

MİKRODESENMIŞ POLİMER YÜZEYLERİN SENTEZİNDE BREATH FIGURE TEKNİĞİNİN İNCELENMESİ

Yavuz ZENGİN¹ İkrime ORKAN UÇAR²

¹Düzce Üniversitesi, FBE, Kompozit Malzeme Teknolojileri ABD., 81620, Düzce, TÜRKİYE

²Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Müh. Böl., 81620, Düzce, TÜRKİYE
ikrimeucar@duzce.edu.tr

Özet- Polimer yüzeylerin mikro/nano boyutta gözeneklere sahip olacak şekilde desenlenmesi biyomedikal, optik, elektronik, ayırma ve saflaştırma gibi geniş bir çerçevede uygulama alanına sahip ilgi çekici araştırma konularından biridir. Polimerik gözenekli yüzeylerin sentezlenmesinde sıklıkla kullanılan aşındırma, litografi, fotolitografi ve soft litografi gibi metotlar amaca yönelik özel olarak dizayn edilmiş kalıp gereksinimleri olduğundan pahalı metotlardır. Breath Figure modelleme tekniği bu klasik metotlara alternatif olabilecek, polimerik malzeme yüzeylerinin mikro/nano ölçekte desenlenmesini sağlayan ve özellikle hegzagonal/küresel dizilişli gözenekli membranlar elde edilmesine olanak veren çok yönlü bir metottur. Breath Figure tekniğinin temeli su kondensatının adeta dinamik bir kalıp vazifesi görmesine dayanır. Yüksek nemli ortama maruz bırakılan polimerik yüzeylerde meydana gelen doğal kondensasyon ve kontrollü buharlaşma sonucunda hegzagonal/küresel görünümlü dizilişe sahip gözenekli membranlar elde edilebilmektedir. Dolayısıyla diğer tekniklerde olduğu gibi özel olarak dizayn edilmiş kalıplara veya onları üretmek için kullanılan özel makinelere gereksinim yoktur [1-5].

Anahtar Kelimeler- Breath Figure Tekniği, Mikrodesenlenmiş Yüzeyler, Polimer Yüzeyler

INVESTIGATION OF BREATH FIGURE TECHNIQUE ON THE SYNTHESIS OF MICROPATTERNED POLYMER SURFACES

Abstract- One of the most interesting research subjects which have an extensive application area such as biomedical, optics, electronics, separation and purification is patterning of nano- and micro- porous polymer surfaces. For the purpose of the patterning porous polymeric material surfaces; traditional methods such as etching, lithography, photolithography and soft lithography are expensive methods. Because they need specially designed templates for various kinds of purposes. Breath figure templating technique is an alternative and versatile method to obtain micro/nano structured polymeric material surfaces especially with a hexagonal/spherical array. This technique is based on non-rigid templates like water droplets. In this technique, natural condensation begins on surfaces exposed to highly humid environments and hexagonal/spherical porous membranes are obtained at the end of the controlled

evaporation. Hence, there is no need specially produced templates or special machines for the fabrication of them [1-5].

Key Words- Breath Figure Technique, Micropatterned Surfaces, Polymer Surfaces.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mikron veya mikron altı ölçekte farklı boyutlarda desenlenmiş gözenekli yüzeylerin sentezi tıp, eczacılık, biyoteknoloji, kataliz, optik, elektronik, sanayi ve üretim gibi geniş bir yelpazede uygulama alanına sahiptir. Bu yüzeylerin sentezinde aşındırma, litografi, fotolitografi ve soft litografi gibi geleneksel teknikler sıklıkla kullanılmaktadır. Kalıp olarak inorganik partiküller, kürecikler, latex küreler, yağ/su emülsiyonları, bakteriler, faz ayrımı veren blok kopolimerler, koloidal kristaller ve buz kristallerinin kullanıldığı bu metotlara alternatif bir metot olan Breath Figure tekniği dinamik bir kalıp gibi davranan su kondensatının kullanılmasına dayanan diğer geleneksel metotlarda olduğu gibi özel kalıplara veya onları üretmek için kullanılan özel makinelere olan gereksinimi ortadan kaldıran çok yönlü bir metottur.

Breath Figure tekniğinde katı yüzey nemli bir ortama bırakılır. Polimer çözeltisi bu katı yüzey üzerine dökülür ve kondensasyona maruz bırakılır. Tüm solvent buharlaştığında geriye gözenekli polimerik membran kalır. Por büyüklüğü, porlar arası boşluk, membranın hidrofobikliği, fonksiyonelliği gibi birbiriyle etkileşmeli parametlerin kontrolüne olanak verdiğinden, nano ya da mikro ölçekli gözeneklere sahip malzeme yüzeyleri membran üretimi sırasındaki koşulların modifikasyonu ile kolayca üretilir [1-5].

2. BREATH FIGURE TEKNİĞİ (BREATH FIGURE TECHNIQUE)

1911 yılında Lord Rayleigh tarafından su damlalarının temiz yüzeylerde lens şeklinde organize olmuş diziler oluşturduğunun fark edilmesi Breath Figürler üzerine yapılan çalışmaların temelini oluşturmuştur [6]. Bilindiği üzere bir yüzey üzerine yoğunlaşma, önceden soğutulmuş ve buhara maruz kalmış bir katı yüzey üzerinde, buharın, kendisinin doygunluk sıcaklığından daha düşük sıcaklıktaki bu katı yüzeye temas ettiğinde gerçekleşir. Yüzey üzerinde çekirdeklenmeye elverişli bölgelerde meydana gelen küçük damlalar difüzyonla büyürler, büyüdükçe birbirlerine yaklaşırlar ve büyük damlalar meydana getirmek üzere birleşirler. Rayleigh tarafından gerçekleştirilen çalışmada da temiz cam yüzeyi üzerinde bu yoğunlaşma ile kendiliğinden oluşmuş damlaların ilk başta sabit olduğu, zamanla büyüdüğü (difüzyon) ve nihayetinde birbirleri ile birleşerek daha büyük düzensiz su damlaları meydana getirdiği görülmüştür [6]. Sonraki çalışmalar bu prosesi çekirdeklenme [7], kritik boyuta ulaşana dek büyüme ve komşu damlalarla birleşme olarak sınıflandırmışlardır. Ancak prosesin sonunda ilk başta meydana gelen sıralı düzenden eser kalmamaktadır. Bu alanda ilk deneysel çalışma ise 1994 yılında François ve arkadaşları tarafından Polistiren (PS) bazlı hegzagonal yapılı polimerik membranların üretilmesiyle gerçekleştirilmiştir [8].

Breath Figure tekniği nemli bir ortama bırakılan katı bir yüzey üzerine dökülen polimer çözeltisi yüzeyinde su buharı kondensasyonu ve solvent evaporasyonu sonrasında meydana gelen gözenekli polimerik membranların üretildiği ucuz ve kullanışlı bir tekniktir. Malzeme yüzeylerinin desenlenmesinde kullanılan aşındırma, litografi, fotolitografi, soft litografi gibi geleneksel metotlarda gerekli olan pahalı ekipmanlara gerek kalmaksızın hegzagonal/küresel dizilişli gözenekli membranlar elde edilmesine olanak verir.

Breath Figure tekniği kullanılarak ortamın bağıl nemi, polimer tipi, polimer yapısı, polimer çözeltisinin konsantrasyonu, ve polimerin molekül ağırlığı gibi parametreleri değiştirerek farklı delik çaplarına sahip mono ya da multi tabakalı polimerik membranlar elde edilebilir.

Bu mikro/nano desenli film üretiminin arkasında yatan mekanizma:

- i. Polimer çözeltisinin buharlaşan solventi tarafından oluşan soğuk bir yüzey üzerine su buharının kondense olması (condensation)
- ii. Kondense olan su damlalarının kendiliğinden hegzagonal/küresel düzende dizilerek istiflenmesi (self organization)
- iii. Polimer presipitasyonu yolu ile su damlalarının stabilizasyonu, polimerin damlaların etrafını sarması (böylece kondense olmuş su damlaları meydana gelecek porlar için birer kalıp vazifesi görürler)
- iv. Polimer çözeltisinin solventinin tamamen buharlaşması, bunu takiben basınç artışı ve polimer kılıfın porlar oluşturacak şekilde patlaması
- v. Suyun gözenekli bir film verecek şekilde tamamen buharlaşması

aşamalarını içerir.

Solventin tamamen buharlaşması sonucu katı sübstrat üzerinde geriye kalan polimerik filmler opak ve gözeneklidir. Bağıl nemin düşük olduğu şartlarda ise elde edilen filmler genellikle gözeneksiz ve transparan yapıda olur.

Breath Figure tekniğinde uygulanan bazı varyasyonlarla yapının düzgün, sıralı ve gözenekli polimerik bir membran haline dönüştürülmesi söz konusudur. Bu varyasyonlar hava akış hızı, sübstratın tipi, sübstratın sıcaklığı gibi bazı değişkenlerin kontrolüne dayanır [1-5].

Bu varyasyonlar ve tekniğin diğer metotlarla kombinasyonu aşağıdaki gibidir:

2.1. Hava Akışı Tekniği (Air-Flow Technique)

Literatürde en çok kullanılan teknik polimer çözeltisi üzerine nemli havanın gönderilmesidir. Su buharı, belirli bir hızda polimer çözeltisinin yüzeyine gönderilir. Burada polimer çözeltisi ve dökme yüzeyi arasında bir sıcaklık gradienti oluşturulur ve düzenli gözenekli polimerik filmler nem kontrolü ve hava akış hızının ayarlanmasıyla elde edilebilir.

Bu teknikte, temel teknikte olduğu gibi polimer çözeltisi katı sübstrat üzerine dökülür. Mevcut hava akımı ile hızlı solvent buharlaşması polimer yüzeyi ve bulk yapısı arasında ciddi sıcaklık farkının oluşmasına neden olur [9-11]. Soğuyan yüzey kondensasyonu ve kondense olan damlaların büyümesini hızlandırır. Mevcut akımlar ve dinamik buharlaşma sistemindeki hareket sık istiflenmenin tercih edilmesine neden olur.

Air Flow tekniğinde havanın akış hızının yüksek olması halinde daha küçük porların oluştuğu gözlemlenmiştir. Akış hızının yükselmesi her ne kadar buharlaşma hızını arttırsa da, bu durum toplam buharlaşma için gereken sürenin azalmasına neden olduğundan ortalama por büyüklüğünün küçülmesine sebebiyet vermektedir [12]. Stenzel ve arkadaşları bağıl nem miktarı, hava akış hızı, havanın geliş açısı ve mesafesi gibi faktörlerin bu tekniğin kontrol değişkenleri olduğunu rapor etmişlerdir [13].

2.2. Statik Kondensasyon Tekniği (Static Condensation Technique)

Statik koşullarda Breath Figure tekniğiyle gözenekli polimerik filmleri elde etmek için hiç dinamik nem akışının olmadığı ortamlar kullanılır. Örneğin bu ortamlar tuz çözeltileri veya kapalı ortam içine koyulacak bir miktar destile su ile sağlanabilir. Statik metotta polimer çözeltilerinden solvent buharlaştırılması genellikle nemi ve sıcaklığı sabit tutulan nemli bir oda ya da kafes içinde yürütülür [14-16].

2.3. Su Üzerine Döküm Tekniği (Casting on Water Technique)

Sık istiflenmiş membranların üretiminde sübstrat olarak katı yüzey kullanma zorunluluğu yoktur. Bu tarz membranların üretimi için hava-su arayüzeyi de kullanılabilir. Polimer çözeltileri su üzerine damlatılır ve tüm solventin buharlaşması beklenir. Solventin buharlaşması sonucu geride kalan yüzen membranlar bir cam yüzeye kaplanır [13,17,18].

2.4. Soğuk Tabla Üzerine Döküm Tekniği (Cold Stage Casting Technique)

Bu teknikte hem sübstratın hem de çözeltilerin sıcaklığı kondensasyonu arttırmak için kontrol edilir [13,19-21]. Bu amaçla bir soğuk döküm hücresi kullanılır. Üzerine döküm yapılacak sübstrat sıcaklığı ortam koşullarının altına indirilmek üzere bu soğuk tabla üzerine oturtulur. Düşük sıcaklığa bağlı olarak hem miktarca fazla kondensasyon meydana gelir ve hem de viskozite artar. Bu tekniğin kullanılmasıyla sıralı düzgün polimerik membranların üretildiği çalışmalar mevcuttur [19].

2.5. Emülsiyon Tekniği (Emulsion Technique)

Emülsiyon tekniğinde su (ya da bir sulu çözelti) polimer çözeltileri içine katılır [13,22-24]. Sistem genellikle bir sonikasyon ile homojenize edilir. Literatürde bu tekniği kullanarak selüloz asetat butirat, monokarboksillenmiş polistiren, polimetilmetakrilat (PMMA) gibi gibi homopolimerlerin tetrahidro furan (THF) çözeltilerinden kuru ortamda (RH < %30) petek yapılı membranlar üretilmiştir [25]. Sükroz sulu çözeltilerinin PS ve PMMA'nın benzen deki çözeltileri enjekte edilmesi sonucu da petek yapılı membranlar üretilmiştir [23].

2.6. "Breath Figure" Tekniğinin Döndürerek Kaplama ve Daldırarak Kaplama Teknikleri ile Kombinasyonu (Combination of Breath Figure Technique with Spin Coating and Dip Coating Techniques)

Döndürerek ve daldırarak kaplama düzgün film elde etmek için laboratuarlarda sıklıkla kullanılan tekniklerdir [26,27]. Literatürde döndürerek kaplama tekniğini nemli koşullarda Breath Figure tekniği ile birleştirerek gözenekli filmlerin elde edildiği çalışmalar mevcuttur [28,29]. İki teknik birleştirildiğinde daireselden ziyade uzamış porlar elde edilir. Sık istiflenmiş, düzenli ve gözenekli yapıların elde edilmesinde yüksek döndürme hızlarının daha etkili olduğu, düşük döndürme hızlarının ise daha ziyade damla birleşmesine olanak verdiği gözlemlenmiştir. 2000 rpm'den 3000 rpm'e kadar yüksek döndürme hızlarında 1000 rpm'de olduğundan çok daha sıralı ve düzgün PET-florlandırılmış filmler elde edilmiştir [30].

Daldırarak kaplama tekniği ile olan kombinasyona örnek olarak, kloroform içinde çözülen bir graft kopolimerden %70 nem koşulları altında 500 cm/dk çekme hızı ile daldırarak kaplama tekniği kullanılarak 1,5 µm por çapına ve 900 nm derinliğe sahip bir yapı elde edilmiştir. İki metodun birleştirilmesinin bazı materyallerin yapılandırılmasında kullanılmak üzere faydalı olduğu görülmektedir [31].

3. BREATH FIGURE TEKNİĞİNDE MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER (FACTORS EFFECTING MEMBRANE PROPERTIES IN BREATH FIGURE TECHNIQUE)

Nem, çözücü, polimer-solvent etkileşimleri, konsantrasyon, sıcaklık, sübstrat, polimer türü, polimer yapısı ve molekül ağırlığı membran özellikleri ve kalitesini etkileyen en önemli değişkenlerdir [1-5,32]. Bu değişkenlerin kontrolü ile por çapı, porlar arası mesafe, membran kalınlığı gibi faktörler değiştirilebilir ve optimize edilebilir. Porların mono yada multi tabaka olarak dizilmesi de bu değişkenler ile çok yakından ilişkilidir.

3.1. Nem (Humidity)

Bu tekniğin en önemli değişkenlerinden biri ortamın bağıl nem miktarıdır. Yapılan çalışmalarda kondensasyonu teşvik etmek ve düzenli gözenekli filmlerin eldesi için genellikle %50 ve daha yüksek nem koşulları gerektiği ortaya koyulmuştur. Elde edilen gözenekli polimerik filmlerin por çapının büyüklüğü membran dökümü sırasındaki nem koşulları ayarlanarak değiştirilebilir. Film içerisindeki porların büyüklüğünün nem artışı ile genellikle arttığına dair bir trend gözlemlenmiştir [33]. Ancak bu belli bir değerin üzerinde fazla miktarda kondensasyona neden olacağından ve buda kondensasyonla meydana gelen damlaların büyüyerek birleşmesine neden olacağından polidispers bir por çapı dağılımı elde edilmesine sebebiyet verir. Bu koşullarda düzenli gözenekli porlara sahip polimerik filmlerin eldesi mümkün olmamaktadır [33-37].

3.2. Çözücü (Solvent)

Düzenli gözenekli filmler elde etmek için polar olmayan ve uçuculuğu yüksek olan karbondisülfid, diklorometan, kloroform, benzen, toluen ve tetrahidrofuran gibi solventler tercih edilir [37,38]. Bazı polimerlerin çözünmesini sağlamak için bu solventlerin karışımı da kullanılabilir. Solventin buharlaşma hızı döküm prosesini ve kondensasyonu etkiler [1-5].

Uçuculuğu yüksek solventler daha küçük porlar meydana getirmektedir. Solventin düşük uçuculuğa sahip olması polimer yüzeyini daha uzun süre kondensasyona maruz bırakacağından porların büyümesine neden olmaktadır [39,40].

Polimerin çözelti içerisindeki konformasyonu, çözeltinin yüzey gerilimi, viskozitesi gibi özelliklerde kullanılan solvent ile yakından ilişkilidir ve membran kalitesinde önemli bir rol oynar [38].

3.3. Konsantrasyon (Concentration)

Polimer konsantrasyonundaki değişim; por çapı [37], film kalitesi, mono yada multi tabaka oluşumu üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Polimer konsantrasyonu ile por boyutu arasındaki ilişki literatürde Eş.1 ile verilmektedir [2].

$$PS = k/C \quad (1)$$

Burada "PS" por boyutu, "k" kullanılan polimer tipine göre değişen bir sabit, "C" ise polimer çözeltisinin konsantrasyonudur.

Düşük polimer konsantrasyonları büyük por çapı elde edilmesine olanak vermektedir [41]. Ortalama por büyüklüğü Eş. 1'de verilen bağıntıyı izlemektedir [33,40,42]. Fakat bazı özel durumlarda konsantrasyonla ilişkilendirilebilecek bir bağıntı elde edilememektedir [43].

Konsantrasyonun filmin kalitesi üzerine etkisi de büyüktür. Örneğin Tian ve arkadaşları Poly(L-laktid)-b-poly(etilenglikol) (PLEG) membranları sadece 0,5 mg mL⁻¹ konsantrasyonda elde edilebilmişlerdir [44].

Polimer çözeltisinin konsantrasyonu gözenekli membranların mono yada multi tabaka olarak oluşumunu da etkiler. Bir dendroid blok kopolimer olan polietilenoksit-b-polidimetilakrilamid'in (PEO113-b-PDMA82) kloroform içerisinde 0.5 mg mL⁻¹ konsantrasyonundaki çözeltisi petek yapılı bir monotabaka membran verirken aynı polimerin yaklaşık 2 mg mL⁻¹ gibi yüksek konsantrasyonu multitableka membran vermektedir [45].

3.4. Sıcaklık (Temperature)

Döküm prosesi sırasındaki sıcaklık kontrolünün solventin buharlaşması, kondensasyon, yüzey gerilimi, polimer çözeltisinin viskozitesi, çözünürlük, polimer konformasyonu ve su-çözelti arafazındaki çökelme üzerine önemli etkileri söz konusudur. Bu sebeple düzenli ve sıralı membranların üretimi için polimer çözeltisinin ve üzerine döküm yapılan substratın sıcaklığının kontrolü üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur [37].

Sıcaklıkta meydana gelen herhangi bir düşüş solventin buharlaşma hızını düşürmektedir. Buna bağlı olarak buharlaşma zamanında meydana gelen artış daha büyük su damlalarının meydana gelmesine ve bu da daha büyük porların elde edilmesine sebebiyet vermektedir [9,46].

Angus ve arkadaşları döküm sırasında bir soğuk tabla kullanmak suretiyle 5 kollu PS star polimerinin kloroform içerisindeki çözeltisinden petek yapılı membranlar üretmeyi başarmışlardır [20]. Poli(laktid-ko-glikolik asit)'in kloroform içerisindeki çözeltisinden petek yapılı membranların elde edildiği bir çalışmada ise düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara nazaran daha büyük ve daha derin porların elde edildiği rapor edilmiştir [21].

3.5. Vakum (Vacuum)

Düzenli ve sıralı yapıya sahip membranlar elde edilmesinde bir diğer önemli faktör ise vakumdur. Li ve arkadaşları por boyutları 5.6 µm den 17.1 µm'ye çıkan pürüzlü membranları döküm ortamının vakum seviyesini değiştirerek elde etmeyi başarmışlardır. Çalışmada porların büyüklüğünün nem ve vakum seviyesindeki artışla arttığı tespit edilmiştir [47].

3.6. Sübstrat (Substrate)

Breath Figüre tekniğinde kullanılan sübstratında membranların sahip olduğu porların düzen ve dizaynında önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Petek yapılı filmler cam, silikon wafer, kuartz, mika, silanlanmış cam gibi hidrofilik, hidrofobik ya da hidrofobikleştirilmiş sübstratlar üzerine oluşturulabilir [34,48,49].

Polivinilklorür (PVC) ve polimetilmetakrilat (PMMA) gibi polimerik yüzeylerin sübstrat olarak kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur [50]. Sübstrat olarak hava-su arayüzeyi de kullanılabilir [17].

Bir başka çalışmada ise cam, silikon ve mika yüzeyler kullanılmış, dendroid blok kopolimerlerin döküm çalışmalarında en iyi sübstratın mika olduğu gözlemlenmiştir. Temas açısı çalışmaları sübstratın ıslatılabilirliğinin petek yapılı gözenekli membranların elde edilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Mika yerine cam veya silikon yüzeyler sübstrat olarak kullanıldığında düzende azalma olduğu tespit edilmiştir [51].

Yüzeyin hidrofilitésinden bağımsız olarak, polimer çözeltilsinin sübrat üzerindeki ıslatılabilirliğindeki artış, daha düzenli ve periyodik deliklerin oluşmasına olanak vermektedir [51,52]. Yüzey pürüzlülüğünün artışı yüzeyde kondensasyonu başlatacak çekirdek noktalarda artış anlamına geldiğinden buna bağılı olarak kondense olan toplam su damlası hacmi de artmaktadır [27].

3.7. Polimer (Polymer)

Ortalama molekül ağırlığı, dallanma, son grup, reaksiyona girmemiş monomer, solvent gibi polimerin sahip olduğu bir takım özellikler zincir esnekliğini (camsı geçiş sıcaklığını), por büyüklüğünü ve su damlalarının stabilizasyonunu önemli ölçüde etkileyeceğinden, elde edilecek polimerik filmin kalitesinde önemli bir rol oynar. Bu yüzden Breath Figure tekniğine en uygun koşulları içeren polimerlerin sentezlenmesi üzerine çalışmalar mevcuttur. Bu amaçla, atom transfer radikalik polimerizasyon (ATRP), radikalik polimerizasyon ve tersinir zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) gibi teknikler kullanılmıştır [1-5,53,54].

Stenzel ve arkadaşları blok kopolimerler, comb polimerler, yıldız tipi ve amfifilik makromoleküllerin kullanımını rapor etmişlerdir [55-57]. Aşırı dallanmış polimerlerin ve dendroid blok kopolimerlerin de düzenli gözenekli membranların elde edilmesinde kullanıldığını gösteren çalışmalar da mevcuttur [15,51].

1999'da François ve arkadaşları lineer PS ile karşılaştırıldığında belli bir dallanma derecesinin, yüksek molekül ağırlığının ve düşük viskozitenin petek yapılı membranların elde edilmesinde belirleyici faktörler olduğunu gözlemlemişlerdir [58]. Bununla birlikte, uygun koşullar altında polar son grubu bulunmayan lineer polistireninde düzenli petek tipi yapılar verebileceğini ortaya koyan çalışmalarda mevcuttur [39,59]. Polistirende son grupların petek yapılı film oluşumu üzerine olan önemini vurgulayan çalışmalarda vardır [60].

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Bu çalışmada mikrodeseñlenmiş polimerik yüzeylerin sentezinde kullanılan, klasik metotlara alternatif bir metot olan Breath Figure tekniğı incelenmiştir. Belirli büyüklükte sıralı gözeneklere sahip polimerik yüzeyler endüstride çok çeşitli uygulamalar için büyük önem taşır. Bu amaçla kullanılan Breath Figure tekniğı petek görünümlü mikro/nano yapılı yüzeylerin sentezinde litografik yöntemlerin yerine kullanılabilir çok daha ucuz bir metottur. Breath Figure tekniğinde anahtar adım polimer yüzeyler üzerine kondense olan su damlalarının stabilize olmasıdır. Bu sebeple polimer çözeltilsi ilk olarak yüksek nemli ortamda bulunan bir yüzey üzerine dökülür. Solventin buharlaşması sırasında çözeltilsinin yüzey sıcaklığının düşmesine bağılı olarak küçük su damlaları sübrat üzerine kondense olur. Sonrasında bu su damlaları polimer yüzeyi üzerinde kendiliğinden sıralanarak ve adeta bir maske vazifesi görerek suyun tamamen buharlaşması ile polimer yüzeyinde petek görünümlü figürler oluştururlar.

Elde edilen gözenekli polimerik membranların üretimini etkileyen çok sayıda parametre olup bunların optimizasyonu incelikli çalışmalar gerektirir. Polimer kompozisyonu, solvent, polimer konsantrasyonu, dökülen polimer hacmi, ortamın bağılı nemi, hava akımı, sıcaklık ve kullanılan materyal gibi parametrelerin kontrolüne bağılı olarak büyüklükleri nano ölçekten mikro ölçüğe kadar değışebilen hegzagonal/küresel yapıda sıralı gözenekler elde edilebilir.

Katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen bu olayda yüzey özelliklerinin elde edilen gözenekli polimerik membranların kalitesi üzerine etkisi göz ardı edilemez [61-63]. Yüzey özellikleri ile kaliteli gözenekli film eldesi arasındaki ilişkiye dair çalışmalar tıp, eczacılık, biyoteknoloji, kataliz, optik, elektronik gibi pek çok alanda uygulama imkânı bulabileceğinden, literatürde bu

alanında mevcut çalışmaların artırılması ve gözenekli polimerik yüzeylerin kullanıldığı farklı alanlardaki araştırmalara yeni bir bakış açısı kazandırılması gerekmektedir.

5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destek Programı kapsamında desteklenmiştir. Proje Numarası: 2015.06.07.319

6. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. Bunz, U. H. F., (2006). Breath figures as a dynamic templating method for polymers and nanomaterials, *Advanced Materials*, 18, 973-989.
- [2]. Hernandez-Guerrero M., and Stenzel, M. H., (2012). Honeycomb structured polymer films via breath figures, *Polymer Chemistry*, 3, 563-577.
- [3]. Ucar, I. O., and Erbil, H. Y., (2013). Droplet condensation on polymer surfaces: A review, *Turkish Journal of Chemistry*, 37, 643-674.
- [4]. Munoz-Bonilla, A., Fernandez-Garcia, M., and Rodriguez-Hernandez, J., (2014). Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach, *Progress in Polymer Science*, 39, 510-554.
- [5]. Wan, L. S., Zhu, L. W., Ou, Y., and Xu, Z. K., (2014). Multiple interfaces in self-assembled breath figures, *Chemical Communications*, 50, 4024-4039.
- [6]. Rayleigh, L., (1911). Breath Figures, *Nature*, 86, 416-417.
- [7]. Beysens, D., and Knobler, C. M., (1986). Growth of breath figures, *Physical Review Letters*, 57, 1433- 1436.
- [8]. Widawski, G., Rawieso, M., and François, B., (1994). Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films, *Nature*, 369, 387-389.
- [9]. Yabu, H., Tanaka, M., Ijro, K., and Shimomura, M., (2003). Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization, *Langmuir*, 19, 6297-6300.
- [10]. Nishikawa, T., Nonomura, M., Arai, K., Hayashi, J., Sawadaishi, T., Nishiura, Y., Hara, M. and Shimomura, M., (2003). Micropatterns based on deformation of a viscoelastic honeycomb mesh, *Langmuir*, 19, 6193-6201.
- [11]. Song, L., Bly, R. K., Wilson, J. N., Bakbak, S., Park, J. O., Srinivasarao, M. and Bunz, U. H. F., (2004). Facile microstructuring of organic semiconducting polymers by the breath figure method: Hexagonally ordered bubble arrays in rigid-rod polymers, *Advanced Materials*, 16, 115-118.
- [12]. Srinivasarao, M., Collings, D., Philips, A., and Patel, S., (2001). Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film, *Science*, 292, 79-83.
- [13]. Wong, K. H., Hernandez-Guerrero, M., Granville, A. M., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., and Stenzel, M. H., (2006). Water-assisted formation of honeycomb structured porous films, *Journal of Porous Materials*, 13, 213-223.
- [14]. Boker, A., Lin, Y., Chiapperini, K., Horowitz, R., Thompson, M., Carreon, V., Xu, T., Abetz, C., Skaff, H., Dinsmore, A. D., Emrick, T., and Russell, T. P., (2004). Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures, *Nature Materials*, 3, 302-306.
- [15]. Dong, W. Y., Zhou, Y. F., Yan, D. Y., Mai, Y. Y., He, L., and Jin, C. Y., (2009). Honeycomb structured microporous films made from hyperbranched polymers by the breath figure method, *Langmuir*, 25, 173-178.
- [16]. Li, L., Zhong, Y. W., Li, J., Gong, J. L., Ben, Y., Xu, J., Chen, X. P., and Ma, Z., (2010). Breath figure lithography: A facile and versatile method for micropatterning, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342,192-197.

- [17]. Nishikawa, T., Ookura, R., Nishida, J., Arai, K., Hayashi, J., Kurono, N., Sawadaishi, T., Hara, M., and Shimomura, M., (2002). Fabrication of honeycomb film of an amphiphilic copolymer at the air-water interface, *Langmuir*, 18, 5734-5740.
- [18]. Connal, L. A., Gurr, P. A., Qiao, G. G., and Solomon, H. D., (2005). From well defined star-microgels to highly ordered honeycomb films, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1286-1292.
- [19]. Govor, V. L., Bashmakov, I. A., Kiebooms, R., Dyakonov, V., and Parisi, J., (2001). Self-organized networks based on conjugated polymers, *Advanced Materials*, 13, 588-591.
- [20]. Angus, S. D., and Davis, T. P., (2002). Polymer surface design and informatics: Facile microscopy/image analysis techniques for self-organizing microporous polymer film characterization, *Langmuir*, 18, 9547-9553.
- [21]. Zhao, X., Cai, Q., Shi, G., Shi, Y., and Chen, G., (2003). Formation of ordered microporous films with water as templates from poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1846-1850.
- [22]. Kasai, W. and Kondo, T., (2004). Fabrication of honeycomb-patterned cellulose films, *Macromolecular Bioscience*, 4, 17-21.
- [23]. Ham, T. H., Chung, I. J., Choi, Y. S., Lee, S. H., and Kim, S. O., (2006). Macroporous polymer thin film prepared from temporarily stabilized water-in-oil emulsion, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13959-13964.
- [24]. Wang, Y., Liu, Z., Huang, Y., Han, B., and Yan, G. (2006). Micropatterned polymer surfaces induced by non solvent, *Langmuir*, 22, 1928-1931.
- [25]. Park, M. S., and Kim, J. K., (2004). Breath figure patterns prepared by spin coating in a dry environment, *Langmuir*, 20, 5347-5352.
- [26]. Ucar, I. O., and Erbil, H. Y., (2012). Use of Diffusion Controlled Drop Evaporation Equations for Dropwise Condensation during Dew Formation and Effect of Neighboring Droplets, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 411, 60-68.
- [27]. Ucar, I. O., and Erbil, H. Y., (2012). Dropwise Condensation Rate of Water Breath Figures on polymer surfaces having similar surface free energies, *Applied Surface Science*, 259, 515-523.
- [28]. Park, M. S., Joo, W., and Kim, J. K., (2006). Porous structures of polymer films prepared by spin coating with mixed solvents under humid condition, *Langmuir*, 22, 4594-4598.
- [29]. Madej, W., Budkowski, A., Raczowska, J. and Rysz, J., (2008). Breath figures in polymer and polymer blend films spin-coated in dry and humid ambience, *Langmuir*, 24, 3517-3524.
- [30]. Pilati, F., Montecchi, M., Fabbri, P., Synytska, A., Messori, M., Toselli, M., Grundke, K., and Pospiech, D., (2007). Design of surface properties of PET films: Effect of fluorinated block copolymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 210-222.
- [31]. Hiwatari, K. I., Serizawa, T., Seto, F., Kishida, A., Muraoka, Y., and Akashi, M., (2001). Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches XXXIV. fabrication and control of honeycomb structure prepared from amphiphilic graft copolymers, *Polymer Journal*, 33, 669-675.
- [32]. Stenzel, M. H., (2002). Formation of regular honeycomb-patterned porous film by self-organization, *Australian Journal of Chemistry*, 55, 239-243.
- [33]. Maruyama, N., Karthaus, O., Ijro, K., Shimomura, M., Koito, T., Nishimura, S., Sawadaishi, T., Nishi, N., and Tokura, S., (1998). Mesoscopic pattern formation of nanostructured polymer assemblies, *Supramolecular Science*, 5, 331-336.
- [34]. Maruyama, N., Koito, T., Nishida, J., Sawadaishi, T., Cieren, X., Ijro, K., Karthaus, O., and Shimomura, M., (1998). Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates, *Thin Solid Films*, 327-329, 854-856.
- [35]. Peng, J., Han, Y., Fu, J., Yang, Y., and Li, B., (2003). Formation of regular hole pattern in polymer films, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 125-130.

- [36]. Wong, K. H., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., and Stenzel, M. H. (2007). Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization, *Polymer*, 48, 4950-4965.
- [37]. Zhao, B., Zhang, J., Wu, H., Wang, X., and Li, C., (2007). Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template, *Thin Solid Films*, 515, 3629-3634.
- [38]. Tian, Y., Ding, H., Jiao, Q., and Shi, Y., (2006). Influence of solvents on the formation of honeycomb films by water droplets templating, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 545-553.
- [39]. Peng, J., Han, Y., Yang, Y., and Li, B., (2004). The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating, *Polymer*, 45, 447-452.
- [40]. Han, X. T., Tian, Y., Wang, L. H., and Xiao, C. F., (2008). Formation of honeycomb films based on a soluble polyimide synthesized from 2,2'-bis(4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl)hexafluoropropane dianhydride and 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 618-623.
- [41]. Huh, M., Jung, M. H., Park, Y. S., Kang, T. B., Nah, C., Russell, R. A., Holden, P. J., and Yun, S. I., (2012). Fabrication of honeycomb-structured porous films from poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) via the breath figures method, *Polymer Engineering and Science*, 52, 920-926.
- [42]. Chen, J. Z., Zhao, Q. L., Lu, H. C., Huang, J., Cao, S. K., and Ma, Z., (2010). Polymethylene-b-polystyrene diblock copolymer: synthesis, property, and application, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1894-1900.
- [43]. Tian, Y., Jiao, Q. Z., Ding, H. Y., Shi, Y. Q., and Liu, B. Q., (2006). The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films, *Polymer*, 47, 3866-3873.
- [44]. Tian, Y., Dai, C., Ding, H., Jiao, Q., Wang, L., Shi, Y., and Liu, B., (2007). Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethyleneglycol) via water-droplet templating *Polymer International*, 56, 834-839.
- [45]. Cheng, C., Tian, Y., Shi, Y., Tang, R., and Xi, F., (2005). Ordered honeycomb-structured films from dendronized PMA-b-PEO rod-coil block copolymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 1266-1272.
- [46]. Bormashenko, E., Balter, S., and Aurbach, D., (2012). On the nature of the breath figures self-assembly in evaporated polymer solutions: revisiting physical factors governing the patterning, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213, 1742-1747.
- [47]. Li, J., Cheng, J. T., Zhang, Y., and Gopalakrishnakone, P. (2009). Influence of vacuum on the formation of porous polymer films via water droplets templating, *Colloid and Polymer Science*, 287, 29-36.
- [48]. Nurmawati, B. M. H., Vetrichelvan, M., and Valiyaveetil, S. (2006). Morphological investigations of self-assembled films from a pyridine - incorporated poly (p - phenylene), *Journal of Porous Materials*, 13, 315-317.
- [49]. Connal, L. A., and Qiao, G. G., (2006). Preparation of porous poly(dimethylsiloxane)-based honeycomb materials with hierarchical surface features and their use as soft-lithography templates, *Advanced Materials*, 18, 3024-3028.
- [50]. Billon, L., Manguian, M., Pellerin, V., Joubert, M., Etteradossi, O., and Garay, H., (2009). Tailoring highly ordered honeycomb films based on ionomer macromolecules by the bottom-up approach, *Macromolecules*, 42, 345-356.
- [51]. Cheng, C. X., Tian, Y., Shi, Y. Q., Tang, R. P., and Xi, F., (2005). Porous polymer films and honeycomb structures based on amphiphilic dendronized block copolymers, *Langmuir*, 21, 6576-6581.
- [52]. Ferrari, E., Fabbri, P., and Pilati, F. (2011). Solvent and substrate contributions to the formation of breath figure patterns in polystyrene films, *Langmuir*, 27, 1874-1881.

- [53]. Stenzel, M. H., and Davis, T. P., (2002). Star polymer synthesis using trithiocarbonate functional β -cyclodextrin cores (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 4498-4512.
- [54]. Escale, P., Ting, S. R. S., Khoukh, A., Rubatat, L., Save, M., Stenzel, M. H., and Billon, L., (2011). Synthetic route effect on macromolecular architecture: from block to gradient copolymers based on acryloyl galactose monomer using RAFT polymerization, *Macromolecules*, 44, 5911-5919.
- [55]. Stenzel-Rosenbaum, M. H., Davis, T. P., Fane, A. G., and Chen, V., (2001). Porous polymer films and honeycomb structures made by the self-organization of well-defined macromolecular structures created by living radical polymerization techniques, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3428-3432.
- [56]. Hernandez-Guerrero, M., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., and Stenzel, M. H., (2005). Polystyrene comb polymers built on cellulose or poly(styrene-co-2-hydroxyethylmethacrylate) backbones as substrates for the preparation of structured honeycomb films, *European Polymer Journal*, 41, 2264-2277.
- [57]. Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., and Davis, T. P., (2006). Formation of honeycomb-structured, porous films via breath figures with different polymer architectures, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 2363-2375.
- [58]. Francois, B., Ederle, Y., and Mathis, C., (1999). Honeycomb membranes made from $C_{60}(PS)_6$, *Synthetic Metals*, 103, 2362-2363.
- [59]. Cui, L., Peng, J., Ding, Y., Li, X., and Han, H., (2005). Ordered porous polymer films via phase separation in humidity environment, *Polymer*, 46, 5334-5340.
- [60]. Bolognesi, A., Mercogliano, C., Yunus, S., Civardi, M., Comoretto, D., and Turturro, A., (2005). Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography, *Langmuir*, 21, 3480-3485.
- [61]. Ghannam, L., Manguian, M., Francois, J., and Billon, L., (2007). A versatile route to functional biomimetic coatings: ionomers for honeycomb-like structures, *Soft Matter*, 3, 1492-1499.
- [62]. Wang, C., Mao, Y., Wang, D., Qu, Q., Yang, G., and Hu, X., (2008). Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 683-690.
- [63]. Li, X., Wang, Y., Zhang, L., Tan, S., Yu, X., Zhao, N., Chen, G., and Xu, J., (2010). Fabrication of honeycomb-patterned polyalkylcyanoacrylate films from monomer solution by breath figures method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 253-259.