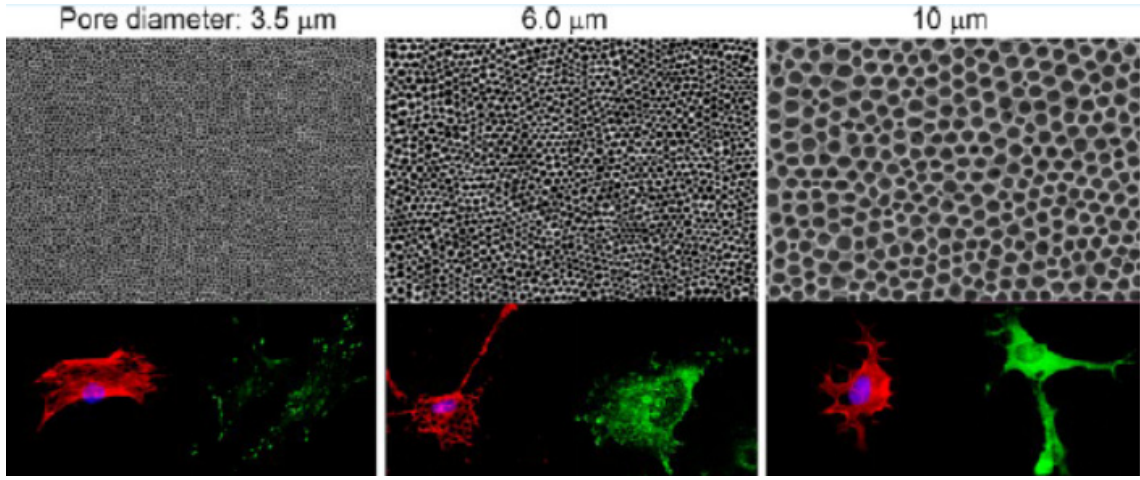
Nefes figürü yönteminde basit döküm yaklaşımı ile altıgen dolgu su damlacıklarının (nefes şekilleri) dizilerinin petek benzeri gözenekli yapıları oluşturduğu bilinmektedir. Bu yöntem, oldukça basit bir işlemdir. İlk olarak şablonlar birkaç saniye içinde hazırlanır ve kaldırılır. İkincisi, bu yapıların büyüklüğü, sadece döküm koşullarını veya polimer/çözücü sistemlerini değiştirerek belirli bir aralıkta kolaylıkla ayarlanabilir ve dinamik olarak kontrol edilebilir [30].

Oluşan filmlerin birçok potansiyel uygulaması önerilmiştir ve halen araştırılmaya devam edilmektedir. İlk olarak, hafif malzemeler ve termal veya akustik yalıtkanlar gibi gözenekli malzemelerin gerekli olduğu birçok yerde kullanılabilirler. Aynı zamanda gözenek dizilerinin çok düzenli olması, birçok yeni olası uygulamayı ortaya çıkarmaktadır. Bunlardan biri, son zamanlarda çok fazla dikkat çeken fotonik-bant

boşluklu materyaller olarak kullanılmalarıdır [129], [130]. Bir diğeri, biyolojide hücre kültürü ve doku mühendisliği alanında veya optoelektronikte güneş pillerinde kullanılmalarıdır. Ayrıca makro gözenekli filmler, küçük miktarda ve paralel analizler için veya optik gözenekler hazırlanarak optik cihazlar için kullanılabilir [30], [131]–[133]. Son olarak, katalitik yüzeyler ve sorbsiyon ortamı, boyut veya şekil seçici membranlar, sensörler, emiciler gibi alanlar için ilgi çekici olabilirler [134], [135].

Farklı uygulamalarda uygun makro gözenekli filmler yapmak için bu basit yöntemi kullanarak çeşitli denemeler yapılmıştır. Mikron boyutlu alüminyum kap dizileri, alüminyum foto-çapraz bağlanmış olan bir çubuk bobin polimerin petek yapısına benzer filme biriktirilmesiyle hazırlanmıştır [136]. Yan zincir olarak laktoz birimleri ya da karboksil grubu içeren amfifilik kopolimerden yapılmış makro gözenekli filmler ve anyonik polisakkaritlerden oluşan poliyon kompleksleri hücre yapıştırma yerleri olarak kullanılmıştır [137]. Nishikawa ve arkadaşları, kan damarları için yapay bazal membranlar gibi pratik uygulamalar için çalışmalar yapmışlardır [89], [94]. Daha yakın zamanda doku onarımı için kendi kendini destekleyen filmler [136] ve hücre kültürü için viskoelastik petek ağı substrat olarak su kullanılarak yapılmıştır [94]. Anizotropi, viskoelastik ağ içine mekanik gerdirme ile sokulur [138]. Deforme edilmiş ağdan bazı anizotropik optik özelliklerin elde edilmesi de beklenir [138]. Kimyasal ve ısıl kararlılıkları artırmak için makro gözenekli poliimid filmler, su üzerinde bu basit döküm yöntemiyle hazırlanan desenli poliyon kompleksi filmlerin kimyasal işlemiyle hazırlanır [94].

Mikron ölçekte farklı por çapı gözeneklerine sahip polimerik polikaprolaktam (PCL) filmler endotelial hücrelerin, hepatositlerin, epidermal keratinositlerin ve dermal fibroblastların adezyonunu, yayılmasını ve çoğalmasını regüle etmek amacıyla ve nöral kök hücrelerin ayrıştırılmasında çok sayıda çalışmada kullanılmışlardır [139]–[146]. Wu ve Wang PCL polimerini THF’de çözerek cam yüzeyler üzerine hava akışı tekniği kullanarak 3 farklı por çapına (3,5, 6 ve 10  $\mu\text{m}$ ) sahip polimerik gözenekli filmleri sentezlemişler ve bunlar üzerinde MC3T3-E1 fare preosteoblastik hücrelerinin büyüme ve çoğalmalarını incelemişler (Şekil 3.11) ve düz morfolojiye sahip kontrol numunelerine kıyasla gözenekli yapıdaki polimerik filmlerin MC3T3-E1 fare preosteoblastik hücrelerinin büyüme, yayılma ve çoğalmalarını özellikle çap küçülmesiyle paralel şekilde önemli ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir [147].

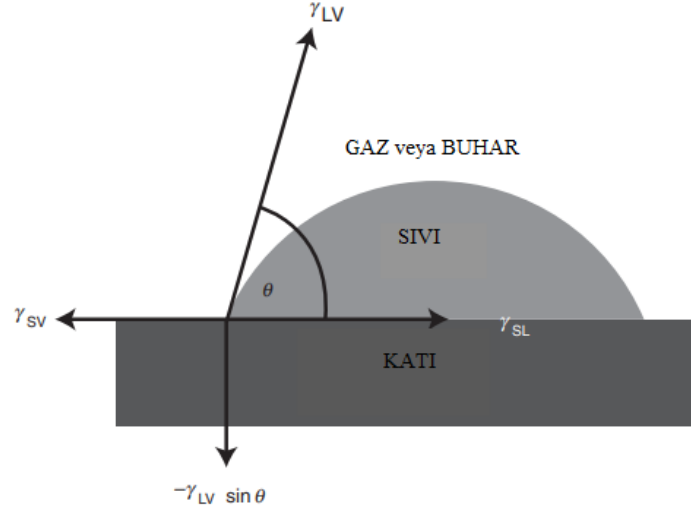


Şekil 3.11. Farklı por çaplarına sahip PCL filmler üzerindeki MC3T3-E1 fare preosteoblastik hücreleri [147].

### 3.4. NEFES FİĞÜRLERİNİN TEMAS AÇISI ve SERBEST YÜZEY ENERJİSİ İLE KARAKTERİZASYONU

Katıların yüzey gerilimi (özellikle düşük yüzey serbest enerjili polimerler) sıvıların yüzey gerilimi ölçümlerinde olduğu gibi doğrudan tespit edilemezler, dolaylı yöntemlerin kullanılmasını gerektirirler. Temas açısı katıların yüzey gerilimini tahmin etmede kullanılan deneysel bir ölçümdür.

Temas açısı,  $\theta$ , sıvı, gaz ve katının kesiştiği üçlü faz sınırındaki bir sıvı damlasının oluşturduğu açıdır. Şekil 3.12’de gösterildiği gibi katı bir yüzey üzerinde duran sıvı damlasını düşünürsek, damla, üç kuvvetin; katı ve sıvı,  $SL$ ; katı ve buhar,  $SV$ ; sıvı ve buhar,  $LV$ , etkisindedir. Temas açısı, bir katının bir sıvı ile ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Çok uçucu olmadığı sürece, düşük viskoziteye sahip herhangi bir sıvı damlası temas açısı ölçümlerinde kullanılabilir.



Şekil 3.12. Katı bir yüzey üzerinde duran sıvı damlası için vektörel denge ve temas açısı kavramının şematik gösterimi [148].

Düşük  $\theta$  değerleri, sıvının katı üzerinde yayılma eğiliminde olduğunu veya katıyı iyi ıslatabileceği şekilde güçlü bir sıvı-katı etkileşimini belirtirken, yüksek  $\theta$  değerleri, zayıf etkileşimi ve zayıf ıslanmayı gösterir. Eğer  $\theta$ ,  $90^\circ$ 'den küçük ise sıvının katıyı ıslattığı (veya kısmen ıslattığı) söylenir (hidrofilik, suyu seven yüzey). Temas açısı,  $\theta$ , sıfıra eşit ise tam ıslatmayı temsil eder. Eğer  $\theta$ ,  $90^\circ$ 'den büyük ise sıvının katıyı ıslatmadığı söylenir (hidrofobik, suyu sevmeyen yüzey). Mikroskobik açıdan bakıldığında, eğer katı düşük enerjili bir yüzeye sahipse, sıvı moleküllerin birbirini çekmesinden daha az kuvvetle sıvının moleküllerini çeker.

Katı bir yüzeyin bir sıvı ile ıslatılabilirliğinin ölçüsü olan temas açısı Denklem (3.3)'te verilen *Young Eşitliği* ile verilir.

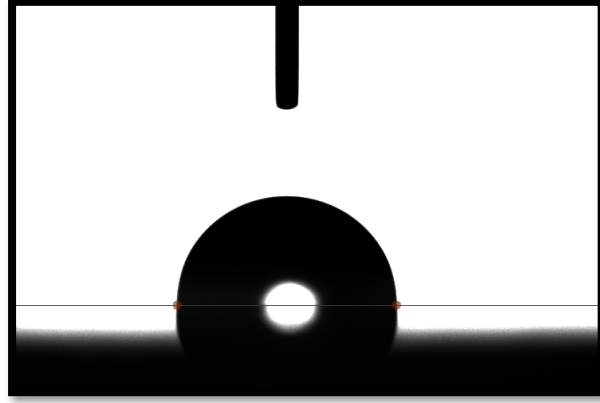
$$\gamma_{SW} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.3)$$

Bu denkleme göre  $\gamma_{SL}$  katı-sıvı,  $\gamma_{SV}$  katı-buhar,  $\gamma_{LV}$  sıvı-buhar ara yüzeyindeki gerilimi,  $\theta$  ise Young temas açısını göstermektedir.

Eğer yüksek enerjili bir katı varlığı söz konusu ise, o zaman Young denklemi ( $\theta = 0$ )'a karşılık gelen ( $\cos \theta = 1$ ) anlamına gelir; bu, sıvının katıya tam olarak yayılmasını ifade eder.

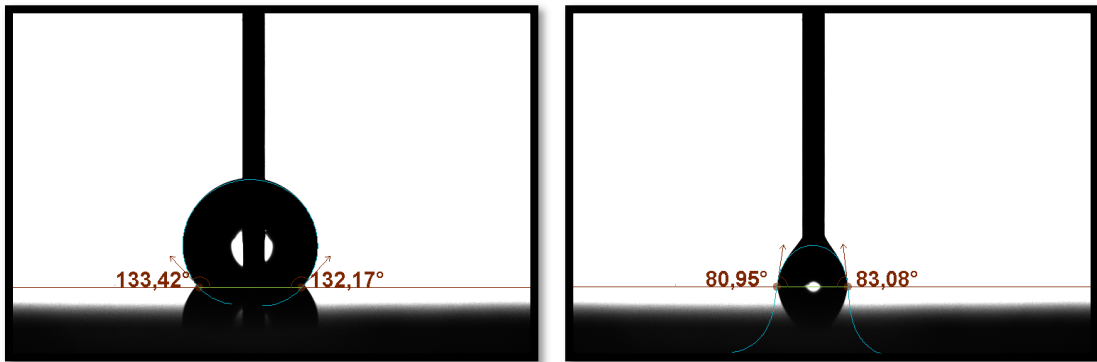
Temas açısı tespitinde statik veya dinamik metotlar kullanılır. Statik metot olarak bilinen gonyometrik metot ortalama 5  $\mu$ l hacmindeki bir sıvı damlasının, sıvıyı sisteme besleyen

bir dispenser aracılığı ile bir iğne ucundan katı yüzey üzerine bırakılması ilkesine dayanır. Katı yüzeyi üzerine damlatılan sıvı damlasının profil fotoğrafı (Şekil 3.13) bir video kamera ile belirli zaman aralıkları ile kaydedilir ve şekil analiz programı ile işlenir.



Şekil 3.13. Katı yüzeyi üzerine damlatılan sıvı damlasının profil fotoğrafı.

Analiz sonucu elde edilen temas açısı cihaz aracılığı ile ölçülen sağ ve sol açılarının ortalaması olup (sağlıklı bir ölçüm için sağ ve sol açılar arasındaki fark 3°'den fazla olmamalıdır), denge temas açısı ( $\theta_e$ ) olarak isimlendirilir. Analiz yüzey üzerinde farklı noktalarda tekrar edilerek ortalama değer olarak rapor edilir. Temas açısının ileri analizler için kullanılan ilerleme ( $\theta_a$ ) ve gerileme ( $\theta_r$ ) temas açısı türleri de mevcuttur (Şekil 3.14). İğne sıvının içerisinde iken damlanın temiz yüzey üzerinde büyütülmesi sırasında tespit edilen açığa ilerleme temas açısı ( $\theta_a$ ), yine iğne sıvı damlasının içinde iken sıvının geri çekilerek sıvı damlasının yüzey üzerinde gerilemesi esnasında ölçülen açığa da gerileme temas açısı ( $\theta_r$ ) adı verilir. Bu iki açı arasındaki farka ise temas açısı histeresisi ( $\theta_a - \theta_r$ ) adı verilir. Temas açısı histeresisi yüzeyin kimyasal heterojenliğinin ve pürüzlülüğünün bir ölçüsüdür.



Şekil 3.14. İlerleme (soldaki) ve gerileme (sağdaki) temas açısı ölçümleri.

Polimer yüzeylerin serbest yüzey enerjilerinin tespitinde temas açısı ölçümlerinden faydalanılır. Bu amaçla test sıvıları olarak da bilinen su, metilen iyodür, etilen glükol, formamid gibi çeşitli sıvı damlalarının polimer yüzeyler üzerindeki temas açısı ölçümlerinden yararlanır.

Ölçümler sırasında başvurulan en önemli iki metot Owens-Wendt (Fowkes) [149] ve van Oss-Good (Asit Baz) [150] metodudur.

Owens-Wendt (Fowkes) metodunda [149] su ve metilen iyodür olmak üzere iki sıvı damlasından faydalanılır. Bu sıvı damlalarının polimer yüzey üzerinde verdiği temas açısı değerleri kullanılarak Denklem (3.4),  $\gamma_{SV}^d$  ve  $\gamma_{SV}^p$  değerlerini bulmak üzere iki bilinmeyenli bir denklem halini alır ve Denklem (3.5) kullanılarak toplam serbest yüzey enerjisine geçilir.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (3.4)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (3.5)$$

van Oss-Good metodu [150] ise Owens-Wendt (Fowkes) [149] metoduna göre çok daha gelişmiş bir metot olup katıların serbest yüzey enerjisinin tespitinde sıklıkla kullanılır (Denklem (3.6), Denklem (3.7) ve Denklem (3.8)).

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (3.6)$$

$$\gamma^{Tot} = (\gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}) \quad (3.7)$$

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.8)$$

Bu metotta  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$  ve  $\gamma_S^-$  değerlerini hesaplamak için bir non-polar sıvı olarak metilen iyodür kullanılır. Diğer iki sıvı (su/etilen glükol veya su/formamid) ise  $\gamma_S^+$  ve  $\gamma_S^-$  değerlerinin hesaplanmasında kullanılır [148], [150]. Çizelge 3.2 bu analizler için faydalanılacak test sıvılarına ait yüzey gerilimi bileşenlerini göstermektedir.

Çizelge 3.2. Test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri (mN/m) [150].

Sıvı	$\gamma_{LV}$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$	$\gamma_{LV}^+$	$\gamma_{LV}^-$
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
$\alpha$ -Bromonaftalen	44,4	44,4	0	0	0

van Oss - Good metodolojisi, serbest yüzey enerjisi analizlerinin dışında karışmayan sıvı-sıvı etkileşimlerinin yorumlanmasında da başarıyla uygulanmıştır. Solventlerde polimer çözünürlük tahmini, yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyon tahminleri, polimer faz ayrılması, kimyada mikroemülsiyon oluşumu ve hücre yapışması, hücre-hücre, antijen-antikor, lektin karbonhidrat, enzim-substrat ve ligand-reseptöründe de bir miktar başarılıdır [148].

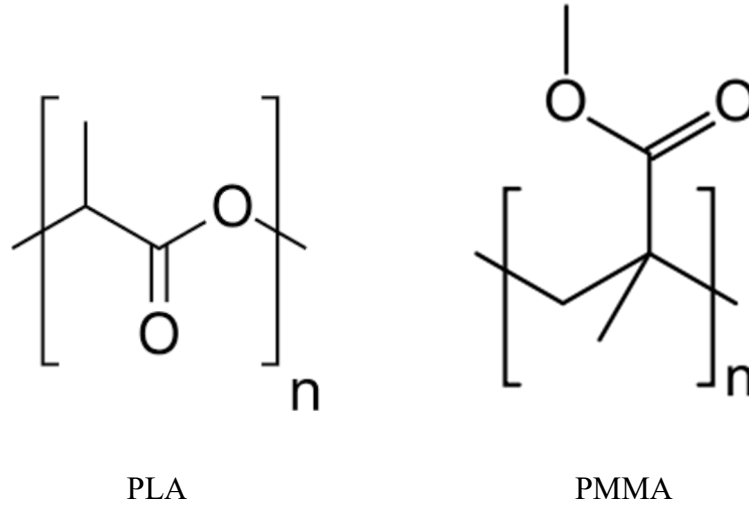
## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. MATERYAL

Çalışmada kullanılan esas materyaller polimerler, çözücüler ve ortamın nemini sabit tutmak amacıyla kullanılan inorganik tuz çözeltileridir.

#### 4.1.1. Polimerler

Çalışmada kullanılan polimerler Poli(laktik asit) (PLA) ve Poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerleridir (Şekil 4.1). PLA, NATURE PLAST PL1-005 kodlu polimerdir. PMMA ise SIGMA ALDRICH polimeridir. Kullanılan PLA ve PMMA polimerlerinin teknik spesifikasyonları sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. PLA ve PMMA'nın yapısı.

Çizelge 4.1. NATURE PLAST PL1-005 PLA polimerinin teknik spesifikasyonları.

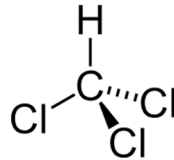
Özellik	Değer ve Birimi
Renk	Krem
Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)	60-70°C
Erime Sıcaklığı (Tm)	172-180°C
MFI	10-30 g/10 dk (190°C/2,16 kg)

Çizelge 4.2. SIGMA ALDRICH PMMA polimerinin teknik spesifikasyonları.

Özellik	Değer ve Birimi
Renk	Beyaz
Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)	105°C
Erime Sıcaklığı (Tm)	130-140°C
Viskozite	0,20 dL/g(lt.)
Yoğunluk	1,188 g/ml (25 °C)
Ağırlıkça Molekül Ağırlığı (Mw)	120000 g/mol

#### 4.1.2. Çözücüler

PLA ve PMMA polimerlerinin çözünmesi için ön çalışmalarda kloroform, toluen, karbondetra klorür, karbondi sülfür çözücülerini kullanılmıştır. İçlerinden en iyi sonuç kloroform çözücü olarak kullanıldığında alınmıştır. Hem kolay buharlaşma sergilemesi ve hem de PLA ve PMMA polimerlerinin homojen olarak karışmasını sağlaması açısından çalışma boyunca çözücü olarak MERCK Kloroform (Şekil 4.2) tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan MERCK Kloroformun teknik spesifikasyonları Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. Kloroformun yapısı.

Çizelge 4.3. MERCK Kloroform çözücüsünün teknik spesifikasyonları.

Özellik	Değer ve Birimi
Yoğunluk	1,49 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	61,2 °C
Molekül Ağırlığı	119,38 g/mol
Erime Noktası	-63,5 °C
Safılık Derecesi	%99,9

#### 4.1.3. Tuzlar

Çalışmada statik ortamlar oluşturmak için kullanılan desikatörlerdeki bağıl nemi sabitlemek amacıyla çeşitli inorganik tuz çözeltilerinden faydalanılmıştır. Bu tuzlar saf su ile doymuş çözelti haline getirilmiştir. %100 bağıl nem için tek başına saf su kullanılmıştır. Saf suyun ve inorganik doymuş tuz çözeltilerinin 25°C’de göstermiş oldukları bağıl nem değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Saf su ve doymuş tuz çözeltilerinin 25°C’deki bağıl nemleri.

<b>Doymun Tuz Çözeltisi</b>	<b>RH (%)</b>
Saf Su (H <sub>2</sub> O)	100
Potasyum Nitrat (KNO <sub>3</sub> )	94
Potasyum Klorür (KCl)	84
Sodyum Nitrat (NaNO <sub>3</sub> )	74

#### 4.1.4. Deney Prosesi

Çalışmada %100, %94, %84 ve %74 olmak üzere dört farklı bağıl neme sabitlenmiş vakumsuz cam desikatörler (Şekil 4.3), hazırlanan polimer çözeltilerini damlatmak için mikrolitre ölçekli toplam 1 ml hacimli cam şırınga (Şekil 4.4), polimer çözeltilerinin damlatıldığı yüzey olarak saf teflon plaka (Şekil 4.5) ve ortamın bağıl nem ve sıcaklığını ölçmek için nem ve sıcaklık göstergeli dijital mini higrometreler (Şekil 4.6) kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Vakumsuz cam desikatör.



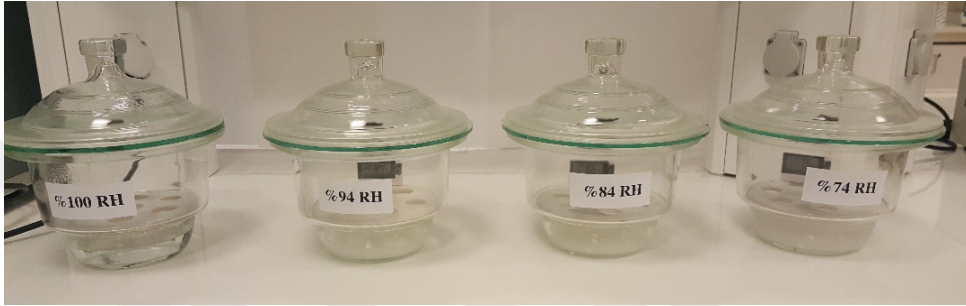
Şekil 4.4. 1 ml (1000 µl) hacimli cam şırınga.



Şekil 4.5. Saf teflon plakalar.



Şekil 4.6. Dijital mini higrometre.



Şekil 4.7. Çalışmada kullanılan deney düzeneği.

## 4.2. METOT

### 4.2.1. Polimer ve Polimer Karışımı Çözeltilerinin Hazırlanması

Saf PLA, saf PMMA polimer çözeltileri ile %25PLA-%75PMMA, %75PLA-%25PMMA, %50PLA-%50PMMA polimer karışımı çözeltileri 20 mg/ml, 30 mg/ml, 35 mg/ml, 40 mg/ml, 45 mg/ml ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda kloroform çözücüsü içerisinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Kloformda, saf PLA, saf PMMA ve PLA-PMMA polimer karışımı çözeltilerinin çözünmesini kolaylaştırmak ve homojen çözeltiler elde etmek için manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır.

### 4.2.2. Substratların Hazırlanması ve Temizliği

Çalışmanın ön denemelerinde substrat olarak PC (polikarbonat) plaka, PS (polistiren) plaka, PP (polipropilen) filmler, 76x26 mm ebatlı cam slaytlar ve saf teflon plakalar kullanılmıştır. Ancak sentezlenen filmlerin yüzeyden kolay kaldırılabilirliği ve düzenli nefes figürü eldesi açısından en güzel sonuçlar saf teflon plaka kullanıldığında alınmış ve çalışmalar saf teflon plaka (Şekil 4.5) kullanılarak yürütülmüştür. Substrat olarak kullanılan saf teflon plakaların yüzeyi her deneme öncesinde saf etil alkol ve toz

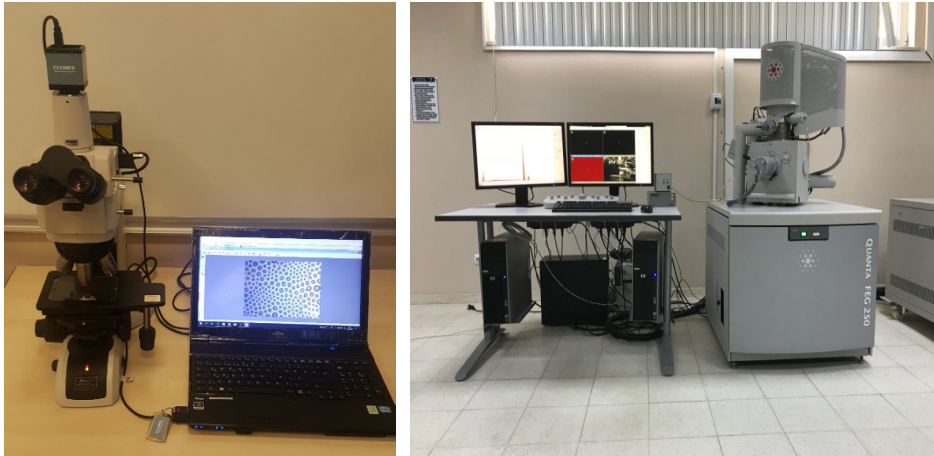
birakmayan bir peçete yardımı ile silinerek temizlenmiştir.

#### 4.2.3. Polimer ve Polimer Karışımı Çözeltilerinin Dökümü

Dört farklı bağıl neme sabitlenmiş vakumsuz cam desikatörler içerisindeki tabla üzerine oturtulan saf teflon plakaların dengesi mini bir su terazisi yardımıyla sağlanmış ve kloroformda hazırlanan saf polimer ve polimer karışımı çözeltiler yüzeyi dengelenmiş saf teflon plaka üzerine Hamilton marka mikrolitre hacimli cam şırınga ile 500 µl hacminde damlatılmıştır. Damlatma sonrası çözelti içerisindeki kloroformun tamamen buharlaşması ve polimerin kuruması için 20 dk. süre ile beklenmiştir ve her örnek için 3 tekrar yapılmıştır.

#### 4.2.4. Film Yüzeylerinin Görüntülenmesi

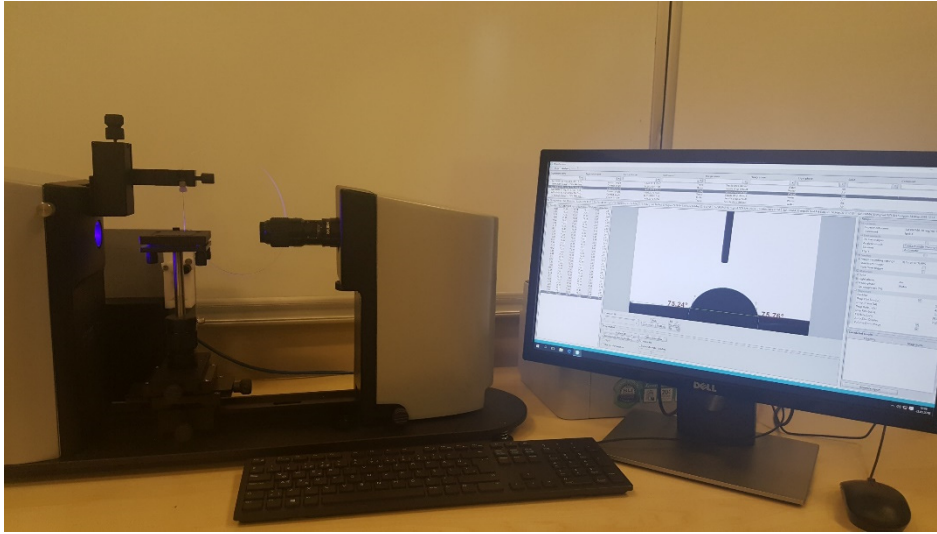
Kloroform solventi tamamen buharlaştıktan ve polimer kuruduktan sonra oluşan gözenekli polimerik filmler saf teflon plakalardan ince bir cımbız yardımıyla kaldırılmıştır. Film yüzey morfolojilerini görüntülemek için Nikon Eclipse LV100ND model optik mikroskop (Şekil 4.8) kullanılmış ve yüzeyler 500x büyültmede görüntülenmiştir. Polimerik film yüzeylerindeki gözenek çapları Clemex Captiva görüntü analiz programı kullanılarak analiz edilmiştir. Polimer yüzeylerin SEM görüntüleri 5000x ve 10000x büyültmelerde FEI Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.



Şekil 4.8. Film yüzeylerinin görüntülenmesinde kullanılan Nikon Eclipse LV100ND model optik mikroskop (soldaki), FEI Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) (sağdaki).

#### 4.2.5. Temas Açısı Analizleri

Sentezlenen gözenekli polimerik filmlerin denge temas açısı ölçümlerinde Attention Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.9). Her ölçüm sırasında toplam 5 µl hacmindeki saf su damlası gözenekli polimer yüzeyler üzerine bir dispensera bağlı ince iğne ucu vasıtasıyla damlatıldı. Çekilen damla profil fotoğrafı cihazın kendi şekil analiz programı vasıtasıyla analiz edilerek her damlaya ait sağ ve sol açılarının ortalaması tespit edildi. Ölçümler gözenekli polimerik yüzeylerin en az 6 farklı noktasından ölçülmüş olup rapor edilen ortalama sonuçlar  $\pm 1$  aralığında değişmektedir.



Şekil 4.9. Attention Theta model temas açısı ölçüm cihazı.

#### 4.2.6. Serbest Yüzey Enerjisi Analizleri

Polimerik filmlerin serbest yüzey enerjisi değerlerinin belirlenmesinde gelişmiş bir metot olan van Oss-Good metoduna ait eşitlik olan Denklem (3.6) kullanılmıştır. Bunun için su, metilen iyodür, etilen glikol ve formamid test sıvılarının düz polimer yüzeyler üzerinde verdiği temas açısı ölçüm değerleri yine Attention Theta model temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 4.9) kullanılarak tespit edilmiştir.

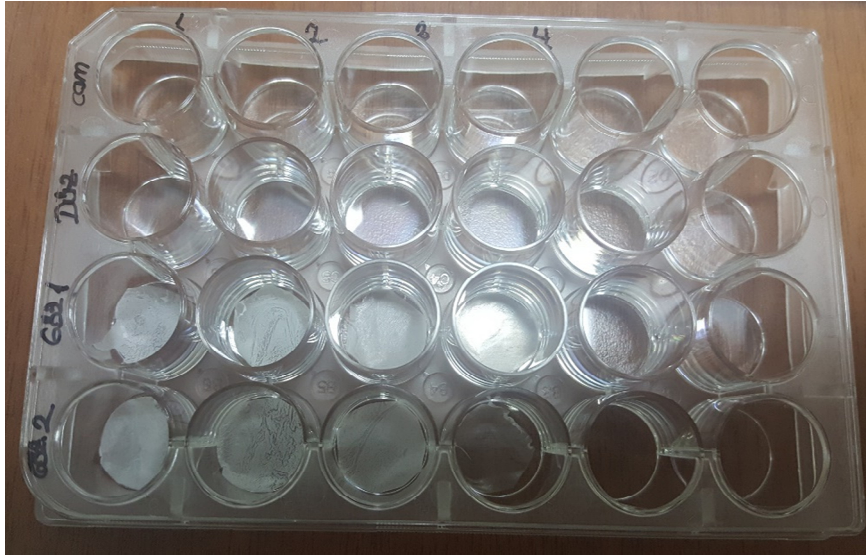
#### 4.2.7. Mikrobiyolojik Analizler

Çalışmada sentezlenen gözenekli polimerik filmler, düz polimerik filmler ve cam yüzeyi üzerinde *Candida albicans* (*C. albicans*) türü mayaların adezyonunu incelemek için aşağıdaki adımlar takip edilmiştir.

*C. albicans* klinik izolatları Sabouraud dekstroza 24 saat boyunca 35°C'de inkübe

edildi. Sabouraud dekstroz agar'da üreyen *C. albicans* kolonilerinden bir öze dolusu alınarak %8 glikoz ihtiva eden Sabouraud dextrose broth içine eklendi. 24 saat 35°C'de inkübe edilen suşlar %8 glikoz ihtiva eden Sabouraud dextrose broth içinde 1/100 oranında seyreltilerek maya süspansiyonu oluşturuldu.

Gözenekli filmler PS mikrolakanın içine dairesel olarak kuyucuk boyutunda kesilerek yerleştirildi (Şekil 4.10). İçinde numune bulunan mikrolaka numune kutusu kapağı açık olacak şekilde (kapakta dahil) UV ışığı altında 15 dakika boyunca steril edildi.



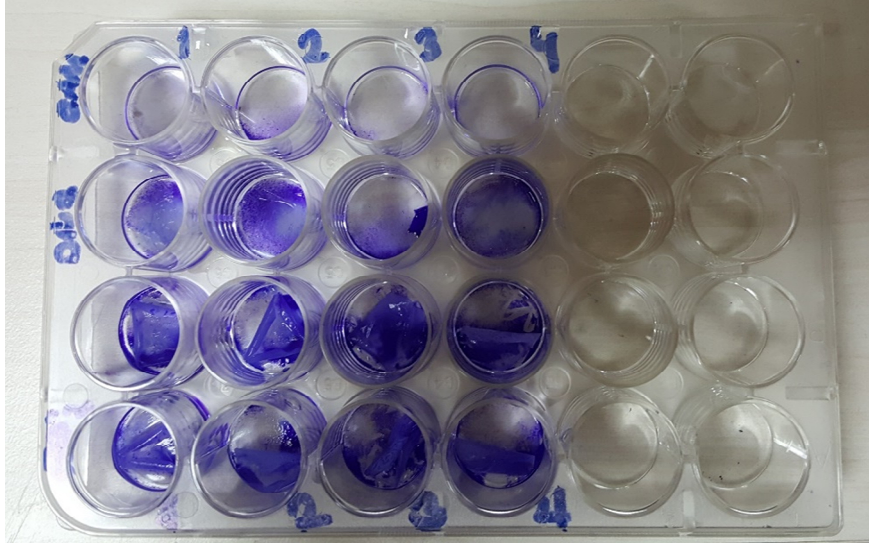
Şekil 4.10. 24 kuyucuklu PS mikrolaka içine yerleştirilmiş cam, düz ve gözenekli polimerik yüzeyler.

UV sterilizasyonundan çıkarılan numunelerin üzerine (mikrolaka kuyucuklarının içine) üzerini tamamen kaplayacak şekilde 1 ml maya süspansiyonundan bir mikropipet yardımıyla koyuldu ve 35°C'de 24 saat inkübe edildi.

Daha sonra maya süspansiyonunu yüzeylerden uzaklaştırmak için mikrolaka kuyucuklara koyulan maya çözeltisi mikro pipetler ile kuyucuklardan hassas bir şekilde çekildi. Yüze yapışmayan *C. albicans* mayalarını uzaklaştırmak için numunelerin yüzeyine 1 ml fosfat tamponlu tuz çözeltisi (Phosphate-buffered saline, PBS) eklendi. Eklene 1 ml PBS çözeltisi bir mikropipet yardımıyla kuyucuklardan uzaklaştırıldı (bu işlem dört kez tekrar edildi).

Yapışan *C. albicans* mayalarını yüzeyler üzerinde sabitlemek için metanol kullanıldı, kuyucuklara eklenen metanol 5 dk sonra bir mikropipet aracılığıyla kuyucuklardan uzaklaştırıldı. Yüzeyleri kalan metanolden arındırmak için yüzeyler saf su ile pipetaj

yapılarak yıkandı (bu işlem 4 kez tekrar edildi) ve maya ihtiva eden yüzeyler kristal viyole çözeltisi kullanılarak boyandı (Şekil 4.11). Bunun için kuyucukların içine yüzeyi kaplayacak miktarda damlatılan kristal viyole çözeltisi 1,5 dk. sonra kuyucuklardan bir mikropipet yardımıyla uzaklaştırıldı ve yüzeyleri fazla boyadan arındırmak için yüzeyler saf su ile pipetaj yapılarak yıkandı (bu işlem 4 kez tekrar edildi). Numuneler 1 gün süre ile oda sıcaklığında tamamen kurumaya bırakıldı.

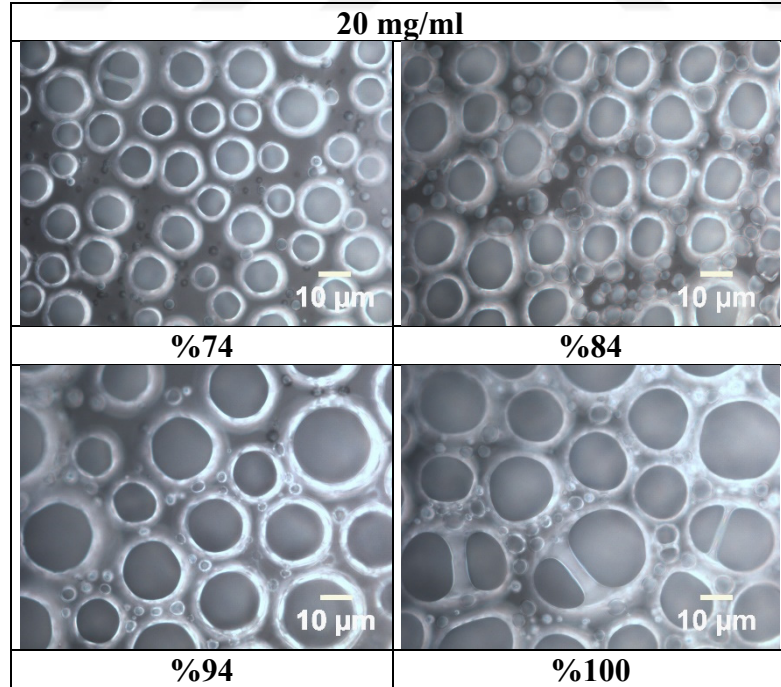


Şekil 4.11. Kristal viyole çözeltisi ile boyanmış yüzeyler.

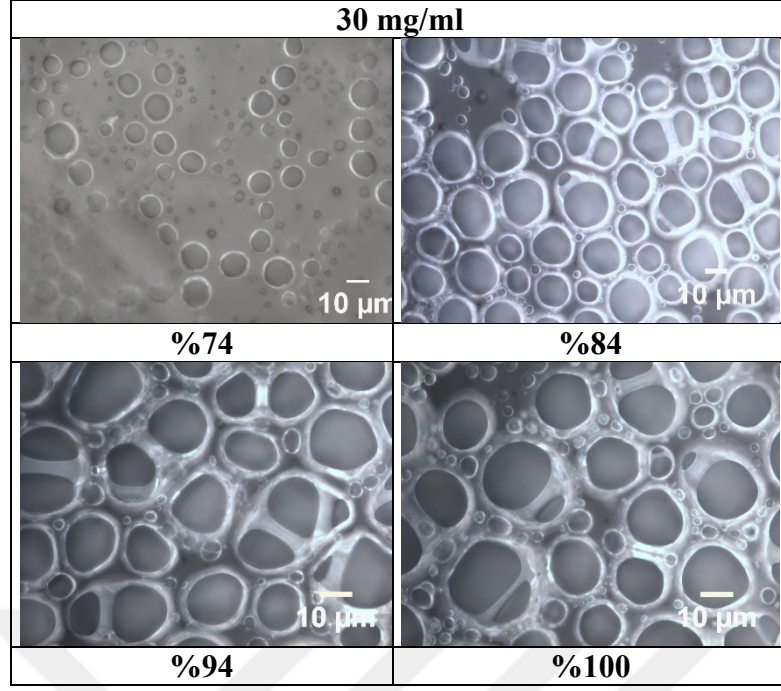
Yüzeyler üzerine yapışan mayalar optik mikroskop aracılığı ile 200x büyültmede Nikon Eclipse LV100ND model optik mikroskop kullanılarak fotoğraflandı. Elde edilen fotoğraflar Image J görüntü analiz programı kullanılarak siyah-beyaz görüntülere dönüştürüldü ve bu görüntülerden yüzeylere yapışan *C. albicans* mayalarının yüzeyi kaplama oranları nümerik olarak tespit edildi.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

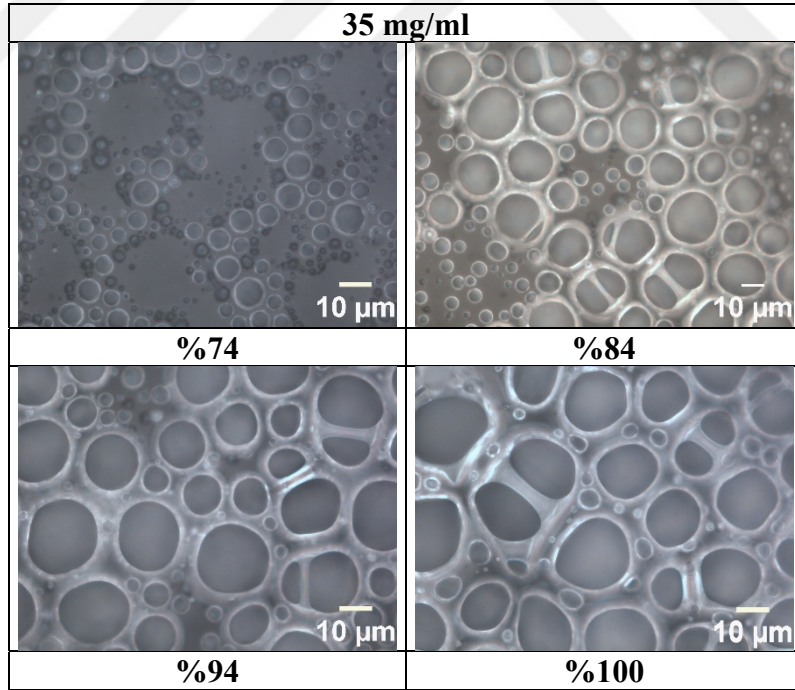
Bu çalışmada saf polimer olarak PLA ve PMMA polimerleri ve bu polimerlerin ağırlıkça 25-75, 75-25 ve 50-50 karışımları kullanılmıştır. Kloroform çözücüsünde 20, 30, 35, 40, 45 ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda hazırlanan polimer çözeltileri nemi inorganik tuz çözeltileri ile %74, %84, %94 ve %100 bağıl nemlerde, 20°C ortam sıcaklığında teflon yüzeyler üzerine 500 µl hacminde damlatılarak gözenekli polimerik filmler sentezlenmiştir. Şekil 5.1-5.6'da saf PLA polimerinin, Şekil 5.7-5.12'de ise saf PMMA polimerinin 20, 30, 35, 40, 45 ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda teflon yüzeyler üzerinde farklı bağıl nemlerde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Bu görüntülerden saf PLA ve saf PMMA polimerlerinin farklı konsantrasyonlarda ve farklı bağıl nemlerde düzensiz, dağınık ve sıralı olmayan morfolojiler verdiği görülmektedir. Ancak saf PMMA polimerinden elde edilen nefes figürlerinin saf PLA polimerinden elde edilen nefes figürlere nazaran nispeten daha düzenli oldukları ve daha küçük gözenek çaplarına sahip oldukları söylenebilir.



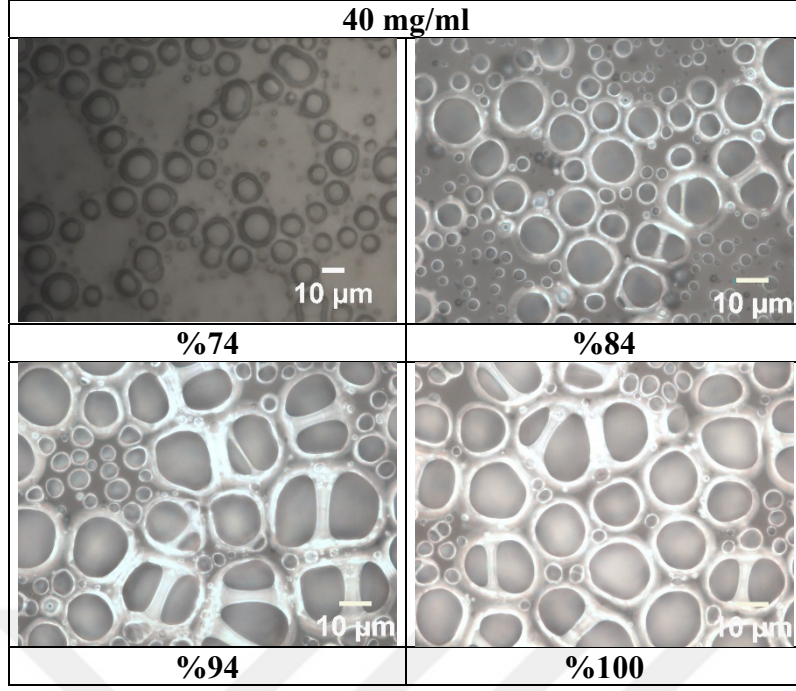
Şekil 5.1. PLA polimerinin 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



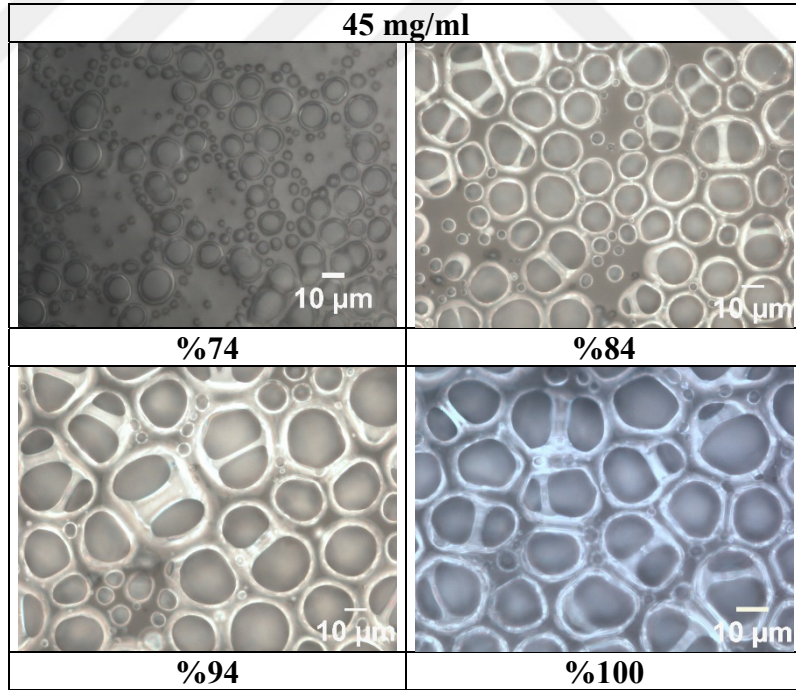
Şekil 5.2. PLA polimerinin 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



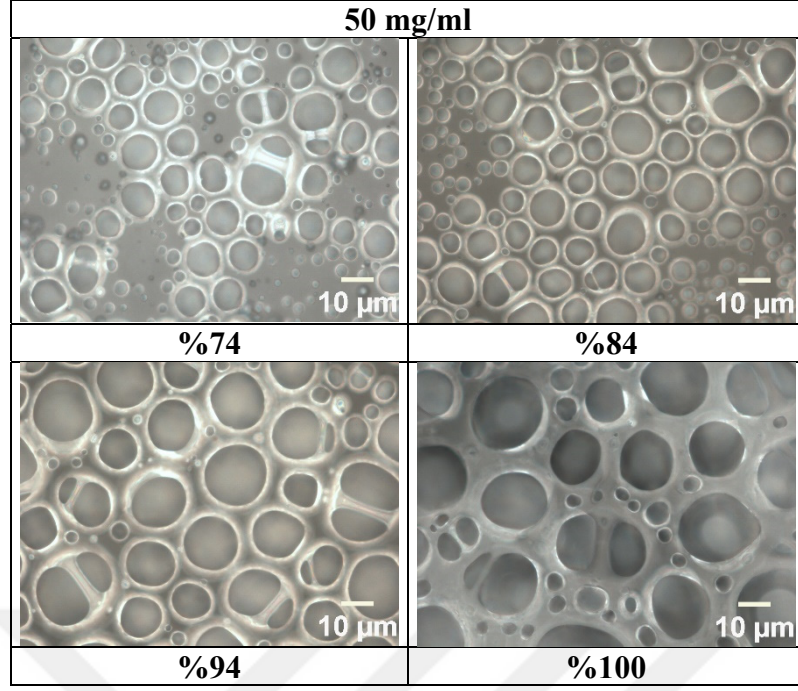
Şekil 5.3. PLA polimerinin 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



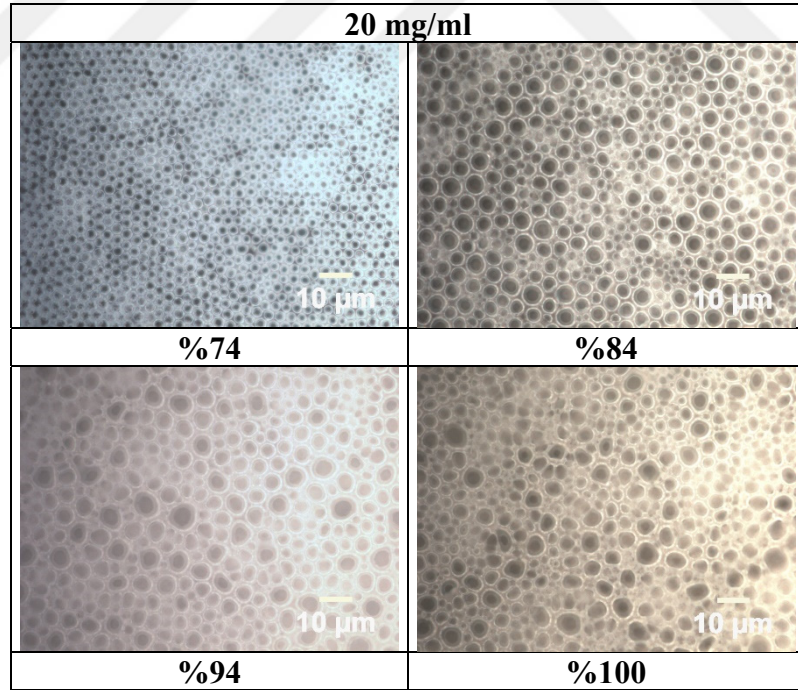
Şekil 5.4. PLA polimerinin 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



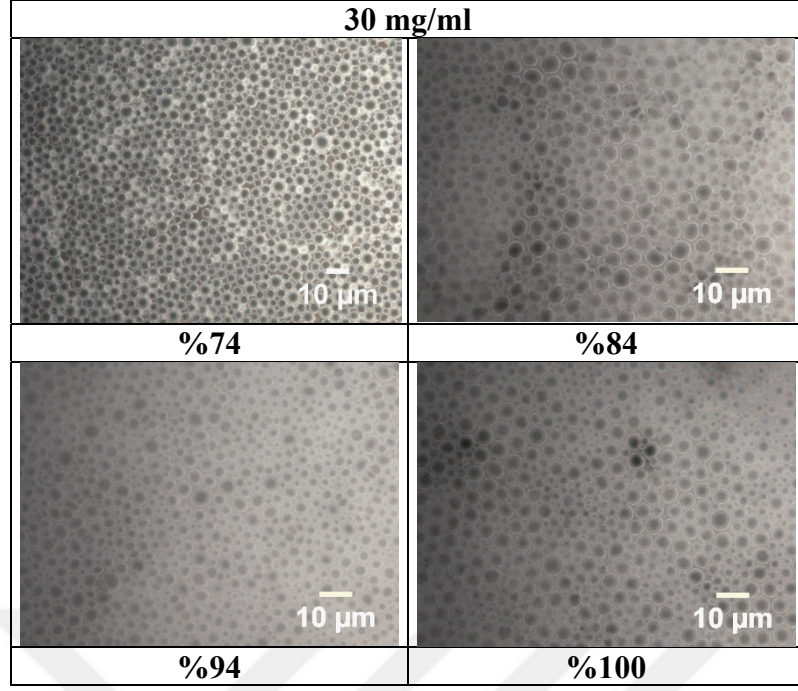
Şekil 5.5. PLA polimerinin 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



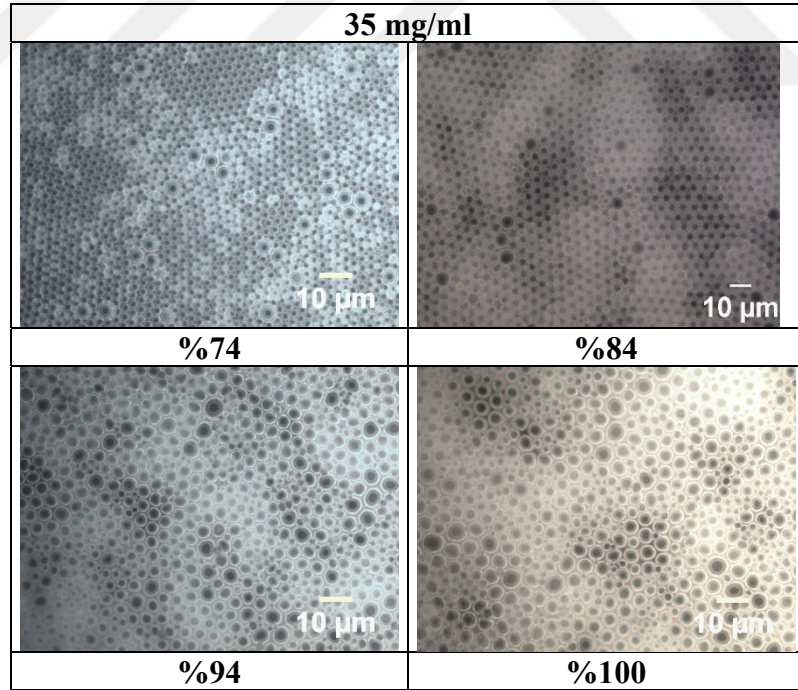
Şekil 5.6. PLA polimerinin 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



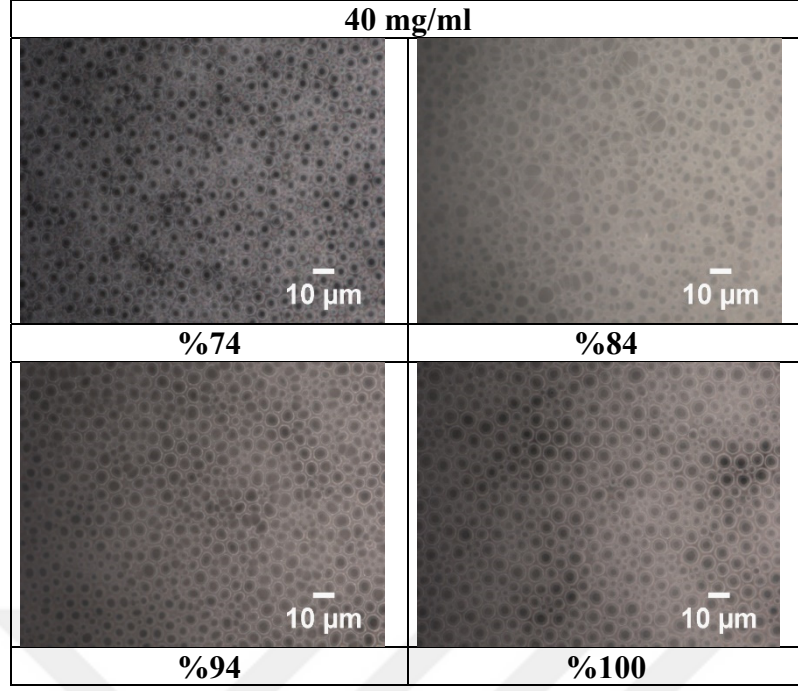
Şekil 5.7. PMMA polimerinin 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



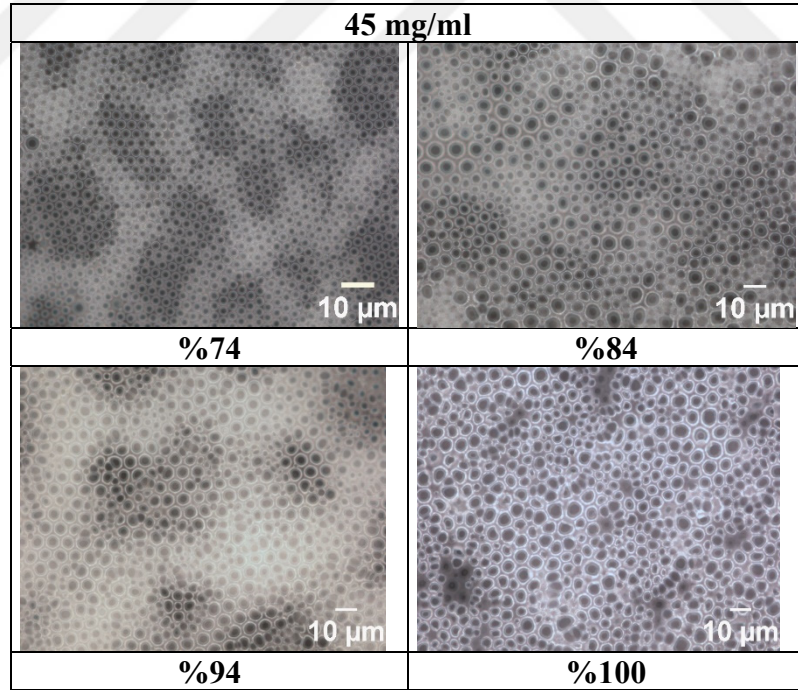
Şekil 5.8. PMMA polimerinin 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



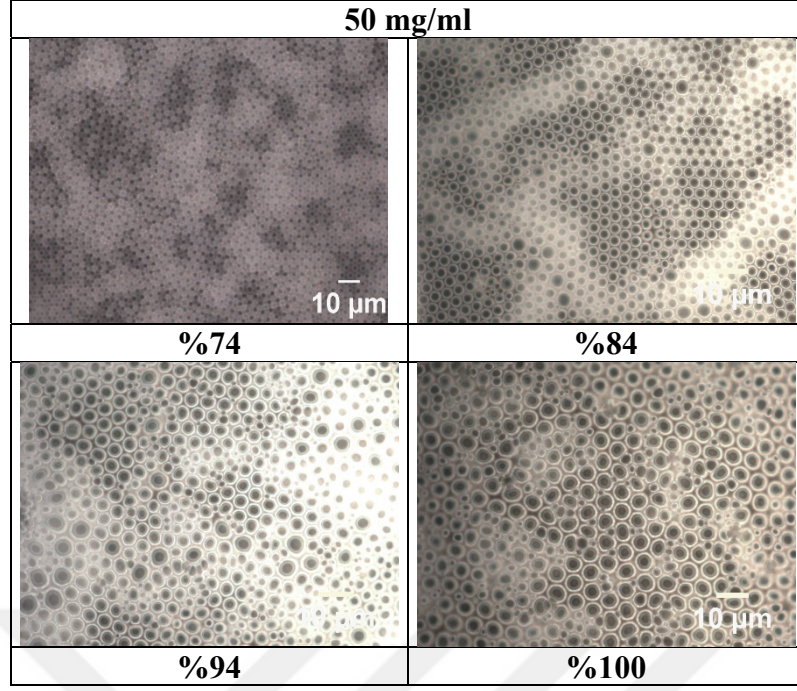
Şekil 5.9. PMMA polimerinin 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.10. PMMA polimerinin 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.11. PMMA polimerinin 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.12. PMMA polimerinin 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde verdiği nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

Çizelge 5.1 ve 5.2'de değişen konsantrasyon ve bağıl nem koşullarında saf PLA ve saf PMMA polimerlerinin ortalama por çapı değerleri görülmektedir. Her iki polimer içinde %74 bağıl nemden %100 bağıl neme doğru nem artışıyla birlikte ortalama por çapının da arttığı görülmektedir. Bağıl nem artışı ile por çapının artması birim alan başına kondense olan su damlacıklarının artışı sonucu polimer yüzey üzerinde daha büyük porlar oluşması anlamına gelmektedir [151]. Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere saf PLA polimerinden elde edilen gözenekli polimerik filmlerin ortalama por çapı değerleri yaklaşık minimum 8 ila maksimum 23  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Çizelge 5.2'den saf PMMA polimerinden elde edilen gözenekli polimerik filmlerin ortalama por çapı değerlerinin yaklaşık minimum 2 ila maksimum 6  $\mu\text{m}$  arasında değişmekte olduğu görülmektedir. Ortalama por çapı değerlerinden PMMA polimerinin teflon yüzeylerde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çaplarının PLA polimerinden elde edilen ortalama por çapı değerlerine göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Şekil 5.1-5.12'de verilen optik mikroskop görüntüleri ile de desteklenmektedir.

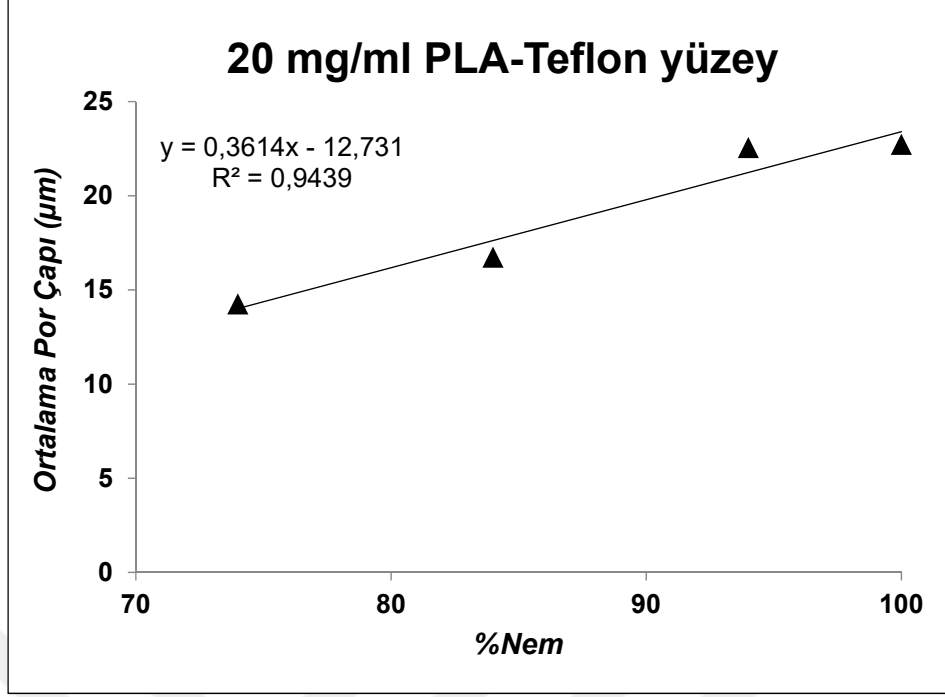
Çizelge 5.1. PLA polimerinin farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri.

<b>Konsantrasyon</b>	<b>Nem (%)</b>	<b>Ortalama Por Çapı (µm)</b>
<b>20 mg/ml</b>	100	22,73
	94	22,56
	84	16,74
	74	14,25
<b>30 mg/ml</b>	100	21,40
	94	20,78
	84	15,96
	74	9,44
<b>35 mg/ml</b>	100	22,01
	94	18,30
	84	14,90
	74	8,29
<b>40 mg/ml</b>	100	20,13
	94	17,41
	84	15,16
	74	9,46
<b>45 mg/ml</b>	100	19,61
	94	16,32
	84	13,81
	74	9,00
<b>50 mg/ml</b>	100	20,27
	94	19,19
	84	12,10
	74	11,05

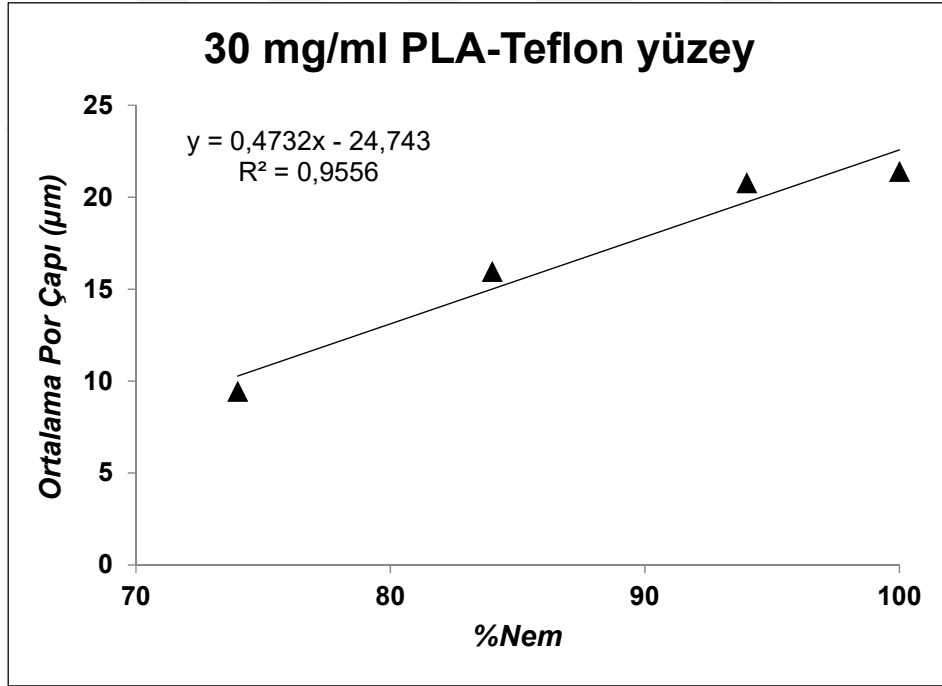
Çizelge 5.2. PMMA polimerinin farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri.

<b>Konsantrasyon</b>	<b>Nem (%)</b>	<b>Ortalama Por Çapı (µm)</b>
<b>20 mg/ml</b>	100	6,39
	94	4,93
	84	4,35
	74	3,54
<b>30 mg/ml</b>	100	5,75
	94	5,24
	84	5,07
	74	3,33
<b>35 mg/ml</b>	100	5,67
	94	4,53
	84	2,63
	74	2,10
<b>40 mg/ml</b>	100	5,74
	94	5,06
	84	4,77
	74	3,36
<b>45 mg/ml</b>	100	5,03
	94	4,30
	84	3,02
	74	1,87
<b>50 mg/ml</b>	100	6,06
	94	4,64
	84	2,92
	74	1,86

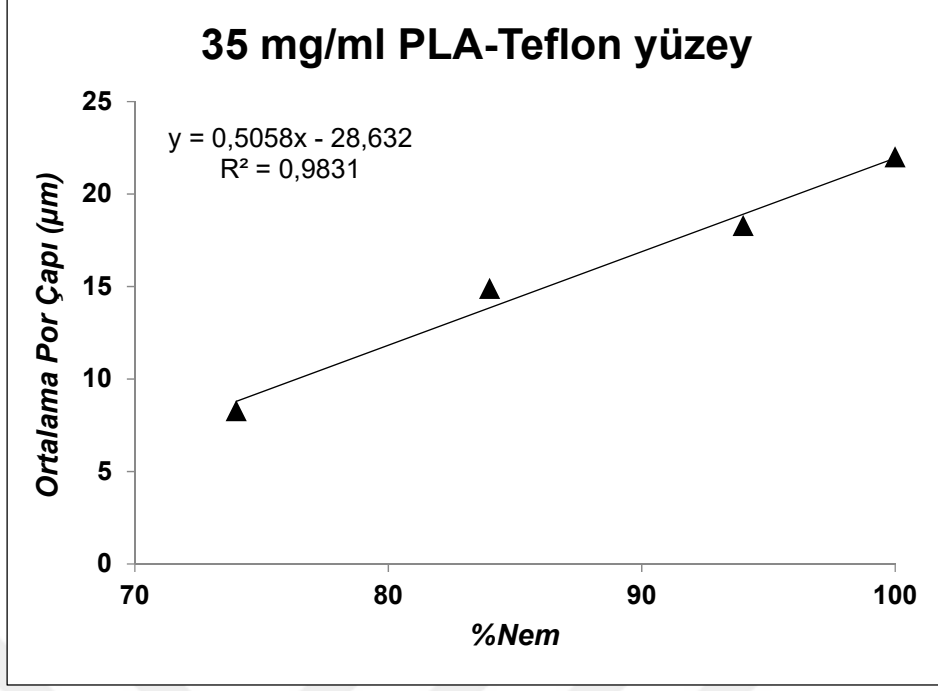
Şekil 5.13-5.18’de saf PLA polimerinin, Şekil 5.19-5.24’te ise saf PMMA polimerinin sırasıyla 20 mg/ml, 30 mg/ml, 35 mg/ml, 40 mg/ml, 45 mg/ml ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda ve farklı bağıl nemlerde teflon yüzeylerde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapı değerlerinin bağıl nem ile değişim grafikleri gösterilmektedir.



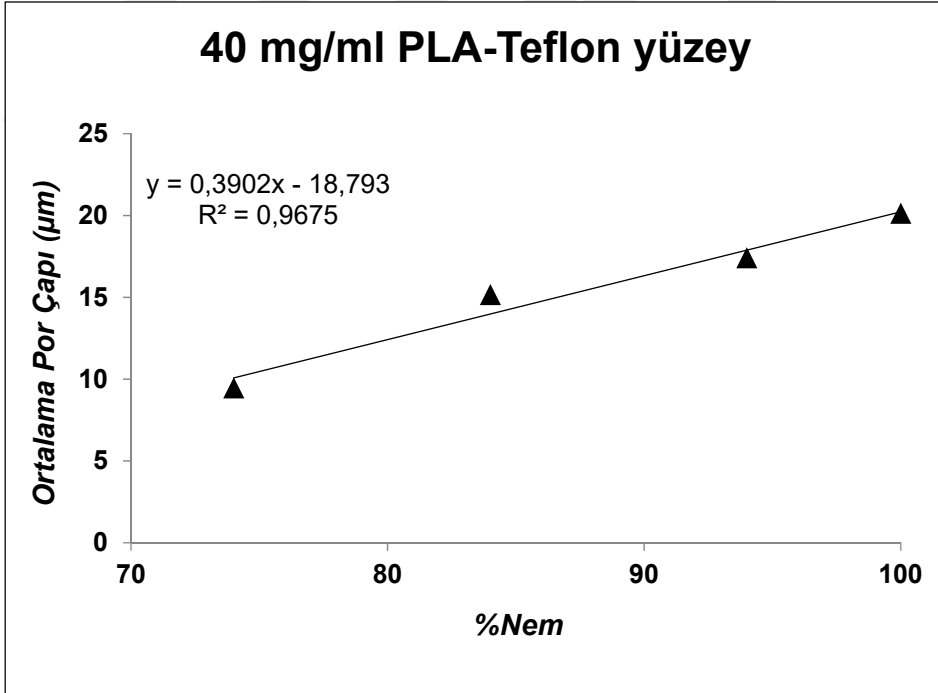
Şekil 5.13. 20 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



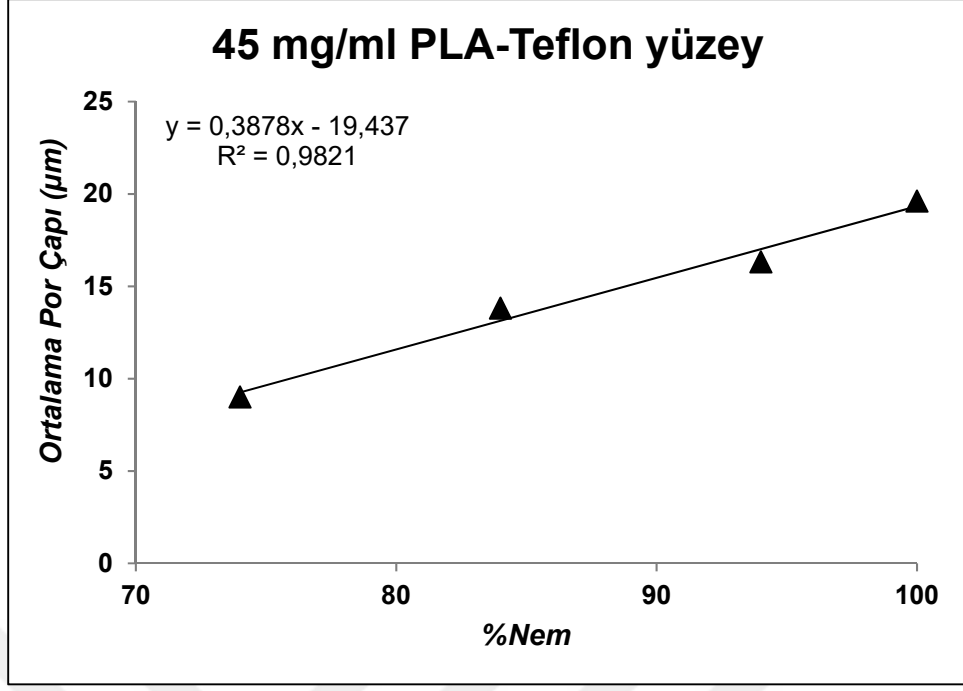
Şekil 5.14. 30 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



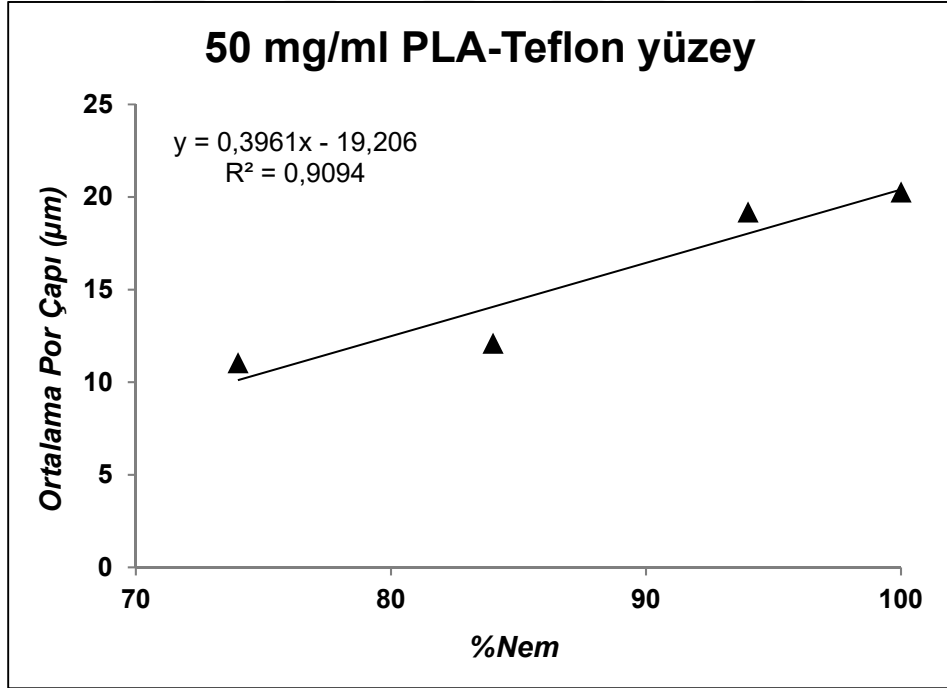
Şekil 5.15. 35 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



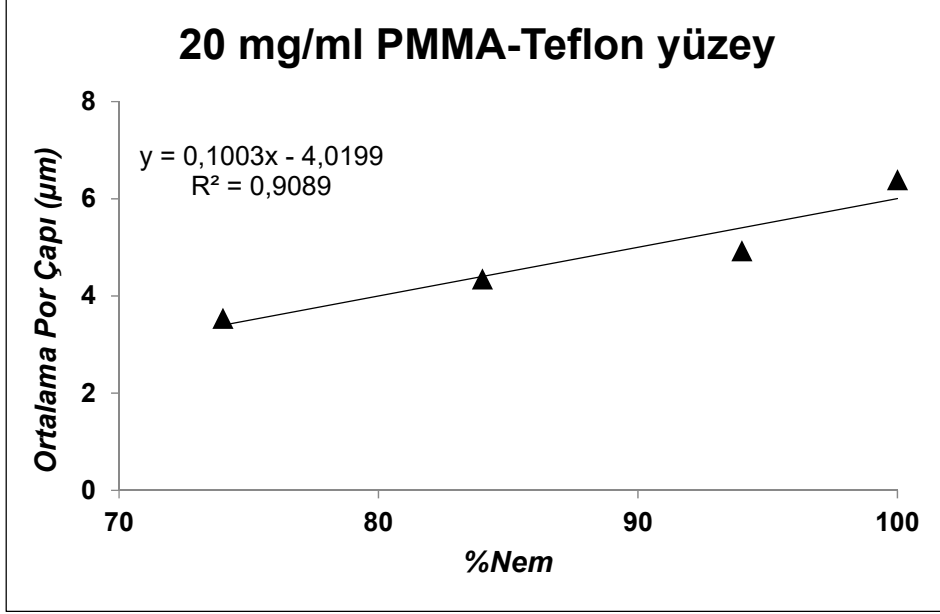
Şekil 5.16. 40 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



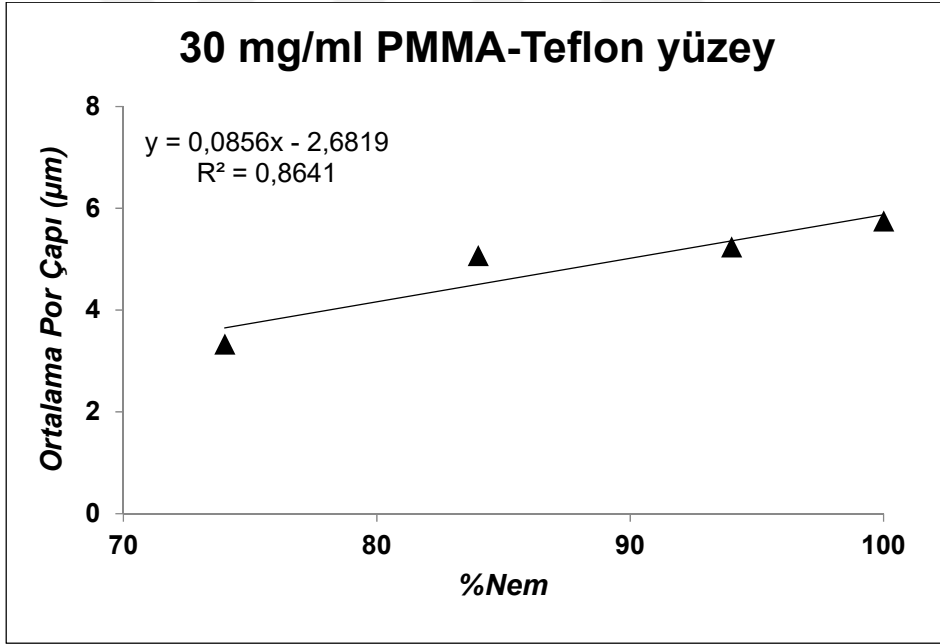
Şekil 5.17. 45 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



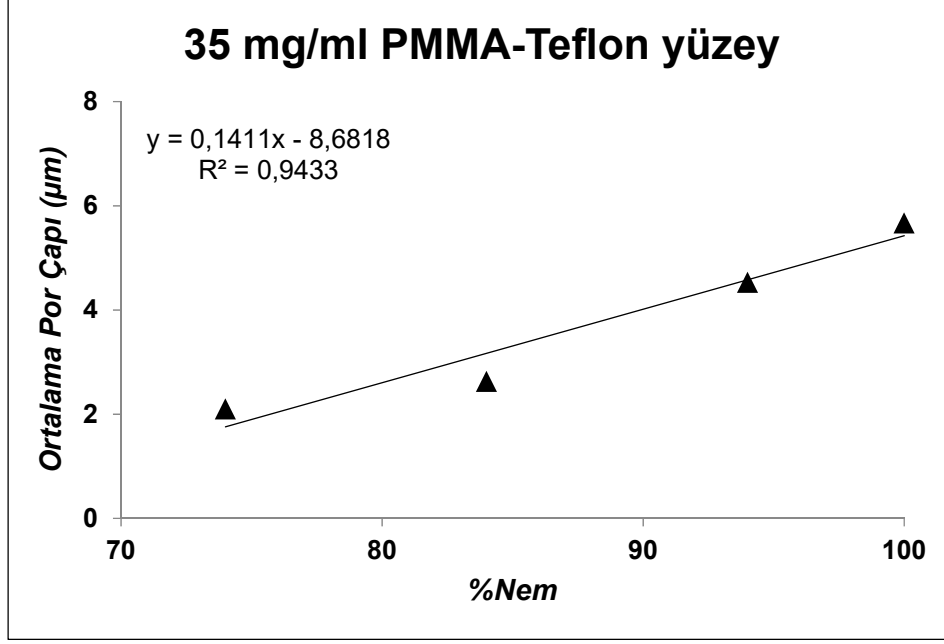
Şekil 5.18. 50 mg/ml konsantrasyondaki PLA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



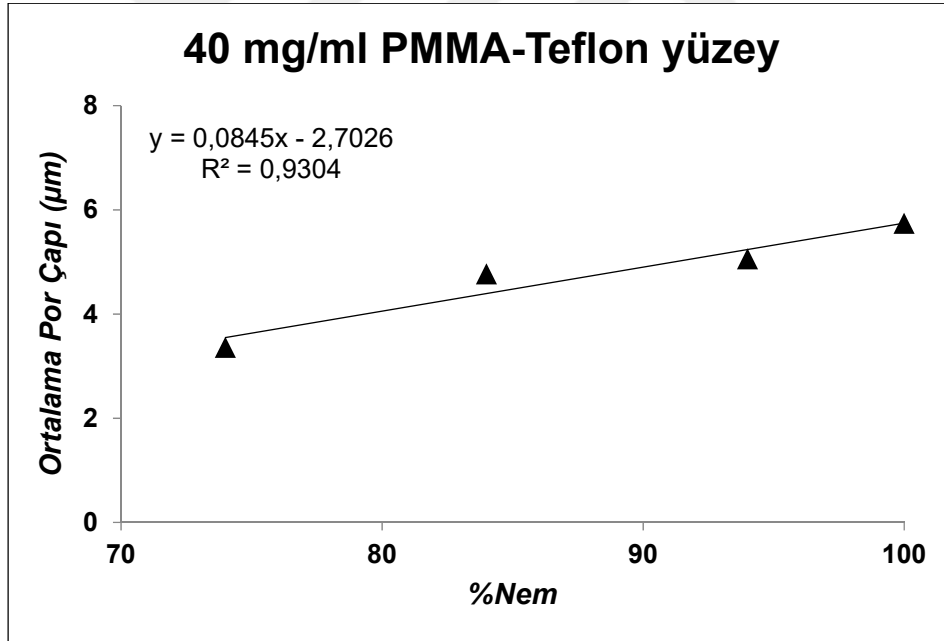
Şekil 5.19. 20 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



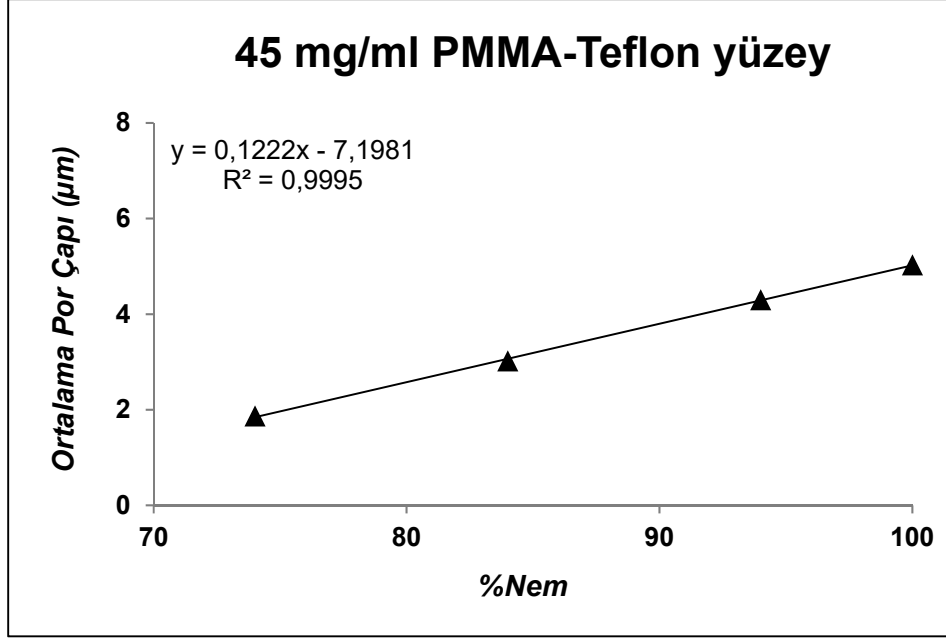
Şekil 5.20. 30 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



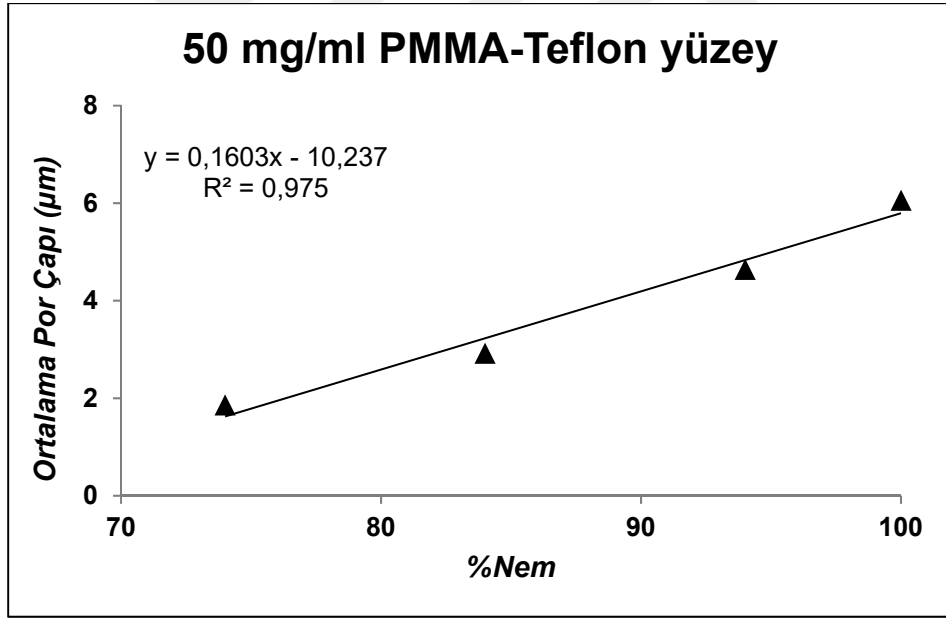
Şekil 5.21. 35 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.22. 40 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



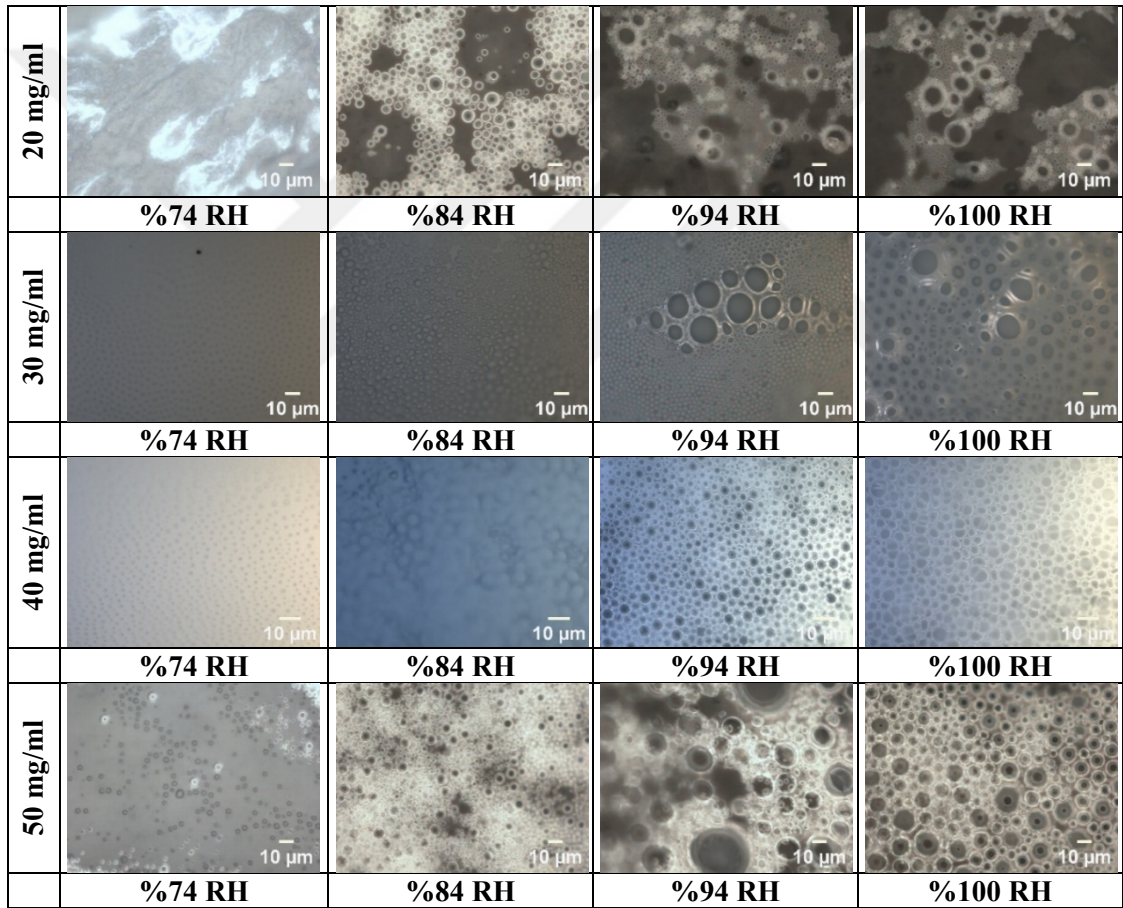
Şekil 5.23. 45 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



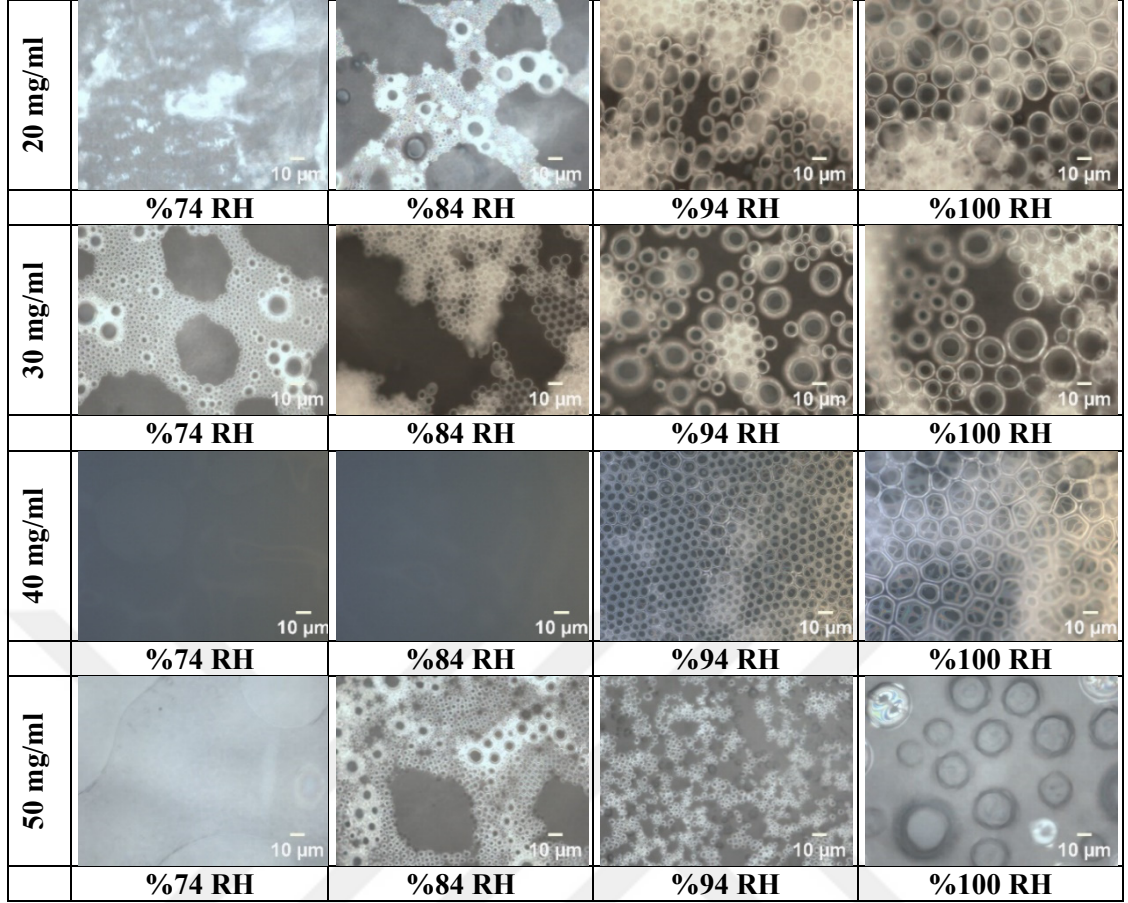
Şekil 5.24. 50 mg/ml konsantrasyondaki PMMA polimerinin teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.

Her ne kadar çok düzenli nefes figürleri elde edilememiş olsa da hem saf PLA için verilen Şekil 5.13-5.18'den ve hem de saf PMMA için verilen Şekil 5.19-5.24'den bağıl nem artışına bağlı olarak ortalama por çaplarının artış gösterdiği ve bu artışın lineer olduğu görülmektedir.

Saf PLA ve saf PMMA polimerlerinden teflon yüzeylerde istenen kalitede düzenli nefes figürleri elde edilemediği için PLA ve PMMA polimerlerinin %25PLA-%75PMMA, %75PLA-%25PMMA ve %50PLA-%50PMMA olmak üzere üç farklı karışımı üzerine çalışılmıştır. 25-75 ve 75-25 kombinasyonları için PLA-PMMA polimer karışımlarının farklı bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerine 20°C ortam sıcaklığında düzenli nefes figürleri verip vermediği 20 mg/ml, 30 mg/ml, 40 mg/ml ve 50 mg/ml konsantrasyonlar için denenmiştir. Şekil 5.25 %25PLA-%75PMMA karışımının, Şekil 5.26 ise %75PLA-%25PMMA karışımının farklı konsantrasyonlarda ve bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzey üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmede çekilmiş optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.

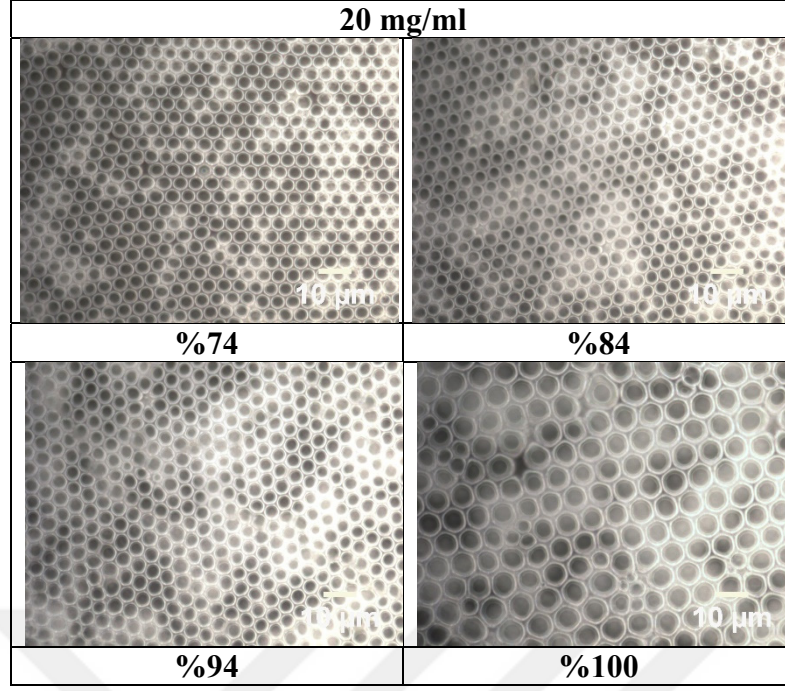


Şekil 5.25. %25PLA-%75PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

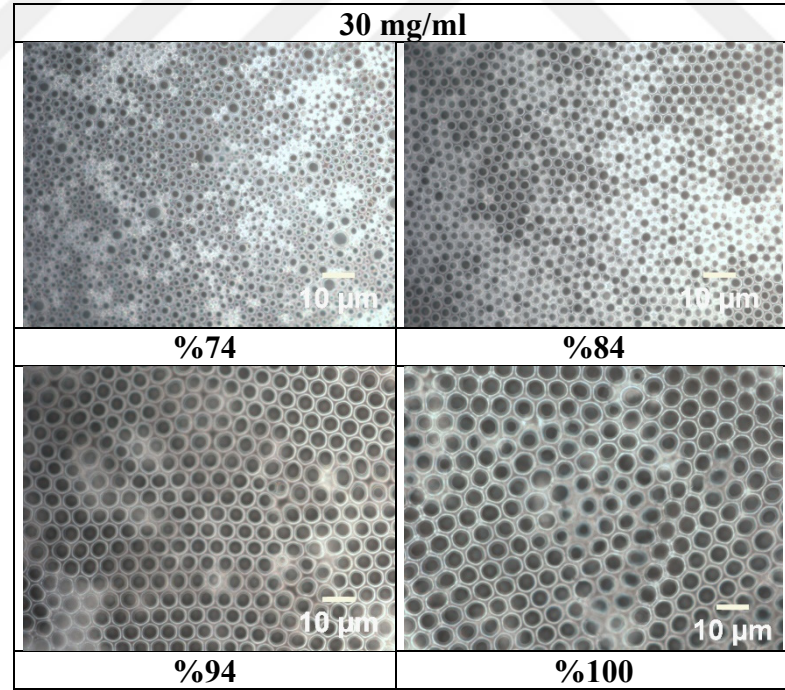


Şekil 5.26. %75PLA-%25PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

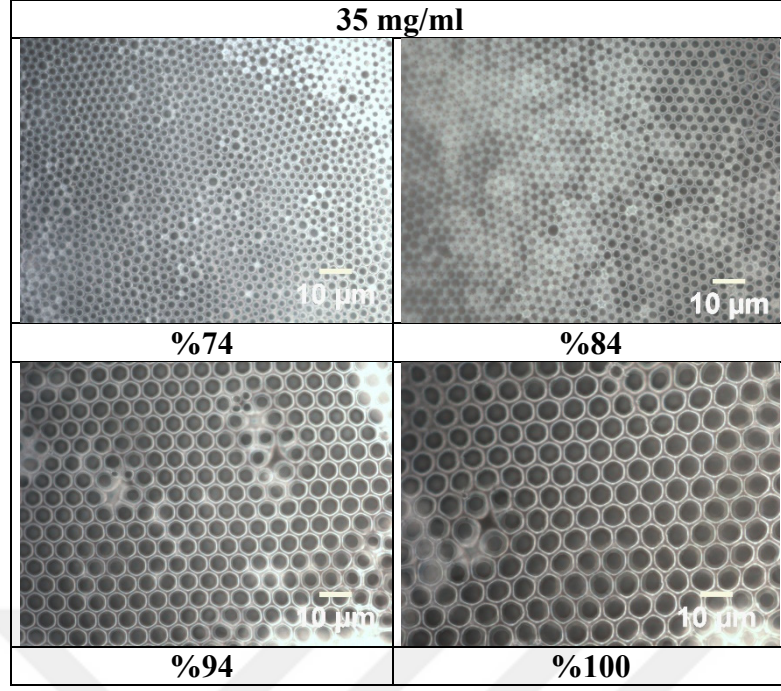
Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'dan görüldüğü üzere %25PLA-%75PMMA ve %75PLA-%25PMMA polimer karışımı düzenli nefes figürleri vermemektedir. Hatta bazı konsantrasyonlarda bazı bağıl nem değerleri için nefes figürü oluşumu dahi gözlenememiştir. Dolayısıyla %25PLA-%75PMMA ve %75PLA-%25PMMA polimer karışımları için ortalama por çapı değerleri hesaplanmamıştır. %25PLA-%75PMMA ve %75PLA-%25PMMA polimer karışımlarında başarılı olunamadığından %50PLA-%50PMMA polimer karışımı denenmiş ve 20 mg/ml, 30 mg/ml, 40 mg/ml ve 50 mg/ml konsantrasyonlar için başarılı sonuçlar elde edilince ara konsantrasyonlar olan 35 mg/ml ve 45 mg/ml konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Şekil 5.27-5.32'de %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde farklı bağıl nemlerde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir.



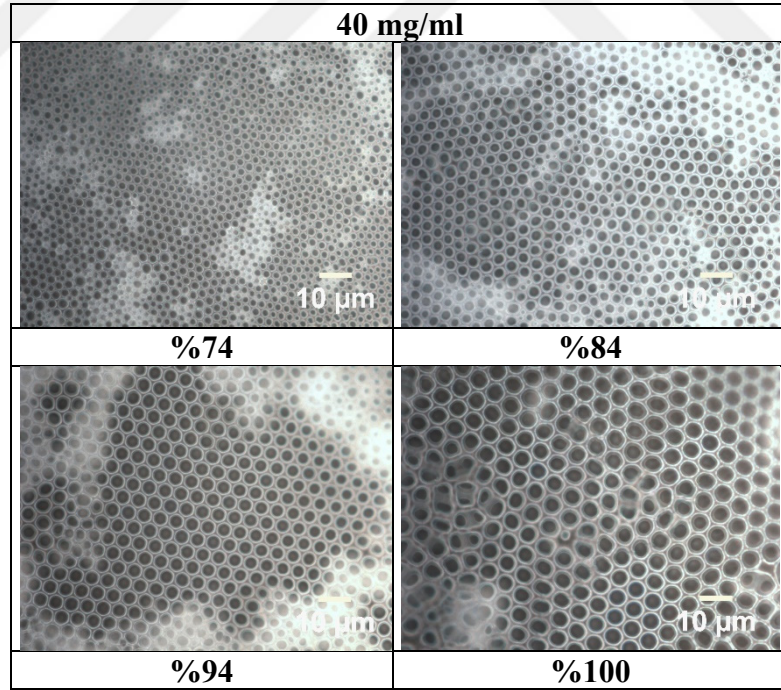
Şekil 5.27. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 20 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



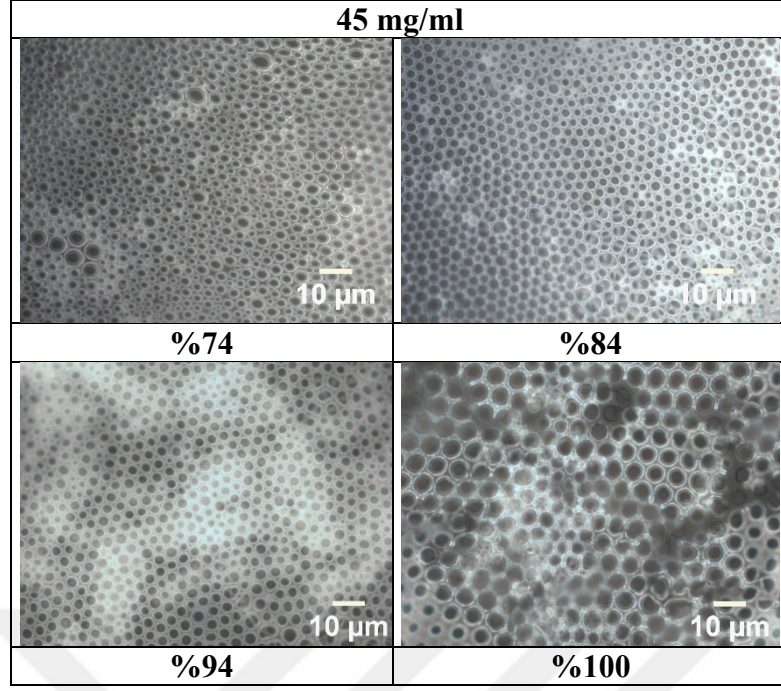
Şekil 5.28. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 30 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



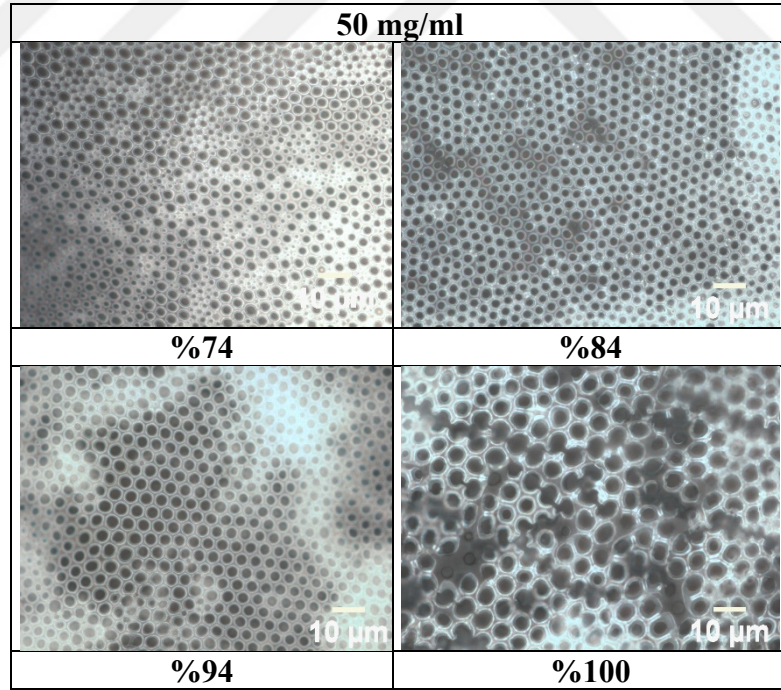
Şekil 5.29. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 35 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 5.30. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 40 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



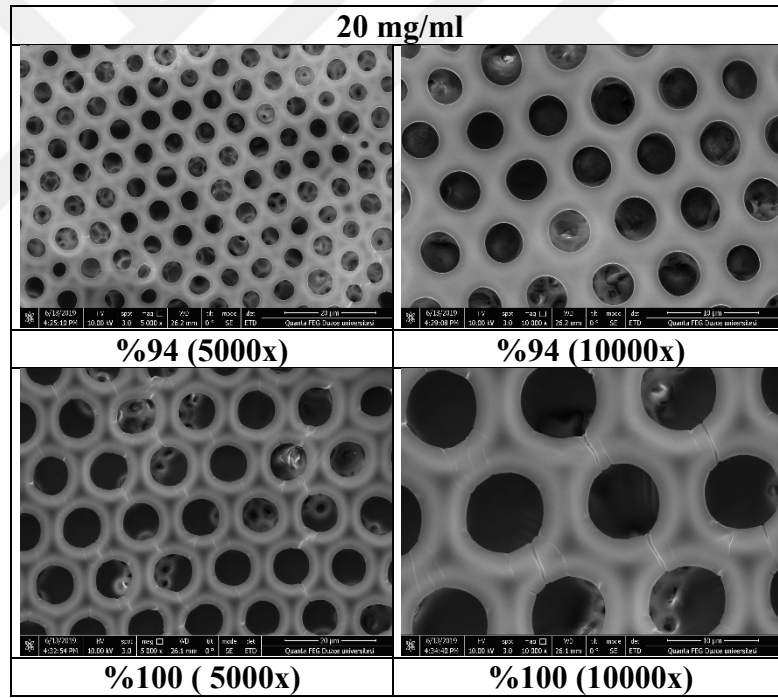
Şekil 5.31. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 45 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.



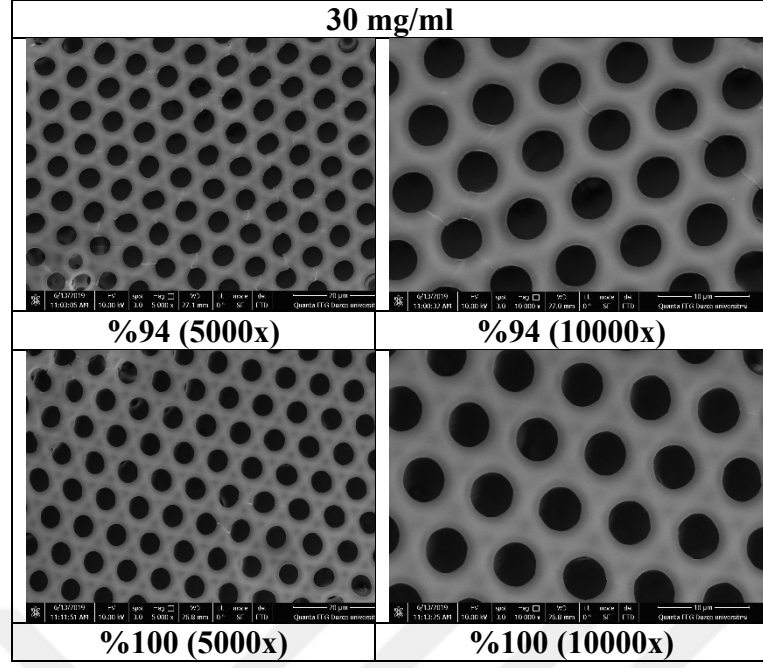
Şekil 5.32. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 50 mg/ml konsantrasyonda ve farklı bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 500x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri.

%50PLA-%50PMMA polimer karışımı için Şekil 5.27-5.32’de verilen nefes figürlerin 20 mg/ml konsantrasyon için neredeyse tüm nem değerlerinde, 30, 35 ve 40 mg/ml konsantrasyonlar için %84, %94 ve %100 bağıl nemlerde (özellikle %94 ve %100 bağıl nemlerde) oldukça düzenli ve sıralı nefes figürleri verildiği görülmektedir. PLA-PMMA karışımlarının %50-%50 kompozisyonda homojen karışımlar verdiği Nuruddin ve arkadaşları tarafından da kanıtlanmıştır [152]. 45 ve 50 mg/ml konsantrasyonlar içinse konsantrasyon çok arttığı için bu düzenin nispeten bozulduğu görülmektedir. Konsantrasyon artışı ile kondense olan su damlacıklarının polimer filmi delmesi zorlaşmakta ve bu durum daha düzensiz yapıların oluşmasına neden olmaktadır [84], [153], [154].

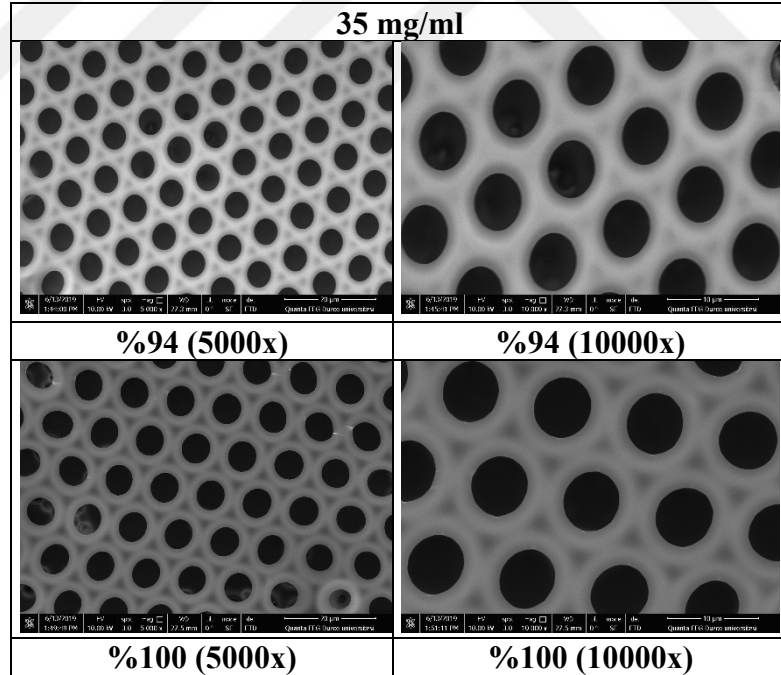
Şekil 5.33-5.36’da %50PLA-%50PMMA polimerinin düzenli sıralı nefes figürleri verdiği 20 mg/ml, 30 mg/ml, 35 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyondaki 20°C’de teflon yüzeyler üzerinde %94 ve %100 bağıl nemlerde vermiş olduğu nefes figürlerinin 5000x ve 10000x büyütmelerdeki taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerini göstermektedir.



Şekil 5.33. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 20 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C’de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin 5000x ve 10000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 5.34. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 30 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM görüntüleri.



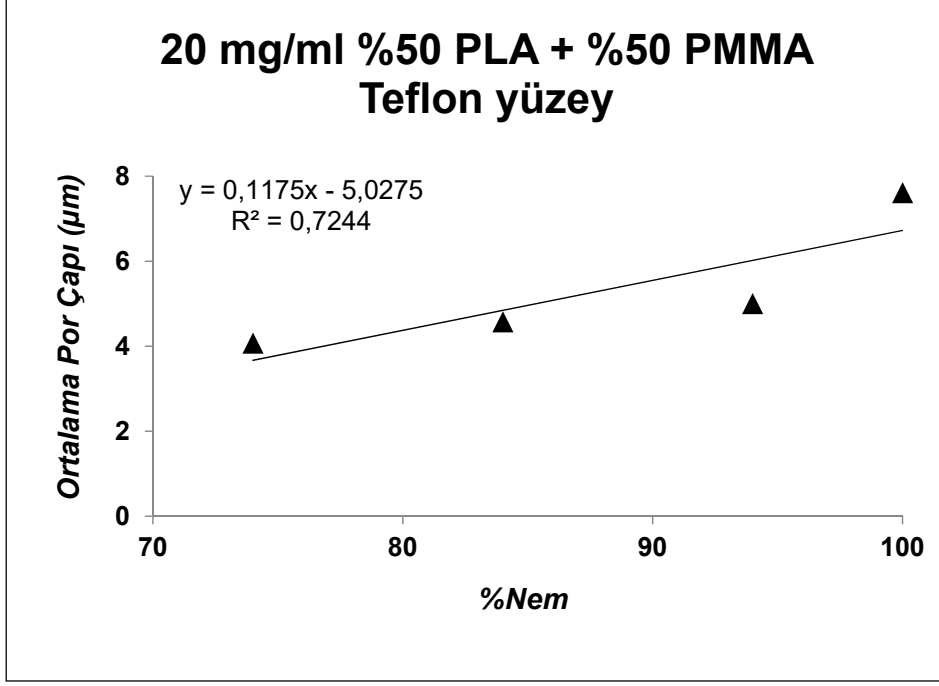
Şekil 5.35. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 35 mg/ml konsantrasyonda, %94 ve %100 bağıl nemlerde 20°C'de teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin 5000x ve 10000x büyültmelerdeki SEM görüntüleri.



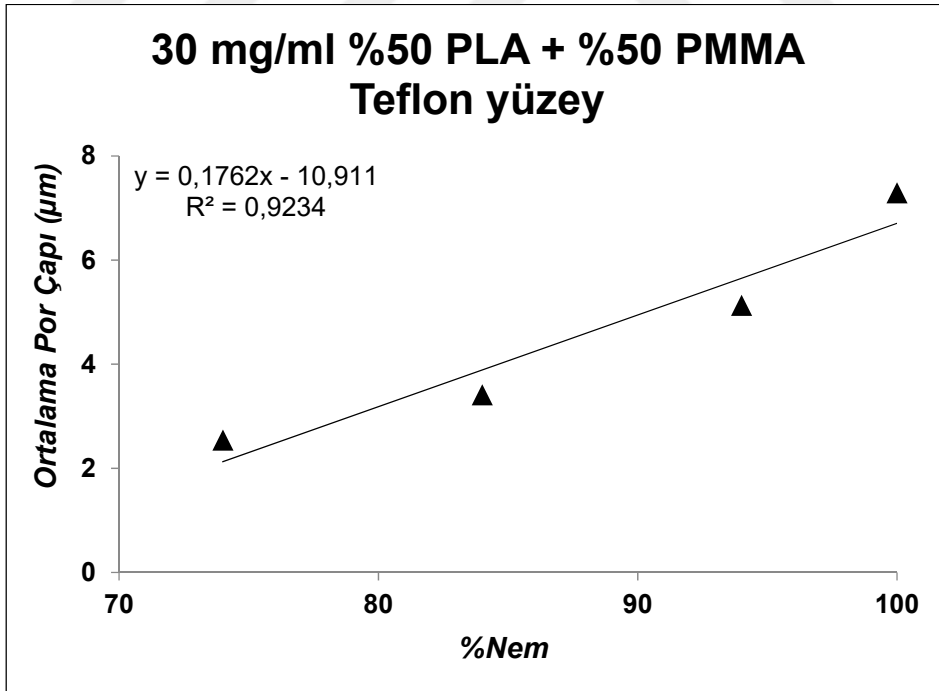
Çizelge 5.3. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının farklı konsantrasyon ve bağıl nemlerde teflon yüzeyler üzerinde ölçülen ortalama por çapı değerleri.

<b>Konsantrasyon</b>	<b>Nem (%)</b>	<b>Ortalama Por Çapı (µm)</b>
<b>20 mg/ml</b>	100	7,61
	94	5,00
	84	4,57
	74	4,07
<b>30 mg/ml</b>	100	7,29
	94	5,13
	84	3,41
	74	2,54
<b>35 mg/ml</b>	100	9,26
	94	6,26
	84	3,21
	74	2,20
<b>40 mg/ml</b>	100	7,18
	94	5,38
	84	4,18
	74	2,27
<b>45 mg/ml</b>	100	6,48
	94	5,00
	84	3,63
	74	2,35
<b>50 mg/ml</b>	100	6,48
	94	4,26
	84	3,51
	74	2,17

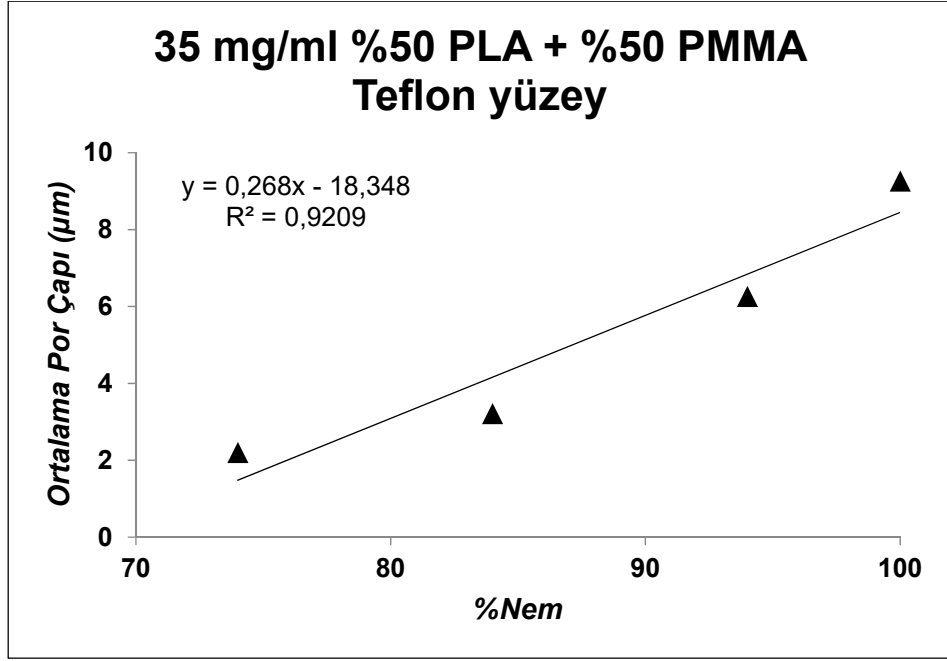
Şekil 5.37-5.42'den %50PLA-%50PMMA polimer karışımının sırasıyla 20 mg/ml, 30 mg/ml, 35 mg/ml, 40 mg/ml, 45 mg/ml ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda ve farklı bağıl nemlerde teflon yüzeylerde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapı değerlerinin bağıl nem ile değişim grafikleri gösterilmektedir.



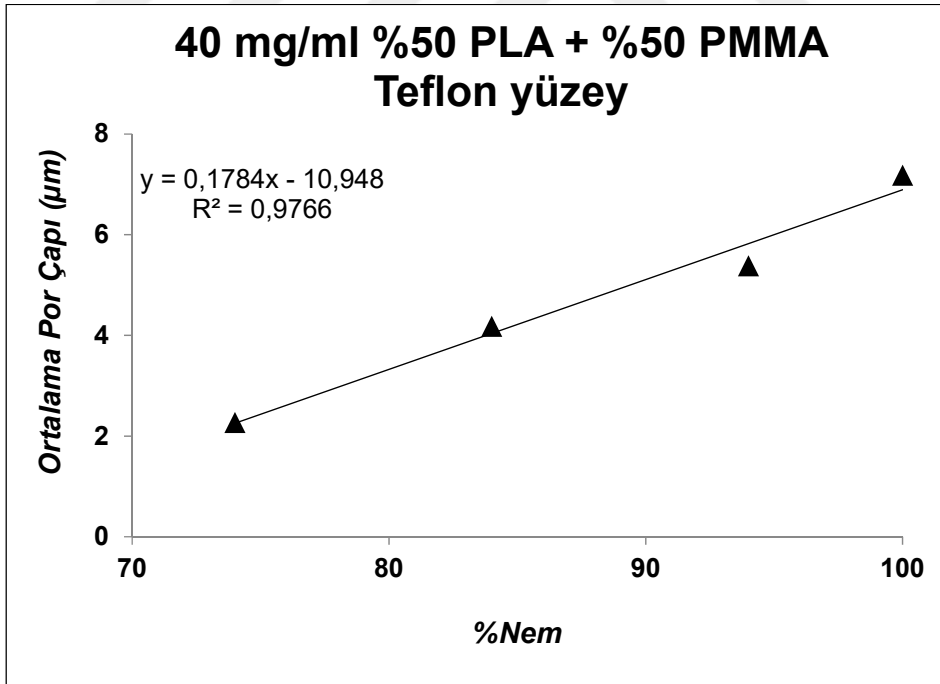
Şekil 5.37. 20 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



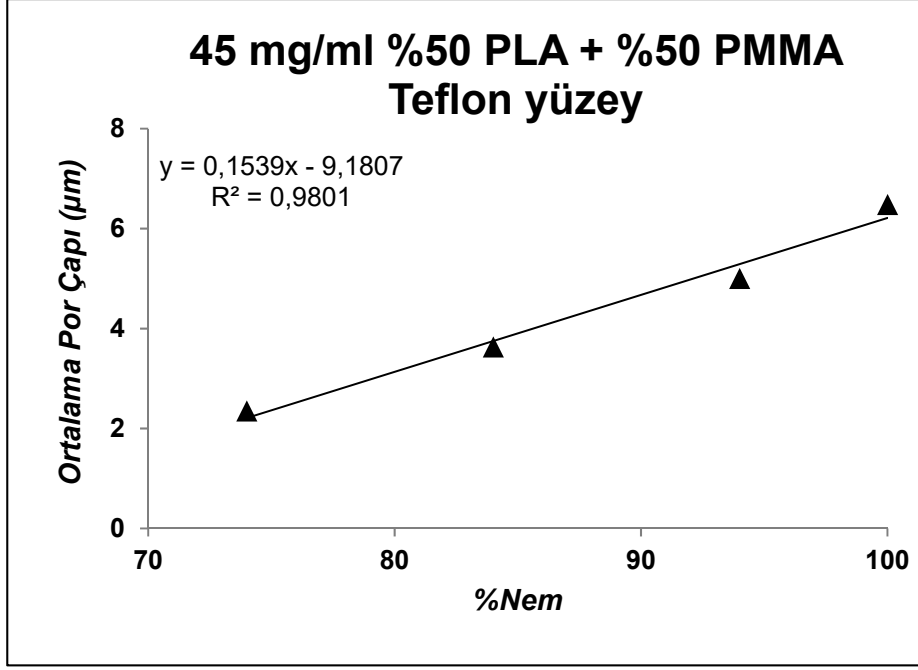
Şekil 5.38. 30 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerinin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



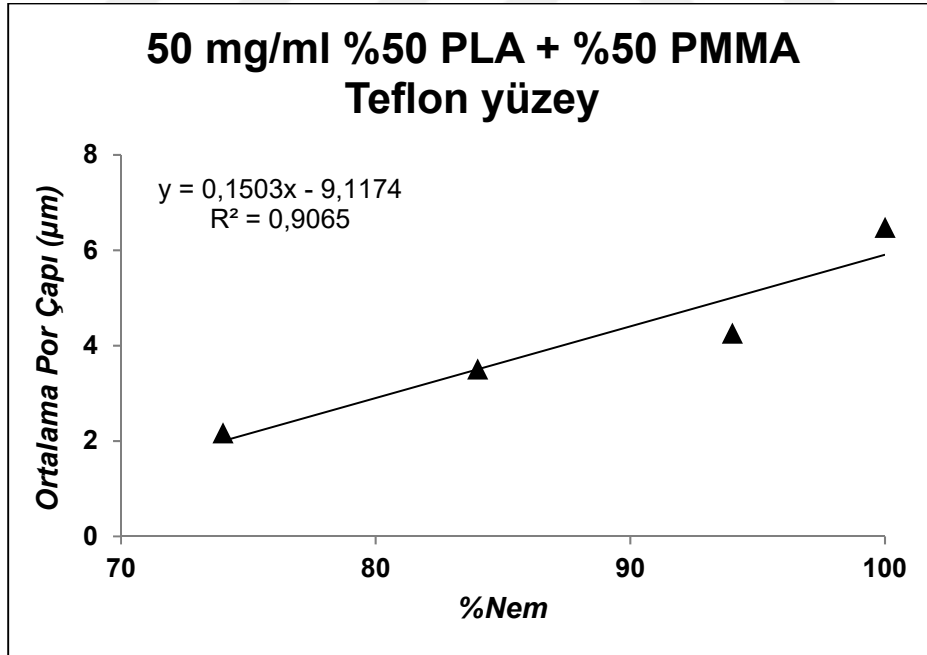
Şekil 5.39. 35 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağlı nemle değişimi.



Şekil 5.40. 40 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağlı nemle değişimi.



Şekil 5.41. 45 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.



Şekil 5.42. 50 mg/ml konsantrasyondaki %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş olduğu nefes figürlerin ortalama por çapının bağıl nemle değişimi.

Şekil 5.37-5.42'den görüldüğü üzere %50PLA-%50PMMA polimer karışımı için ortalama por çapı değerlerinin bağıl nem ile değişimi genel olarak oldukça lineerdir. Çizelge 5.4, 20, 30, 35, 40, 45 ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda saf PLA, saf PMMA polimerlerinin ve %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzey üzerinde elde edilen nefes figürleri üzerinde ölçülen su denge temas açısı değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.4. PLA, PMMA polimerleri ve %50PLA-%50PMMA polimer karışımlarından elde edilen nefes figürleri üzerinde ölçülen su denge temas açısı değerleri.

Konsantrasyon	Nem %	Denge Temas Açısı, $\theta_e$ , (°)		
		PLA	PMMA	%50PLA-%50PMMA
20 mg/ml	74	86	66	79
	84	91	88	84
	94	92	85	87
	100	85	83	89
30 mg/ml	74	70	72	79
	84	85	87	86
	94	83	70	87
	100	85	79	93
35 mg/ml	74	79	84	62
	84	86	88	76
	94	89	84	83
	100	80	84	87
40 mg/ml	74	88	88	72
	84	66	86	74
	94	85	85	82
	100	88	80	86
45 mg/ml	74	83	72	66
	84	90	57	69
	94	90	65	70
	100	93	84	82
50 mg/ml	74	86	75	64
	84	92	71	84
	94	91	69	85
	100	91	86	86

Çizelge 5.4'ten görüldüğü üzere denge temas açısı değerleri, değişen nem ve konsantrasyon koşullarında saf PLA için 66°-93°, saf PMMA için 57°-88°, %50PLA-%50PMMA polimer karışımı için ise 62°-93° arasında değişkenlik göstermektedir. Saf PLA ve saf PMMA gözenekli polimerleri nem artışı ile birlikte düzenli bir temas açısı artışı veya azalması göstermezken, %50PLA-%50PMMA karışımı gözenekli polimerleri nem artışı (dolayısıyla ortalama por çapı artışı) ile birlikte düzenli olarak artan bir temas açısı artışı göstermektedir. Bu durumun nem artışı ile birlikte yüzeylere kondense olan su damlalarının büyüklüğünün ve açmış oldukları porların büyüklüklerinin artması ve hidrofobik hava paketçikleri vazifesi gören bu porlar üzerinde su damlasının daha yüksek temas açısı değerleri vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıkışan hava aynı zamanda arayüzeydeki temas alanını azaltarak yapışma kuvvetlerini azaltmakta ve literatürde mikroorganizma yapışmasını bastırmada önemli bir rol oynamaktadır [155].

Saf PLA ve saf PMMA polimerlerinden nefes figür oluşumu olmadan düz morfolojiye sahip yüzeyler elde etmek için 30 mg/ml konsantrasyonda daldırarak kaplama tekniği ile elde edilen yüzeylerin van Oss-Good eşitliği olarak verilen Denklem (3.6) kullanılarak serbest yüzey enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Test sıvısı olarak saf su, metilen iyodür, etilen glikol ve formamid kullanılmıştır. Bu test sıvıları kullanılarak hesaplanan denge temas açısı değerleri ve serbest yüzey enerjisi değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Test sıvılarının 30 mg/ml konsantrasyonda düz ve gözeneksiz olarak üretilen PLA ve PMMA polimer yüzeyler üzerinde verdiği su denge temas açısı değerleri ve van Oss-Good eşitliğine göre hesaplanan serbest yüzey enerjisi değerleri.

Polimer	$Su$ $\theta$	EG $\theta$	Form $\theta$	MeI <sub>2</sub> $\theta$	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma^{AB}$	$\gamma_s^{tot}$
PLA	71	54	56	32	43,4	0,0	12,0	0,0	43,4
PMMA	68	51	57	27	45,4	0,0	13,5	0,0	45,4

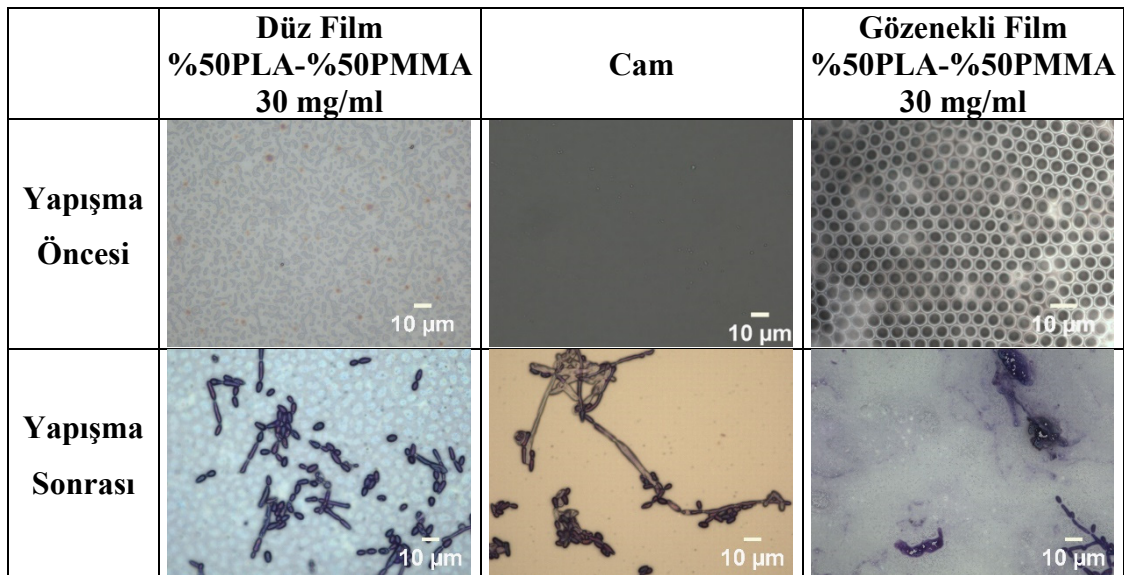
Çizelge 5.5'ten saf PLA ve saf PMMA polimerlerinin serbest yüzey enerjisi değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu çizelgeden ayrıca saf PLA ve saf PMMA polimerleri için düz ve gözeneksiz yüzeylerde ölçülen denge temas açılarının nefes figürlerin elde edildiği gözenekli yüzeylerde ölçülen denge temas açısı değerlerine (Çizelge 5.4) nazaran genellikle nispeten daha düşük değerlerde olduğu da söylenebilir.

Bu çalışmada en düzenli yapıya sahip olan %50PLA-%50PMMA polimer

karışımlarından elde edilen nefes figürlerinden 30 mg/ml konsantrasyonda %94 bağıl nemde üretilen temsili bir örnek film aynı konsantrasyonda daldırarak kaplama tekniği ile cam yüzeye kaplanan gözeneksiz %50PLA-%50PMMA polimer karışımlarından elde edilen düz film ve düz cam yüzey üzerine literatürde fırsatçı bir patojen olarak bilinen *Candida* mikroorganizmalarından *Candida albicans* (*C. albicans*) türünün yapışmasını incelemek üzere bir deneme gerçekleştirilmiş ve bu deneme sonucunda *C. albicans* türünün en fazla düz polimerik yüzeylere, en az gözenekli polimerik yüzeylere yapıştığı tespit edilmiştir. *C. albicans* türünün farklı yüzeylerde gösterdiği yüzey kaplama oranı değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir. Şekil 5.43, yüzeylerin *C. albicans* yapışması öncesi ve sonrası 500x büyütmede görüntülenen optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.

Çizelge 5.6. Yüzeylere tutunan *C. albicans*'ın yüzey kaplama oranı değerleri.

Yüzey Türü	<i>C. albicans</i> Yüzey Kaplama Oranı; (%)
%50PLA-%50PMMA (Düz Film)	14,15
Cam	11,92
%50PLA-%50PMMA (Gözenekli Film)	7,76



Şekil 5.43. Yüzeylerin *C. albicans* yapışması öncesi ve sonrası 500x büyütmede görüntülenen optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 5.43 ve Çizelge 5.6'dan görüldüğü üzere *C. albicans*'ın yüzeyleri kaplama oranı sıralaması Düz film>Cam>Gözenekli film şeklindedir. *C. albicans*'ın en fazla düz filme yapıştığı görülmektedir ve yüzey kaplama oranı %14,15 olarak ölçülmüştür. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının 30 mg/ml konsantrasyonundan sentezlenen gözenekli polimerik film üzerinde de yapışma olduğu tespit edilmiştir ancak düz filme göre bu oran düşük olup, yüzey kaplama oranı %7,76'dır. Ayrıca düz film kadar olmasa da cam yüzey üzerine de *C. albicans*'ın yapıştığı görülmektedir. Cam yüzey üzerinde göstermiş olduğu %11,92 yüzey kaplama oranı ile düz filmde daha düşük, gözenekli filmde ise daha yüksek bir yapışma oranı sergilemiştir. Düz film ve cam arasındaki bu farkın *C. albicans* mikroorganizmalarının pürüzlü yüzeylere yapışmayı sevdiğinden ötürü kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bu tip mikroorganizmaların pürüzlü yüzeylerde kendilerini koruyabilecekleri bir alan arama gereksinimleri vardır ve pürüzlü yüzeylerin ihtiva ettiği çukur, girinti ve kusurlar onlar için bulunmaz birer fırsattır [156]-[159].

Düz ve gözenekli filmler arasındaki farkın sebebinin ise gözenekli yüzeyler üzerindeki porlara sıkışan hava paketçiklerinin ara yüzeyle teması azaltması ve dolayısıyla yapışma kuvvetini azaltarak mikroorganizma yapışmasını önlemesi olduğu düşünülmektedir [155].

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında PLA ve PMMA polimerlerinin ve bu polimerlerin ağırlıkça %25-%75, %75-%25 ve %50-%50 oranlardaki karışımlarının farklı konsantrasyonlarda ve farklı bağıl nemlerde statik koşullarda 20°C ortam sıcaklığında teflon yüzeyler üzerine nefes figürü yöntemi ile gözenekli polimerik film sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gözenekli polimerik filmlerin por çapı büyüklüğü ve düzenli diziliminin karakterizasyonu için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca polimerik filmlerin temas açısı ölçümleri ve serbest yüzey enerjisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

Saf PLA ve saf PMMA polimerlerinin farklı konsantrasyonlarda ve farklı bağıl nemlerde düzensiz, dağınık ve sıralı olmayan morfolojiler verdiği, ancak saf PMMA polimerinden elde edilen nefes figürlerin saf PLA'dan elde edilen nefes figürlere nazaran nispeten daha düzenli oldukları ve daha küçük gözenek çaplarına sahip oldukları tespit edilmiştir.

Daha düzenli yapılar elde etmek adına çalışılan %25PLA-%75PMMA ve %75PLA-%25PMMA karışımlarından teflon yüzeyler üzerinde elde edilen nefes figürlerinden de düzenli sıralı yapılar elde edilemediği, hatta bazı nem değerlerinin hiç nefes figürü vermediği gözlemlenmiştir. Ancak %50PLA-%50PMMA polimer karışımının teflon yüzeyler üzerinde vermiş oldukları nefes figürler incelendiğinde özellikle %94 ve %100 gibi yüksek bağıl nem koşullarında 30, 35 ve 40 mg/ml konsantrasyonlar için oldukça düzenli ve sıralı yapılar sergilediği tespit edilmiştir. 20 mg/ml konsantrasyon için neredeyse tüm nemlerde düzenli yapılar elde edilirken, 45 ve 50 mg/ml konsantrasyonlarda aşırı konsantrasyon artışından yoğunlaşan su damlalarının polimer filmi delmesindeki zorluktan ötürü düzende yer yer bozulmalar olduğu görülmüştür. Genel olarak tüm polimer türlerinde artan bağıl nem ile birlikte gözenekli polimerik filmlerin ortalama por çapı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir ve bu artışlar lineerdir.

Saf PLA ve saf PMMA gözenekli polimer filmleri nem artışı ile birlikte düzenli bir temas açısı artışı veya azalması göstermezken %50PLA-%50PMMA karışımı için bağıl nem artışı ile birlikte bu yüzeyler üzerinde ölçülen su denge temas açısı değerlerinde düzenli bir artış olduğu görülmüştür. Bu durumun nem artışı ile birlikte yüzeylere kondense olan

su damlalarının büyüklüğünün ve açmış oldukları porların büyüklüklerinin artması ve hidrofobik hava paketçikleri vazifesi gören bu porlar üzerinde su damlasının daha yüksek temas açısı değerleri vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmada ilaveten 30 mg/ml konsantrasyonda ve %94 bağıl nemde sentezlenen %50PLA-%50PMMA gözenekli polimerik filmler üzerinde *Candida albicans* (*C. albicans*) türü mayanın tutunmasının bu filmin gözeneksiz düz haline ve cam yüzeye göre çok daha az olduğu tespit edilmiştir. *C. albicans* mikroorganizmaları genellikle pürüzlü yüzeylerin ihtiva ettiği çukur, girinti ve kusurlarda birikerek kendilerine bir koruma alanı oluşturma meyilinde olduklarından, %50PLA-%50PMMA polimer karışımının düz filmine birikmeyi cam yüzeye birikmeye nazaran daha fazla tercih etmektedirler. %50PLA-%50PMMA polimer karışımının gözenekli filminde ise porlar arasına sıkışan hava paketçiklerinin ara yüzeyle teması azaltması ve dolayısıyla yapışma kuvvetini azaltarak mikroorganizma yapışmasını önlemesi sebebiyle gözenekli filmler üzerindeki yapışma oranının düz filmlere ve hatta cam yüzeye nazaran çok daha düşük seyretmesine neden olmaktadır.

Bu çalışma, bu tür polimer karışımlarından sentezlenen gözenekli polimerik yüzeylerin sadece maya değil, bakteri tutunması, hücre yapışması, hücre çoğalması ve doku mühendisliği alanlarında yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayabileceğini, biyoanalizlerde ve teşhis amaçlı kullanılan kitlerde uygulanabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu tip gözenekli polimerik yüzeylerin hidrofobikliği artırılarak yüzeylerin kir tutmama özelliğinden, kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi birçok uygulama alanlarına olan katkısı da incelenebilir.

## 7. KAYNAKLAR

- [1] U. H. F. Bunz, "Breath Figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterials," *Advanced Materials*, c. 18, ss. 973–989, 2006.
- [2] M. Hernandez-Guerrero ve M. H. Stenzel, "Honeycomb structured polymer films via breath figures," *Polymer Chemistry*, c. 3, ss. 563–577, 2012.
- [3] I. O. Ucar ve H. Y. Erbil, "Droplet condensation on polymer surfaces: A review," *Turkish Journal of Chemistry*, c. 37, sayı 4, ss. 643–674, 2013.
- [4] L. S. Wan, L. W. Zhu, Y. Ou, ve Z. K. Xu, "Multiple interfaces in self-assembled breath figures," *Chemical Communications*, c. 50, sayı 31, ss. 4024–4039, 2014.
- [5] A. Munoz-Bonilla, M. Fernandez-Garcia, ve J. Rodriguez-Hernandez, "Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach," *Progress in Polymer Science*, c. 39, sayı 3, ss. 510–554, 2014.
- [6] C. Liu, C. Gao, ve D. Yan, "Honeycomb-patterned photoluminescent films fabricated by self-assembly of hyperbranched polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, c. 46, ss. 4128–4131, 2007.
- [7] J. Peng, Y. Han, Y. Yang, ve B. Li, "The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating," *Polymer*, c. 45, ss. 447–452, 2004.
- [8] E. Ferrari, P. Fabbri, ve F. Pilati, "Solvent and substrate contributions to the formation of breath figure patterns in polystyrene films," *Langmuir*, c. 27, ss. 1874–1881, 2011.
- [9] H. Bai, C. Du, A. Zhang, ve L. Li, "Breath figure arrays: Unconventional fabrications, functionalizations, and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, c. 52, ss. 12240–12255, 2013.
- [10] C. Mack, "*Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*," England: John Wiley & Sons, 2007, ss. 1–29.
- [11] K. Ronse, "Optical lithography a historical perspective," *Comptes Rendus Physique*, c. 7, ss. 844–857, 2006.
- [12] B. Lin, "Optical lithography present and future challenges," *Comptes Rendus Physique*, c. 7, ss. 858–874, 2006.
- [13] K. Kemp ve S. Wurm, "EUV lithography," *Comptes Rendus Physique*, c. 7, ss. 875–886, 2006.
- [14] T.H.P. Chang, M. Mankos, K.Y. Lee, ve L.P. Muray, "Multiple electron-beam lithography," *Microelectronic Engineering*, c. 57-58, ss. 117–135, 2001.
- [15] B. R. Appleton, S. Tongay, M. Lemaitre, B. Gila, J. Fridmann, P. Mazarov, J.E. Sanabia, S. Bauerdick, L. Bruchhaus, ve R. Mimura, "Materials modifications using a multi-ion beam processing and lithography system," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and*

*Atoms*, ss. 1–5, 2011.

- [16] B.H. Luo, P.W. Shum, Z.F. Zhou, ve K.Y. Li, “Preparation of hydrophobic surface on steel by patterning using laser ablation process,” *Surface and Coatings Technology*, c. 204, ss. 1180–1185, 2010.
- [17] S. Hsieh, Y. Cheng, C. Hsieh, ve Y. Liu, “Plasma induced patterning of polydimethylsiloxane surfaces,” *Materials Science and Engineering: B*, c. 156, ss. 18–23, 2009.
- [18] B. Lin, “The ending of optical lithography and the prospects of its successors,” *Microelectronic Engineering*, c. 83, ss. 604–613, 2006.
- [19] V. N. Truskett ve M. P. C. Watts, “Trends in imprint lithography for biological applications,” *Trends in Biotechnology*, c. 24, ss. 312–7, 2006.
- [20] Q. He, “Angular evaluation to quantify planar distortions of PDMS stamps in soft lithography,” *Materials Chemistry and Physics*, c. 83, ss. 60–65, 2004.
- [21] M. L. K. Hoa, M. Lu, ve Y. Zhang, “Preparation of porous materials with ordered hole structure,” *Advances in Colloid and Interface Science*, c. 121, ss. 9–23, 2006.
- [22] O. Velev ve A. Lenhoff, “Colloidal crystals as templates for porous materials,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, c. 5, ss. 56–63, 2000.
- [23] A. Towata, M. Sivakumar, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, ve Y. Iida, “Ultrasound induced formation of paraffin emulsion droplets as template for the preparation of porous zirconia.,” *Ultrasonics Sonochemistry*, c. 14, ss. 705–710, 2007.
- [24] Y.-S. Cho, S.-H. Kim, G.-R. Yi, ve S.-M. Yang, “Self-organization of colloidal nanospheres inside emulsion droplets: Higher-order clusters, supraparticles, and supraballs,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 345, ss. 237–245, 2009.
- [25] B. Lowenhaupt ve G. Hellmann, “Microphase and macrophase separation in blends with a two-block copolymer,” *Polymer*, c. 32, ss. 1065–1076, 1991.
- [26] R. Phillips ve S. Cooper, “Phase separation in crystallizable multiblock poly(ether-ester) copolymers with poly(tetramethylene isophthalate) hard segments,” *Polymer*, c. 35, ss. 4146–4155, 1994.
- [27] Y. Feng, “Phase separation in a commercial block propylene-ethylene copolymer,” *Polymer*, c. 39, ss. 5277–5280, 1998.
- [28] A. Rasmont, P. Leclere, C. Doneux, G. Lambin, J. Tong, R. Jerome, J. Bredas, ve R. Lazzaroni, “Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy,” *Colloids and surfaces B, Biointerfaces*, c. 19, ss. 381–395, 2000.
- [29] S. Darling, “Directing the self-assembly of block copolymers,” *Progress in Polymer Science*, c. 32, ss. 1152–1204, 2007.
- [30] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, ve S. Patel, “Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film,” *Science New York*, c. 292, ss. 79–83, 2001.
- [31] D. Fritter, C. Knobler, ve D. Beysens, “Experiments and simulation of the growth of droplets on a surface (breath figures),” *Physical Review*, c. 43, ss. 2858–2869, 1991.

- [32] J. Aitken, "Breath figures," *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, c. 20, ss. 94–97, 1893.
- [33] L. Rayleigh, "Breath figures," *Nature*, c. 86, ss. 416–417, 1911.
- [34] G. Widawski, M. Rawiso, ve B. François, "Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films," *Nature*, c. 369, ss. 387–389, 1994.
- [35] O. Pitois ve B. François, "Crystallization of condensation droplets on a liquid surface," *Colloid and Polymer Science*, c. 277, ss. 574–578, 1999.
- [36] O. Pitois ve B. François, "Formation of ordered micro-porous membranes," *European Physical Journal*, c. 8, ss. 225–231, 1999.
- [37] J. Chen, X. Yan, Q. Zhao, L. Li, ve F. Huang "Adjustable supramolecular polymer microstructures fabricated by the breath figure method," *Polymer Chemistry*, c. 3, ss. 458–462, 2012.
- [38] A. Bolognesi, C. Mercogliano, S. Yunus, M. Civardi, D. Comoretto, ve A. Turturro, "Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography," *Langmuir*, c. 21, ss. 3480–3485, 2005.
- [39] L. E. Scriven ve C. V. Sternling, "The Marangoni effects," *Nature*, c. 187, ss. 186–188, 1960.
- [40] E. Bormashenko, A. Malkin, A. Musin, Y. Bormashenko, G. Whyman, N. Litvak, Z. Barkay, ve V. Machavariani, "Mesoscopic patterning in evaporated polymer solutions: Poly (ethylene glycol) and room-temperature-vulcanized polyorganosilanes/-siloxanes promote formation of honeycomb structures," *Macromolecular Chemistry and Physics*, c. 209, ss. 567–576, 2008.
- [41] J. E. Aw, G. T. W. Goh, S. Huang, M. R. Reithofer, A. Z. Thong, ve J. M. Chin, "Non-close-packed breath figures via ion-partitioning-mediated self- assembly," *Langmuir*, c. 31, ss. 6688–6694, 2015.
- [42] N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijiro, O. Karthaus, ve M. Shimomura, "Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates," *Thin Solid Films*, c. 327–329, ss. 854–856, 1998.
- [43] M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, ve T. P. Davis, "Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, c. 44, ss. 2363–2375, 2006.
- [44] K. Zhang, L. Zhang, ve Y. Chen, "Robust organic/inorganic hybrid porous thin films via breath-figure method and gelation process," *Macromolecular Rapid Communications*, c. 28, ss. 2024–2028, 2007.
- [45] W. Dong, Y. Zhou, D. Yan, Y. Mai, L. He, ve C. Jin, "Honeycomb-structured microporous films made from hyperbranched polymers by the breath figure method," *Langmuir*, c. 25, ss. 173–178, 2009.
- [46] H. Ma ve J. Hao, "Ordered patterns and structures via interfacial self-assembly: Superlattices, honeycomb structures and coffee rings," *Chemical Society Reviews*, c. 40, ss. 5457–5471, 2011.
- [47] Z. Li, X. Ma, D. Zang, B. Shang, X. Qiang, Q. Hong, ve X. Guan, "Morphology and wettability control of honeycomb porous films of amphiphilic fluorinated pentablock copolymers via breath figure method," *Royal Society of Chemistry*

*Advances*, c. 4, ss. 49655–49662, 2014.

- [48] R. Dong, J. Yan, H. Ma, Y. Fang, ve J. Hao, “Dimensional architecture of ferrocenyl-based oligomer honeycomb-patterned films: From monolayer to multilayer,” *Langmuir*, c. 27, ss. 9052–9056, 2011.
- [49] R. Dong, H. Ma, J. Yan, Y. Fang, ve J. Hao, “Tunable morphology of 2D honeycomb-patterned films and the hydrophobicity of a ferrocenyl-based oligomer,” *Chemistry: A European Journal*, c. 17, ss. 7674–7684, 2011.
- [50] Y. Dou, M. Jin, G. Zou, ve L. Shui, “Breath figure method for construction of honeycomb films,” *Membranes*, c. 5, ss. 399–424, 2015.
- [51] H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, ve M. Shimomura, “Superhydrophobic and lipophobic properties of self-organized honeycomb and pincushion structures,” *Langmuir*, c. 21, ss. 3235–3237, 2005.
- [52] H. Yabu ve M. Shimomura, “Mesoscale pincushions, microrings, and microdots prepared by heating and peeling of self-organized honeycomb-patterned films deposited on a solid substrate,” *Langmuir*, c. 22, ss. 4992–4997, 2006.
- [53] H. Yabu, Y. Hirai, ve M. Shimomura, “Electroless plating of honeycomb and pincushion polymer films prepared by self-organization,” *Langmuir*, c. 22, ss. 9760–9764, 2006.
- [54] Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio, ve M. Shimomura, “Arrays of triangular shaped pincushions for SERS substrates prepared by using self-organization and vapor deposition,” *Chemical Communications*, c. 46, ss. 2298–2300, 2010.
- [55] Y. Saito, T. Kawano, M. Shimomura, ve H. Yabu, “Fabrication of mussel-inspired highly adhesive honeycomb films containing catechol groups and their applications for substrate-independent porous templates,” *Macromolecular Rapid Communications*, c. 34, ss. 630–634, 2013.
- [56] J. Kamei, Y. Saito, ve H. Yabu, “Biomimetic ultra-bubble-repellent surfaces based on a self-organized honeycomb film,” *Langmuir*, c. 30, ss. 14118–14122, 2014.
- [57] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, c. 28, ss. 988–994, 1936.
- [58] A. B. D. Cassie ve S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, c. 40, ss. 546–551, 1944.
- [59] E. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, ve O. Gendelman, “Formation of honeycomb patterns in evaporated polymer solutions: Influence of the molecular weight,” *Materials Letters*, c. 59, ss. 3553–3557, 2005.
- [60] H. Sun, W. Li, ve L. Wu, “Honeycomb-patterned films fabricated by self-organization of DNA-surfactant complexes,” *Langmuir*, c. 25, ss. 10466–10472, 2009.
- [61] H. Yabu, Y. Hirai, M. Kojima, ve M. Shimomura, “Simple fabrication of honeycomb and pincushion structured films containing thermoresponsive polymers and their surface wettability,” *Chemistry of Materials*, c. 21, ss. 1787–1789, 2009.
- [62] H. Yabu, K. Akagi, ve M. Shimomura, “Micropatterning of liquid crystalline polyacetylene derivative by using self-organization processes,” *Synthetic Metals*, c. 159, ss. 762–764, 2009.

- [63] D. Nyström, E. Malmström, A. Hult, I. Blakey, C. Boyer, T. P. Davis, ve M. R. Whittaker, "Biomimetic surface modification of honeycomb films via a "Grafting From" approach," *Langmuir*, c. 26, ss. 12748–12754, 2010.
- [64] M. Kojima, T. Nakanishi, Y. Hirai, H. Yabu, ve M. Shimomura, "Photo-patterning of honeycomb films prepared from amphiphilic copolymer containing photochromic spiropyran," *Chemical Communications*, c. 46, ss. 3970–3972, 2010.
- [65] T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Kojima, H. Yabu, ve M. Shimomura, "Patterned metallic honeycomb films prepared by photo-patterning and electroless plating," *Journal of Materials Chemistry*, c. 20, ss. 6741–6745, 2010.
- [66] Y. Nakamichi, Y. Hirai, H. Yabu, ve M. Shimomura, "Fabrication of patterned and anisotropic porous films based on photo-cross-linking of poly(1,2-butadiene) honeycomb films," *Journal of Materials Chemistry*, c. 21, ss. 3884–3889, 2011.
- [67] H. Yabu, Y. Nakamichi, Y. Hirai, ve M. Shimomura, "Robust anisotropic polymer meshes prepared by stretching and photo-crosslinking of poly(1,2-butadiene) honeycomb films," *Physical Chemistry Chemical Physics*, c. 13, ss. 4877–4880, 2011.
- [68] P. Escale, L. Rubatat, L. Billon, ve M. Save, "Recent advances in honeycomb-structured porous polymer films prepared via breath figures," *European Polymer Journal*, c. 48, ss. 1001–1025, 2012.
- [69] T. Kawano, Y. Nakamichi, S. Fujinami, N. Nakajima, H. Yabu, ve M. Shimomura, "Mechanical regulation of cellular adhesion onto honeycomb-patterned porous scaffolds by altering the elasticity of material surfaces," *Biomacromolecules*, c. 14, ss. 1208–1213, 2013.
- [70] H. Matsuyama, K. Ohga, T. Maki, ve M. Teramoto, "The effect of polymer molecular weight on the structure of a honeycomb patterned thin film prepared by solvent evaporation," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, c. 37, ss. 588–591, 2004.
- [71] M. S. Park ve J. K. Kim, "Breath figure patterns prepared by spin coating in a dry environment," *Langmuir*, c. 20, ss. 5347–5352, 2004.
- [72] Y. Xu ve B. Zhu, "A study on formation of regular honeycomb pattern in polysulfone film," *Polymer*, c. 46, ss. 713–717, 2005.
- [73] H. Yabu ve M. Shimomura, "Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films," *Chemistry of Materials*, c. 17, ss. 5231–5234, 2005.
- [74] M. S. Park, W. Joo, ve J. K. Kim, "Porous structures of polymer films prepared by spin coating with mixed solvents under humid condition," *Langmuir*, c. 22, ss. 4594–4598, 2006.
- [75] C. X. Cheng, Y. Tian, Y. Q. Shi, R. P. Tang, ve F. Xi, "Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized block copolymers," *Langmuir*, c. 21, ss. 6576–6581, 2005.
- [76] Y. Zhu, R. Sheng, T. Luo, H. Li, J. Sun, S. Chen, W. Sun, ve A. Cao, "Honeycomb-structured films by multifunctional amphiphilic biodegradable copolymers: Surface morphology control and biomedical application as scaffolds for cell growth," *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, c. 3, ss. 2487–2495,

2011.

- [77] E. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, T. Stein, ve O. Gengelman, "Mesoscopic patterning in evaporated polymer solutions: New experimental data and physical mechanisms," *Langmuir*, c. 21, ss. 9604–9609, 2005.
- [78] Z. Li, X. Ma, D. Zang, Q. Hong, ve X. Guan, "Honeycomb porous films of pentablock copolymer on liquid substrates via breath figure method and their hydrophobic properties with static and dynamic behavior," *Royal Society of Chemistry Advances*, c. 5, ss. 21084–21089, 2015.
- [79] B. Yu, H. Cong, Z. Li, H. Yuan, Q. Peng, M. Chi, S. Yang, R. Yang, S. R. Wickramasinghe, ve J. Tang, "Fabrication of highly ordered porous membranes of cellulose triacetate on ice substrates using breath figure method," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, c. 53, ss. 552–558, 2015.
- [80] T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, ve M. Shimomura, "Fabrication of honeycomb film of an amphiphilic copolymer at the air-water interface," *Langmuir*, c. 18, ss. 5734–5740, 2002.
- [81] A. Z. Thong, D. S. W. Lim, A. Ahsan, G. T. W. Goh, J. Xu, ve J. M. Chin, "Non-close-packed pore arrays through one-step breath figure self-assembly and reversal," *Chemical Science*, c. 5, ss. 1375–1382, 2014.
- [82] D. P. Birnie, B. J. Zeilinski, ve D. L. Perry, "Infrared observation of evaporative cooling during spin-coating processes," *Optical Engineering*, c. 34, ss. 1782–1788, 1995.
- [83] M. H. Stenzel, "Formation of regular honeycomb-patterned porous film by self-organization," *Australian Journal of Chemistry*, c. 55, ss. 239–243, 2002.
- [84] Y. Tian, C. Dai, H. Ding, Q. Jiao, L. Wang, Y. Shi, ve B. Liu, "Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethyleneglycol) via water-droplet templating," *Polymer International*, c. 56, ss. 834–839, 2007.
- [85] J. Li, J. Cheng, ve Y. Zhang, "Influence of vacuum on the formation of porous polymer films via water droplets templating," *Colloid and Polymer Science*, c. 287, ss. 29–36, 2009.
- [86] J. Li, J. Peng, W. Huang, Y. Wu, J. Fu, Y. Cong, L. Xue, ve Y. Han, "Ordered honeycomb-structured gold nanoparticle films with changeable pore morphology: From circle to ellipse," *Langmuir*, c. 21, ss. 2017–2021, 2005.
- [87] X. Wu ve S. Wang, "Integration of photo-crosslinking and breath figures to fabricate biodegradable polymer substrates with tunable pores that regulate cellular behavior," *Polymer*, c. 55, ss. 1756–1762, 2014.
- [88] A. Zhang, H. Bai, ve L. Li, "Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films," *Chemical Reviews*, c. 115, sayı 18, ss. 9801–9868, 2015.
- [89] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. Nishimura, S. Wada, T. Karino, ve M. Shimomura, "Mesoscopic patterning of cell adhesive substrates as novel biofunctional interfaces," *Materials Science and Engineering*, c. 10, ss. 141–146, 1999.
- [90] W. Z. Xu ve J. F. Kadla, "Honeycomb films of cellulose azide: molecular structure

- and formation of porous films,” *Langmuir*, c. 29, ss. 727–733, 2013.
- [91] D. E. Kang, S. J. Byeon, M. S. Heo, B. K. Moon, ve I. Kim, “Fabrication of ordered honeycomb structures and microspheres using polystyrene-block-poly(tert-butyl acrylate) star polymers,” *Journal of Polymer Research*, c. 21:382, ss. 1–11, 2014.
- [92] Y. Zhang ve Z. Li, “Formation of Hierarchical Porous Structure via Breath Figure Method,” *Advances in Condensed Matter Physics*, c. 20, ss. 1–6, 2018.
- [93] H. Yabu, M. Tanaka, K. Ijio, ve M. Shimomura, “Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization,” *Langmuir*, c. 19, ss. 6297–6300, 2003.
- [94] T. Nishikawa, M. Nonomura, K. Arai, J. Hayashi, T. Sawadaishi, Y. Nishiura, M. Hara, ve M. Shimomura, “Micropatterns based on deformation of a viscoelastic honeycomb mesh,” *Langmuir*, c. 19, ss. 6193–6201, 2003.
- [95] A. Böker, Y. Lin, K. Chiapperini, R. Horowitz, M. Thompson, V. Carreon, T. Xu, C. Abetz, H. Skaff, A. D. Dinsmore, T. Emrick, ve T. P. Russell, “Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures,” *Nature Materials*, c. 3, ss. 302–306, 2004.
- [96] K. H. Wong, M. Hernandez-Guerrero, A. M. Granville, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, ve M. H. Stenzel, “Water-assisted formation of honeycomb structured porous films,” *Journal of Porous Materials*, c. 13, ss. 213–223, 2006.
- [97] L. Ruiz-Rubio, L. Perez-Alvarez, J. Sanchez-Bodon, V. Arrighi, ve J. L. Vilas-Vilela, “The effect of the isomeric chlorine substitutions on the honeycomb-patterned films of poly(x-chlorostyrene)s/polystyrene blends and copolymers via static breath figure technique,” *Materilas*, c. 12, sayı 1, ss. 1671–13, 2019.
- [98] L. W. Zhu, Y. Ou, L. S. Wan, ve Z. K. Xu, “Polystyrenes with hydrophilic end groups: Synthesis, characterization, and effects on the self-assembly of breath figure arrays,” *The Journal of Physical Chemistry*, c. 118, ss. 845–854, 2014.
- [99] M. Amirkhani, N. Berger, M. Abdelmohsen, F. Zocholl, M.R. Gonçalves, ve O. Marti, “The effect of different stabilizers on the formation of self-assembled porous film via the breath-figure technique,” *The Journal of Physical Chemistry*, c. 49, ss. 1430–1436, 2011.
- [100] L. Li, Y. W. Zhong, J. Li, C. K. Chen, A. J. Zhang, J. Xu, ve Z. Ma, “Thermally stable and solvent resistant honeycomb structured polystyrene films via photochemical cross-linking,” *Journal of Materials Chemistry*, c. 19, ss. 7222–7227, 2009.
- [101] A. Munoz-Bonilla, E. Ibarboure, E. Papon, ve J. Rodriguez-Hernandez, “Self-organized hierarchical structures in polymer surfaces: self-assembled nanostructures within breath figures,” *Langmuir*, c. 25, ss. 6493–6499, 2009.
- [102] V. Drahoss ve A. Delong, “A simple method for obtaining perforated supporting membranes for electron microscopy,” *Nature*, c. 186, ss. 104–104, 1960.
- [103] K. Hiwatari, T. Serizawa, ve F. Seto, “Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches XXXIV. fabrication and control of honeycomb structure prepared from amphiphilic graft copolymers,” *Polymer Journal*, c. 33, ss. 669–675, 2001.
- [104] E. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, T. Stein, V. Gaisin,

- R. Cohen, ve O. V. Gendelman, "Mesoscopic patterning in thin polymer films formed under the fast dip-coating process," *Macromolecular Materials and Engineering*, c. 290, ss. 114–121, 2005.
- [105] H. T. Ham, I. J. Chung, Y. S. Choi, S. H. Lee, ve S. O. Kim, "Macroporous polymer thin film prepared from temporarily stabilized water-in-oil emulsion," *The Journal of Physical Chemistry*, c. 110, ss. 13959–13964, 2006.
- [106] L. Roszol, T. Lawson, V. Koncz, Z. Noszticzius, M. Wittmann, T. Sarkadi, ve P. Koppa, "Micropatterned polyvinyl butyral membrane for acid-base diodes," *The Journal of Physical Chemistry*, c. 114, ss. 13718–13725, 2010.
- [107] E. Bormashenko, S. Balter, Y. Bormashenko, ve D. Aurbach, "Honeycomb structures obtained with breath figures self-assembly allow water/oil separation," *Colloids and Surfaces*, c. 415, ss. 394–398, 2012.
- [108] E. Bormashenko, S. Balter, A. Malkin, ve D. Aurbach, "Polysulfone membranes demonstrating asymmetric diode-like water permeability and their applications," *Macromolecular Materials and Engineering*, c. 299, ss. 27–30, 2014.
- [109] A. Wei, H. Guo, J. Li, J. Jiang, Y. Ji, H. Qiang, Y. Jiang, H. Zhang, ve H. Liu, "Preparation of porous silicon rubber membranes by breath figure method," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 47912, ss. 1–20, 2019.
- [110] J. Mansouri, E. Yapit, ve V. Chen, "Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach," *Journal of Membrane Science*, c. 444, ss. 237–251, 2013.
- [111] L. A. Connal, P. A. Gurr, G. G. Qiao, ve D. H. Solomon, "From well defined star-microgels to highly ordered honeycomb films," *Journal of Materials Chemistry*, c. 15, ss. 1286–1292, 2005.
- [112] V. L. Govor, I. A. Bashmakov, R. Kiebooms, V. Dyakonov, ve J. Parisi, "Self-organized networks based on conjugated polymers," *Advanced Materials*, c. 13, ss. 588–591, 2001.
- [113] S. D. Angus, ve T. P. Davis, "Polymer surface design and infomatics: facile microscopy/image analysis techniques for self-organizing microporous polymer film characterization," *Langmuir*, c. 18, ss. 9547–9553, 2002.
- [114] X. Zhao, Q. Cai, G. Shi, Y. Shi, ve G. Chen, "Formation of ordered microporous films with water as templates from poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) solution," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 90, ss. 1846–1850, 2003.
- [115] W. Kasai ve T. Kondo, "Fabrication of honeycomb-patterned cellulose films," *Macromolecular Bioscience*, c. 4, ss. 17–21, 2004.
- [116] L. Ding, W. Sun, Y. Ju, P. Cui, S. Wang, J. Huang, W. Zhou, ve J. Zhu, "Research on the preparation of polycaprolactone porous films with decoration of protein arrays via the emulsion-based breath figure method," *Macromolecular Chemistry and Physics*, c. 209, sayı 1700500, ss. 1–7, 2018.
- [117] B. You, L. Shi, N. Wen, X. Liu, L. Wu, ve J. Zi, "A facile method for fabrication of ordered porous polymer films," *Macromolecules*, c. 41, ss. 6624–6626, 2008.
- [118] Y. Y. Ma, J. Liang, H. Sun, L. X. Wu, Y. Q. Dang, ve Y. Q. Wu, "Honeycomb micropatterning of proteins on polymer films through the inverse microemulsion approach," *Chemistry – A European Journal*, c. 18, ss. 526–531, 2012.

- [119] J. Liang, Y. Ma, H. Sun, W. Li, ve L. Wu, "Polyanion cluster patterning on polymer surface through microemulsion approach for selective adsorption of proteins," *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 409, ss. 80–87, 2013.
- [120] Y. Wang, Z. Liu, Y. Huang, B. Han, ve G. Yan, "Micropatterned polymer surfaces induced by nonsolvent," *Langmuir*, c. 22, ss. 1928–1931, 2006.
- [121] V. D. Deepak ve S. K. Asha, "Self-organization-induced three-dimensional honeycomb pattern in structure-controlled bulky methacrylate polymers: synthesis, morphology, and mechanism of pore formation," *The Journal of Physical Chemistry*, c. 110, ss. 21450–21459, 2006.
- [122] W. Madej, A. Budkowski, J. Raczowska, ve J. Rysz, "Breath figures in polymer and polymer blend films spin-coated in dry and humid ambience," *Langmuir*, c. 24, ss. 3517–3524, 2008.
- [123] A. Z. Samuel, S. Umapathy, ve S. Ramakrishnan, "Functionalized and postfunctionalizable porous polymeric films through evaporation-induced phase separation using mixed solvents," *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, c. 3, ss. 3293–3299, 2011.
- [124] B. K. Tripathi ve P. Pandey, "Breath figure templating for fabrication of polysulfone microporous membranes with highly ordered monodispersed porosity," *Journal of Membrane Science*, c. 471, ss. 201–210, 2014.
- [125] Z. Wang, W. Cheng, J. Ma, ve P. Wang, "Condensed solute droplets templated honeycomb pattern on polymer films," *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 436, ss. 16–18, 2014.
- [126] A. Honglawan ve S. Yang, "Evaporative assembly of ordered microporous films and their hierarchical structures from amphiphilic random copolymers," *Soft Matter*, c. 8, ss. 11897–11904, 2012.
- [127] F. Farbod, B. Pourabbas, ve M. Sharif, "Direct breath figure formation on PMMA and superhydrophobic surface using in situ perfluoro-modified silica nanoparticles," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, c. 51, ss. 441–451, 2013.
- [128] E. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, S. Tamir, R. Cohen, M. Nunberg, V. Gaisin, M. Gorelik, ve O. V. Gendelman, "Mesoscopic and submicroscopic patterning in thin polymer films: impact of the solvent," *Materials Letters*, c. 59, ss. 2461–2464, 2005.
- [129] E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures," *Journal of the Optical Society of America*, c. 10, ss. 283–295, 1993.
- [130] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, ve S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light," *Nature*, c. 386, ss. 143–149, 1997.
- [131] J. S. Rossier, M. A. Roberts, R. Ferrigno, ve H. H. Girault, "Electrochemical detection in polymer microchannels," *Analytical Chemistry*, c. 71, ss. 4294, 1999.
- [132] S. Yin, P. Chen, H. Sun, K. Sun, Y. Wu, C. Shi, Y. Hea, Y. Fu, ve X. Guoa, "Fabrication of graphene honeycomb structure as a scaffold for study of cell growth," *New Journal of Chemistry*, c. 42, sayı 8, ss. 6299–6304, 2018.
- [133] H. Yabu, "Fabrication of honeycomb films by the breath figure technique and their applications," *Science and Technology of Advanced Materials*, c. 91, sayı 1, ss.

802–822, 2018.

- [134] S. Mann ve G. A. Ozin, “Synthesis of inorganic materials with complex form,” *Nature*, c. 382, ss. 313–318, 1996.
- [135] N. K. Raman, M. T. Anderson, ve C. J. Brinker, “Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas,” *Chemistry of Materials*, c. 8, ss. 1682–1701, 1996.
- [136] B. Boer, U. Stalmach, H. Nijland, ve G. Hadziioannou, “Microporous honeycomb-structured films of semiconducting block copolymers and their use as patterned templates,” *Advanced Materials*, c. 12, ss. 1581–1583, 2000.
- [137] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, ve M. Shimomura, “Honeycomb-patterned thin films of amphiphilic polymers as cell culture substrates,” *Materials Science and Engineering*, c. 89, ss. 495–500, 1999.
- [138] N. T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, T. Sawadaishi, ve M. Shimomura, “Honeycomb film of an amphiphilic copolymer: fabrication and characterization,” *Riken Review*, c. 37, ss. 43–47, 2001.
- [139] H. Sunami, E. Ito, M. Tanaka, S. Yamamoto, ve M. Shimomura, “Effect of honeycomb film on protein adsorption, cell adhesion and proliferation,” *Colloids and Surfaces*, c. 284, ss. 548–551, 2006.
- [140] S. Yamamoto, M. Tanaka, H. Sunami, K. Arai, A. Takayama, S. Yamashita, Y. Morita, ve M. Shimomura, “Relationship between adsorbed fibronectin and cell adhesion on a honeycomb-patterned film,” *Surface Science*, c. 600, sayı 18, ss. 3785–3791, 2006.
- [141] J. R. McMillan, M. Akiyama, M. Tanaka, S. Yamamoto, M. Goto, R. Abc, D. Sawamura, M. Shimomura, ve H. Shimizu, “Small diameter porous biodegradable membranes enhance adhesion and growth of human cultured epidermal keratinocyte and dermal fibroblast cells,” *Tissue Engineering*, c. 13, ss. 789–798, 2007.
- [142] M. Tanaka, A. Takayama, E. Ito, H. Sunami, S. Yamamoto, ve M. Shimomura, “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*, c. 7, ss. 763–772, 2007.
- [143] S. Yamamoto, M. Tanaka, H. Sunami, E. Ito, S. Yamashita, Y. Morita, ve M. Shimomura, “Effect of honeycomb-patterned surface topography on the adhesion and signal transduction of porcine aortic endothelial cells,” *Langmuir*, c. 23, sayı 15, ss. 8114–8120, 2007.
- [144] A. Tsuruma, M. Tanaka, S. Yamamoto, ve M. Shimomura, “Control of neural stem cell differentiation on honeycomb films,” *Colloids Surf A Physicochemical Engineering Aspects*, c. 313–314, ss. 536–540, 2008.
- [145] K. Arai, M. Tanaka, S. Yamamoto, ve M. Shimomura, “Effect of pore size of honeycomb films on the morphology, adhesion and cytoskeletal organization of cardiac myocytes,” *Colloids Surface Physicochemical Engineering Aspects*, c. 313–314, ss. 530–535, 2008.
- [146] M. Tanaka, “Design of novel 2D and 3D biointerfaces using self-organization to control cell behavior,” *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects*, c. 1810,

- ss. 251–258, 2011.
- [147] X. Wu ve S. Wang, “Regulating MC3T3-E1 cells on deformable poly( $\epsilon$ -caprolactone) honeycomb films prepared using a surfactant-free breath figure method in a water-miscible solvent,” *American Chemical Society Applied Material Science and Interfaces*, c. 4, ss. 4966–4975, 2012.
- [148] H. Y. Erbil, *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*, Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2006, ss. 308–338.
- [149] D. K. Owens ve R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 13, sayı 8, ss. 1741–1747, 1969.
- [150] R. J. Good, “Contact angle wettability and adhesion,” *Edited by Mittal Utrecht*, ss. 3–36, 1993.
- [151] N. Maruyama, O. Karthaus, K. Ijiro, M. Shimomura, T. Koito, T. S. Nishimura, T. Sawadaishi, N. Nishi, ve S. Tokura, “Mesoscopic pattern formation of nanostructured polymer assemblies,” *Supramolecular Science*, c. 5, sayı 3–4, ss. 331–336, 1998.
- [152] M. Nuruddin, R. Gupta, A. Tcherbi-Narteh, M. Hosur, ve S. Jeelani, “Preparation of poly(l-lactide )/poly(methyl methacrylate) polymer blend: a novel approach,” *Conference: CAMX –The Composites and Advanced Materials Expo, At Dallas Convention Center*, ss.1657–1664, 2015.
- [153] M. Huh, M. H. Jung, Y. S. Park, T. B. Kang, C. Nah, R. A. Russell, P. J. Holden, ve S. I. Yun, “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*, c. 52 sayı 4, ss. 920–926, 2012.
- [154] C. Cheng, Y. Tian, Y. Shi, R. Tang, ve F. Xi, “Ordered honeycomb-structured films from dendronized PMA-b-PEO rod-coil block copolymers,” *Macromolecular Rapid Communications*, c. 26, sayı 15, ss. 1266–1272, 2005.
- [155] Y. Yuan, O. S. Choi, ve J. Kim, “Analysis of contact area between water and irregular fibrous surface for prediction of wettability,” *Royal Society of Chemistry Advances*, c. 6, ss. 73313–73322, 2016.
- [156] S. A. Klotz, D. J. Drutz, ve J. E. Zaric, “Factors governing adherence of candida species to plastic surfaces,” *Infection and Immunity*, c. 50, ss. 97–101, 1985.
- [157] J. Verran, G. Lees, ve A. P. Shakespeare, “The effect of surface roughness on the adhesion of candida albicans to acrylic,” *Biofouling*, c. 3, ss. 183–191, 1991.
- [158] D. R. Radford, S. P. Sweet, S. J. Chalcombe, ve J. D. Walter, “Adherence of candida albicans to denture-base materials with different surface finishes,” *Journal of Dentistry*, c. 26, ss. 577–583, 1998.
- [159] S. E. Park, A. R. Periathamby, ve J. C. Loza, “Effect of surface-charged poly(methyl methacrylate) on the adhesion of candida albicans,” *Journal of Prosthodontics*, c. 12, ss. 249–254, 2003.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İpek KAZAN  
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.09.1989 BOLU  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : ipek.kazan@hotmail.com

## ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Balıkesir Üniversitesi	2012
Lise	Fen bilimleri	Bolu Atatürk Lisesi (YDA)	2007

## YAYINLAR

İ. Kazan ve İ. Orkan Uçar “PLA-PMMA Karışımlarından Gözenekli Polimerik Filmlerin Nefes Figürü Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu”, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EURASIANBIOCHEM 2019), 28-29 June 2019, Ankara/Turkey.