



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

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**ANİZOTROPİK VE TEK YÖNDE YÖNELİME SAHİP
NANOYAPILAR İÇEREN DAMLACIK TEMELLİ
MİKROAKIŞKAN SİSTEMLERDE KARGO TAŞINMASI**

BETÜL ÖZDEMİR

KİMYA ANABİLİM DALI

MART 2016



**ANİZOTROPİK VE TEK YÖNDE YÖNELİME SAHİP NANOYAPILAR
İÇEREN DAMLACIK TEMELLİ MİKROAKIŞKAN SİSTEMLERDE
KARGO TAŞINMASI**

Betül ÖZDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

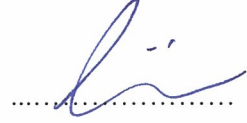
MART 2016

Betül ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “ ANİZOTROPİK VE TEK YÖNDE YÖNELİME SAHİP NANOYAPILAR İÇEREN DAMLACIK TEMELLİ MİKROAKIŞKAN SİSTEMLERDE KARGO TAŞINMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Başkan : Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye : Doç. Dr. Ömür ÇELİKBIÇAK

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Tez Savunma Tarihi: 24/03/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

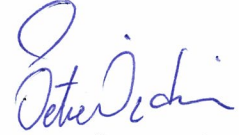
.....
Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Betül ÖZDEMİR

24/03/2016

ANİZOTROPİK VE TEK YÖNDE YÖNELİME SAHİP NANOYAPILAR İÇEREN DAMLACIK TEMELLİ MİKROAKIŞKAN SİSTEMLERDE KARGO TAŞINMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Betül ÖZDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2016

ÖZET

Milyonlarca yıl boyunca canlılar evrim ve doğal seleksiyon yoluyla kazanmış oldukları çeşitli adaptasyonlarla hem çevresel şartlara uyum sağlamış hem de doğada maksimum performansı elde etmek için nasıl en az kaynak kullanılacağını öğrenmiştir. Doğadaki canlılar mükemmel yapı ve özelliklere sahiptir. Bizlerde doğayı taklit ederek ve doğadan ilham alarak bu özellikleri birçok uygulamada kullanmaktayız. Doğadaki biyolojik malzemelerin ıslanabilirliğinin incelenmesi bu alanlardan biridir. Yapılan biyomimetik araştırmalar sonucunda, hiyerarşik yapıların ve diğer spesifik bileşenlerin bu doğal yüzeylerde uyumu sonucunda istenen ıslanabilirliğe sahip yüzeylerin taklit edilebileceği gösterilmiştir. Tez çalışmamızda, eğik açı buhar fazı biriktirme yöntemi ile sentetik moleküllerin yönelimsel olarak büyütülmesi ve tek yönde yönelmeye sahip bu yüzeylerin ıslanma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bununla beraber, tek yönde yönelmeye sahip anizotropik nanoyapılar temelli dijital-mikroakışkan platformların mikro-kargo taşınmasında kullanımlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmamızda sentetik temelli anizotropik yüzeyler eğik açı polimerizasyon yöntemi kullanarak hazırlanmıştır ve başlangıç molekülü olarak [2,2]-p-siklofan molekülü ve türevleri kullanılmıştır. Üretilen yüzeylerin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu ile ve yüzey değme açısı ölçümüyle de ıslanma davranışları incelenmiştir. Bunların dışında üretilen yönelimsel yüzeylerde damla hareketi çalışmaları yapılmıştır ve yüzeylerin modifiye edilmesi yoluyla yüzey kimyasının damla hareketine etkisi incelenmiştir. Bu olguyu mikro kargo taşınmasında uygulamak için yüzeylerde anizotropik sentetik nanoyapılar biriktirilmiş ve su damlacıkları istenilen yön doğrultusunda titreşim verilerek hareket ettirilmiştir. Sonuç olarak su damlacıklarının nanoyapıların büyüme yönüyle paralel yönde hareket edebilirken bunun aksi yönünde hareket edemeyip yüzey üzerinde asılı kaldıkları gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 20107

Anahtar Kelimeler : Nanoyapılı malzemeler, biyotaklit, yönelimsel ıslanma, Parilen, dijital mikroakışkan sistemler.

Sayfa Adedi : 73

Danışman : Doç. Dr. Gökhan DEMİREL

CARGO TRANSPORTATION IN DROPLET BASED MICROFLUDICS SYSTEMS
HAVING ANISOTROPIC AND UNIDIRECTIONAL NANOSTRUCTURES

(M. Sc. Thesis)

Betül ÖZDEMİR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2016

ABSTRACT

For millions of years, living organisms have shown an adaptation to the environment conditions through the abilities they have acquired via natural selection along with the learning of minimal resource usage for the best performance. Living organisms have spectacular structures and features. By getting inspired by these creatures of mother earth and imitating the nature itself, humankind tries to use these features of the organisms in many applications. For instance, the examination of the wettability of biomaterials in nature is one of those many applications. As a result of the biomimetic researches, with the compatibility of hierarchical structures and other specific compounds to natural surfaces the possibility of imitating the surfaces with desired wettability features has been displayed. In this study, it is aimed to examine the wettability features of unidirectional surfaces and the directional growth of sentetic molectules via oblique angle vapor phase deposition method. Additionally, the micro-cargo transfer and moving of unidirectional anisotropic nanostructure based digital microfluid platfroms has been targeted to be studied as well. In the study, sentetic based anisotropic surfaces have been prepared with the usage of oblique angle polymerization technique and [2,2]-p-cyclophane and its derivatives have been utilized as the starting molecule. The morphological categorisation of the surfaces produced has been realized with the scanning electron microscobe while surface contact angle measurement has been used for the examination of the wetting behaviour. Moreover, drop movements on the directional surfaces and the effects of surface chemistry to drop movements after the modification of the surfaces have been studied. To be able to apply this concept in micro cargo transfer, anisotropic sentetic nanostructures have been deposited on the surfaces and water droplets have been moved towards desired direction by applying vibrations. As a consequence, water droplets have been observed to be able to move in the parallel direction with the nanostructure growth whereas they are found to be unable to move on the contrary direction by being hanged on the surface.

Science Code : 20107

Key Words : Nanotextured materials, biomimetic, direction-dependent wetting, Parylene, digital microfluidic.

Page Number : 73

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan DEMİREL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve manevi desteğini her zaman üzerimde hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Gökhan DEMİREL'e, her sorumuza sıkılmadan cevap veren, problemleri çözmemizi sağlayan laboratuvarımızın abisi Hakan ERDOĞAN'a, tez çalışmalarım esnasında en az benim kadar çalışmış ve emek sarfetmiş olan, hem yardımlarıyla hem de manevi desteğiyle yanımda olan Esra BABÜR'e, bana benden daha çok güvenen, pes etmek istediğimde daha güçlenmiş olarak çalışmalara devam etmemi sağlayan ve her koşulda yanımda olan yol göstericim, abim, değerli dostum Ahmet TAMAY'a, uzakta dahi olsa sevgisini, desteğini eksik etmeyen manevi kardeşim Yağmur YÜZBAŞIOĞLU'na, son olarak hayatım boyunca her koşulda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışma 112T560 ve 114Z099 kodlarına sahip TÜBİTAK projeleri ile desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	7
2.1. Isılanma Olayları	11
2.1.1. Yüzey ısılanması ve temas açısı.....	11
2.1.2. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler için kullanılan modellemeler.....	12
2.2. Parasiklofan ve Poli(p- ksilen) Kimyası	14
2.2.1. Parasiklofan.....	14
2.2.2. Poli(p- ksilen) ve türevleri.....	15
2.2.3. Sıklıkla kullanılan parilen türleri.....	15
2.3. p- ksilen Polimerizasyon Teknikleri	17
2.3.1. Szwarc metodu	17
2.3.2. Gorham metodu.....	18
2.4. Biriktirme Metodları	19
2.4.1. Buhar fazı biriktirme	19
2.4.2. Fiziksel buhar biriktirme	20
2.4.3. Kimyasal buhar biriktirme.....	20

	Sayfa
2.4.4. Eğik açı biriktirme.....	22
2.5. Yapılan Çalışma.....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Gereç ve Yöntemler	27
3.1.1. [2.2]-parasiklofan ve türevlerinin eğik açı polimerizasyon tekniği ile yüzeyler üzerine kaplanması	27
3.1.2. Yüzeylerde yönelimsel ıslanma davranışlarının incelenmesi.....	29
3.1.3. Üretilen nanomalzemelerin karakterizasyon.....	30
3.1.4. Anizotropik ve izotropik nanoyapılar içeren yüzeylerin desenlenmesi....	30
3.1.5. Yönelimsel kargo taşıma.....	31
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	33
4.1. [2.2]-Parasiklofan ve Türevlerinin Eğik Açı Biriktirme Tekniği ile Yüzeyler Üzerine Kaplanması.....	33
4.2. PPX ve Türevlerinin Islanma Davranışlarının İncelenmesi	40
4.3. Yönelimsel Nanoyapılı Yüzeyler Üzerinde Kargo Taşınımı	47
4.4. Yönelimsel Nanoyapılı Yüzeylerin Desenlenmesi	52
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dijital mikroakışkan sistemlerde en çok kullanılan tekniklerin avantajları ve dezavantajları.....	9
Çizelge 4.1. Kolumnar PPX-Cl film için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme ve histeriz değerleri.....	42
Çizelge 4.2. Kolumnar PPX-COCF ₃ için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme ve histeriz değerleri.....	43
Çizelge 4.3. Helikal PPX-Cl için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme ve histeriz değerleri.....	44

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Farklı yüzeylerde ıslanabilirlik.....	2
Şekil 2.1. Nilüfer yaprağı SEM görüntüleri ve kendi kendini temizleyebilmesi.....	7
Şekil 2.2. Bir sıvının katı üzerindeki davranışı.....	11
Şekil 2.3. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler arasında ilişki kurmamızı sağlayan modeller (a) Cassie-Baxter durumu (b) Geçiş durumu (c) Wenzel durumu..	13
Şekil 2.4. di-para-ksilen dimerinin polimerleşmesi	14
Şekil 2.5. Parilen türevlerinin yapıları	16
Şekil 2.6. Gorham metodu ile parilen dimerinden parilen film biriktirme reaksiyonu...	18
Şekil 2.7. PPX polimerizasyonu (a) Szwarc metodu, (b) Gorham metodu.....	19
Şekil 2.8. (a) Eğik açı polimerizasyon sistemi düzeneği, (b) Polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi, (c) Farklı modifiye yüzeyler elde etmede Gorham metodu.....	21
Şekil 2.9. Eğik açı biriktirme metodu (a) zigzag ve (b) helikal film biriktirme.....	23
Şekil 2.10. Silikon bazlı su itici mikro/nano yüzeyler, (a) Yapay silikon yüzeye koyulan bir su damlası (koyu alan), (b) 0,78 mm yapıçapında yapay yüzeyde statik temas açısı ölçümü, (c) B 10 mm ortalama boyutları ile konik ya da piramit şekilleri pürüzler ile uzantılar içeren yapay yüzeylerin SEM görüntüleri, (d) Nano boyuttaki tek bir çıkıntının HRSEM görüntüsü.....	25
Şekil 3.1. (a) [2.2]-parasiklofan monomerleri ve (b) –NH ₂ ve –CF ₃ dallanmış [2.2]-parasiklofan moleküllerinin sentezi.....	29
Şekil 4.1 Eğik açı biriktirme tekniğinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 4.2. Buhar fazı biriktirme tekniğinde elde edilen polimer filmin kalınlığı ile monomer miktarı arasındaki değişim.....	36
Şekil 4.3. Monomer, düzlemsel ve kolumnar PPX filmlerin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.4. Kolumnar PPX-Cl, PPX-COCF ₃ ve PPX-NH ₂ için elde edilen FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.5. (a) Kolumnar-PPX-Cl, (b) Kolumnar-PPX-COCF ₃ ve (c) Helikal-PPX-Cl için elde edilen kritik damla hacmine karşı eğim açısı grafikleri.....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Düzlemsel PPX kaplı yüzeylerde bulunan su damlacığının 85 Hz titreşim frekansı ile hareketi.....	48
Şekil 4.7. Kolumnar geometriye sahip yönelimsel PPX kaplı yüzeylerde bulunan su damlacığının 85 Hz titreşim frekansı ile yönelimsel taşınımı.....	49
Şekil 4.8. Kolumnar geometriye sahip yönelimsel PPX filmler üzerinde damlacıkların hacmine karşı uygulanması gereken titreşim frekansı değerleri.....	50
Şekil 4.9. Yönelimsel PPX filmler üzerinde damlacık hızlarına karşı normalize titreşim frekansı grafiği.....	51
Şekil 4.10. Yönelimsel PPX film kaplı yüzeyler üzerinde titreşim ile damlacık kondenzasyonu.....	52
Şekil 4.11. Anizotropik PPX kaplanmış yüzeyler üzerinde desenleme işleminin şematik gösterimi.....	54
Şekil 4.12. (a) 100 µm, (b) 200 µm ve (c) 500 µm hat genişliklerine sahip anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış düz geometride desenleme görüntüleri, (d,e,f) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri.....	55
Şekil 4.13. (a) 100 µm, (b) 200 µm ve (c) 500 µm hat genişliklerine sahip anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış kıvrımlı geometride desenleme görüntüleri (d,e,f) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri.....	55
Şekil 4.14. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış (a) kanallı geometriye ve (b) kalp geometrisine sahip desenlemelerin görüntüleri. (c, d) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri.....	56
Şekil 4.15. Desenlenen AZ 5214 (a-d) ve SU-8 (a'-d') yüzeyler üzerinde damlacık mikro-kargo taşınımı.....	59
Şekil 4.16. (a) Permanent marker ile hazırlanan yüzey üzerinde su damlacığının görüntüsü, (b) düz ve (c) eğimli desenlenmiş PPX yüzeylerin fotoğrafı.....	60
Şekil 4.17. Kolumnar PPX film üzerine polidopamin hat oluşturma işleminin şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.18. (a) Polidopamin kaplı PPX yüzey üzerinde bulunan su damlacığının görüntüsü, (b-e) desenlenen yüzeyler üzerinde damlacık mikro-kargo taşınımı.....	63

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Düzlemsel PPX filmin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri, (c) düzlemsel PPX filmin AFM görüntüsü ve (d) su değme açısı ölçümü.....	35
Resim 4.2. Kolumnar PPX filmin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri, (c) Kolumnar PPX filmin AFM görüntüsü ve (d) su değme açısı ölçümü	37
Resim 4.3. (a) Kolumnar PPX-COCF3 ve (c) Kopolimerik PPX-NH2 için kesit SEM görüntüleri ve su değme açısı ölçümleri (b) PPX-COCF3, (d) PPX-NH2.....	39
Resim 4.4. Üretilen yüzeyler üzerinde su damlalarının görüntüleri; (a) Düzlemsel PPX-Cl, (b) Kolumnar PPX-Cl, (c) Kolumnar PPX-COCF3, (d) Helikal PPX-Cl ve (e) Kolumnar PPX-NH2.....	41
Resim 4.5. Kolumnar PPX-Cl film için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri. Düz eksen: (a) 21°, (b) 30°, (c) 40° ve (d) 90° Ters eksen: (e) 20°, (f) 28°, (g) 45° ve (h) 90°.....	42
Resim 4.6. Kolumnar PPX-COCF3 için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri. Düz eksen: (a) 19°, (b) 35°, (c) 50° ve (d) 90° Ters eksen: (e) 18°, (f) 36°, (g) 50° ve (h) 90°.....	43
Resim 4.7. Helikal PPX-Cl için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri. Düz eksen: (a) 9°, (b) 24°, (c) 44° ve (d) 90° Ters eksen: (e) 9°, (f) 26°, (g) 38° ve (h) 90°.....	44
Resim 4.8. Helikal PPX-Cl için farklı zamanlarda (60-360 saniye) elde edilen dinamik su değme açıları.....	45
Resim 4.9. Desenleme sonrası anizotropik PPX film kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri.....	53
Resim 4.10. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış düz geometriye sahip desenlemeler için elde edilmiş optik mikroskopi görüntüleri.....	56
Resim 4.11. (a) Pozitif ve (b) Negatif fotoresist kaplı yüzeyler üzerinde bulunan su damlacıklarının görüntüleri.....	57
Resim 4.12. (a) SU-8 ve (b) AZ 5214 fotoresist kaplı yüzeyler üzerinde bulunan su damlacıklarının görüntüleri.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
3-D	3 boyutlu
α	Gelen buharın akış açısı
β	Sütünların eğim açısı
ω	Alt tabakanın dönme hızı
Hz	Hertz
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
Rpm	Dakikadaki devir sayısı (Revolution per minute)
V_c	Kritik damla hacimlerinin
Öileri(Θadv)	İleri yöndeki su temas açısı
Ögeri(Θrec)	Geri yöndeki su temas açısı
Kısaltmalar	Açıklamalar
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
AOO	Anodik Alüminyum Oksit
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimersizasyonu
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (U.S. Food and Drug Administration)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
NIL	Nanoimprint Litografi
OAD	Eğik Açılı Biriktirme
PDPAEMA	Poli(2-(diizopropilamin)etilmetakrilat)
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

Kısaltmalar**PMMA****PPX****PPX-Cl****PPX-COCF₃****PPX-NH₂****PVD****SEM****TEM****TFAA****TRIS****VPD****XRD****UV****Açıklamalar**

Polimetilmetakrilat

poli-(*p*-ksilen)

Dikloro [2.2] parasiklofan

Trifluorasit [2.2] parasiklofan

Amino[2.2]parasiklofan

Fiziksel Buhar Biriktirme

Taramalı Elektron Mikroskopisi

Geçirimli Elektron Mikroskopisi

Trifloroasetik asit

Tris(hidroksimetil)aminometan

Buhar Fazı Biriktirme

X-Işınları Mikroskopisi

Ultraviyole

1. GİRİŞ

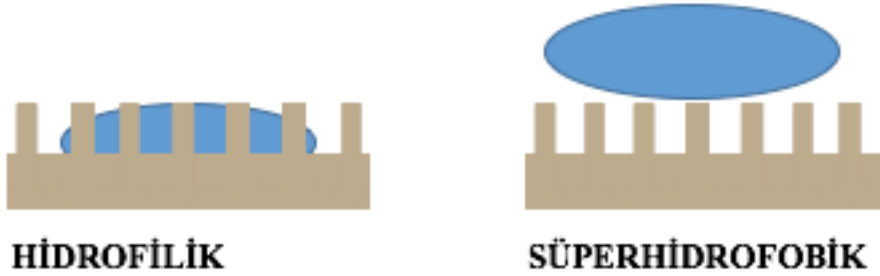
Gelişen teknolojiyle beraber her geçen gün yeni buluşlar yapılmakta ve hali hazırda var olanlar ise geliştirilmektedir. Yapılan buluşların önemli bir kısmı doğadan ilham alınarak yapılmaktadır. Doğadan öğrenme ya da esinlenme yoluyla doğada var olan yapıların, canlıların sahip oldukları özelliklerin taklit edilmesine ‘biyomimetik’ Türkçe kullanımıyla ‘biyotaklit’ denir. Biyotaklit, doğadan iyi tasarımın çekilmesidir [1]. Doğal yapılar ile gerçekleştirilen araştırmalar hiyerarşik yapılanma ve diğer bileşenlerin uyumu ile üstün özellikler ortaya koyduğunu göstermektedir. Nilüfer yaprağı, balık pulları, çöl böceği, ağustos böceği kanatları bunlara örnektir. Kertenkele ayakları karşı yüzey ile arasında bir Van der Waals etkileşimi oluşturması noktasında son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Bu oluşan etkileşim dikey duvarlara ya da tavan boyunca tırmanmasına izin verecek kuvveti sağlamaktadır [2-4]. Kertenkele ayakları ile karşı yüzey arasındaki yapışma kuvvetine rağmen yapışma geçicidir. Hızla ayrılma ve tekrar bağlanmaya izin veren olağanüstü bir durum söz konusudur. Bu bağlanma/ayrılma süreci tersinir yapışma veya akıllı yapışma adını alır. Söz konusu olan akıllı yapışmadan esinlenilerek son zamanlarda süpermanyetik mikrodamlı çalışmaları yapılmıştır [5]. Yüzey mknatıslanmasına bağlı olarak damlacık yüzeye yüksek yapışma gösterir ve değişen mknatıslanma ile yüzeyde tekrar kolayca hareket edebilir hale getirilmektedir. Kertenkelenin yapışma özelliğinin yanı sıra nilüfer yaprağı da kendi kendini temizleme özelliğine sahiptir [2-4]. Kendi kendini temizleme özelliği yüzeyin süper hidrofobikliğinden ileri gelmektedir. Süperhidrofobik yüzeyler su temas açısı 150°den büyük olan yüzeylerdir. Yine nilüfer yaprağı biyoesinlenme yoluyla birçok buluşun da temelini oluşturmaktadır. Araştırmacılar tarafından nilüfer etkisi adı verilen yüzeyin kendi kendini temizlemesini uzun yıllar boyunca incelemiş ve araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunun 1960’lı yıllarda bulunmasıyla beraber yapısı öğrenilmiş ve açığa çıkarılmıştır.

Süperhidrofobikliğe etki eden etmenlerin ortaya çıkarılması için son yıllarda çok fazla çalışma yapılmıştır. Son çalışmalarda süperhidrofobik yüzey elde etme de yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey enerjisinin büyük rol oynadığı gösterilmiştir [6] (Şekil 1.1.).

PÜRÜZLÜ YÜZEY



MİKRO/NANO YAPILI YÜZEYLER



Şekil 1.1. Farklı yüzeylerde ıslanabilirlik

Yüzey pürüzlülüğü artırıldığında yüzeyin statik temas açısında artış olur ve yüzey daha su itici yani hidrofobik hale gelir. Temas açısıyla yüzey pürüzlülüğünü ilişkilendirmek için üç yaygın model kullanılmaktadır. Bunlar Wenzel, Cassie-Baxter ve Cassie-Baxter - Wenzel durumları arasındaki geçiş modelleridir [7-8]. Modeller kısaca açıklanacak olursa; Wenzel durumunda homojen bir ıslatma olduğu kabul edilir. Pürüzlü yüzey üzerine koyulan bir sıvı damlası pürüzlü yüzey üzerindeki tüm boşlukların içlerine girer ve yüzey üzerinde bulunan tüm boşlukları doldurur [8]. Cassie-Baxter durumunda ise heterojen pürüzlü yüzey üzerine konulan sıvı damlacığı yüzey üzerinde hem nano hem de mikro boyutlarda pürüzlülük olmasından dolayı sıvı ile katı yüzey arasında oluşan hava sıvı damlasının pürüzlere girmesini engeller ve sıvı damlacığı pürüzlere nüfuz etmeden küresel bir şekilde yüzey üzerinde durur [9]. Bu modeller ve yapılan araştırmalardan yararlanarak çok farklı metotlar ve süreçler kullanarak sentetik su itici yüzeyler üretilmiştir. Bu metotlardan bazıları şöyle sıralanabilir; ıslak kimyasal sentezler, elektrokimyasal biriktirme, moleküllerin kendiliğinden bağ oluşturması yöntemi (self-assembly), molekül tabakalarını üst üste biriktirme (layer-by-layer) yöntemi, sol-jel metodu, şablon çıkarma, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirmedir [9].

Nilüfer yaprağından esinlenilerek yapılan izotropik yapıya sahip yüzeylerin herhangi bir yerinde ölçülen su değme açıları birbirine yakın değerlerdedir. Üzerine düşen su damlacığı yaprak boyunca her yöne kolayca hareket edebilirken kelebek kanadı örneğinde olduğu gibi su damlacığının yalnızca belli bir yönde hareket edebildiği yüzeyler ise anizotropik yapıdadır. Anizotropik yapıları yüzeylerde su değme açısı her noktada aynı değeri elde edilemez.

Günümüzde biyotaklit yaklaşım ile 2-boyutlu ve 3-boyutlu farklı malzemeler ıslanma, hücre ve doku büyümesi ve ısı transferi gibi alanlarda kullanılabilen anizotropik yapılar oluşturulmaktadır [10]. 2-boyutlu anizotropik yapıları yüzeyler üretilirken kullanılan tekniklerin bazıları; interferans litografisi, nanoimprint litografisi, blok kopolimer kendiliğinden düzenlenmesi ve kırıştırma olarak verilebilir [10]. Verilen teknikleri kısaca açıklanacak olursa; fotolitografisi, ultraviyole ya da X-ışını kullanılarak seçilen desenin kullanılan maske yardımıyla ışığa duyarlı bir madde olan resist üzerine aktarılmasıdır [11]. Fotolitografide çözünürlük ışığın dalga boyuyla kısıtlandığından bu kısıtlamanın ortadan kaldırılması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Kırılma indisi yüksek bir sıvı kullanılan immersiyon litografisi [12], kısa dalga boylu ışığın kullanıldığı derin-UV litografisi [13] ve faz kayma maskelerinin kullanılmasıyla UV ışığın çözünürlüğünün artırılması [14] bu yöntemlerden bazılarıdır.

İnterferans litografisi; periyodik nanoyapıların oluşturulması için iki ya da daha fazla ışığın kullanıldığı bir litografisi çeşitidir. İnterferans litografide yapıların oluşturulması için tek ışın iki ya da daha fazla ışına ayrılır. Ayrılan bu ışın daha sonra interferans yapı oluşumu sırasında tekrar bir araya gelir. Burada önemli bir nokta düzgün bir yapının oluşturulması için ışınlar uyumlu çalışmalıdır. Işınlarda faz farkları sabit olmalıdır.

Kırıştırma (wrinkling) yönteminde; düz yüzeyler üzerindeki malzemelerin farklı özelliklere sahip olmalarından yararlanılarak desenler oluşturulur. Kırışık yapıları kırınım yarıklarında, mikroakışkan eleklere, hücre büyümesinde kalıp olarak ve kolloidal kristal kurulumunda kullanımı bazı kullanım alanlarıdır [14-16].

Nanoimprint litografisi (NIL); yumuşak bir polimerik yüzey üzerine katı bir kalıp basınç ile uygulanarak doğrudan yapı oluşturma tekniğidir. Organik elektronik [17], fotonik [18],

biyosensör [19] ve nanoakışkan [20] işlemlerinde kullanılmak üzere NIL yöntemiyle yapılar üretilmiştir.

3-boyutlu anizotropik yüzey üretim yöntemlerine örnek olarak ise; eğik litografi, multi-foton litografi, kopya kalıplama, eğik açı biriktirme, eğik açı polimerizasyon, metal destekli kimyasal aşındırma, nanoyapı büyütme, elastokapiler kurulum ve mekanik deformasyon gösterilebilir [10]. 3-D anizotropik yapı oluşturma yöntemlerini kısaca açıklanacak olursa; eğik litografi en çok kullanılan 3-D anizotropik yapı oluşturma tekniğidir. Klasik litografiden farklı olarak 3-D yapılar yüzey ve ışık kaynağı belli bir eğim açısıyla tutulmaktadır ve de yüzey ya da maske belirli bir hızla döndürülmektedir.

Kopya kalıplama yönteminde; mikro ve nano yapılar bir kalıp olarak kullanılır ve transfer edilecek yüzey ise bir polimerle oluşturulur. Bu yöntemde polidimetilsiloksan ve ya poliüretan gibi yumuşak bir polimer olan katı maskenin negatifi olarak üretilir. Milimetreden nanometre boyuta kadar geniş bir ölçekte çalışma imkânı vardır [21-22]. Yumuşak bir litografi tekniğidir [21-22]. Metal destekli kimyasal aşındırma yönteminde ise ilk olarak silikon yüzey üzerinde silikon nanotel oluşumu gösterilmiş [23] ve HF ortamında bir metal katalizör ve oksitleyici varlığında silikon yüzey aşındırılmasıyla nanoteller oluşturulmuştur [24].

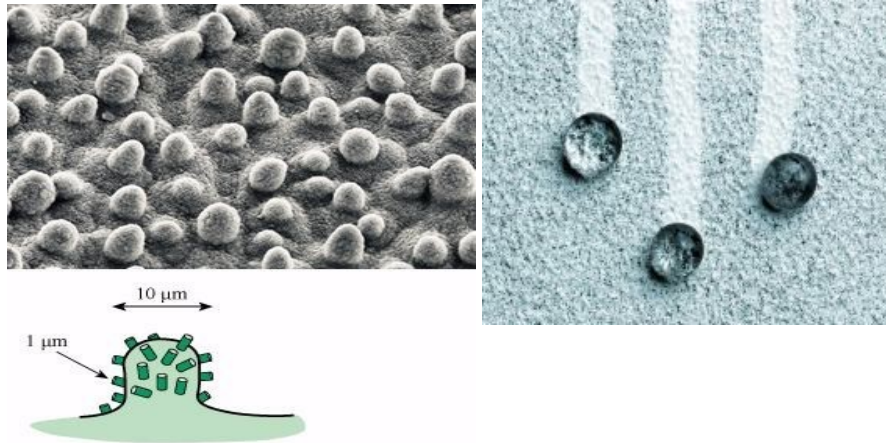
Eğik açı biriktirme yöntemi; bir çeşit fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntemde yüzey buharın akış yönüne belirli bir eğimle yerleştirilir. Kendi kendini gölgeleme sonucunda gelen buhar belli bir yönde yönelmiş yapılar şeklinde birikir [25]. Bunun yanında eğer yüzey belirli bir hızla döndürülürse heliks, zigzag gibi çok sayıda farklı yapıya sahip film oluşumuna da olanak sağlamaktadır. Yukarıda bahsedilen 3-D anizotropik nanoyapıya sahip yüzey üretim yöntemleri arasında en çok öne çıkan eğik açı polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntem vakum fazı biriktirme tekniğine dayanmaktadır.

Eğik açı polimerizasyonu; eğik açı biriktirme yöntemine benzemektedir. Farklı olarak anizotropik yapılar yüzey üzerinde monomerin polimerleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Teknik temel olarak süblimleştirici, pirolizer ve biriktirme bölümleri olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. Süblimleştirici bölümünde kullanılan monomer yapılar buhar fazına geçirilir. Buhar fazına geçen monomer molekülleri pirolizerde yüksek sıcaklıkla aktif radikale dönüştürülür. Aktif radikaller belirli bir eğimle yerleştirilen yüzey üzerine

gönderilir. Bu yüzey üzerinde radikallerin polimerizasyonu gerçekleşir. Polimerizasyon aktif radikallerin yerleştirilen yüzeye difüzyonu ve yüzeyin yerleştirildiği eğim açısından dolayı büyüyen polimerik yapıların birbirlerini gölgelemesi olmak üzere iki temel mekanizma üzerinden yürümektedir. Eğer yüzey belirli bir hızla döndürülürse heliks, zigzag gibi çok sayıda farklı yapıya sahip film oluşumuna da olanak sağlanmaktadır. Bu şekilde heliks yapılar ilk kez 2005 yılında elde edilmiştir [26].

2.LİTERATÜR ÖZETİ

Doğa, canlıların milyonlarca yıl boyunca evrim ve doğal seleksiyon yoluyla en iyi performansı minimum kaynakla elde etmenin yollarını ve kazandığı adaptasyonlarla nasıl çevre şartlarına uyum sağladıklarını öğrenebileceğimiz açık bir okuldur [27]. Doğadaki canlıların sahip oldukları bu olağanüstü yapıların, özelliklerin ve mühendislik çözümlerinin taklit edilmesiyle 1960'lı yıllarda 'biyomimetik' kavramı ortaya çıkmıştır. Biyomimetik veya biyomimikri, orijinali Latin dilinde 'biyo' kelimesi 'yaşam' anlamına gelirken 'mimesis' kelimesi 'taklit etmek' anlamına gelmektedir. Biyomimetik ise bunların birleşmesiyle oluşur ve Türkçedeki karşılığı 'biyotaklit'tir. Biyotaklit şu şekilde de tanımlanabilir: biyolojik olarak üretimi yapılan materyallerin, morfolojisini, özelliklerini ve fonksiyonlarını inceleyen ve doğayı taklit ederek sentetik malzemeler üretmek için biyolojik yöntemlerden ve proseslerden yararlanan bir araştırma dalıdır [28].



Resim 2.1. Nilüfer yaprağı SEM görüntüleri ve kendi kendini temizleyebilmesi

Doğada birçok biyolojik materyal ıslanabilirlik özelliği göstermektedir. Nilüfer yaprağı (Resim 2.1.) [6], kelebek kanatları, kırmızı gül taç yaprakları, kertenkele ayakları bunlara örnek gösterilebilir. En önemli örneklerden birisi nilüfer yaprağı etkisidir (Lotus effect) [29]. Nilüfer yaprağı üzerine düşen damlalar yaprak yüzeyinden kolayca kayar ve kayarken de kiri ve atıkları uzaklaştırır [1]. Nilüfer yaprağı sahip olduğu bu özellik ve yapıdan ilham alınarak süperhidrofobik özelliğiyle kir tutmayan, ıslanmayan ve korozyona karşı ve sürtünme azaltıcı yüzeyler üretilmiştir [29]. Nilüfer yaprağında olduğu gibi su temas açısı 150° den yüksek olan yüzeylere 'süperhidrofobik yüzeyler' denir. Bu yüzeyler üzerinde su damlaları tutunamazlar ve yuvarlanıp giderler bu nedenle aynı zamanda ıslanmaz yüzey

olarak tanımlanırlar. Aynı zamanda Nilüfer yaprağının herhangi bir yönünde ölçülen su temas açısı yaklaşık olarak aynıdır. Bu ıslanma özelliğini gösteren yüzeyler ‘izotropik yüzey’ olarak adlandırılır. Ayrıca pürüzlülük geometrisi ve kimyasal heterojenite de izotropiktir. Nilufer yaprağında su damlası bütün yönlerde serbestçe hareket edebilir. Bunun aksi ise ‘anizotropik yüzeyler’ olarak adlandırılır [30-32]. Anizotropiyi doğada kelebek kanatlarında, su örümceklerinde ve pirinç yapraklarında görülmektedir. Kelebek kanadı üzerindeki su damlacığı kelebeğin merkez ekseninin radyal olarak dışına doğru kolayca hareket ederek uzaklaşırken aksi yönde kuvvetli yüzeye tutunma sergiler. Sentetik olarak yüzeylerde anizotropik özellik genellikle ya yapısal farklar (yüzey kimyası gibi) ya da asimetrik morfolojiler ile sağlanır ve en önemli parametreler yüzey kimyası ve yüzey pürüzlülüğüdür. Anizotropik ıslatma, yüzeylerin kolay temizlenebilmeleri, mikroakışkan cihazların potansiyel uygulamalarında avantaj sağlamaları nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır [33-35].

Yüzeylerin ıslanma davranışlarının öneminin ortaya çıktığı uygulamalardan biri mikroakışkan sistemlerdir [36]. Kanallarda bulunan akışkan davranışların yönetilebildiği sistemler mikroakışkan sistemler olarak adlandırılır. Mikroakışkan sistemlerin değişik uygulamaları son yıllarda büyük önem kazanmaktadır. Kimyasal ve biyolojik analizlerin mikrolab ortamında gerçekleştirilmesi, bu sistemlerin bir plastik kart üzerine taşınımı ile geniş çaplı elektrik sistemlerle birleştirilmesi mümkün olabilmektedir [36]. Klasik mikroakışkan sistemleri çoğunlukla fotolitografi tekniğinin kullanılmasıyla farklı geometri ve 10-100 μm arasında genişliğe sahip kanallar şeklinde hazırlanırlar. Bu kanallar boyunca düşük hacimlerdeki akışkanlar (10^{-9} - 10^{-18} litre) akıtılır ve ayırma, belirme gibi değişik işlemler görürler. Son yıllarda ise dijital mikroakışkan sistemleri üzerine çalışılmaktadır [37]. Üretilen bu sistemlerde devamlı bir sıvı akışı yoktur ancak klasik sistemlerdeki gibi farklı geometride kanallardan oluşurlar. Bu kanallarda birbirinden ayrılmış damlacıklar oluşturulur ve oluşturulan damlacıklar sistem boyunca hareket ettirip taşınır, karıştırılır, reaksiyona sokulur ya da analiz edilir. Dijital mikroakışkan sistemlerde görülen en büyük problem oluşturulan bu damlaların damlacık yapılarında bozulma meydana gelmeksizin kontrollü olarak istenilen yönde hareketlerinin sağlanmasıdır [38]. Damlacıkların kanallar boyunca olan hareketleri için kapiler kuvvetler, odaklanmış akustik dalgalar, yüzey gerilimi, trasistör temelli hareket, elektroıslanma ve Leidenfrost mandalı temelli kimyasal ya da sıcaklık değişimleri gibi birçok mekanizma önerilmiştir [39-43].

Aşağıda Çizelge 2.1. 'de dijital mikroakışkan sistemlerde en çok kullanılan tekniklerin avantajları ve dezavantajları tartışılmıştır.

Çizelge 2.1. Dijital mikroakışkan sistemlerde en çok kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları

Damlacık Manipülasyonu	Avantajları	Dezavantajları	Kaynaklar
Elektroislanma	- Pompa gibi hareketli parça içermez. - Kanal gerektirmez. - Bilgisayar kontrolüne izin verir. - Kontrol edilebilir damlacık hareketi mümkündür.	- İletken damlacık gereksinimi. - Kompleks tasarım (Parylene ve teflon kaplama, elektrod geometri tasarımı). -Damlacık için ikinci faz gereksinimi (silikon yağ gibi)	100, 101
Dielektroforez	-Pompa gibi hareketli parça içermez. -Bilgisayar kontrolüne izin verir.	-Dielektrik kaplama. -Kompleks tasarım. -Dış elektriksek kontaklar. -Damlacık hareket kontrolü zorluğu.	102, 103
Termokapiler Taşıma	-Pompa gibi hareketli parça içermez. -Bilgisayar kontrolüne izin verir. -Basit tasarım.	-Damlacığın buharlaşması. -Damlacık için ikinci faz gereksinimi. -Dış ısıtma sistemi. -Termal iletkenliği olan malzeme kullanımı.	104, 105

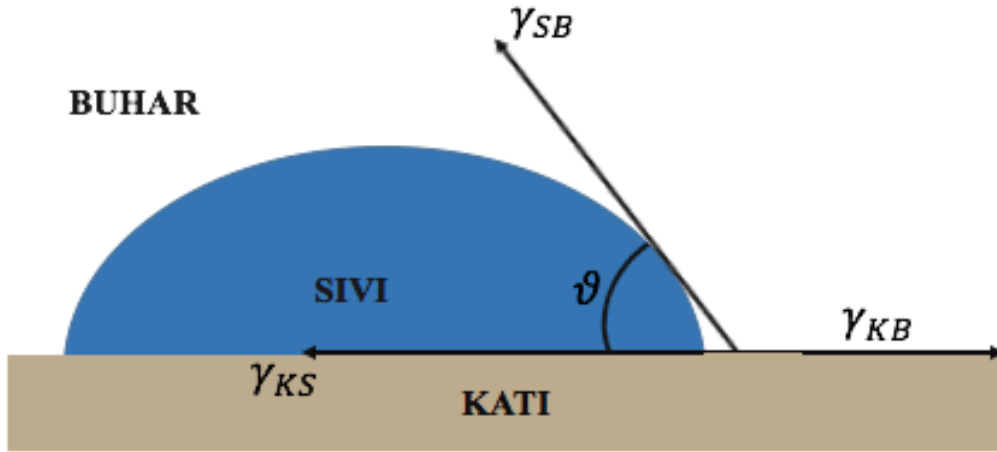
Çizelge 2.1.(devam) Dijital mikroakışkan sistemlerde en çok kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları

Damlacık Manupilasyonu	Avantajları	Dezavantajları	Kaynaklar
Yüzey Akustik	-Kanal gerektirmez. -Kontrol edilebilir damlacık hızı. -Pompa gibi hareketli parça içermez. -Basit tasarım.	-Damlacık hareketi için kanal gereksinimi. -Damlacık Bozunması. -Piezoelektrik alttaş gereksinimi.	39, 106
Yüzey Gerilimi	-Basit tasarım.	-Damlacık hareketi için kanal ihtiyacı. -Yüzey gerilim farkı için kompleks tasarım. -Kontrolsüz damlacık hareketi.	107, 108
Transistör Temelli Hareket	-Kontrollü kargo taşıma. -Hızlı cevap. -Bilgisayar kontrolü.	-Kompleks tasarım. -Yüksek maliyet. -Dielektrik tabaka ihtiyacı.	109
Leidenforst Mandalı	-Hızlı cevap. -Bilgisayar kontrolü. -Pompa gibi hareketli parça içermez.	-Damlacık Buharlaşması. -İletken alttaş. -Kompleks tasarım	43, 110

2.1. Islanma Olayları

2.1.1. Yüzey ıslanması ve temas açısı

Islanma biliminin en temel eşitliği Young eşitliğidir. Young eşitliği temas açısı belirlemede kullanılan bir eşitliktir. Eşitlik ideal bir katı yüzey varsayımıyla türetilmiştir. İdeal bir katı yüzeyde kimyasal heterojenlik, pürüzlülük etkileri, yüzey yeniden düzenlenmesi, şişme ve çözünme ihmal edilir [44].



Şekil 2.2. Bir sıvının katı üzerindeki davranışı

$$\cos(\theta_c) = (\gamma_{KB} - \gamma_{SB}) / \gamma_{KS} \quad (2.1)$$

Burada θ_c , temas açısıdır (Şekil 2.2.) [45]. Temas açısı, katı-sıvı arasındaki temas hattında kuvvetlerin dengelenmesi olayıdır [46]. Eğer eşitlik yukarıdaki gibi ise yatay kuvvetler dengelenmiştir [46]. γ_{KB} katı gaz arasındaki yüzey gerilimi, γ_{SB} sıvı gaz arasındaki yüzey gerilimi ve γ_{KS} ise katı sıvı arasındaki yüzey gerilimidir. Katı yüzeylerin karakterizasyonu düşük enerjili veya yüksek enerjili olarak yapılır. Eğer yüzey yüksek enerjili ise su yüzeyde dağılır ve ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ($\theta=0^\circ$) ve yüzey tamamıyla ıslanır. Bu tür ıslanan yüzeyler hidrofilik olarak adlandırılır ve temas açısı $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$ aralığındadır. Düşük enerjili yüzeylerde ise temas açısı $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$ ve bu yüzeylere ise ‘hidrofobik yüzeyler’ olarak adlandırılır [47]. Su temas açısı 150° ile 180° arasında değişen yüzeylere de ‘süperhidrofobik yüzeyler’ denir. Young eşitliğinin temelini, az sayıda atomik olarak düz ve kimyasal bakımdan da homojen yüzeyler oluşturmaktadır.

Fakat az sayıda yüzey bu özelliklere sahiptir [9].

2.1.2. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler için kullanılan modellemeler

Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler arasında ilişki kurulmasını sağlayan ve yaygın olarak kullanılan üç model söz konusudur [7-8].

Wenzel model:

Pürüzlü yüzeylerde ıslanma konusunda ilk araştırmaları da yapan Wenzel'dir [9]. Şekil 2.3.'da [48] gösterildiği gibi yüzey üzerine koyulan sıvı pürüzlü yüzeyinde bulunan tüm boşluklara nüfuz eder ve pürüzlü yüzey üzerinde bulunan bu boşlukları doldurur. Wenzel eşitliğinde çukurların sıvı ile dolduğu düşülmüş ve aşağıda verilen eşitlik oluşturulmuştur.

$$\cos(\theta_w) = R_f[(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})/\gamma_{sl}] \quad (2.2)$$

Ve Young eşitliği ile birleştirildiğinde ;

$$\cos(\theta_w) = R_f \cdot \cos(\theta_c) \quad (2.3)$$

Eşitliği elde edilir. Burada R_f ; gerçek yüzey alanı ile ön görülen yüzey alanının oranıdır. Kısaca yüzey pürüzlülük oranıdır. θ_w ; pürüzlü yüzey üzerindeki temas açısıdır. Başka bir deyişle Wenzel su temas açısıdır. Sıvının aralara girmesiyle katı-sıvı yüzey alanı genişler. Bu da R faktörünü artırır. Pürüzlülüğün artmasıyla yüzey daha hidrofobik hale gelir. ($\theta_c > 90^\circ$) Yüksek pürüzlülük gösteren ya da gözenekli yapılarda Eşitlik 2.3'ün sağ tarafının mutlak değeri 1' den büyük olabilir. Bu gibi durumlarda Wenzel modeli yerine Cassie modeli kullanılır [8].

Cassie-Baxter model:

Cassie-Baxter durumunda heterojen pürüzlü yüzey üzerine koyulan sıvı yüzeyle sadece temas halindedir. Wenzel durumunda olduğu gibi çukurların içine girmez. Şekil 2.3.' da [48] görüldüğü gibi sıvı damlasının oyuklara girmesine katı yüzeyle sıvı damlası arasında kapana kısılmış hava kabarcığı engel olur. Sıvı damlası yüzeyde küresel şekilde durur.

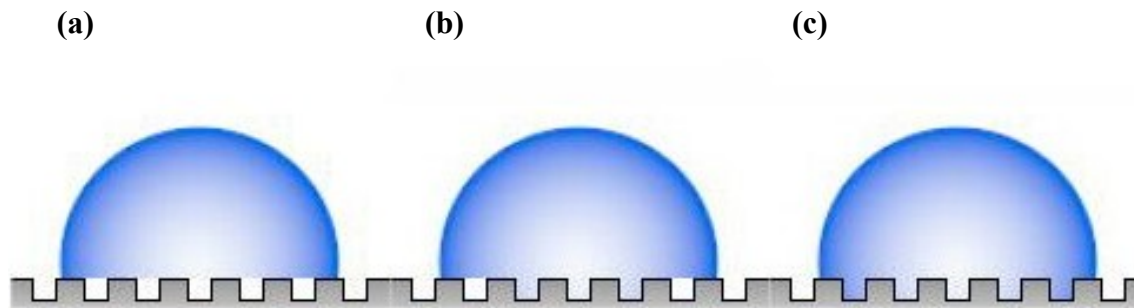
Cassie-Baxter eşitliği ile durum şöyle açıklanabilir;

$$\cos(\theta_{CB}) = f_s \cdot \cos(\theta_c) + f_v \cdot \cos(\theta_v) \quad (2.4)$$

Burada f_s ve f_v , katı ve gaz yüzeylerin sürtünme katsayılarıdır. θ_v , sıvı damlasının yüzeyde asılı durduğu durumdur. Ve sıvı damlaları Cassie-Baxter modelinde kusursuz asılı kaldığı düşünüldüğünde $\theta_v = 180^\circ$ olur. Dolayısıyla $\theta_v = \theta_c$, $f_s + f_v = 1$ olur. İfadeler denklemde düzeltilindiğinde ;

$$\cos(\theta_{CB}) = f_s \cdot (\cos(\theta_c) + 1) - 1 \quad (2.5)$$

Son şeklini alır.



Şekil 2.3. Temas açısı ve pürüzlü yüzeyler arasında ilişki kurmamızı sağlayan modeller
(a) Cassie-Baxter durumu (b) Geçiş durumu (c) Wenzel durumu

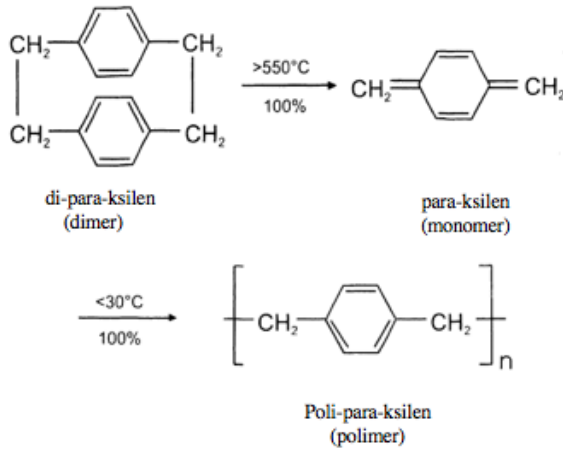
Wenzel-Cassie arası geçiş modeli:

Cassie-Baxter ve Wenzel arasında geçiş de mümkündür (Şekil 2.3.) [48]. Genellikle przl yüzeylerde Wenzel durumu, Cassie-Baxter durumuna göre daha güçlü temas açısı histerizi gösterir [49-51]. Gerçekte sıvı/katı temas açısı titreşim ya da basınç gibi bir etkiyle Cassie-Baxter'den Wenzel'e değişir [52-54]. Ancak son zamanlarda Zeng ve arkadaşları iki halinde bir arada bulunabileceğini göstermiştir [1]. Araştırmalarında büyük ölçekli simülasyon metodunu kullanarak nano boyuttaki yapıların hidrofobik yüzeyde periyodik olarak Cassie ve Wenzel durumları arasında geçişini ve birarada bulunmasını sağlamışlardır. Bu araştırmadan nanostnların yüksekliği, stnlar arası mesafe, su damlacıklarının çarpma hızı gibi fiziksel etmenlerin Wenzel durumu ile Cassie-Baxter durumu arasındaki geçiş etkileyebileceğini göstermiştir [1].

2.2. Parasiklofan ve poli(*p*-ksilen) Kimyası

2.2.1. Parasiklofan

[2,2]-*p*-siklofan ilk olarak Brown ve Farthing tarafından 1949 yılında hazırlanmıştır [55]. Craim ve çalışma arkadaşları tarafından 1951'de ileriye yönelik geliştirilmiştir. En basit parasiklofan aromatik halkanın hidrojen atomlarınca doyrulmasıyla oluşan substitue olmayan parasiklofandır. Diğer [2,2]-parasiklofan türevleri bu ana iskelete kimyasal grup, bir ya da daha fazla sayıda aromatik ve/veya alifatik karbon atomu bağlanmasıyla oluşmuştur. [2,2]-parasiklofan molekülü *p*-ksilen molekülünün dimeridir. *p*-ksilen molekülünün polimerleştirilmesiyle poli-(*p*-ksilen) (PPX ya da bilenen adıyla parilen) oluşur (Şekil 2.4.) [56]. *p*-ksilen polimerizasyonu bir seferde polimer zincirin ucuna yalnızca bir monomer takılmasıyla gerçekleşen zincir polimer reaksiyonuna bir örnektir [57].



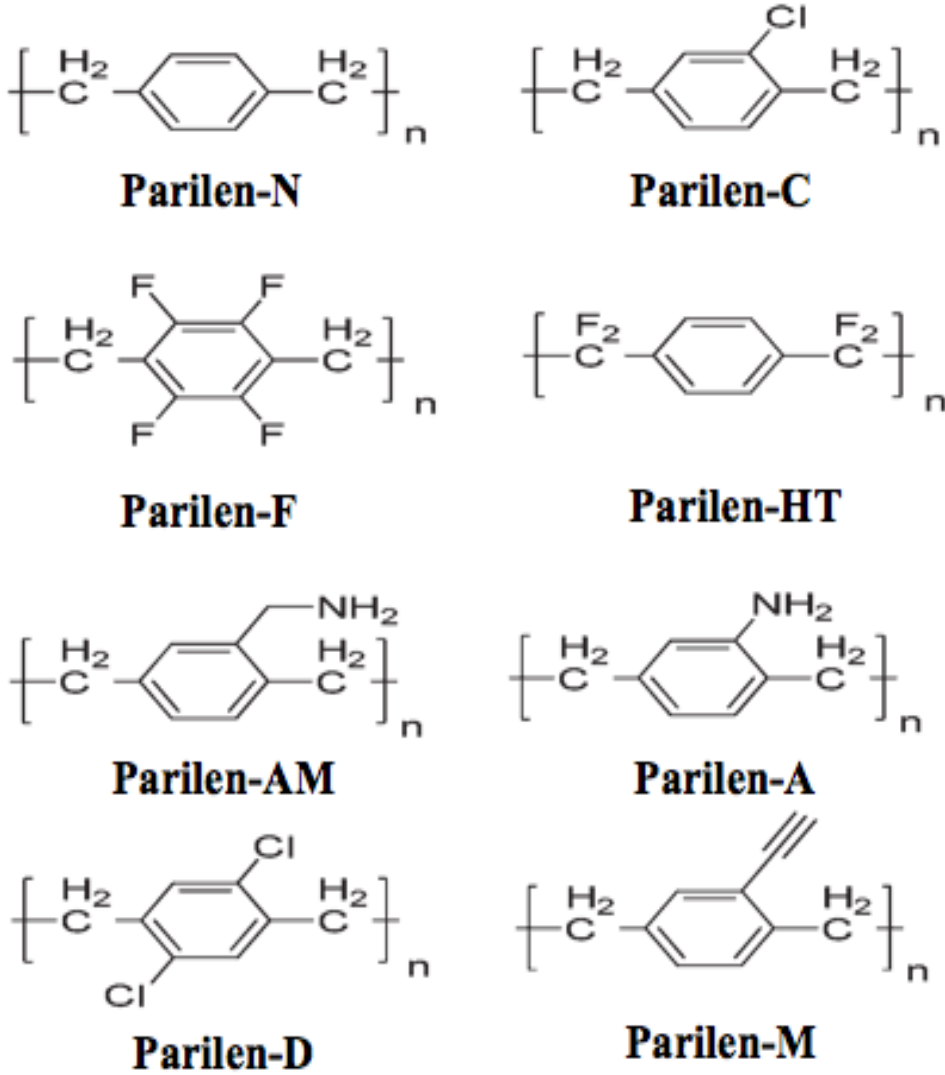
Şekil 2.4. di-para-ksilen dimerinin polimerleşmesi

2.2.2. Poli(*p*-ksilen) ve türevleri

Poli(fenilen alkilen)'ler alkil köprülü fenil halkalarından oluşmaktadır ve kimyasal açıdan inert polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu polimer sınıfının en çok bilinen ismi ise poli(*p*-ksilen) ya da diğer adıyla poli(parasiklofan) özel bir polimerizasyon tekniği kullanılarak üretilmektedir [58]. Parilen; kimyasal buhar biriktirme ile oluşan bir polimer serisi için genel addır. Ticari olarak elde edilebilmektedir. Parilen, başlatıcıya gerek olmadan kendiliğinden başlayan ve hiçbir çözücü madde, katalizör ve sonlandırıcı gruba ihtiyaç duymadan kendiliğinden sonlanan bir polimerdir. Parilenden yapılan kaplamalar boşluk ve bozukluklar olmaksızın muntazam olarak elde edilir. Tamamen homojen bir yüzey oluşumuna izin verir. Uzun süre için 220°C civarında termal kararlılığa sahiptir. Ayrıca kaplamayı özel yalıtkan malzeme haline getirebilen mükemmel dielektrik özelliklere sahiptir. Biyouyumlu ve FDA (U.S. Food and Drug Administration- Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından çeşitli uygulamalar için onaylanmış bir malzemedir. Parilen polimeri çoğu asit, baz ve çözücülere karşı dirençli olmasının yanı sıra mantar ve bakteri büyümelerine karşı çok etkili bir inhibitördür. Parilen, kuru kayganlaştırıcı olarak ve yüksek korozyon direncine sahip olması nedeniyle aşındırma kontrolünde bariyer kaplaması olarak kullanılmaktadır. Parilenlerin ısıya karşı dayanıklılıkları yüksektir, düşük dielektrik sabitleri vardır ve düşük gaz geçirgenlikleri göstermeler gibi nedenlerden dolayı otomotiv, elektronik ve birçok endüstriyel alanda koruyucu ve korformal kaplama yapımında idealdir [59].

2.2.3. Sıklıkla kullanılan parilen türleri

[2.2] parasiklofan buhar biriktirme tekniği kullanılarak %100 ürüne dönüştürülebilir. Elde edilen moleküller safsızlık içermez, dayanıklı ve sağlam film oluşumuna imkan vermesi bu konuda yapılan araştırma ve merakları arttırmıştır. Bu noktadan sonra çalışmalar sübstitüent içeren parasiklofanların eldesi ve özelliklerine yönelmiştir [60] (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Parilen türevlerinin yapıları [61].

Parilen N: Serinin birincil temel maddesidir. Parilen N, poli(para-ksilen), tamamen düzlemseldir, kristalize bir malzemedir. Yüksek dielektrik dayanıklılığa sahiptir ve frekans değişiklikleriyle değişmez düşük dielektrik sabiti vardır. Büyük kaplamayla koruma

gerektiğinde en iyi seçimdir. Parilen-C türevinden daha iyi boşluklara nüfuz edebilir. Çünkü Parilen-N en yüksek moleküler aktiviteye birikme esnasında ulaşır. Parilen-N yüksek frekans uygulamalarında sıklıkla kullanılır.

Parilen-C: Parilen serisinin ikincil olarak temin edilebilen elemanıdır. Parilen-N ile aynı dimerden elde edilir. Farklı olarak aromatik hidrojenlerden biri klor atomuyla yer değiştirmiş haldedir. Parilen C; fiziksel ve elektiriksel özelliklerin kullanışlı ve yararlı bir kombinasyonudur. Parilen'nin sahip olduğu özellikleri taşımanın yanı sıra kimyasallar, korozyon gazlar ve neme karşı geçirgenliği çok düşüktür. Parilen-C, Parilen-N'e kıyasla daha hızlı bir oranda yüzey üzerinde birikir. Ancak çatlaklara nüfuz etkisi Parilen-N'den düşüktür. Parilen-C bariyer özellikleri, maliyet ve diğer üretim kaynaklı avantajlarıyla en popüler Parilen türevidir.

Parilen-D: Parilen serisinin üçüncü ticari üyesidir. Aromatik hidrojen atomunun iki klor atomuyla yer değiştirmesiyle oluşmuştur. Parilen-N ile aynı ham maddeden elde edilmiştir. Genel özellikleri bakımından Parilen-C'ye benzer. Farklı olarak Parilen-C'den daha yüksek sıcaklıklara dayanmaktadır.

Parilen-HT/ Parilen-F: En yeni Parilen aile üyesidir. Yine Parilen-N ile aynı dimerden elde edilmiştir. N dimerinin alfa hidrojen atomuyla Florin atomunun yer değiştirilmesiyle elde edilmektedir. Parilen-F, kısa vadeli olarak 450°'ye kadar termal kararlılığa sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Uzun süreli UV kararlılığa sahiptir. Bunlara ek olarak Parilen-F, diğer Parilen türevleri arasında en düşük sürtünme katsayı sabitine ve dielektrik katsayı sabitine sahiptir. Ve de yapıdaki flor sayısı arttıkça dielektrik sabiti daha da azalmaktadır [62]. Yine diğer Parilen türevlerine kıyasla deliklere, pürüzlere en iyi nüfuz etme kabiliyetine sahiptir.

2.3. *p*-ksilen Polimerizasyon Teknikleri

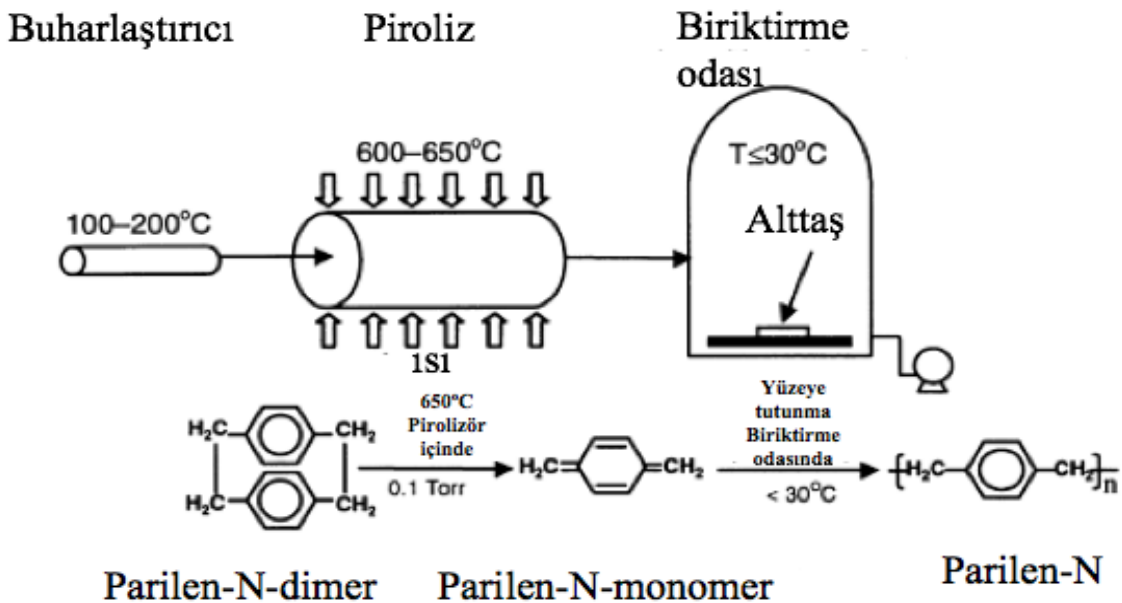
p-ksilen polimerizasyonu için iki yaygın buhar fazı yolu vardır.

2.3.1. Szwarc metodu

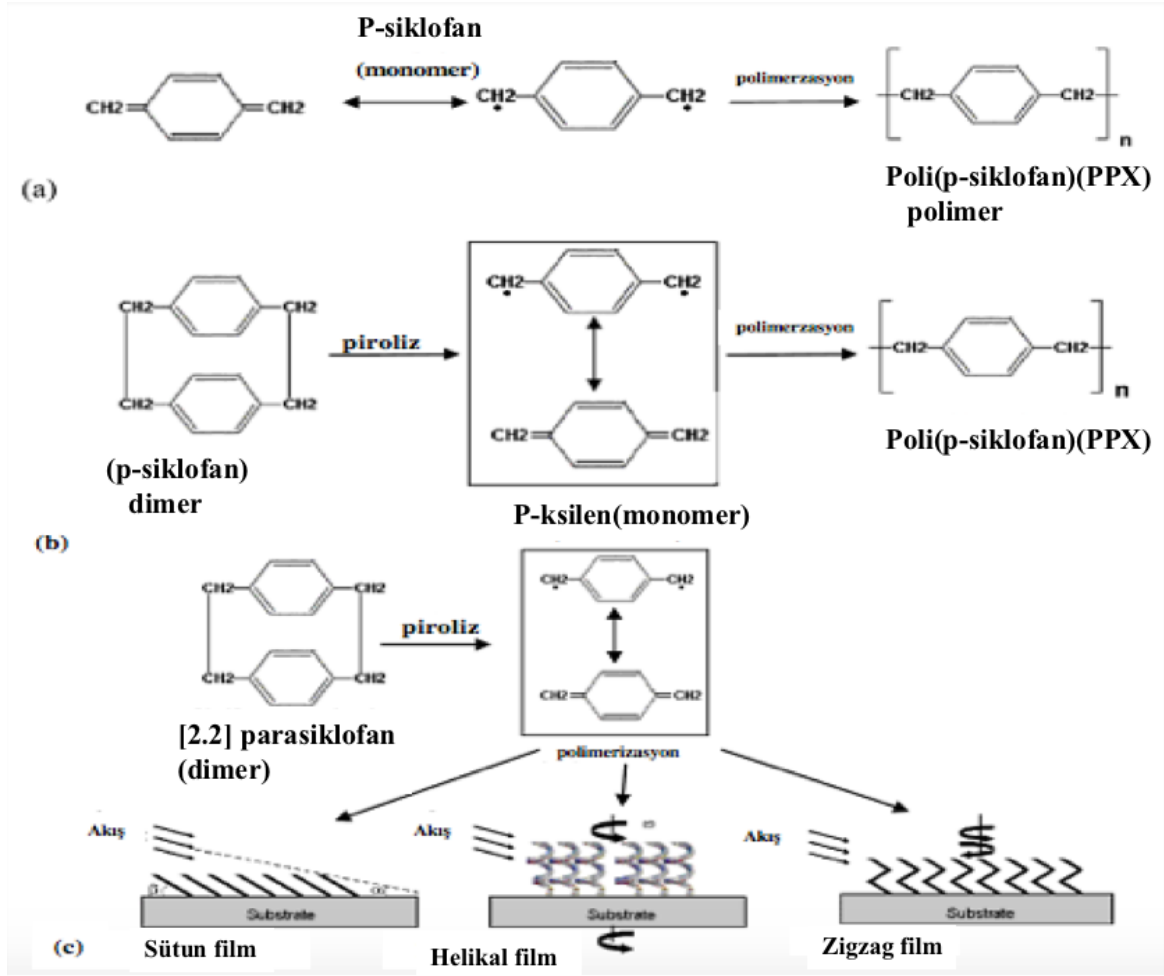
İlki 1947’de Szwarc tarafından geliştirilen kimyasal buhar biriktirme temelli yoldur. Bu metotta *p*-ksilen monomerlerinin polimerleşmesi kontrol edilemez bir reaksiyonla gerçekleşir [62]. Burada kontrolün sağlanabileceği herhangi bir enerji bariyeri/eşik değeri yoktur. Yani Szwarc metoduyla polimerizasyon reaksiyonu elle sona erdirilemez. Ayrıca, polimerizasyon verimi yüksek sıcaklıklara (700°C-900°C) rağmen çok düşüktür (~%15) [63].

2.3.2. Gorham metodu

1960 yılında Szwarcın metodunun Gorham tarafından geliştirmesiyle ortaya çıkan Gorham metodudur. Gorham [2,2]-parasiklofan yani paraksilenin dimerini kullanarak polimerizasyonu gerçekleştirmiştir [64] (Şekil 2.6.). Polimerizasyonun başlaması için yüksek sıcaklıklarda (>550°C) dimerin iki monomere bölünmesi gereklidir. Gorham polimerleşme reaksiyonunun kontrolünü dimerin enerji eşik değeriyle sağlamıştır. Bu nedenle Gorham metodunda polimerizasyonun herhangi bir anında reaksiyon sonlandırılabilir. İkinci olarak Gorham yönteminde polimer kimyasına etki edecek çözücü kullanılmadığından ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edildiği için Gorham yöntemi hala endüstride sıklıkla kullanılmaktadır [65] (Şekil 2.7.).



Şekil 2.6. Gorham metodu ile Parilen dimerinden parilen film biriktirme reaksiyonu [64].



Şekil 2.7. PPX polimerizasyonu (a) Szwarc metodu, (b) Gorham metodu. Bu çalışmada Gorham metodu ile PPX nano yapıları biriktirmesi yapılmıştır. (c) farklı modifiye yüzeyler elde etmede gorham metodu. α gelen buharın akış açısı, β sütunların eğim açısı, ω ise alt tabakanın dönme hızı ve n polimerin tekrar ettiğini gösterir [66].

2.4. Biriktirme Metodları

2.4.1. Buhar fazı biriktirme

Gorham ve Szwarc'ın polimerleştirme de kullandığı buhar fazı biriktirme (VPD) metodunu şöyle tanımlanabilir; bir alt tabaka üzerine bir kaynak malzemeden moleküllerin buharlaştırılıp taşınmasıdır. Buradaki ilk adım polimerleştirilecek olan molekülün gaz formuna çevrilmesidir. Buharlaştırılan monomer daha sonra alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılır. Kullanılan monomer molekülü kullanılan yöntemle göre alt tabaka üzerine düzlemsel veya farklı geometrik morfolojilerinde kaplanabilir. Buhar fazı biriktirme tekniği çözücü kullanılmadan gerçekleştiğinden kirlenme minimum düzeye iner ve ayrıca

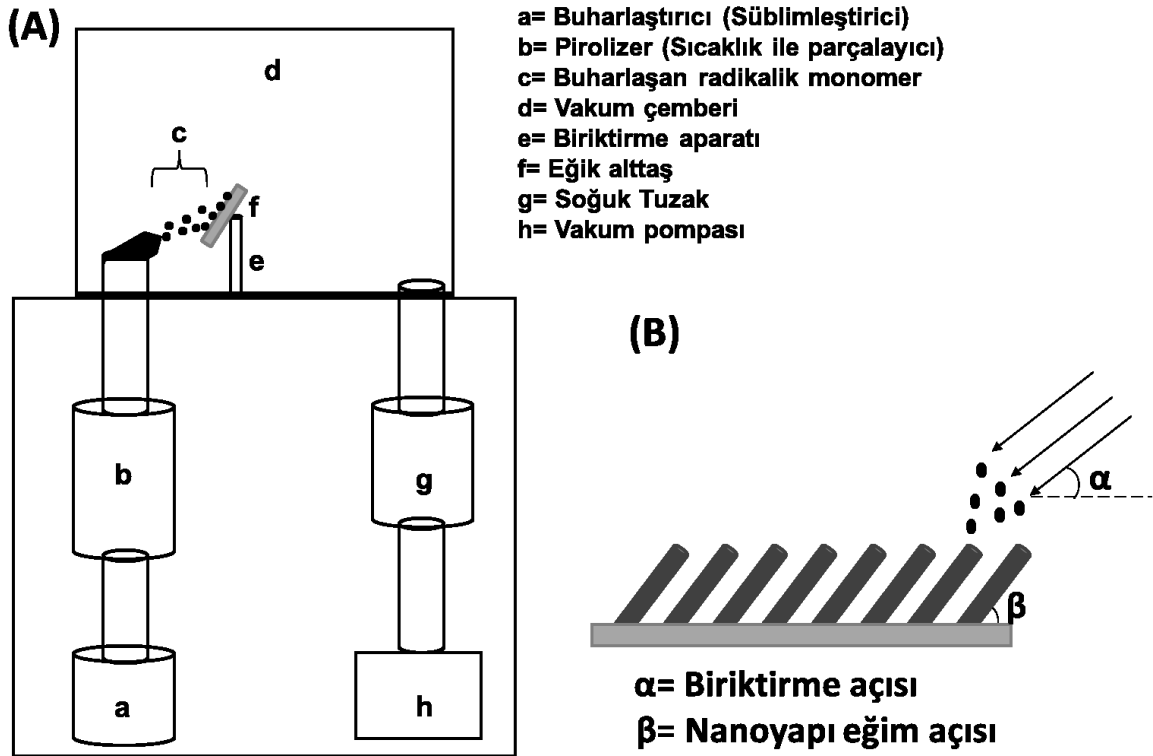
       kullanımıyla ortaya çıkan kimyasal değişiklikler ve mekanik değişiklikler ortadan kalkar. Buhar fazı tekniği malzemeden bağımsızdır. Bunun dışında kullanılan gaz haline dönüşen kaynak molekül alt tabaka üzerindeki en küçük boşlukları bile doldurur ve büyük alanlar üzerinde muntazam ve konformal bir film oluşturur [65]. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak iki farklı buhar fazı biriktirme tekniği vardır.

2.4.2. Fiziksel buhar biriktirme

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), kullanılan kaynak malzemenin vakumlu ortamda dirençli ısıtma, lazer, püskürtme vb. yollarla buharlaştırılması ve buharlaşan kaynak moleküllerin yüzey üzerine biriktirilmesini içeren bir sistemdir. Moleküller alt tabaka yüzeyi üzerinde yoğunlaşarak film tabakasını oluşturur [67]. Vakum ortamında işlemlerin gerçekleştirilmesi kirlenmeyi minimum düzeye indirir. Yüksek basınç ortamına ihtiyaç olduğundan numuneler basınca dayanıklı olmalıdır. Fakat kaplamalar CVD kadar dayanıklı değildir. Dekoratif uygulamaları oldukça yaygındır.

2.4.3. Kimyasal buhar biriktirme

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ile mikro ve nano skala ölçülerinde işlevsel polimerik tüm yüzeyde homojen ince film kaplamalar elde edilebilmektedir [68]. Kimyasal buhar biriktirme metodunda ince film birikimi kimyasal bir reaksiyon içerir. Bu reaksiyonlar, birikim öncesinde kaynak gazlar arasında ya da kondenzasyon işlemi sırasında kaynak molekül ile alt tabaka arasında olur. CVD’de kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Bu aktivasyon enerjisi CVD sisteminde sıcaklık, foton veya plazma ile sağlanır [69]. Polimerizasyon sistemi kabaca s blimleştirici, pirolizer, vakum haznesi, soğuk tuzak ve mekanik pompadan oluşmaktadır (şekil 2.8.).



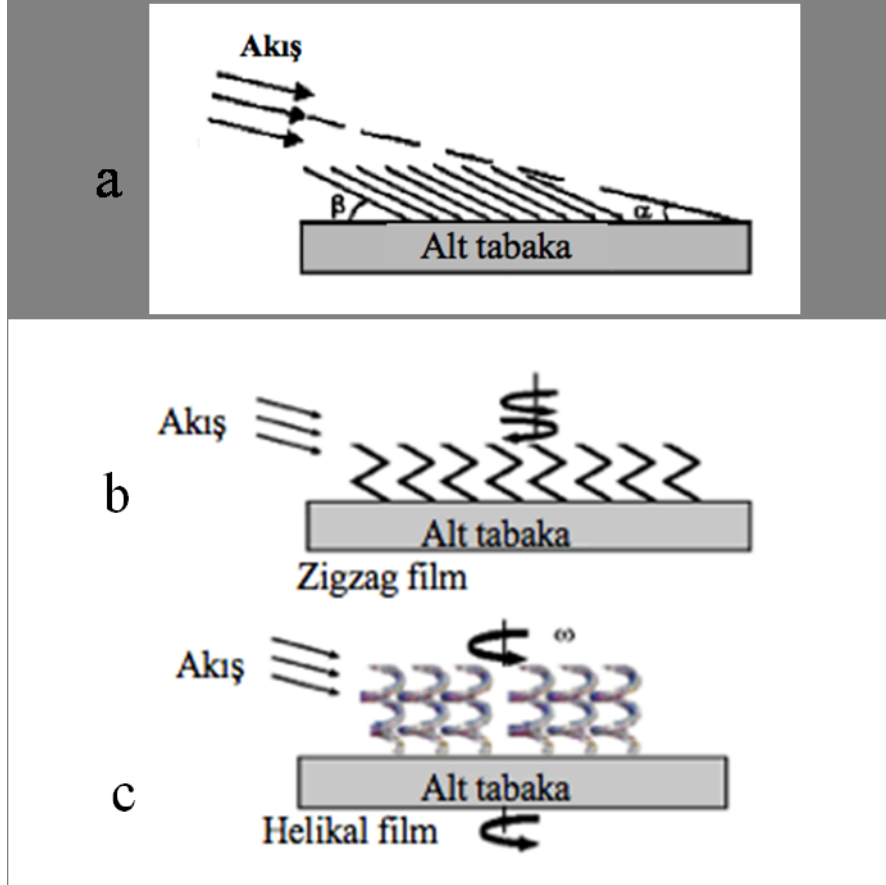
Şekil 2.8. (a) Eğik açı polimerizasyon sistemi düzeneği, (b) Polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi

Genel olarak monomerin uygun bir miktarı CVD cihazının süblimleştirme haznesine koyulur. Piroliz yoluyla monomer radikalik monomere dönüştürülür. Daha sonra kullanılan alt tabak üzerine polimerleştirilmektedir. Böylece yüzey üzerinde ince film kaplama oluşur. Kimyasal buhar biriktirme metodunun yüksek büyüme oranına sahip olması, üretimin ekonomik olması ve aynı anda birden çok alt tabaka kaplayabilmesi, karmaşık yapıların hem yüzeylerini hem de iç yüzeylerini homojen olarak kaplayabilmesi, yüksek saflıkta filmler, kullanılan yüksek enerji nedeniyle sağlam kaplamalar elde edebilmektedir. Ayrıca kuru bir süreçtir. Kuru bir süreç olmasından dolayı toz molekülleri, oksijen vs.den gelen kirliliği ortadan kaldırmış bir yöntemdir. Gaz fazında tepkenler ile elde edilen ince film elde edildiği için sıvı varlığında ortaya çıkan yüzey gerilimi sorunları ortadan kalkmıştır. CVD, çözücü kullanılmadan gerçekleşen kaplama tekniğidir. Girintileri, delikleri, malzemelerin içlerini homojen olarak kaplayabilmektedir. Bunun yanı sıra çözücü temelli yöntemlerde yalnızca düzlemsel filmler elde edilirken CVD’de üç boyutlu homojen ince filmler elde edilebilmektedir. CVD, eş biriktirme olanağı sağlayan bir yöntemdir. Bu özellik sayesinde pek çok inorganik-organik hibritinin sentezi sağlanmıştır.

Yüksek sıcaklık aralığında çalışması, sıcaklığa ve basınca dayanıklı numune gerekliliği de başlıca dezavantajlarıdır. Endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.4. Eğik açı biriktirme

Geleneksel bir buhar biriktirme işleminde, kullanılan alt-tabaka gaz haline gelen ve taşınan kaynak molekül akışına dik konumda tutulur. Buhar biriktirme tekniğinin son zamanlarda kullanılan farklı bir metodu olan eğik açı biriktirme (Oblique angle deposition, OAD) tekniğinde ise kullanılan alt tabaka gelen akışa göre eğik bir pozisyonda yer alır. Eğik açı buhar biriktirme yöntemi kullanarak kolayca üç boyutlu (3-D) anizotropik filmler oluşturulmaktadır. 1886 yılında Kundt bu eğik açı polimerizasyon işlemini PVD kullanarak yapmış ve eğik sütünlü filmler elde etmiştir [70]. Eğik açı biriktirme tekniğinde yüzeyin kaplama yoğunluğu ve yüzey morfolojisi buhar fazı birikim açısı olan (α)'nın değişimiyle kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Ayrıca bu yöntem kapsamında yüzeyin belli bir hızda döndürülmesi ile heliks ve zigzag gibi çok farklı yapıya sahip film oluşumuna olanak sağlanmaktadır [25] (Şekil 2.9.). Yine dönme hızının değiştirilmesi ile farklı helezonik eğimlere sahip filmler oluşturulabilir ve oluşturulan bu filmlerin özellikleri birbirinden farklı olacaktır.



Şekil 2.9. (a) Eğik açı biriktirme metodu, (b)zigzag ve (c) helikal film biriktirme.(α buhar geliş açısı, β sütun açısı ve ω dönme hızı) [66]

2.5. Yapılan Çalışmalar

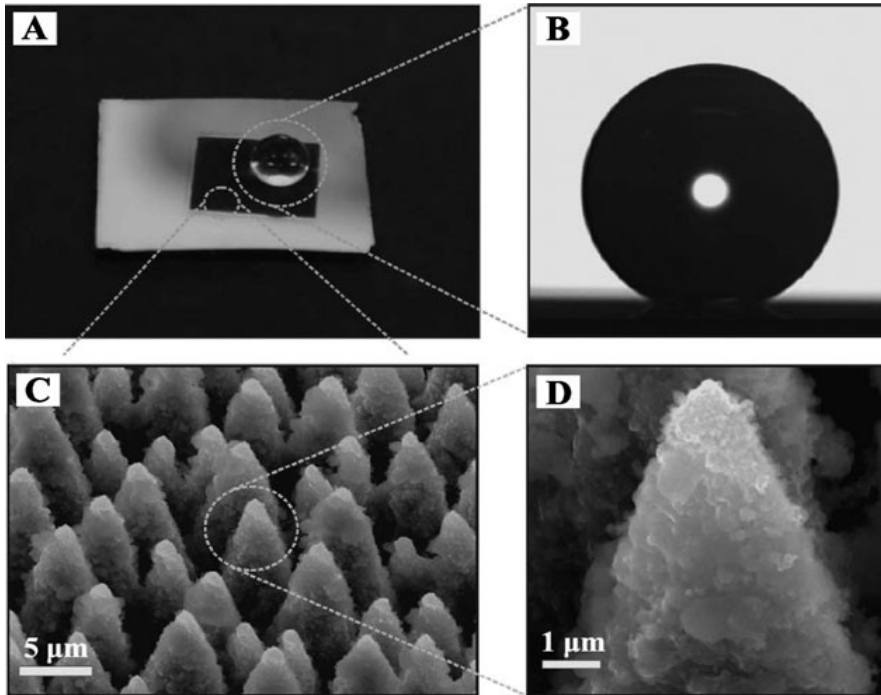
Davies, Haq ve Hawke ve Sargent (2009) fotolitografi ve nano-kalıplama metodu kullanarak süperhidrofobik kertenkele kıllarının fabrikasyonu üzerine çalışmışlardır [71].

Hansen ve Autumn (2005) kendi kendini temizleme özelliğine sahip kertenkele ayakları üzerinde çalışarak hiyerarşik yapılarını incelemişlerdir [72].

Sethi, Ge, Ci, Ajayan ve Dhinojwala (2008) kertenkele ve bitki yapraklarının kendi kendini temizleme özelliklerinden esinlenerek optimum uzunluk ve desen boyutu için, esnek, yüksek kayma direncine sahip süperhidrofobik bantların üretimi üzerinde çalışmıştır [73].

Liu ve diğ erleri (2007) hidrofobik kumaş oluşturmak için biyotaklit bir yol olan pamuk liflerinin yüzeyi üzerine karbon nano tüplerin kontrollü düzenlenmesi yoluyla pamuk üzerinde sentetik nilüfer yaprağı yüzeyi imal etmişlerdi [74].

Zorba ve diğ erleri (2010) [75] reaktif gaz atmosferi altında ultra lazer ışınlama yöntemiyle nitelik ve nicelik olarak lotus yaprağının hem su itici özelliğini hem de yapısını taklit etmişler ve silikon bazlı su itici yapısal hiyerarşiye sahip mikro/nano yüzeyler inşa etmişlerdir [1] (şekil 2.10.). Çalışmada poli(2-(diizopropilamin)etilmetakrilat) (PDPAEMA) polimeri kullanılarak Si alt taş üzerinde atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile kaplanmıştır. Sonuçta polimer kaplanan yüzey pH uyarılarına cevap verebilir hale gelmiştir.



şekil 2.10. (a) Yapay silikon yüzeyle koyulan bir su damlası (koyu alan). (b) 0,78mm yapı apında yapay yüzeyde statik temas açısı ölçümü (c) B10mm ortalama boyutları ile, konik ya da piramit şekilleri pürüzler ile uzantılar içeren yapay yüzeylerin SEM görüntüleri (d) Nano boyuttaki tek bir çıkıntının HRSEM görüntüsü

Brushan, Jung, Niemietz ve Koch (2009) epoksi re enesi ve kendiliğinden yapılanmış hidroalkanlar kullanarak mikro/nano hiyerarşik yapılanmış kendi kendini temizleyen yüzeyler üretmişlerdir. Yine  retimde kullanılan mikro desenli yüzey çoğalması yoluyla

boru şeklinde bitki balmumlarının kendiliğinden düzenlenmesi ile nilüfer yaprağı gibi biyotaklit yapılar üretmişlerdir. Süperhidrofobik yapısı ve kendini temizleme özelliğiyle farklı uzunluk ölçeklerinde biyoyapıların verimliliğe etkisi araştırılmış. Süperhidrofobikliğe hiyerarşik yapıların etkisi gösterilmiştir [76-78].

Cao ve diğerleri (2006) süper su itici nano ve mikro skalada yüzey eldesinde ıslak kimyasal sentezi kullanmışlardır. Öncelikle tetradonik asit içerisine bakır örneğini daldırarak bir hafta beklettikten sonra elde edilen pürüzlü yüzeyleri flor o alkil silan ile modifiye ettiklerinde süper su itici yüzeyler elde etmişlerdir [79].

Hoefnagels, Wu, de With ve Ming (2007) sol-jel metodu ile tekstil kumaşları üzerinde deneylerini gerçekleştirmişler. Mikro ölçekli silika partiküllerini su çekici pamuk yüzeyler üzerinde büyütmüşlerdir. Perflorooktil ile muamele edilen yüzeylerin su temas açısı 140° olarak ölçülmüştür [80].

Lau ve diğerleri (2003) yılında PECVD yöntemi kullanımıyla silikon tabaka üzerinde karbon nano tüpleri dikey pozisyonda büyütmüşlerdir. Daha sonrasında elde edilen yapı üzerine HFCVD metoduyla politetrafloroetilen kaplanmıştır. Böylece karbon nano tüpler pürüzlü yüzey sağlarken üzerinde düşük yüzey enerjili monomerler ile doğada bulunan yapılara çok benzer yapılar elde edilmiştir. Elde edilen yüzeyler çok yüksek temas açısı göstermekte ve kendi kendini temizleyebilmektedir [81].

Hsu ve Sigmund (2010) yılındaki çalışmalarında ıslanma olaylarını detaylı olarak incelemişlerdir. Sonrasında doğada hali hazırda bulunan süper su itici özellikteki hayvan ve bitki türleri hakkında geniş araştırma yapıp bilgi vermişlerdir. Araştırmalar neticesinde yapay süper su itici yüzey üretimi için izlenmesi gereken yollar hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Mikro/nano boyutlardaki yüzey pürüzlülüğü ve bu yüzey pürüzlülüğünün üzerine düşük yüzey enerjili bir materyal kullanılarak kaplanması ile süper su itici yüzey elde edilebileceği ortaya koyulmuştur [82].

Ma ve diğerleri (2007) yılında elektro eğirme metodu yardımıyla ortalama çapları 1,7 mikrometre olan polimetilmetakrilat (PMMA) fiberleri mikro ve nano boyutlara sahip pürüzlü yüzeyler elde etmek için üretmişlerdir. Kullanılan iCVD metodu ile elde edilen pürüzlü yapılar perfloroalkiletil metakrilat ile kaplanmış sonrasında temas açısı 160° olarak

ölçülmüştür. Yüzeylerdeki pürüzlülük sayesinde su damlacıkları fiber yapılar üzerinde daha uzun süre bozulmadan kalabilmektedir [83].

Hsui, Woan ve Sigmund (2011) yılında doğada süperhidrofobik yapıya sahip olup süper ıticilik özellikleri gösteren bitki ve hayvanlar yani canlılar hakkında bilgi verip ardından ıslanma olaylarını detaylıca açıklayıp bu yüzeylerin üretiminin nasıl yapılacağını araştırmışlar ve ayrıntılı bilgi vermişlerdir. Sonuç olarak mikro ve nano ölçeklerde pürüzlülüğe sahip yüzeylerin düşük yüzey enerjisine sahip materyaller ile kaplanmasıyla süperhidrofobik yüzey elde edilebileceği görülmüştür [84].

Alf, Godfrin, Hatton ve Gleason (2010) yılında CVD yöntemi kullanılarak üretilen ince polimerik fimlerin özelliklerini ve bu yöntemde hangi monomerlerin kullanılabileceğini ve bunların yanı sıra üretilen polimerik yüzeylerin çeşitli uyaranlara karşı verdikleri cevapları ayrıntılı bir şekilde incelemiş ve anlatmışlardır. Bunun akabinde iCVD yöntemiyle gerçekleştirilen polimerik kaplamalar üzerinde kinetik çalışmalar yapılmış ve gerçekleşen reaksiyonlar ayrıntılı biçimde anlatılmıştır [85].

Yao, Song ve Jiang (2011) yılında süperhidrofobik yüzeylerin yapılarını, bu yüzeyleri elde etme yollarını ve bu yüzeylerin kullanım alanlarının neler olduğunu ayrıntılı olarak araştırmıştır. Süperhidrofobik yüzeylerin üretiminde çok narin yüzeylerde bile nano boyutlarda materyallerin kolaylıkla kaplanabiliyor olması CVD yönteminin diğerlerine göre üstün olmasını sağlamıştır [86].

2010 yılında ilk kez G. Demirel, Malvadkar, M. C. Demirel, dikloro-[2,2]-*p*-siklofan başlangıç molekülü kullanarak eğik açı biriktirme yöntemiyle sentetik temelli temelli anizotropik yüzeyler hazırlanmıştır. Buna ek olarak literatürde ilk kez anizotropik yapıların yönelimsel davranışlarını incelemişlerdir [87].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Gereç ve Yöntem

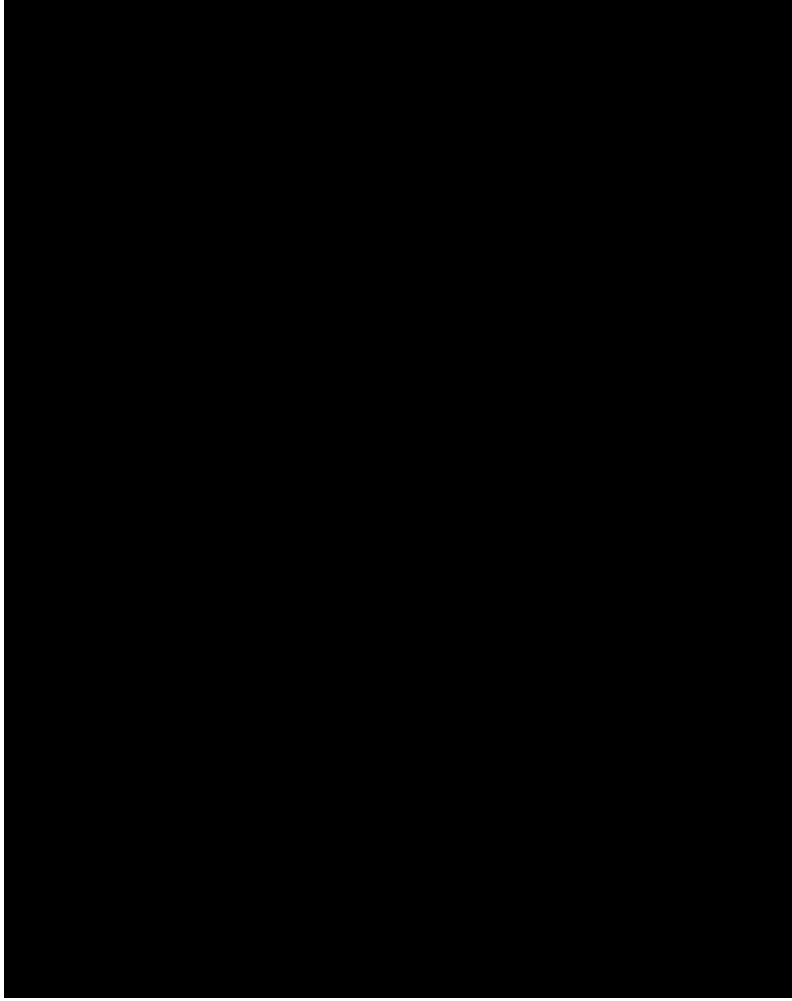
3.1.1. [2,2]-parasiklofan ve türevlerinin eğik aç polimerizasyon tekniği ile yüzeyler üzerine kaplanması

Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında [2,2]-parasiklofan molekülü ve bu molekülün $-Cl$, $-CF_3$ ve $-NH_2$ türevleri başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Başlangıç maddesi olarak kullanılan $-Cl$ ve $-NH_2$ dallanmış [2,2]-parasiklofan molekülünün türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 3.1.). Bunun yanı sıra basit organik reaksiyonlar kullanılarak da sentezlenebilmektedir. Yaptığımız çalışmalarda $-Cl$ dallanmış monomer ticari olarak üretilmiş hali satın alma yolu ile elde edilmiştir. Amino dallanmış [2,2]-parasiklofan molekülleri ise satın alınmamış ve çeşitli reaksiyonlarla çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin sentezi iki basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Sentez basamakları Şekil 3.1’de de gösterilmektedir. $-CF_3$ dallanmış parasiklofan monomerleri ise basitçe parasiklofanın $AlCl_3$ varlığında trifloroasetik asit (TFAA) ile Friedel-Craft açilizasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntem kapsamında, ilk olarak TFAA diklorometan içinde çözülmüştür.

Diklorometan içinde hazırlanmış $AlCl_3$ içine $0^\circ C$ sıcaklıkta dikkatlice yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, katı haldeki parasiklofan karışıma ilave edilmiş ve $5^\circ C$ ’de karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar ısıtılan karışım, ortama ilave edilen derişik HCl ile söndürülmüştür. Diklorometan kullanarak ekstraksiyon işlemi yapıldıktan sonra kolondan geçirilmiş ve sonuç olarak $-CF_3$ dallanmış parasiklofan elde edilmiştir. $-NH_2$ dallanmış parasiklofan ise iki adımda sentezlenmiştir. Birinci adımda parasiklofan derişik HNO_3 ve H_2SO_4 kullanılarak nitrolanmıştır. İkinci adımda, nitroparasiklofan triirondodekakarbonil ve [18]-taçeter-6 toluen içinde çözülmüştür. Bu işlemi takiben ortama 1M KOH ilave edilmiştir. Bu adımın sonrasında dietileter kullanarak ekstrakte edilmiş ve kolon kullanarak saflaştırılmıştır. Sentezlenen yapılar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanımı ile karakterize edilmiştir.

Si(001) diskler ve cam slaytlar 2cm x 2cm boyutlarında şekilde kesildikten sonra, NH_3 , H_2O_2 ve deiyonize su kullanılarak oluşturulmuş ((v/v), 1:1:5) çözelti içinde ıslak aşındırma yapıldıktan sonra UV/ O_3 hücresinde (Irvine, CA: Model 42, Jelight Company Inc., USA) 5 dakika bekletilmiş ve bu yolla yüzeyde Si-OH grupları oluşturulmuştur. Su kullanılarak ölçülen yüzey değme açısının (Contact Angle /Krüss DSA100) 10° 'den küçük olması hidrofilik yüzeyin oluştuğunu göstermiştir. Temizlediğimiz ve hidroksillenerek aktif hale getirdiğimiz yüzeyler, [2,2]-parasiklofan ve türevlerinin daha sağlam olarak yüzeylere bağlanabilmesi için tolüen içinde hazırlanılmış alliltriikloro silan (%1, v/v) çözeltisine daldırılmıştır. Bu çözelti içerisinde 3 saat bekletilmiştir. Üç saat sonra yüzeyler çözelti içinden alınmıştır. Alınan yüzeyler tolüen ile 2 kez yıkanmıştır ve sonrasında azot gazı ile kurutulmuştur. Son olarak 100°C da 10 dakika tutulmuştur. Modifiye edilen silikon yüzeyler ve cam slaytlar alt taş olarak biriktirme işleminde kullanılmıştır.

Yüzeylerin temizliği ve modifikasyonu tamamlandıktan sonra kimyasal buhar fazı kaplama sistemine monomer buharının geliş yönüne uygun olarak ~ 10 derece konumda yerleştirilmiş ve vakum bölmesi kapatılmıştır. Kullanılan PPX-Cl, PPX-COCF₃ veya PPX-NH₂ monomerlerinden herhangi biri sistemin süblimleştirme bölümüne 0,1 - 1,0 gram olacak şekilde tartılarak konulmuş ve kapağın kapatılmasıyla sistem vakuma alınmıştır. Sistem istenilen vakuma ulaşıldığı zaman monomerin bulunduğu bölüm monomerin türüne göre $\sim 175^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta monomerin süblimleşmesi sağlanmış olur. Süblimleşen monomerler, kullanılan monomer türüne göre $620^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ aralığında piroliz ünitesine gönderilmiş ve piroliz ünitesi sıcaklığında monomerlerin radikalik monomerlere dönüşümü sağlanmıştır. Radikalik monomerler daha sonra yerleştirilen yüzey üzerine gönderilmiştir. Yerleştirdiğimiz yüzeyin açısına bağlı olarak izotropik veya anizotropik nanoyapılar temizlenip, modifiye edilmiş yüzeyler üzerinde oluşturulmuştur. Sisteme eklenen soğuk tuzak sayesinde sistem içerisinde polimerleşmeden kalan radikalik monomerler vakum pompasına ulaşmadan yakalanmıştır.



Şekil 3.1. Proje kapsamında kullanılan [2.2]parasiklofan monomerleri ve (b) $-NH_2$ ve $-CF_3$ dallanmış [2.2]parasiklofan moleküllerinin sentez şeması

3.1.2. Yüzeylerde yönelimsel ıslanma davranışlarının incelenmesi

Üretimini gerçekleştirdiğimiz tüm yapılar için statik ve dinamik su değme açısı ölçümleri DSA 100 (Krüss, Almanya) cihazı kullanılarak ve açısal olarak döndürülebilir bölmesi olan Phonix 300T (SEO co. Ltd. Güney Kore) optik temas açısı ölçüm cihazı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerde gözlemlenen su temas açıları kullandığımız cihaz programları tarafından hesaplatılmıştır.

Yönelimsel ıslanmada, açısal döndürülmüş yüzey üzerinde kaymadan kalacak damla hacminin (kritik damla hacmi (V_c)) bulunması için farklı hacimlerde su ilave edilmiş ve farklı yönelimlerde suyun davranışıyla analiz edilmiştir.

Rapor edilen temas açıları ve V_c değerleri yüzeylerin farklı bölgelerinden alınmış ve en az üç farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Deneylerde ultrasafılıkta su kullanılmıştır (18 M Ω .cm).

3.1.3. Üretilen nanomalzemelerin karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskopisi çalışmaları AC mode’da (tapping mode) 0,11 N kuvvet sabitinde gerçekleştirilmiştir (Park System XE 70, Güney Kore). Yüzeylerin yüzey pürüzlülükleri ve faz gösterimleri kullanılan cihazın programı vasıtasıyla belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) incelemeleri JSM-6060 JEOL model SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümleri Bruker D8-Discover kullanılarak ayrıca analiz edilmiştir. Ölçümlerde Cu K α şiddeti 2°/dakika tarama hızında, 3° - 50° 2 Θ açında incelenmiştir.

Elde edilen sentetik malzemelerin kimyasal karakterizasyonunda Grazing angle aksesuarlı FT-IR/Thermo Nicolet 6700 ayrıca kullanılmıştır.

3.1.4. Anizotropik ve izotropik nanoyapılar içeren yüzeylerin desenlenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında eğik açı biriktirme temelli olarak üretilen polimerik yüzeyler iki farklı yaklaşım kullanılarak kargoların taşınmasını sağlamak amacıyla desenlenmiştir. İlk olarak desenlemede kullanılacak maskeler istenilen geometriye uygun olarak CorelDraw™ programı kullanılarak tasarlanmıştır. Maskelerin tasarımı düz ve kıvrımlı olarak iki farklı geometride yapılmıştır. Farklı hat genişliklerinde (100 μ m, 200 μ m ve 500 μ m) maske dizaynları gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen dizaynlar pdf dosya uzantısına sahip olacak şekilde dönüştürülmüş ve yüksek çözünürlüğe sahip ticari bir yazıcı (Çözüm Ltd. Şti, ANKARA) vasıtasıyla asetat yüzeyler üzerine çıktıları alınmıştır. Alınan asetat çıktılar ve yapılan dizaynlar kullanılan fotoresist malzemenin özelliği (pozitif ve negatif) düşünülerek ayrı ayrı hazırlanmıştır. Desenleme için maskeler elde edildikten sonra 4 farklı fotoresist malzeme (Pozitif 20, Sigma-Aldrich negatif fotoresist kit, AZ5214 ve SU8 pozitif fotoresistler) kullanılarak yüzeylerde desenleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Pozitif fotoresist kullanılan

yüzeylerde, yönelimsel nanoyapılar içeren yüzeyler döndürülerek kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Yerleştirilen yüzeyler sistem sayesinde döndürülmeye başlanmış ve bunun akabinde yüzeyler üzerine kullanılan fotoresist spin kaplama yolu ile 2000 rpm hızda 30 saniye kaplanmıştır. Fotoresist ile kaplanan yüzeyler yaklaşık 80 °C’da 60 saniye ön ısıtma işleminden geçirilmiştir. Ön ısıtma sonrası, fotoresist kaplanan yüzeyler üzerine önceden istenen desende, geometride dizaynı yapılarak elde edilmiş asetat maskeler düzgünce yerleştirilmiştir. Yüzeyler maske varlığında 365 nm dalga boyuna sahip UV ışığa 20-90 saniye maruz bırakılmıştır. Bu işlemden sonra alınan yüzeyler sodyum hidroksit (7 g/L) ya da özel film banyosu (yıkayıcı) çözeltilerine 30 saniye daldırılarak yıkanmıştır. Son olarak saf su ile yıkandıktan sonra 80 °C’da ısıtılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Negatif fotoresist kullanıldığında ise aynı işlemler negatif fotoresist için üretilmiş desenleme asetat maskeleri kullanılarak yapılmıştır. Bu işlem basamaklarında pozitif fotoresist işlemlerinden farklı olarak 4000 rpm’lik bir spin kaplama hızı kullanılmıştır. Bu değişim, negatif fotoresistin vizkozitesi pozitif fotoresistin vizkozitesinden daha yüksek olduğu için gerçekleştirilmiştir. Üretilen desenlemelerin yıkama çözeltisi olarak kullanılan negatif fotoresistin kitinde bulunan negatif fotoresiste özel çözücü kullanılmıştır.

Elde edilen desenlemelerin görüntülenmesi ve kalitelerinin analizi için optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dijital kamera (makro lens kullanılarak) kullanılmıştır.

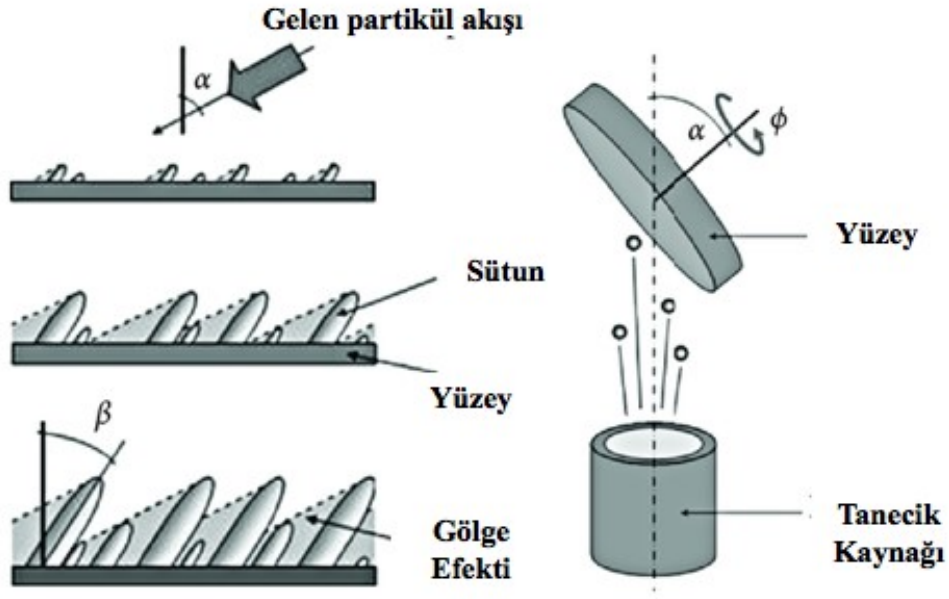
3.1.5. Yönelimsel kargo taşıma

Çalışmamızın bu aşamasında desenlenlenerek hazırlanmış olduğumuz yüzeylerin üzerinde yönelimsel nanoyapıların mikro-kargo taşıma yetenekleri incelenmiştir. Bu analiz işlemlerinde, frekansı ayarlanabilen bir mekanik dalga oluşturunca (PASCO SF 9324) cihazı mikro-kargo taşınımının gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. Hazırlanan yüzey üzerine koyulan 1-10 µL hacimlere sahip mikro-kargoların 50-150 Hz aralığında değişen frekanslarda hareketleri incelenmiştir. Ayrıca mikro-kargoların kaplamaya bağlı yönelimleri, mikro-kargo taşıma hızları da ayrıca incelenmiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

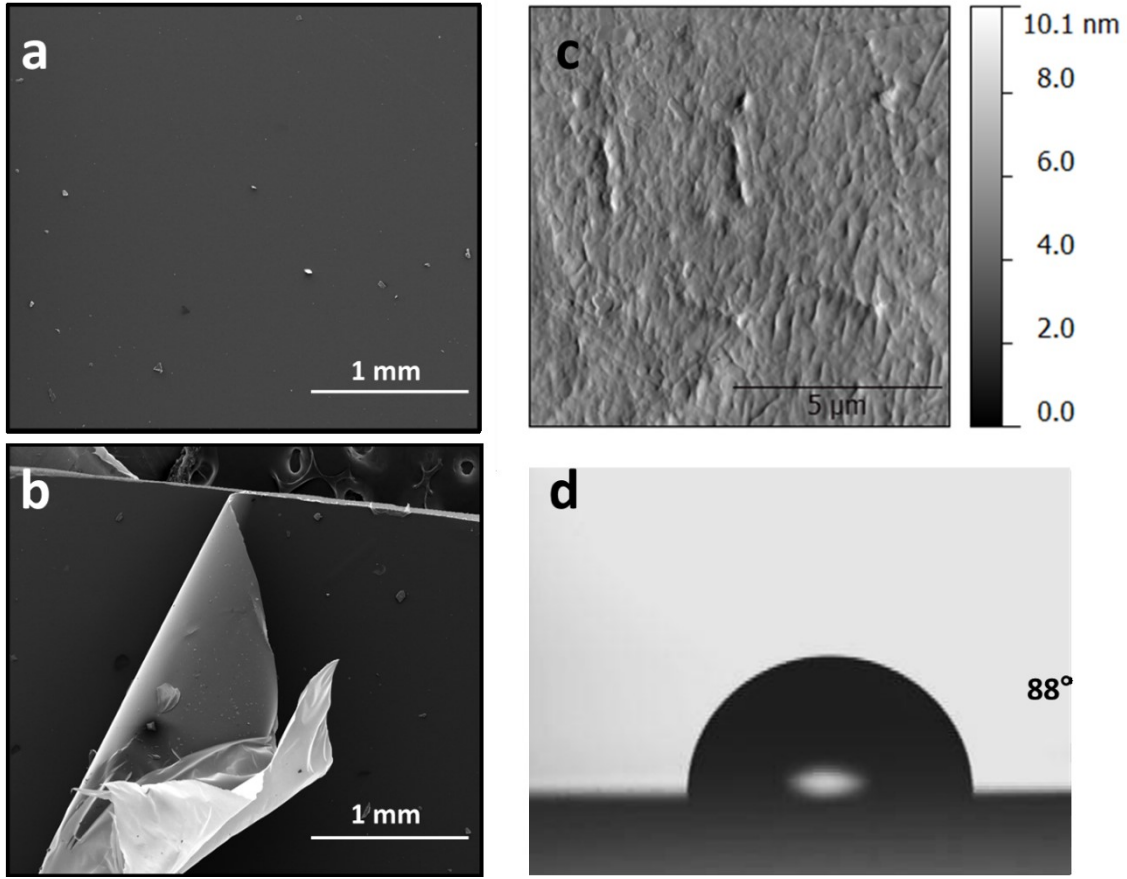
4.1. [2.2]-Parasiklofan ve Türevlerinin Eğik Açılı Biriktirme Tekniği ile Yüzeyler Üzerine Kaplanması

Yürütülen tez çalışması kapsamında ilk olarak değişik yüzeyler üzerinde anizotropik ve izotropik yapılar içeren nanofilmler üretilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu yüzeylerin elde edilebilmesi için 3-boyutlu kaplama elde etmemizi de sağlayan eğik açılı biriktirme tekniği başarıyla kullanılmıştır (Şekil 4.1). Teknik temel anlamda buhar fazı biriktirme metodlarından biridir. Geleneksel buhar fazı biriktirme metodundan farklı olarak, vakum altında buhar fazına geçirilen kaynak molekülleri yerleştirilen alt tabaka yüzeyi üzerine belli bir eğim açısıyla gönderilmektedir. Bu sayede yüzey üzerinde tek yönde yönelmeye sahip nanoyapılar elde edilebilmektedir [88]. Eğim açısının yanı sıra kullanılan alt taş, biriktirme işlemi esnasında kendi eksenini etrafında belirli hızlarda döndürüldüğünde ise farklı morfolojiye sahip nanoyapılar üretilmektedir. Üretilen bu farklı morfolojideki nanoyapılar birbirinden farklı özellikler gösterebilmektedir. Nanoyapıların büyütülmesi için geçerli mekanizmada iki unsur büyük öneme sahiptir. Bunlardan ilki buhar fazında olan moleküllerin yüzeylere difuzyonudur. Yüzey difuzyonu büyümenin ilk aşamasında gerçekleşir. Buhar fazında olan türler alt tabaka üzerinde difuzyon ile bir tabaka oluştururlar. Yoğunlaşmış reaktant türlerin alt tabaka ile olan kristal yapı farklılıkları yüzeylerde ‘çekirdek’ adı verilen adacıkların oluşmasına neden olur. Bu aşama film oluşumunun ilk aşamasıdır. Bu türlerin kümeleşmesi tek atom ya da molekül olarak değişebilir. Bu birikme işlemi ‘çekirdeklenme’ olarak adlandırılmaktadır. Bu çekirdekler büyüme merkezleridir ve devamlı film oluşumunu sağlarlar. Büyüme mekanizmasındaki ikinci ana unsur ise büyüyen yapıların kendilerini gölgelemeleridir [66] (Şekil 4.1.). Kendi kendini gölgeleme, çekirdek merkezlerinin büyümesiyle ortaya çıkan sütunların etrafındaki bölgeleri buhardan korumalarıyla ortaya çıkar. Sonuç olarak en yakınındaki sütunu gölgelemiş olur. Her sütunun belirli bir yönde kendini gölgeleme etkisi vardır. Bu iki sebepten dolayı sonuçta tek yönde yönelime sahip nanoyapılı yüzeyler elde edilebilmektedir [66].



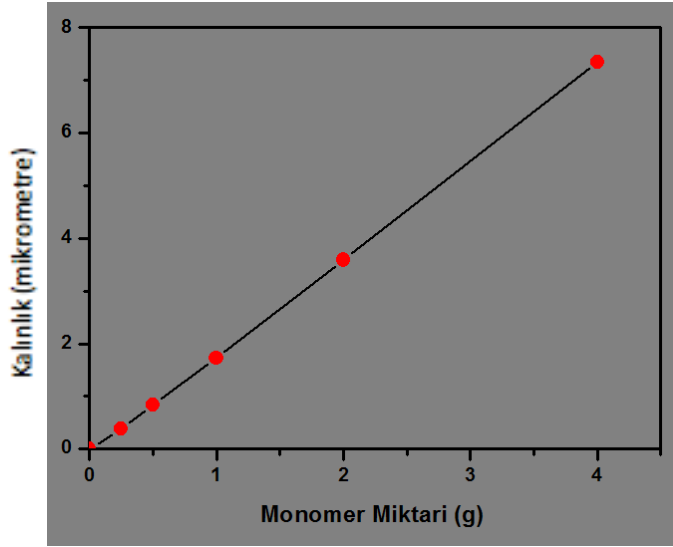
Şekil 4.1. Eğik açı biriktirme tekniğinin şematik gösterimi (α =biriktirme açısını, β =oluşan nano yapıların eğim açısını göstermektedir)

Yürüttüğümüz deneyde ilk aşama olarak ticari olarak temin ettiğimiz PPX-Cl molekülünü kullanarak yüzeyler üzerinde düzlemsel polimerik film üretimi sağlanmıştır. Düzlemsel (planar) polimerik ince film eldesi için temizlenmiş yüzeyler radikalik monomer buharının geliş yönüne göre 90° ya da 0° açıyla sistemde bulunan aparata yerleştirilmiştir. Yerleştirdikten sonra cihazda gerekli ayarlamalar yapıp polimerleşme işleminin tamamlanması beklenmiştir. Yüzey monomer buharının geliş yönüne göre 90° ya da 0° açıyla sahip olacak şekilde konulduğunda oluşan polimerik filmde kendi kendini gölgeleme mekanizmasını engellemiştir. Elde edilen polimerik film kaplı yüzeylerin SEM ve AFM görüntüleri alınmış ve Resim 4.1.'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey üzerinde düzlemsel filmlerin başarılı ile oluştuğu görünmektedir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları yaklaşık $1 \mu\text{m}$ civarındadır ve bu kalınlıkları kullandığımız monomer miktarıyla ayarlamak mümkündür. AFM sonucunda elde edilen polimerik filmlerin pürüzlülük değeri $6,12 \text{ nm}$ 'dir. Yine üretilen yüzeyler üzerinde ıslanma davranışlarının incelenmesi amacıyla yapılan su temas açısı ölçümlerinde 88° 'lik bir su değme açısı gözlenmiştir. Sonuçlar dahilinde yüzeylerin kısmi hidrofobiklik sergilemekte olduğu gözlenmiştir. Literatürde temas açısı ile yüzey pürüzlülüğü ilişkisi kuran modeller incelendiğinde üretilen yüzeyler için bulunan pürüzlülük değeri ile su değme açıları uyum göstermektedir.



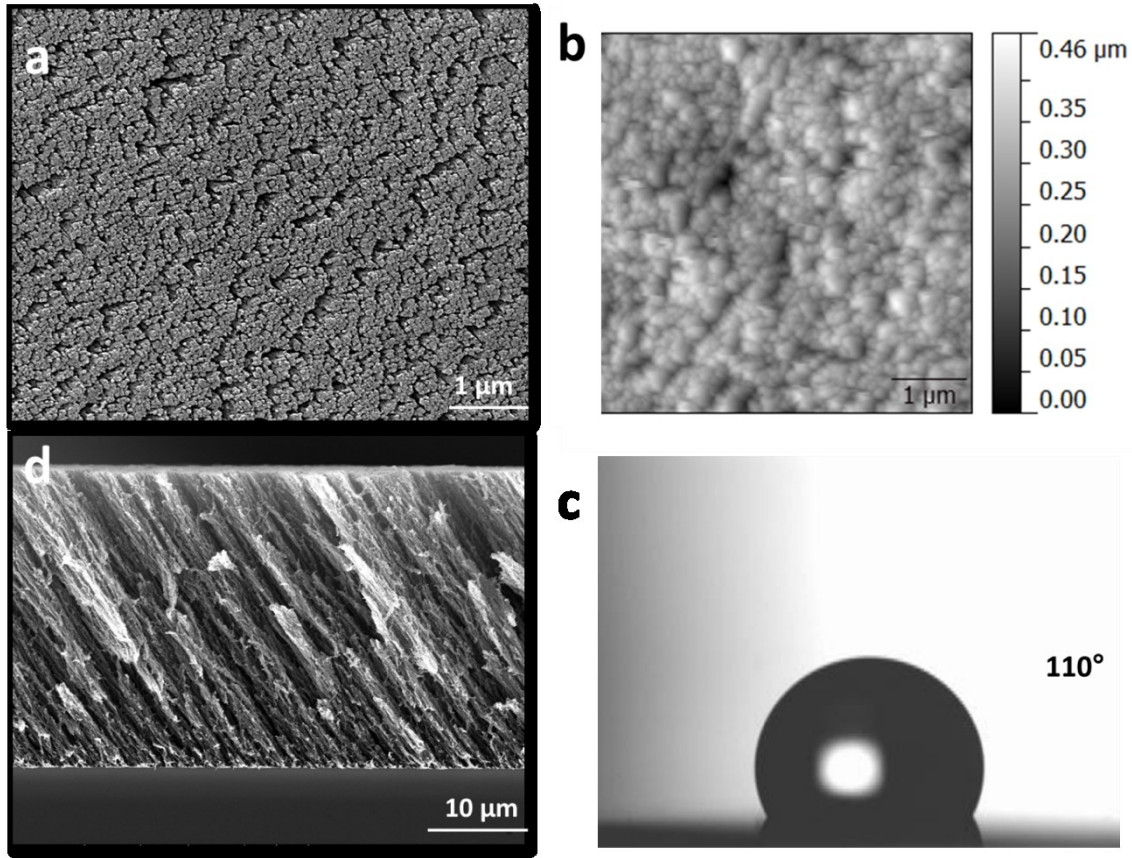
Resim 4.1. Düzlemsel PPX filmin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri, (c) düzlemsel PPX filmin AFM görüntüsü ve (d) su değme açısı ölçümü [89]

Deneylelerin bir sonraki aşamasında monomer miktarıyla film kalınlığı arasındaki ilişkının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda farklı monomer miktarları (0-4,0 gram) Şekil 4.2.'den de görülebileceği gibi, kullanılarak oluşturulan polimerik filmlerin kalınlıkları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında film kalınlıklarının monomer miktarı artışı ile doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Önemli bir detay ise bu kaplamalar yapılırken tek değişkenin monomer miktarı olduğudur. Kullanılan yüzey, sistem sıcaklığı, kaplama süresi dâhil tüm parametreler sabit tutulmuştur. Bir örnek verecek olursak 0,5 g PPX monomeri ile yapılan kaplama sonucu yaklaşık 1,0 μm kalınlığında film oluşurken, 2,0 g PPX ile yapılan kaplamada $\sim 4,0$ μm kalınlığında film oluşmaktadır. Sonuç olarak polimer film kalınlığının monomer miktarı ile değiştirilebilir bir parametre olduğu gözlenmiştir.



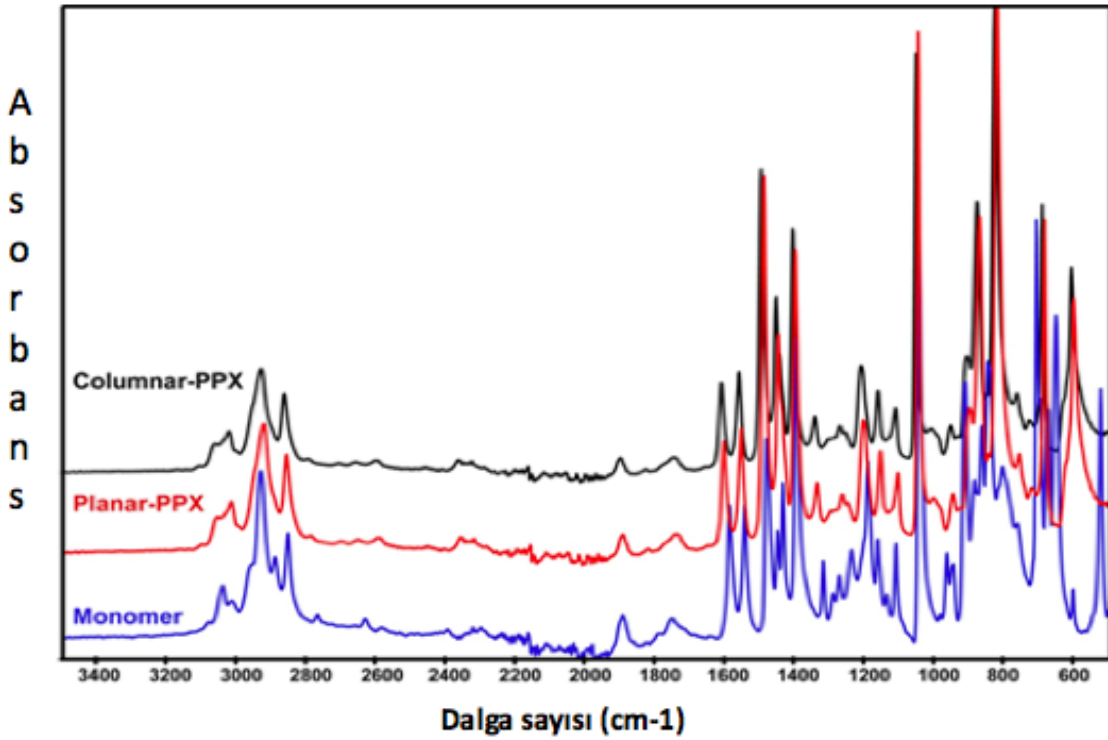
Şekil 4.2. Buhar fazı biriktirme tekniğinde elde edilen polimer filmin kalınlığı ile monomer miktarı arasındaki değişim

Düzlemsel PPX filmlerin yüzeyler üzerinde büyütülmesi sağlandıktan sonra bir sonraki aşama tek yönde yönelime sahip (kolumnar) anizotropik filmlerin büyütülmesidir. Bu amaç dâhilinde kullanılan temizlenmiş ve modifiye edilmiş alt tabakalar yine radikalik monomer buharının geliş yönüne göre açılı ($\sim 10^\circ$ - 20°) olarak yerleştirilmiştir (Buhar akışının yüzeye belirli bir α açısı ile çarpması sonucu anizotropik 3 boyutlu yapılar elde etmenin mümkün olduğunu daha önce bahsedilmiştir). Sonuç olarak polimerizasyon işlemi tamamlandığında yüzeyler üzerinde tek yönde yönelmeye sahip polimerik nanofiber yapıların yüzey üzerinde büyütülmesi sağlanmıştır. Bu işlemlerde öncelikle PPX-Cl olarak adlandırılan -Cl dallanmış PPX monomeri kullanılmıştır. PPX-Cl monomerinden elde edilen tek yönde yönelmeye sahip anizotropik filmlerin SEM ve AFM görüntüleri Resim 4.2.'de verilmiştir.



Resim 4.2. Kolumnar PPX filmin (a) üstten ve (b) kesit SEM görüntüleri, (c) Kolumnar PPX filmin AFM görüntüsü ve (d) su değme açısı ölçümü

Görüntüler incelendiğinde, düzlemsel PPX-Cl film ile farkları açıkça görülmektedir. Aynı yüzeylerin kesit (cross-section) SEM görüntüleri ayrıca alınmıştır. Bu görüntülerde kolumnar yapıya sahip PPX-Cl nanoyapıların yüzeyler üzerinde belirli bir açıya sahip olarak oluştuğu kanıtlanmıştır. Yüzeyler üzerinde oluşan fiber çapları 30-150 nm aralığında değişmektedir. AFM kullanılarak, üretilen yüzeylerin pürüzlülük değerleri 126,77 nm olarak hesaplanmıştır. Yine aynı yüzey üzerinde su temas açısını ise goniometre kullanarak 110° olarak belirlenmiştir. Kolumnar yüzeyler için bildirilen değerler ile uyum göstermektedir. Bunun yanı sıra elde edilen düzlemsel filmler için elde edilen 6,12 nm'lik yüzey pürüzlülük değeri ile 88°'lik su değme açısı değerleri eğik açı tekniği ile üretilen kolumnar PPX-Cl filmler ile karşılaştırıldığında nano pürüzlülük arttıkça yüzeyin daha hidrofobik hale geldiği gözlenmiştir. Nanopürüzlülük artışıyla yüzeylerin daha büyük yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen düzlemsel ve kolumnar filmlerin kimyasal yapılarının daha iyi anlaşılması için FT-IR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3.).

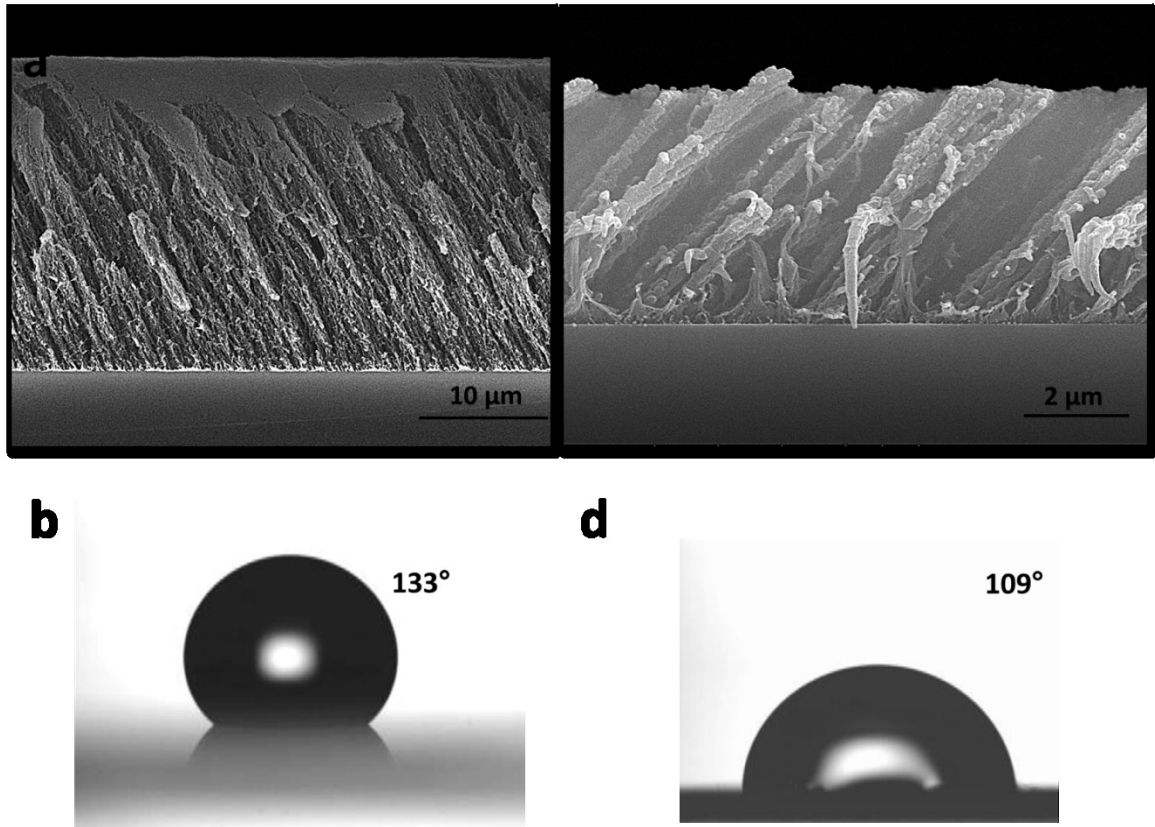


Şekil 4.3. Monomer, düzlemsel ve kolumnar PPX filmlerin FT-IR spektrumları

Yüzeylerin FT-IR analizleri 500-4000 cm^{-1} frekans aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte alınmıştır ve her bir spektrum 100 tarama sonucu elde edilmiştir. Spektrumda monomerik PPX-Cl ile polimer halindeki PPX-Cl arasında önemli bir fark olmadığı açıkça görülebilmesinin yanı sıra düzlemsel olarak elde edilen PPX-Cl film ile karşılaştırıldığında aynı kimyasal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Spektrumlarda benzenin eğilme piki 950 cm^{-1} 'de, C deformasyon piki 1401 cm^{-1} 'de, CH deformasyon piki 1340 cm^{-1} 'de, aromatik CH gerilmesinden kaynaklanan pik yaklaşık olarak 3026 cm^{-1} 'de ve son olarak 2800-3000 cm^{-1} aralığında alifatik CH gerilme piki gözlenmiştir.

Deneyin bir sonraki aşamasında ise PPX'in $-\text{COCF}_3$ ve $-\text{NH}_2$ dallanmış olan türevlerine geçilmiştir. $-\text{COCF}_3$ dallanmış PPX, PPX- COCF_3 ve $-\text{NH}_2$ dallanmış PPX ise PPX- NH_2 olarak adlandırılmaktadır. Deneylerde kullanılan PPX- COCF_3 ticari olarak satın alınmamış ve laboratuvarında [2,2]-parasiklofan monomerinde çıkılarak çeşitli basamak ve süreçler sonucunda üretilmiştir. Kullanılan PPX- NH_2 ise hem değişik sentez basamakları sonucu sentezlenmiş hem de ticari olarak satın alınmıştır. Kullanılacak monomerlerin temininden sonra, PPX- COCF_3 monomerinden başlayarak kolumnar yapıya sahip anizotropik PPX-Cl filmlerin hazırlanmasıyla benzer adımlarda PPX- COCF_3 kolumnar nanofiberler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen filmler Şekil 4.6.'da görülmektedir. Aynı başarı PPX- NH_2

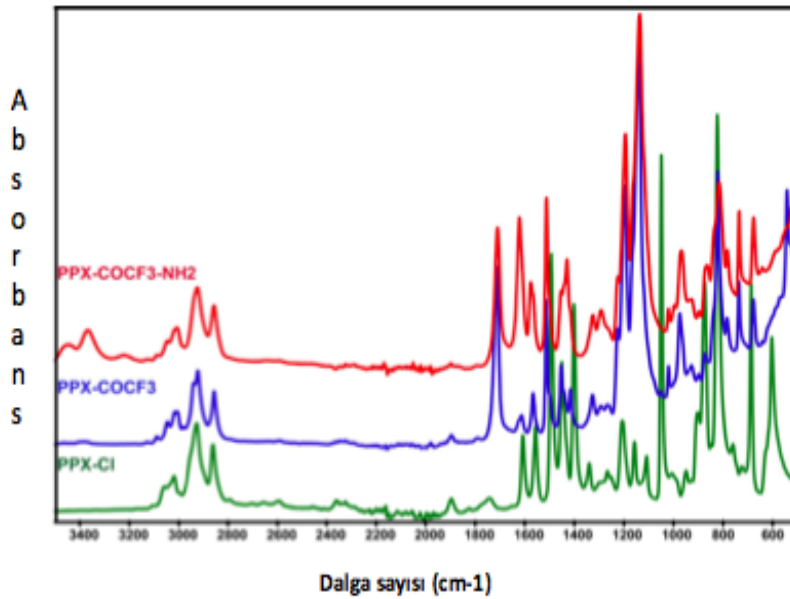
monomeri kullanıldığında elde edilememiştir. Üretilen filmler incelendiğinde yüzey üzerinde kolumnar değil düzlemsel yapıya sahip filmler gözlenmiştir. Sonuç olarak bu noktada PPX-COCF₃ monomeri ile PPX-NH₂ monomeri 1:1 oranında karıştırılarak tekrar yüzeyler üzerinde kolumnar yapıya sahip kopolimerik film oluşumu sağlanmıştır (Resim 4.3.). PPX-NH₂ monomerinin düzenli bir nanofiber yapısına sahip olmamasının başında PPX-NH₂ nin reaktivitesi gelmektedir. PPX'in türevlerinden çıkılarak üretilen filmlerin su değme açıları goniometreye PPX-Cl'ye benzer biçimde ölçülmüş ve Resim 4.3.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PPX-COCF₃ kolumnar anizotropik film yüzeyinde elde edilen su temas açısı 133° olarak bulunmuştur. Bunun sebebi yapıdaki düşük yüzey enerjisine sahip -CF₃ gruplarının varlığıdır. PPX-NH₂ üzerinde ise su temas açısı ise kopolimerik bir yapıya sahip olmasından dolayı 109° olarak gözlenmiştir.



Resim 4.3. Kolumnar PPX-COCF₃ (a) ve Kopolimerik PPX-NH₂ (c) için kesit SEM görüntüleri ve su değme açısı ölçümleri (b=PPX-COCF₃; d=PPX-NH₂)

Üretilen yapıların kimyasal yapı karakterizasyonu FT-IR ile yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.4'da verilmiştir. Spektrumlarda PPX-COCF₃ ve PPX-NH₂ polimerik filmlerinin, PPX-Cl ile benzer benzenin eğilme piki 950 cm⁻¹'de, C deformasyon piki yaklaşık 1400 cm⁻¹'de, CH deformasyon piki yaklaşık 1340 cm⁻¹'de, aromatik CH

gerilmesinden kaynaklanan pik yaklaşık olarak 3020 cm^{-1} 'de ve son olarak $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik CH gerilme piki gözlenmiştir. Bu değerlere ek olarak PPX-NH₂'de üretilen filmin kopolimer yapısından kaynaklı olarak keton piki yanında $3300\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ aralığında -C-N ve -NH'dan kaynaklanan karakteristik pikler belirlenmiştir. Diğer filmlerden farklı olarak PPX-COCF₃ spektrumunda 1712 cm^{-1} 'de karakteristik keton piki gözlenmiştir. Sonuç olarak söylenebilir ki hem PPX-COCF₃ hem de PPX-NH₂ filmler yüzeyler üzerinde başarılı olarak üretilmiştir.

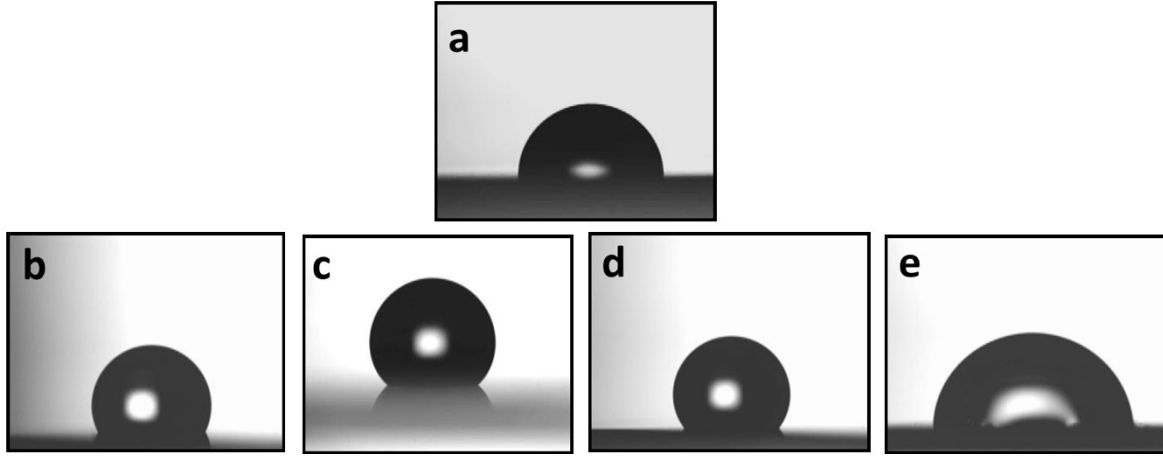


Şekil 4.4. Kolumnar PPX-Cl, PPX-COCF₃ ve PPX-NH₂ için elde edilen FT-IR spektrumları

4.2. PPX ve Türevlerinin İslanma Davranışlarının İncelenmesi

[2.2]-parasiklofan monomeri ve türevlerinden başlayarak üretilen nanoyapılı filmlerin ıslanma davranışlarının incelenmesi amacıyla üretilen yüzeyler üzerinde statik su temas açıları ölçülmüştür. Resim 4.4.'de su temas açıları esnasında çekilen su damlalarının fotoğrafları verilmiştir. Yüzeyler üzerindeki su damlalarından elde edilen temas açıları 88° ile 133° arasında değişmektedir. Bu farklılığın temel sebepleri ise yüzeylerin hem yüzey morfolojilerinin birbirinden farklı olması hem de polimerik yapıların kimyasal özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi temas açısı ve ıslanma arasında ilişki kuran modellere dayanarak yüzey pürüzlülüğünün artmasına paralel olarak su temas açılarının artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca

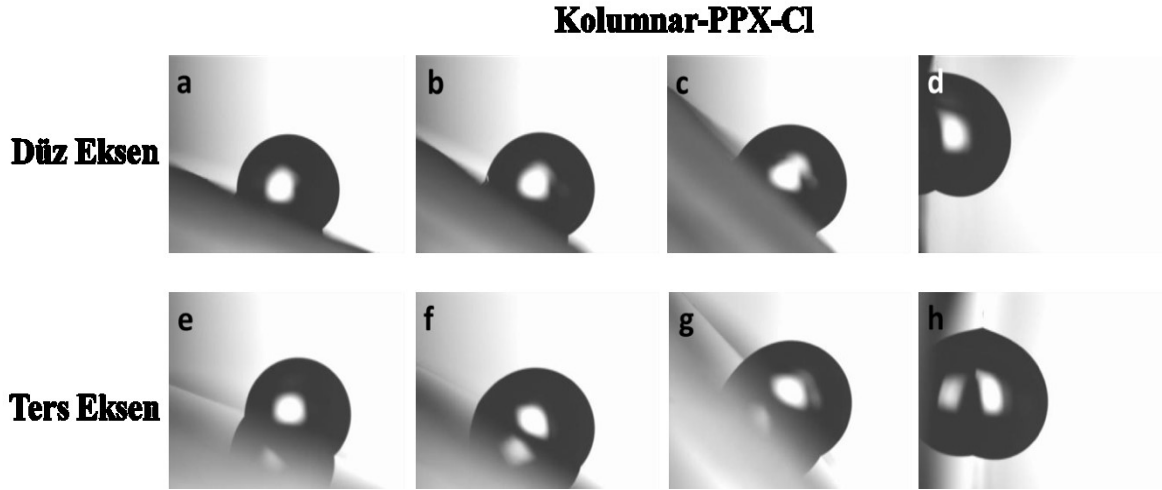
polimerik yapıların sahip oldukları yüzey enerjilerinin değişimi ile de su temas açıları değişmiştir [7,8].



Resim 4.4. Üretilen yüzeyler üzerinde su damlalarının görüntüleri; (a) Düzlemsel PPX-Cl, (b) kolumnar PPX-Cl, (c) kolumnar PPX-COCF₃, (d) helikal PPX-Cl ve (e) kolumnar PPX-NH₂

Üretilen yapıların yönelimsel ıslanma davranışlarının incelenmesine kolumnar PPX-Cl'den başlanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde, üretilen yüzeylere su damlacıkları damlatılmış ve yüzeyler düz ve ters olmak üzere iki doğrultuda tutulmuştur. Burada bahsi geçen düz doğrultu, yüzey üzerinde büyütülen nanoyapılarla paralel yön iken ters yön ise bu nanoyapılara antiparalel olan yönü belirtmektedir. Hem düz hem de ters tutulan yüzeyler için farklı eğim açılarında ileri ve geri yönde ($Q_{ileri}(Q_{adv})$, $Q_{geri}(Q_{rec})$) su temas açıları ölçümü yapılmıştır. Ölçümü yapılan tek yönde yönelime sahip anizotropik PPX-Cl yüzeylerin su damlacık görüntüleri Resim 4.5.'de verilmiştir. Elde edilen ileri ve geri yöndeki su temas açıları ise tablo olarak Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yüzeyler ters ve düz doğrultularda benzer temas davranışı göstermektedir. Üzerinde su damlası bulunan yüzeylerin eğiminin artırılmasıyla beraber Q_{ileri} değerlerinde artış gözlenirken Q_{geri} değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bunun temel sebebi yerçekimi kuvvetidir. Bunların yanı sıra katı bir yüzeyin ıslanma davranışlarının incelenmesinde temas açısı histerisi de statik temas açısının yanında önemli bir parametredir. Histeriz değeri ilerleyen yöndeki temas açısından geri yöndeki temas açısının çıkarılmasıyla bulunan sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç değeridir. Hesaplanan histeriz değerleri yüzeyde bulunan nanoyapıların büyüme yönlerine ve yüzeylerin ölçüm yapılan eğim açlarına bağlı olarak değişmiştir. Yüzeylerden elde edilen histeriz değerleri yüzeylerin eğim açılarının artmasıyla orantılı olarak bir artış göstermiştir. Bu artışın sebebi yüzeyde bulunan

nanoyapıların yönelimidir. Ters doğrultudaki nanoyapılar su damlacığına karşı bir iğne görevi görür ve daha iyi bir tutunma göstermelerini sağlar. Sonuçlara ise histeriz değerlerinde artış olarak yansır.



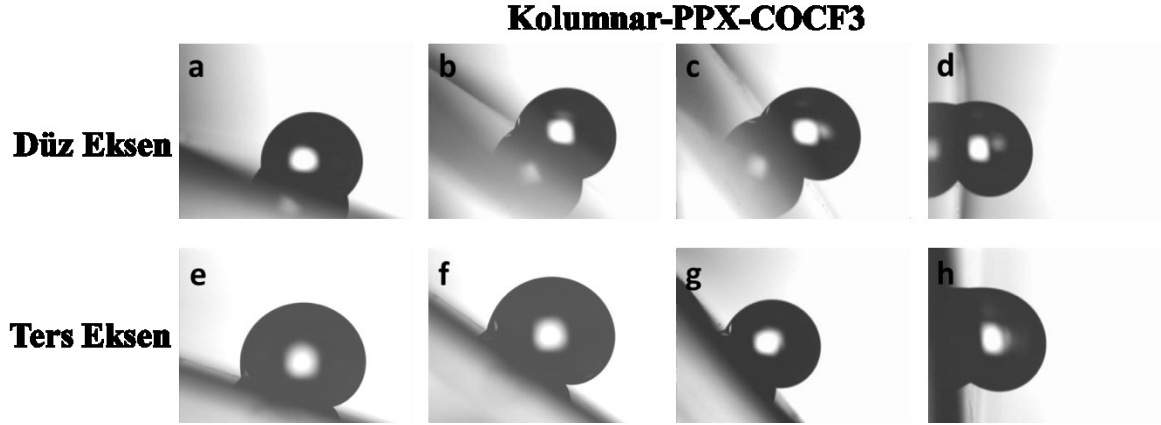
Resim 4.5. Kolumnar PPX-Cl film için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri (damlacık hacmi 10 μ L). Düz eksen için (a) 21°, (b) 30°, (c) 40° ve (d) 90°. Ters eksen için (e) 20°, (f) 28°, (g) 45° ve (h) 90° (Düz eksen; yönelimsel nanoyapılar yönünü, Ters eksen ise yönelimsel nanoyapıların akış yönünü göstermektedir.)

Çizelge 4.1. Kolumnar PPX-Cl film için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme açısı ve histeriz değerleri

	Q_{ileri}	Q_{geri}	Histeriz ($Q_{ileri}-Q_{geri}$)
Düz Eksen (21°)	116,57	113,62	2,95
Düz Eksen (30°)	117,42	104,30	13,12
Düz Eksen (40°)	113,86	95,61	18,25
Düz Eksen (90°)	121,14	84,68	36,46
Ters Eksen (20°)	112,38	108,07	4,31
Ters Eksen (28°)	107,43	91,99	15,44
Ters Eksen (45°)	108,54	91,41	17,13
Ters Eksen (90°)	114,45	71,99	42,46

PPX-COCF₃ monomeri kullanarak üretilmiş kolumnar nanoyapıların yönelimsel ıslanma davranışları benzer yaklaşımla incelenmiş ve su damlacıklarının görüntüleri Resim 4.6.'da verilmiştir. Kolumnar PPX-COCF₃ yüzeyi üzerinde yine ters ve düz doğrultularda ve farklı eğim değerlerinde ölçümler yapılmıştır. Q_{ileri} ve Q_{geri} açıları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.2.'da verilmiştir. Veriler incelendiğinde yönelimsel polimerik nanoyapılar sebebiyle beklenildiği gibi ters doğrultudaki histeriz değerleri, düz doğrultudaki histeriz

değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Kolumnar PPX-COCF₃ yüzeyinden elde edilen sonuçların değişkenliği yine kolumnar-PPX-Cl'de olduğu gibi nanoyapıların doğrultularına ve yüzeylerin eğim açlarına bağlıdır.



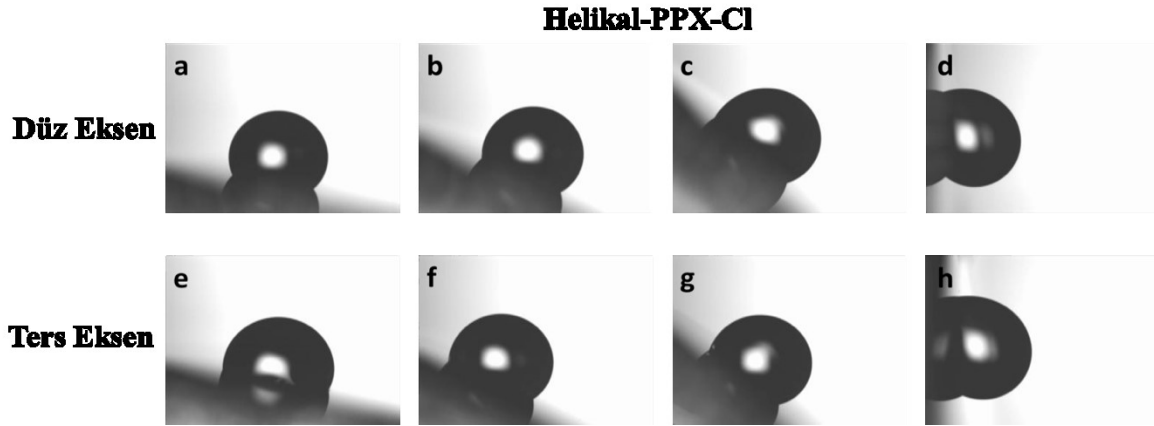
Resim 4.6. Kolumnar PPX-COCF₃ için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri (damlacık hacmi 10 μ L). Düz eksen için (a) 19°, (b) 35°, (c) 50° ve (d) 90°. Ters eksen için (e) 18°, (f) 36°, (g) 50° ve (h) 90°

Çizelge 4.2. Kolumnar PPX-COCF₃ için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme açısı ve histeriz değerleri

	Q _{ileri}	Q _{geri}	Histeriz (Q _{ileri} -Q _{geri})
Düz Eksen (19°)	114,84	110,27	4,57
Düz Eksen (35°)	122,32	104,99	17,33
Düz Eksen (50°)	124,26	101,73	22,53
Düz Eksen (90°)	130,03	99,07	30,96
Ters Eksen (18°)	116,55	110,74	5,81
Ters Eksen (36°)	124,44	102,29	22,15
Ters Eksen (50°)	126,39	100,14	26,25
Ters Eksen (90°)	128,21	89,53	38,68

Yine üretilen helikal-PPX-Cl polimerik filmlerin suya karşı gösterdikleri yönelimsel ıslanma davranışları ayrıca analiz edilmiştir. Yüzeylerde ters ve düz yönlerde, farklı eğimlerde elde edilen damlacık görüntüleri Şekil Resim 4.7.'de verilmiştir. Görüntülerden ileri ve geri yöndeki su temas açıları belirlenmiş ve histeriz değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3.'de gösterilmiştir. Kolumnar PPX-Cl ve PPX-COCF₃ yüzey sonuçlarından farklı olarak yönelime bağlı beklenen sonuçlar elde edilememiştir. Histeriz değerlerindeki gözlenen artışın sebebi sadece yerçekimi kuvvetiyle oluşan Q_{ileri} açılarındaki artma ve Q_{geri} değerlerinde ise azalmadan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak görülmektedir ki helikal

yapıda büyütülen PPX-Cl polimerik film izotropik bir film gibi davranış sergilemektedir. Yönelimsel ıslanma davranışının doğrudan yüzeylerde bulunan yapıların morfolojilerine bağlı olduğu ortaya koyulmuştur.



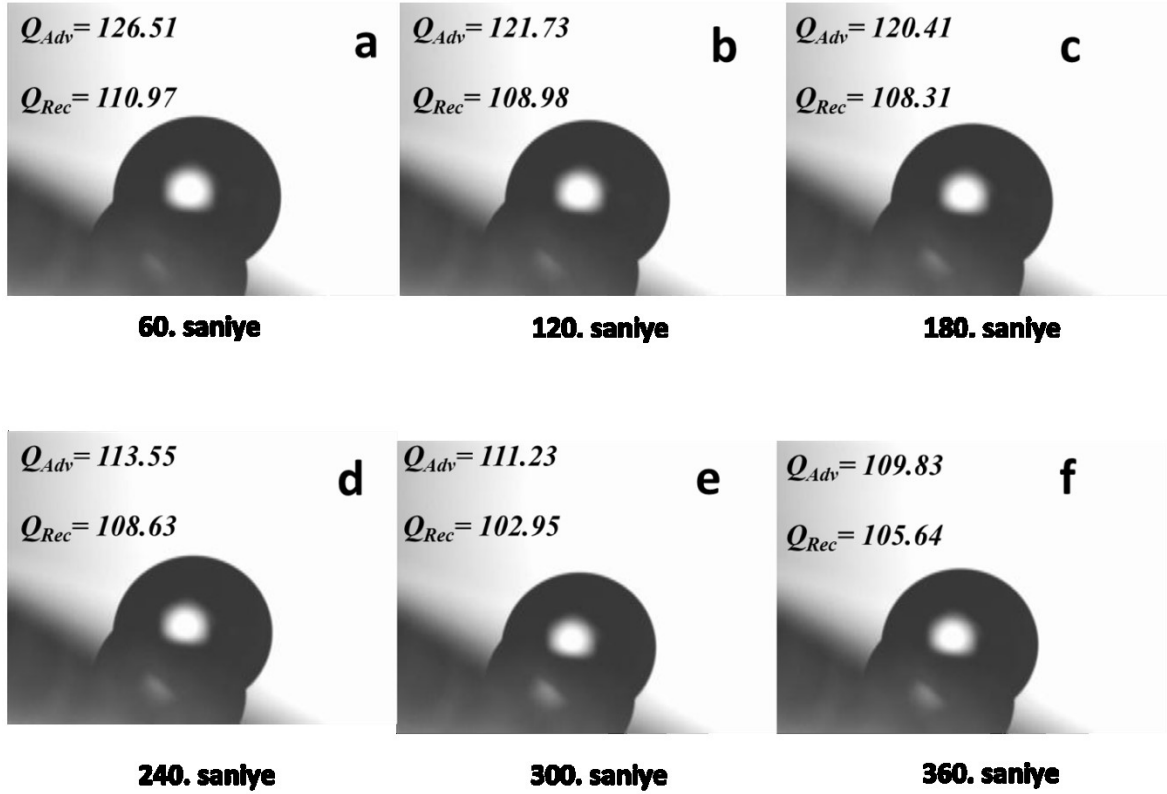
Resim 4.7. Helikal PPX-Cl için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde alınan damlacık görüntüleri (damlacık hacmi 10 μ L). Düz eksen için (a) 9°, (b) 24°, (c) 44° ve (d) 90°. Ters eksen için (e) 9°, (f) 26°, (g) 38° ve (h) 90°

Çizelge 4.3. Helikal PPX-Cl için farklı eğim açılarında ve yönlenmelerde elde edilen dinamik su değme açısı ve histeriz değerleri

	Q_{ileri}	Q_{geri}	Histeriz ($Q_{ileri}-Q_{geri}$)
Düz Eksen (9°)	124,58	117,07	7,51
Düz Eksen (24°)	126,74	113,33	13,41
Düz Eksen (44°)	116,71	98,06	18,65
Düz Eksen (90°)	125,12	104,67	20,43
Ters Eksen (9°)	102,85	100,69	2,16
Ters Eksen (26°)	113,99	107,02	6,97
Ters Eksen (38°)	124,08	107,96	16,12
Ters Eksen (90°)	118,86	94,12	24,74

Helikal yapıya sahip polimerik filmler için eğim açısının sabit tutulup yüzey üzerine koyulan su damlacığının hacmi değiştirilerek oluşacak durumlar incelenmiştir. Farklı anlarda alınan görüntülerde ileri ve geri yönlerdeki su temas açıları ölçülmüştür (Resim 4.8. a-f). Veriler incelendiğinde hem ileri hem de geri yöndeki açılarda (Q_{ileri} ve Q_{geri}) çok belirgin bir şekilde azalma vardır. Örneğin; Q_{ileri} değeri 60. saniyede 126° olarak ölçülürken 360. saniyede aynı değer 109° olarak ölçülmüştür. Q_{geri} için ise 60. saniyede 110° ve 360. saniyede ise 105° olarak ölçülmüştür. Damlacık zaman içerisinde yüzey üzerinde hem paralel olarak hem de polimerik yapıların içine doğru bir yayılma

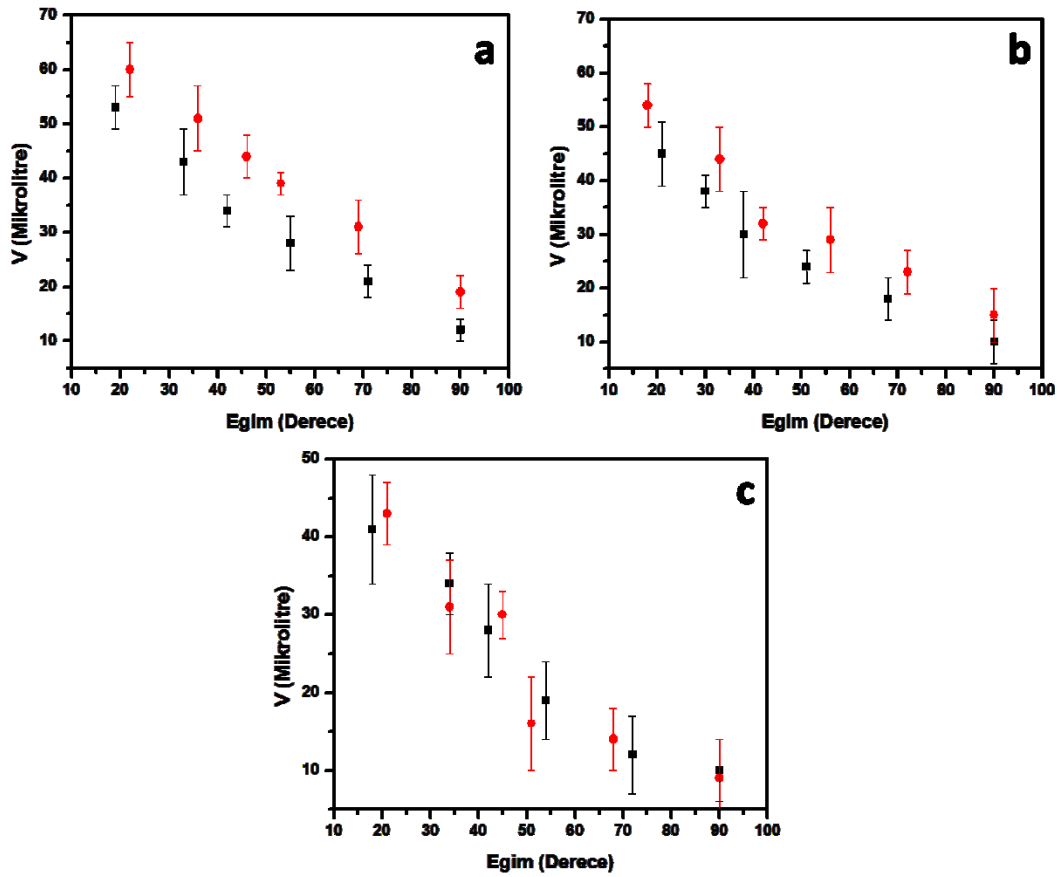
göstermiştir. Bu yayılmanın bir sonucu olarak ise elde edilen helikal yüzeylerde gözlenen su değme açıları değişmiştir [90-94].



Resim 4.8. Helikal PPX-Cl için farklı zamanlarda (60-360 saniye) elde edilen dinamik su değme açıları (damlacık hacmi 10 μ L)

Histeriz değerleri yüzeyin ıslanma davranışı konusunda bize bir bilgi verirken iki yüzeyin ıslanma konusunda birbiriyle karşılaştırılmasını sağlayacak bir değer değildir. Üretilen yüzeylerin ıslanma davranışlarının kıyaslamasını yapabilmek için değişken eğim açılarında yüzeyler üzerinde kritik damla hacimlerinin (V_c) değerleri ölçülmüş ve bu ölçülen değerler grafik halinde sunulmuştur. Kritik damla hacmi, belirli bir α eğimine sahip yüzeyin damla yüzeyden kayana kadar taşıyabileceği maksimum damlacık hacmi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.5.'de verilen V_c değerleri yüzeyler üzerinde alınan en az üç ölçümün ortalamasıdır. Elde ettiğimiz grafikler incelendiğinde kolumnar yapıya sahip PPX-Cl ve PPX-COCF₃ yapılar için değerler tahmin edilen doğrultudadır. Yani ters yönelmedeki V_c değerleri düz yönelme için elde edilen V_c değerlerinden daha yüksektir. Bunun nedeni daha öncede belirttiğimiz gibi yüzeyler üzerinde bulunan nanoyapıların su damlacığına karşı iğneleme etkisiyle damlacık için daha iyi tutunma sağlamasından kaynaklanmaktadır. Kolumnar PPX-Cl ve Kolumnar PPX-COCF₃ yapıları

karşılaştırıldıklarında açık bir fark gözükmemektedir. Kolumnar PPX-Cl için ters yönde elde edilen V_c değeri düz yönde elde edilen V_c değerine oranları 25° - 90° arasında eğim açılarındaki yüzeyler için 1,18 ile 1,58 seviyesinde bir değişim gözlenirken aynı açı değerler için kolumnar PPX-COCF₃ yüzeylerde bu oran 1,06 ile 1,46 aralığında değişmektedir. Bu farkın sebebi, yüzeylerin üzerindeki nano filmlerin kimyasal son gruplarının ve son grupların yüzey enerjilerinin nanofilm üretiminde kullanılan kaynak maddeye göre farklılık göstermesinden ileri gelmektedir. -CF₃ son gruplara sahip PPX-COCF₃ kolumnar yapıların yüzey serbest enerjileri, PPX-Cl'nin fenil son grupları ile karşılaştırıldığında çok daha düşüktür [95]. Bu da göstermektedir ki yüzeyin sahip olduğu kimyasal yapılar yüzey ıslanmasını doğrudan etkilemektedir.

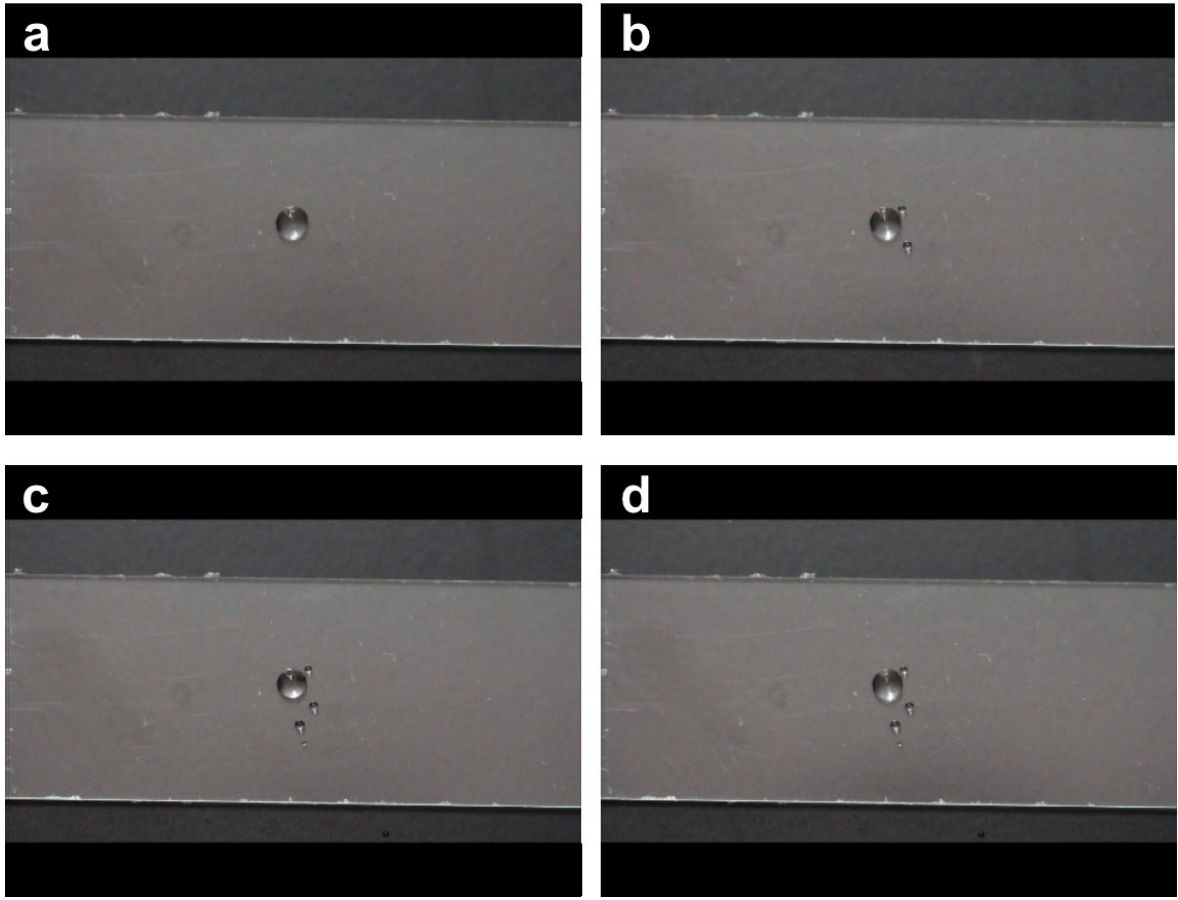


Şekil 4.5. (a) Kolumnar-PPX-Cl, (b) kolumnar-PPX-COCF₃ ve (c) Helikal-PPX-Cl için elde edilen kritik damla hacmine karşı eğim açısı grafikleri

Helikal morfolojiye sahip üretilen yüzeylerin izotropik yapılarından dolayı değerlerde bir değişim olmamıştır. Yüzeylerin yönelimsel ıslanması yüzeylerin sahip olduğu kimyasal grupların yanında yüzeylerin morfolojilerinden de doğrudan etkilenmektedir.

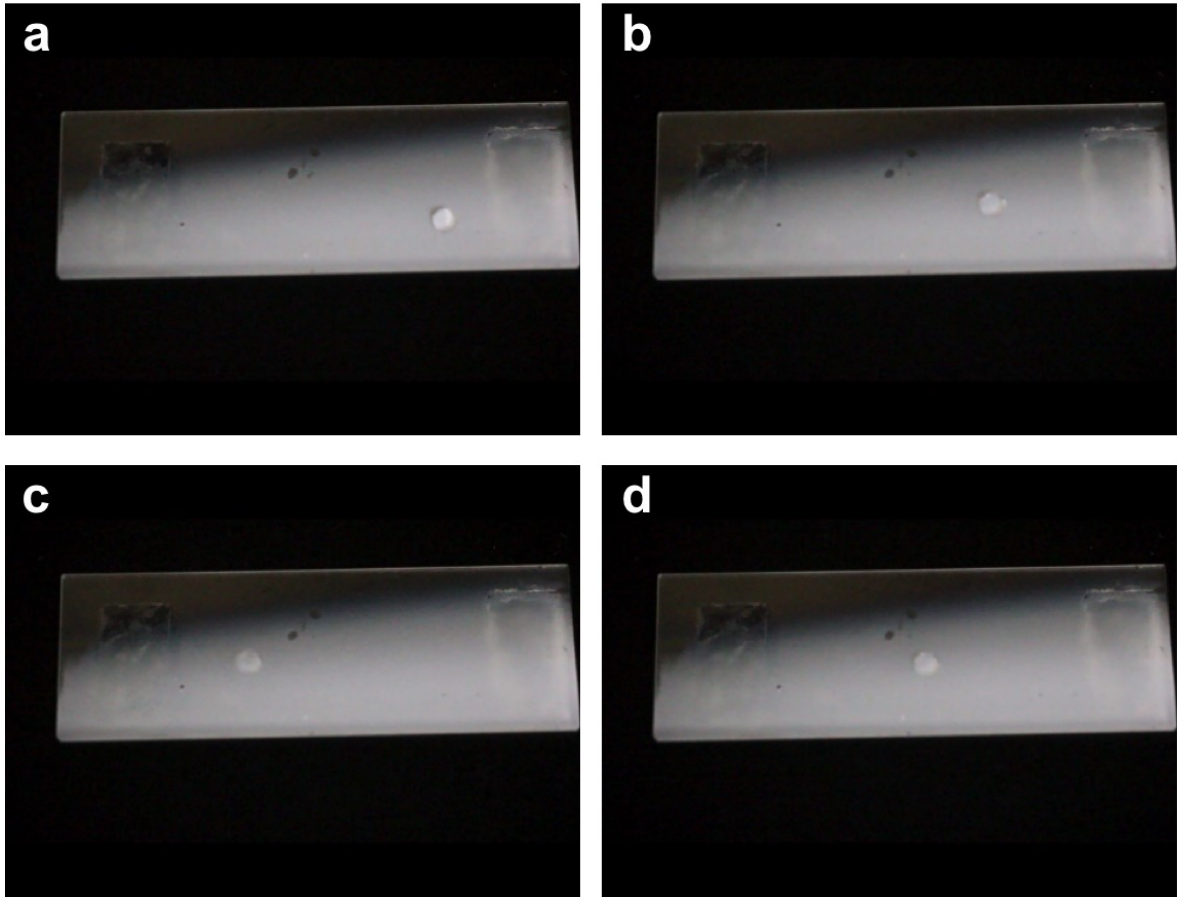
4.3. Yönelimsel Nanoyapılı Yüzeyler Üzerinde Kargo Taşınımı

Üretilen yüzeyler üzerinde yapı ve özellik incelemesi işlemleri ve karakterizasyon analizler tamamlandıktan sonra deneysel çalışmalarımızın yönelimsel nanoyapılı yüzeyler üzerinde mikrokargo taşınması adımına geçilmiştir. Bu adımda hem yönelimsel yapılara sahip anizotropik yapılı yüzeyler üzerinde (kolumnar geometri) hem de nanoyapılara sahip olmayan düzlemsel yüzeyler üzerinde farklı frekanslarda titreşim yardımı ile mikro-kargo taşıma kabiliyetlerini gözlemleyebilmek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmalarda yüzeyler üzerinde farklı hacimlerde (1-10 μL) su damlacığının uygulanan frekansın oluşturduğu titreşime bağlı gösterdikleri hareketler incelenmiştir. İlk analiz düzlemsel PPX kaplanmış yüzey üzerinde yapılmıştır. Yüzey üzerine farklı miktarlarda su damlacığı konulmuş ve farklı frekanslarda hareketleri gözlenmiştir. Düzlemsel polimerik yüzeylerde ne değişen frekans ile ne de değişen damlacık hacmi ile herhangi bir hareket gerçekleşmemiştir. Yapılan deney esnasında damlacığın farklı zamanlarda şekli ve yeri ile ilgili elde edilen görüntüler Şekil 4.6.'da verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde kolayca fark edilebileceği gibi düzlemsel polimerik film kaplı yüzeyler üzerinde duran su damlacığı üzerine 85 Hz'lik bir titreşim frekans uygulandığında damlacık yerinde sabit olarak durmakta ve hareket etmemektedir. Ancak damlacığın şeklinde bozulmalar ve ufak hacimlerde damlacıkta kopmalar olduğu belirlenmiştir. Geçen zamanla beraber yüzey üzerindeki damlacığın şekli daha da bozulmaya devam etmiş ve daha fazla miktarda ufak damlacıkların koptuğu gözlenmiştir. Buradan yola çıkılarak söylenebilir ki düzlemsel polimerik filmler kaplandıkları yüzeylerin hidrofobik karakterlerini arttırmaktadır. Fakat titreşim, sıcaklık gibi bir uyaran yardımıyla mikro-kargo taşınımı için uygun değildir. Benzer bir sonuca helikal morfolojiye sahip polimerik filmlerde de ulaşılmıştır. Helikalik morfolojiye sahip PPX filmler üzerine koyulan mikro-kargolar da damlacık hareketsizliği ve geçen süreyle artan damlacık şekli bozulmaları gözlenmiştir. Bu deneyler helikal morfolojideki PPX filmlerin düzlemsel bir film ile benzer özellikleri taşıdıklarını kanıtlar niteliktedir. Elde edilen bu sonuçlar yönelimsel ıslanma davranışları ile de uyum göstermektedir.



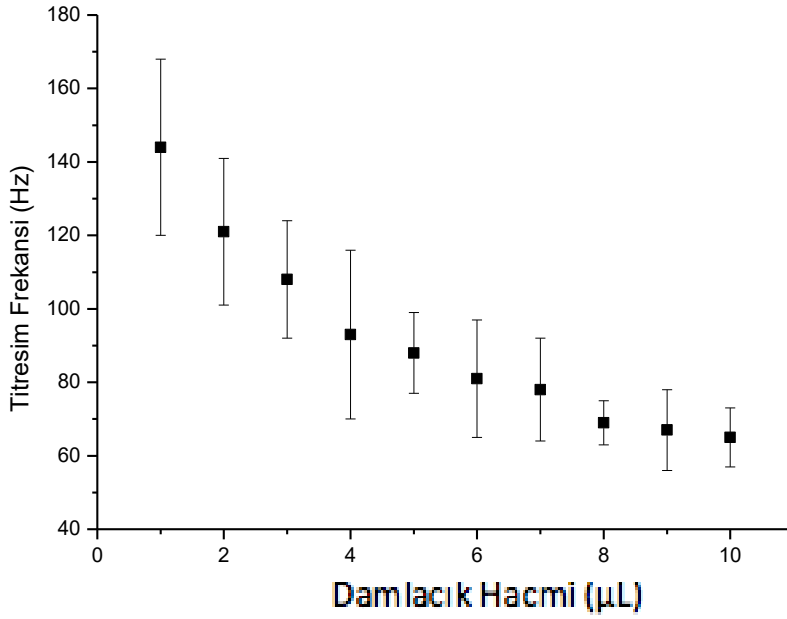
Şekil 4.6. Düzlemsel PPX kaplı yüzeylerde bulunan su damlacığının 85 Hz titreşim frekansı ile hareketi

Düzlemsel filmleri takiben, kolumnar yapıya sahip yönelimsel PPX ile kaplanmış yüzeylerin mikro-kargo taşınımında kullanımlarının analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde farklı hacimlerde su damlacıkları film ile kaplanmış yüzeyler üzerine koyulmuş ve bu mikro-kargoların değiştirilen frekanslardaki gösterdikleri hareketler incelenmiştir. 5 μ L damlacık hacmi ile 85 Hz frekans için elde edilen görüntüler Şekil 4.7.'de verilmiştir. Tek yönde yönelimsel bir yapıya sahip olan kolumnar geometrideki PPX filmlerde uygulanan titreşim frekansına bağlı olarak belirli bir yönde damlacık hareketi gözlenmiştir. Üzerinde damlacık bulunan yüzeye titreşim uygulandığında ilk birkaç saniye damlacıkta bir hareket olmamıştır. Bu ise damlacığın yüzey ile arasındaki etkileşimi yenmesi için gerekli süredir. Sonrasında damlacık uygulanan titreşim frekansı ile hareket etmektedir. Ancak Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi damlacık yönelimsel nanoyapılar doğrultusunda fakat tek hat üzerinde hareket etmemektedir. Bu nedenle tek hat üzerinde hareket kontrolünün sağlanması bakımından yüzeyler üzerinde desenleme işlemine geçilmiştir.



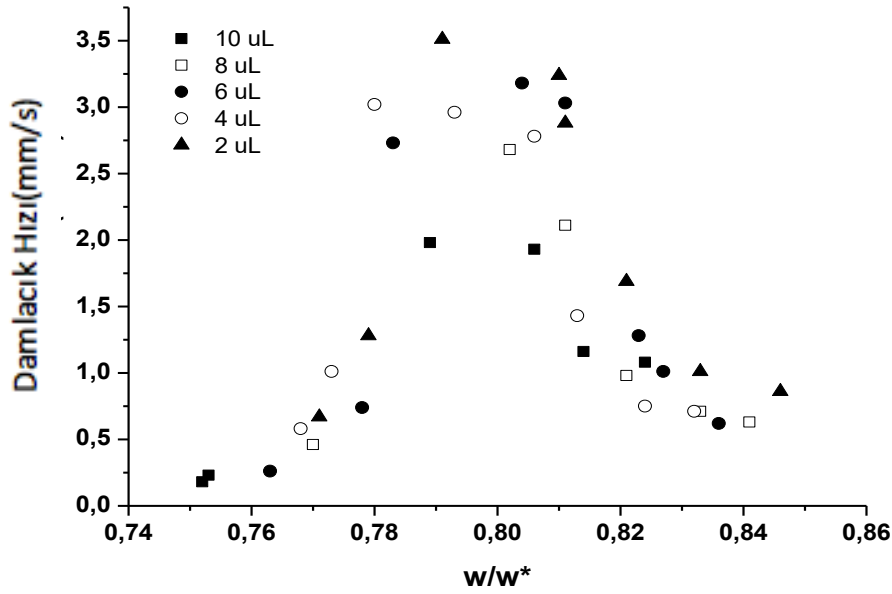
Şekil 4.7. Kolumnar geometriye sahip yönelimsel PPX kaplı yüzeylerde bulunan su damlacığının 85 Hz titreşim frekansı ile yönelimsel taşınımı

Bu işlemler öncesinde yüzeyler üzerinde mikro-kargo taşınım davranışlarının farklı hacim ve frekans değerleri için karşılaştırılmasının yapılabilmesi amacıyla bir takım analizler yapılmıştır. Analizlerde frekans değerleri yüzeylere koyulan damlacığın şekli bozulmadan belli bir yönde hareketi sağlayacak şekilde gerekli titreşim frekans değerleridir. Bu analiz sonuçları Şekil 4.8.'de gösterilen grafikte verilmiştir.



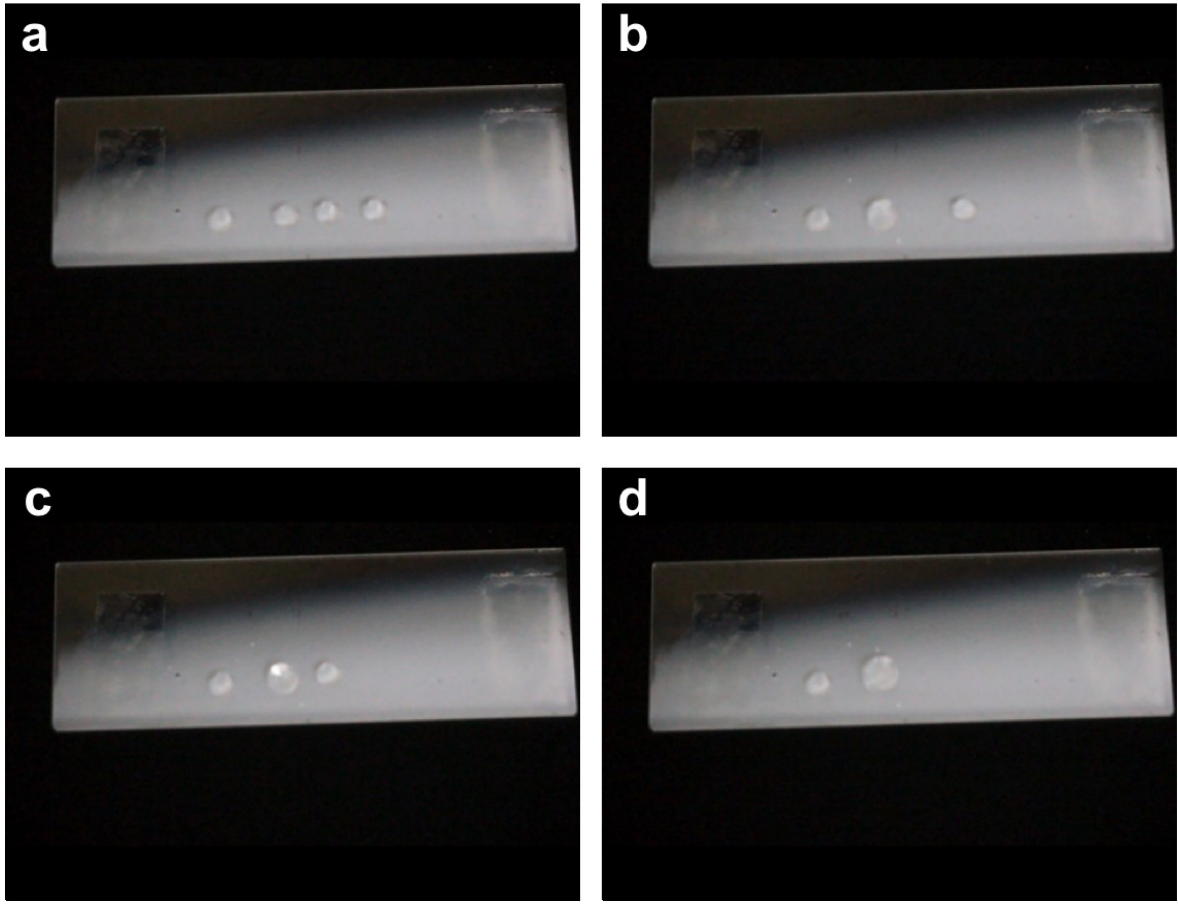
Şekil 4.8. Kolumnar geometriye sahip yönelimsel PPX filmler üzerinde damlacıkların hacmine karşı uygulanması gereken titreşim frekansı değerleri

Grafik incelendiğinde, yüzey üzerine koyulan her bir damlacık hacmi için spesifik bir frekans aralığı damlacığın hareket etmesi için uygulaması gerekmektedir ve yüzeye koyulan damlacığın hacmi ile uygulanan titreşim frekansı ters orantılıdır (Dorbolo, Terwagne, Vandewalle ve Gilet, 2008) [96]. Bir örnekle açıklanacak olursa, 2 µL'lik bir su damlacığının hareketi için 121 ± 20 Hz'lik bir titreşim frekansı gerekirken, aynı yüzey üzerinde 10 µL hacime sahip bir su damlacığının hareket etmesi için bu frekans 65 ± 8 Hz aralığındadır. Elde edilen sonuçlar Rayleigh'ın küresel hacim teorisi ile destekler niteliktedir [97]. Rayleigh küresel hacim teorisi damlacık ile frekansın ters olarak orantılı olduğunu söylemektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.9.) bazı damlacık hızları farklı frekanslarda elde edilmelerine rağmen birbirleri ile örtüşmemektedir. Bu noktada, doğal frekanslar ve uygulanan titreşimlerin eşleşmesinin bir sonucu olan rezonans etkisi bu eğrilerin çakışmasına neden olmuş olabilir [38].



Şekil 4.9. Yönelimsel PPX filmler üzerinde damlacık hızlarına karşı normalize titreşim frekansı grafiği

Bir sonraki adımda kolumnar geometriye sahip yönelimsel PPX film kaplı yüzeyler üzerinde damlacık kondenzasyonu incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizlerde 5 μ L hacime sahip olan 4 adet su damlası birbirleriyle aralarında belli bir mesafe olacak şekilde üretilen yüzeylere koyulmuştur. Damlaların yerleştirilmesinin ardından 85 Hz titreşim frekansı ile yüzeylerde meydana gelen damla hareketi video kamerayla kaydedilip damlacıkların görüntüleri alınmıştır. Bu esnada alınan görüntüler Şekil 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Yönelimsel PPX film kaplı yüzeyler üzerinde titreşim ile damlacık kondenzasyonu (85 Hz titreşim frekansı, 5 μ L damlacık hacimleri)

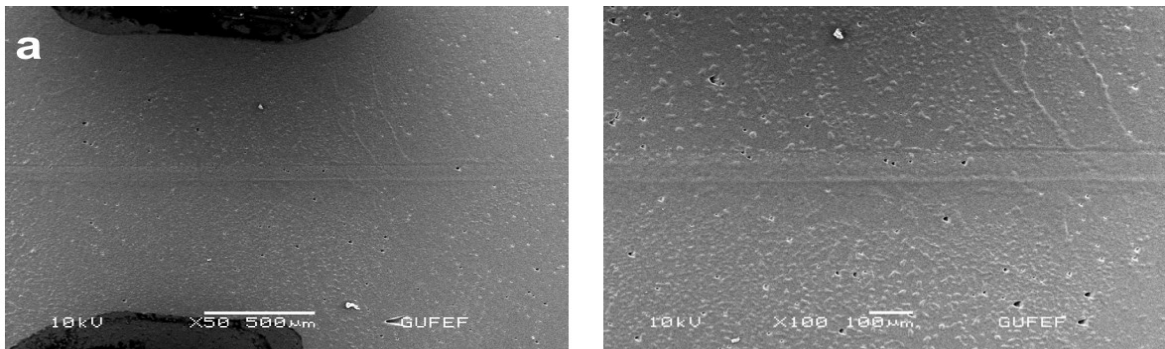
Görüntüler incelendiğinde titreşimin uygulanmaya başlamasıyla öncelikle iki damla ardından geçen zamanla 3 damla birbiriyle birleşmiş. 4. damlanın da kondense olması beklenirken beklenen olmamıştır. Birleşmenin 4. Damlada sağlanamamasının nedeni ise yüzeyin sahip olabileceği gradient ya da birleşmelerle beraber artan damlacık hacmini hareket ettirmek için uygulanan titreşim frekansının yetersiz kalmasından kaynaklanabilir.

4.4 Yönelimsel Nanoyapılı Yüzeylerin Desenlenmesi

Üretilen yüzeyler üzerinde değişik su damlası hacimlerinde ve değişik titreşim frekanslarıyla yapılan analizler sonucunda düzlemsel PPX film kaplı yüzeyler üzerinde mikro-kargo taşınımının gerçekleştirilmesi sağlanamamıştır. Ancak aynı metotla üretilen yönelimsel PPX nanoyapılara sahip yüzeyler üzerinde mikro-kargo taşınımının gerçekleştirilmesi ise başarıyla sağlanmıştır. Taşınımın sağlanmasından sonra uygulamanın geliştirilmesi için yönelimsel nanoyapılı PPX yüzeyler üzerinde tek hat boyunca kargo

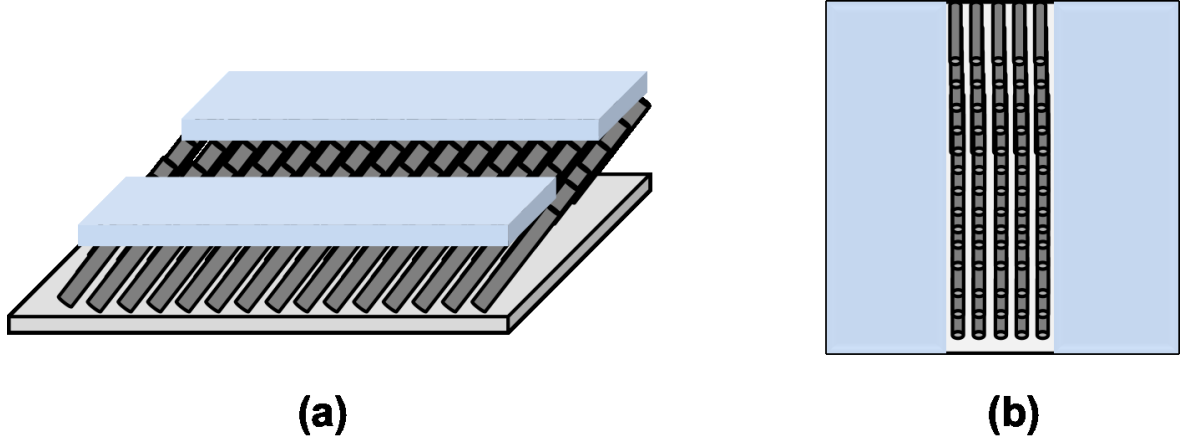
taşıyımının sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılacak uygulamalardan ilki fotolitografidir. Fotolitografi tasarlanan bir desenin kullanılan maske aracılığıyla desenlenmesi istenilen yüzey üzerine aktarılmasında kullanılan bir tekniktir. Deneyde dört farklı fotorezist ve iki farklı yaklaşım kullanarak desenleme çalışmaları yapılmıştır. UV ışığın verdiği cevaba göre ışık gören kısımlar yıkayıcı çözeltide çözünüp yok olması için pozitif, tersi ise negatif fotorezist kullanımıyla sağlanmıştır. Kullanılan fotoreziste yani UV ışığa verilen cevaba uygun olarak hem pozitif hem de negatif fotorezist için farklı dizaynlarda maskeler üretilmiştir.

Öncelikle boş cam ve silikon alttaş yüzeyler temizlenmiş ve üzerine desenleme işlemleriyle düz ve kıvrımlı maskeler kullanılarak farklı hat genişliklerine sahip desenler yapılmıştır. Sonrasında desenlenen yüzeyler buhar fazı eğik açı biriktirme sisteminde radikal monomer buharının geli yönüne göre belirli bir açıyla yerleştirilmiştir. Burada gelen aktif monomer buharının fotorezist dışındaki yerleri polimer kaplaması beklenmektedir. Polimerizasyon işlemi sonucunda kaplama yapılan yüzeylerde fotorezistin uzaklaştırıldığı ve uzaklaştırılmadığı durumlar için incelemeler yapılmıştır (Resim 4.9.). Yüzeyler üzerinde damlacık hareketi incelendiğinde fotorezistin yüzeylerden uzaklaştırılmadığı durumlarda fotorezistin varlığı polimerik film kaplı yüzeyin düzlemsel film özellikleri göstermesine neden olmuştur. Fotorezist malzemenin kaplama işlemi sonrasında uzaklaştırıldığı durumlarda yapılan gözlemlerde ise polimerik malzeme cam yüzeye çok güçlü bir bağlanma göstermediğinden uzaklaştırma işlemlerinde polimerik malzeme cam yüzeyden ayrılmış ve uzaklaşmıştır.



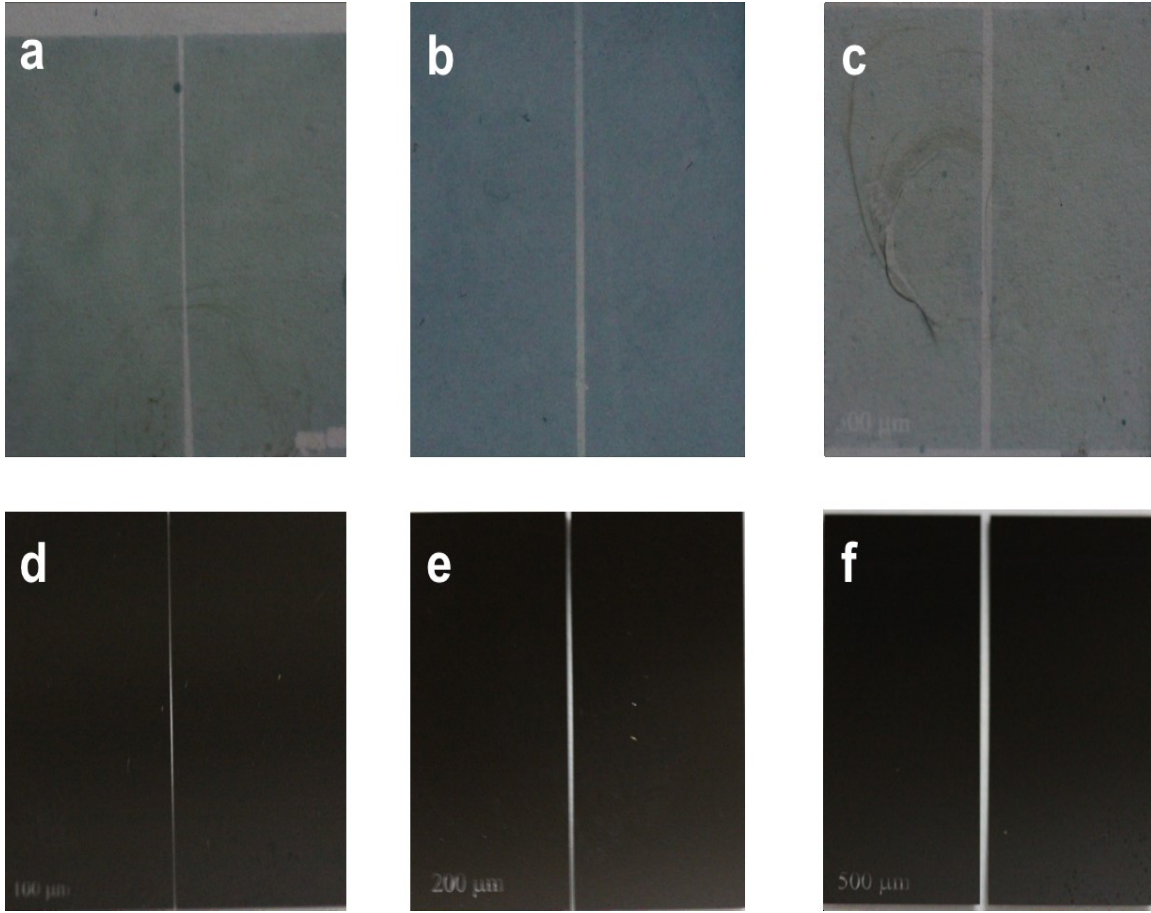
Resim 4.9. Desenleme sonrası anizotropik PPX film kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri

Bunun üzerine yüzeyler üzerinde hat oluşturulması için farklı bir takım işlemler fotoresistler kullanılarak yapılmıştır. Bu doğrultuda öncelikle polimerik film kaplı yüzeyler hazırlanmış ve daha sonrasında desenleme işlemleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen desenleme işlemi Şekil 4.11.'de gösterilmektedir.

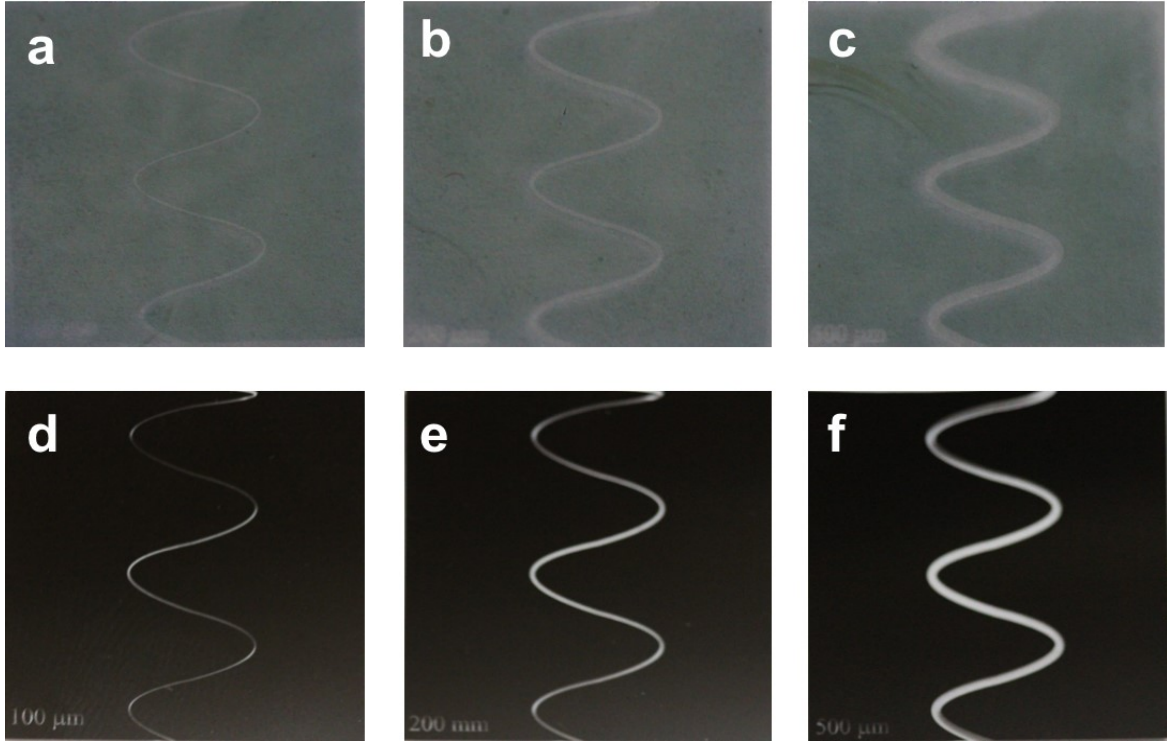


Şekil 4.11. Anizotropik PPX kaplanmış yüzeyler üzerinde desenleme işleminin şematik gösterimi

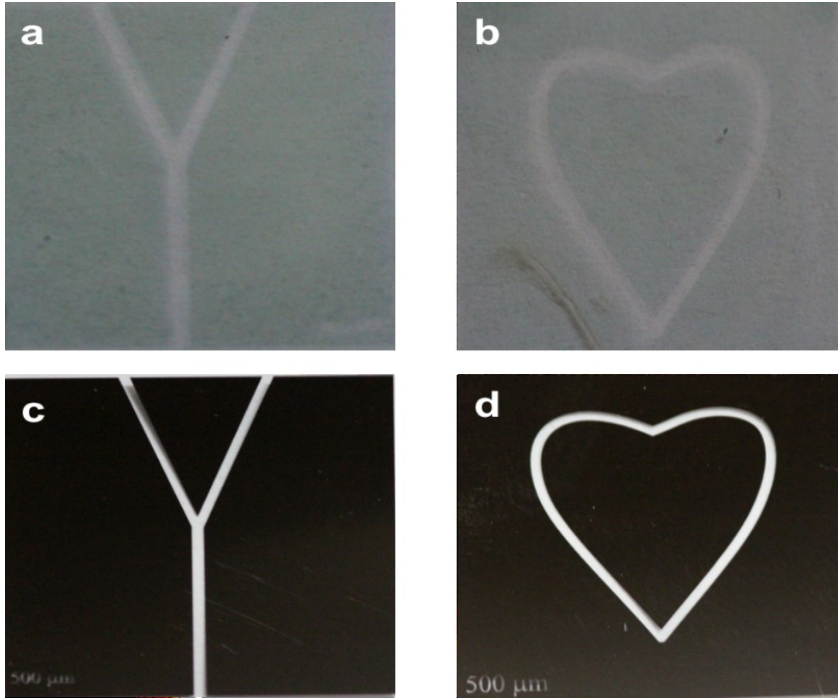
Yönelimsel nanoyapılı polimerik film kaplı yüzey ilk önce döndürerek kaplama cihazına yerleştirilmiş. Cihazın çalıştırılmasıyla yerleştirilen yüzeyler üzerine farklı dönme hızlarında farklı kaplamalar yapılmıştır. Fotoresist kaplanan bu yüzeyler üzerine önceden asetattan hazırlanan desenleme maskeleri konmuş ve 365 nm dalga boyuna sahip UV ışık altında 20-90 saniye arasında değişen sürelerde tutulmuştur. Bu işlem basamağından sonra yüzeyler fotoresiste uygun çözücü çözeltilere daldırılarak yıkanmış ve saf sudan geçirilmelerinin ardından 80 °C'a ısıtılmış ısıtıcı üzerinde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışma esnasında bir takım sorunlarla karşılaşmıştır. Yüzeylerin hidrofobik olması ve yüzeylerin sahip olduğu pürüzlü yapı nedeniyle fotoresistin yüzeylere kaplanması sorunlara neden olmuştur. Yine de 100, 200 ve 500 μm hat genişliklerine sahip düz ve kıvrımlı geometriye sahip maskeyle desenlenmiş yüzeyler (Şekil 4.12., Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.) başarılı bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış düz geometriye sahip desenlemelerin görüntüleri: (a) 100 μm , (b) 200 μm ve (c) 500 μm hat genişlikleri için. (d,e,f) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri

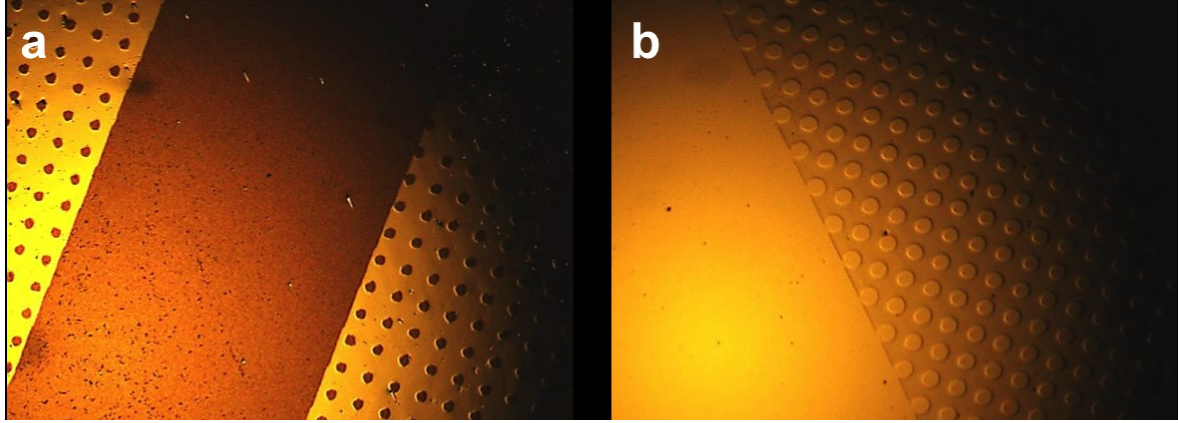


Şekil 4.13. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış kıvrımlı geometriye sahip desenlemelerin görüntüleri: (a) 100 μm , (b) 200 μm ve (c) 500 μm hat genişlikleri için. (d,e,f) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri



Şekil 4.14. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış kanallı geometriye (a) ve kalp geometrisine (b) sahip desenlemelerin görüntüleri. (c, d) desenlemede kullanılan maskelerin görüntüleri

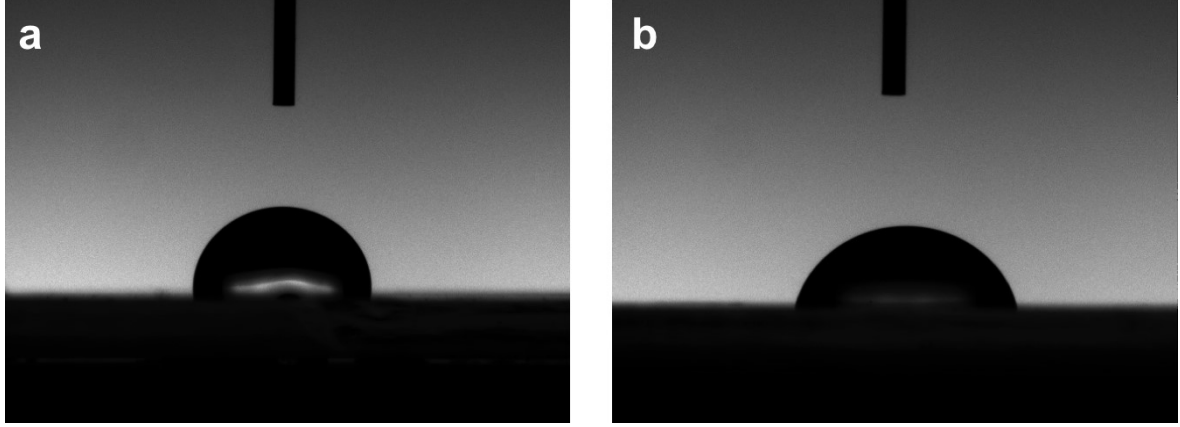
Karakterizasyon işlemi sonucunda desenleme işleminin başarıyla yapıldığı ve yüzeylerin başarıyla üretilbildiği görülmektedir. Bunlara ilaveten kullanılan maskelerin bir yazıcı aracılığıyla asetatlara yazdırılarak üretilmesi sırasında yazıcının çözünürlüğünden (DPI) kaynanlanan bir şekilde fotoresist kaplı bölgelerde düzenli yapıların varlığı da tespit edilmiştir (Resim 4.10.).



Resim 4.10. Anizotropik PPX filmler üzerinde hazırlanmış düz geometriye sahip desenlemeler için elde edilmiş optik mikroskopi görüntüleri

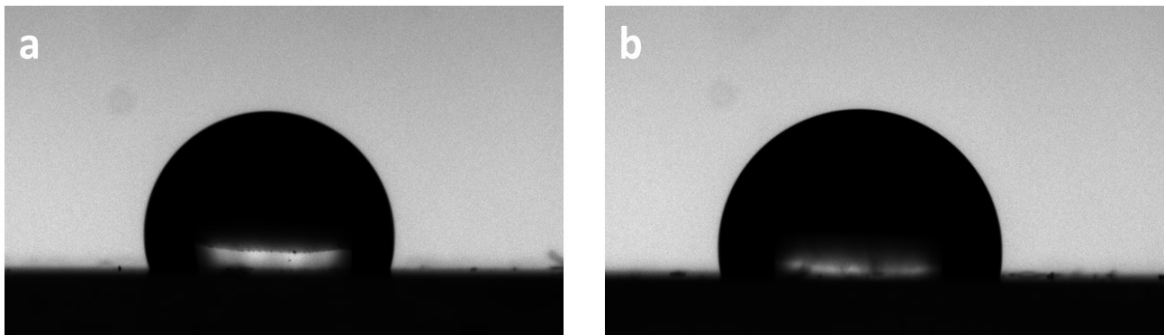
Desenleme işlemi gerçekleştirilmiş hatlar üzerinde daha sonra kontrollü mikro-kargo taşınımı ile ilgili araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Üretilen desenlenmiş yüzeylerin hiçbirinde uygulanan titreşim frekansı ile herhangi bir kargo taşınımı sağlanamamıştır. Bunun üzerine farklı hat genişlikleri ve farklı fotoresist kalınlıkları gibi bir takım değişikliklerle denemeler yapılmış yine de arzu edilen mikro-kargo hareketi gözlenememiştir. Yüzeyler üzerinde kaplamaların ürettiğimiz yönelimsel nano yapılı PPX filmlerin sahip olduğu hidrofobikliği azalttığı belirlenmiştir. Üretilen yönelimsel polimerik filmlerin su temas açısı fotoresist ile desenleme işlemi öncesinde yaklaşık 130° olarak ölçülmüşken, pozitif fotoresist kullanıldığında yaklaşık 70° ve negatif fotoresist kullanılarak kaplandığında ise yaklaşık olarak 94° olarak ölçülmüştür (Resim 4.11.). Üretilen yüzeyin hidrofobikliğinde görülen bu ciddi azalma üretilen yönelimsel yüzeyler üzerinde mikro-kargo taşınımını neredeyse imkânsız hale getirmiştir. Çünkü yukarıda da anlatıldığı gibi mikro-kargo taşınımının sağlanması ise için yüzeyler üzerinde yönelimsel nano yapıların varlığı ve yüzeylerin hidrofobikliği en önemli unsurlardır. Desenleme işlemleri sonucu üretilen hatlara üzerine su damlacığı koyulduğunda fotoresist malzemeler ile olan etkileşimleri polimerik malzeme ile olan etkileşimlerden daha çok tercih edildiği

için damlacığın morfolojisinde bir yayılma belirlenmiş ve sonuç olarak damlacık hareketi gözlemlenememiştir.



Resim 4.11. (a) Pozitif ve (b) negatif fotoresist kaplı yüzeyler üzerinde bulunan su damlacıklarının görüntüleri

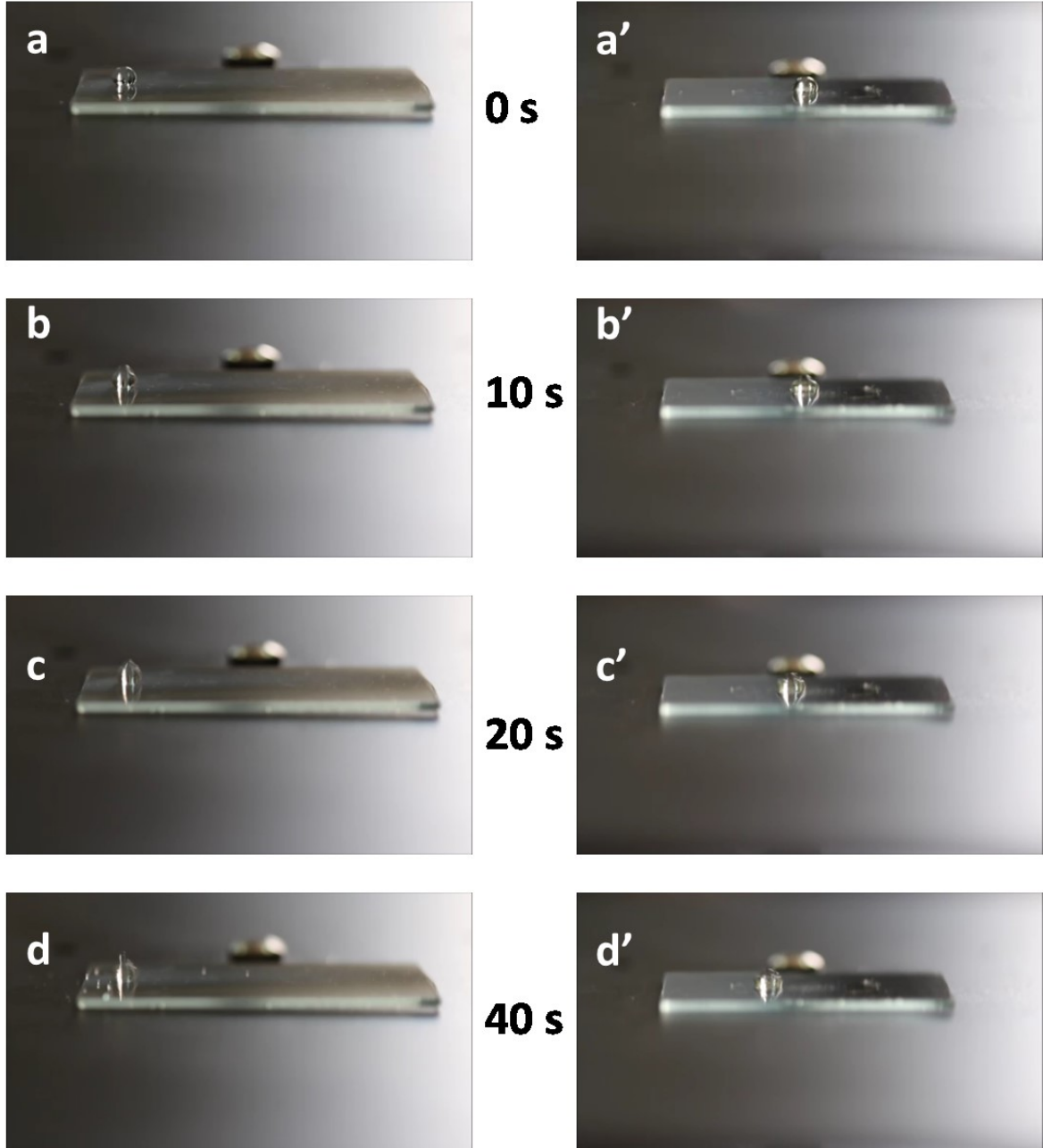
Yayılma problemi için bir çözüm aranması sonucunda deney içeriği dışında olmasına rağmen 3 farklı yaklaşım denenmiştir. Bunlardan ilki daha iyi hidrofobik karaktere sahip olan SU-8 (negatif fotoresist) ve AZ 5214 (pozitif fotoresist) kullanılması olmuştur. Desenleme yapılmamış yüzeyler öncelikle fotoresistler ile kaplanarak yüzeylerin su temas açıları ölmüştür (Resim 4.12.). SU-8 kaplı olan PPX yüzeylerde yaklaşık $107,3^\circ$ ve AZ 5214 kaplı PPX yüzeylerinde ise su temas açısı yaklaşık $97,6^\circ$ olarak ölmüştür.



Resim 4.12. (a) SU-8 ve (b) AZ 5214 fotoresist kaplı yüzeyler üzerinde bulunan su damlacıklarının görüntüleri

Kullanılan bu iki fotoresist için elde edilen temas açıları diğer fotoresistlere göre yüzeylerin hidrofobik karakterini daha iyi korumuştur. İlk ölmlerden sonra SU-8 ve AZ 5214 fotoresistler kullanılarak yukarıda diğer fotoresistlerde izlenilen basamaklar izlenilerek yüzeyler üzerinde kaplanmış ve desenleme işlemleri yapılmıştır. Elde edilen

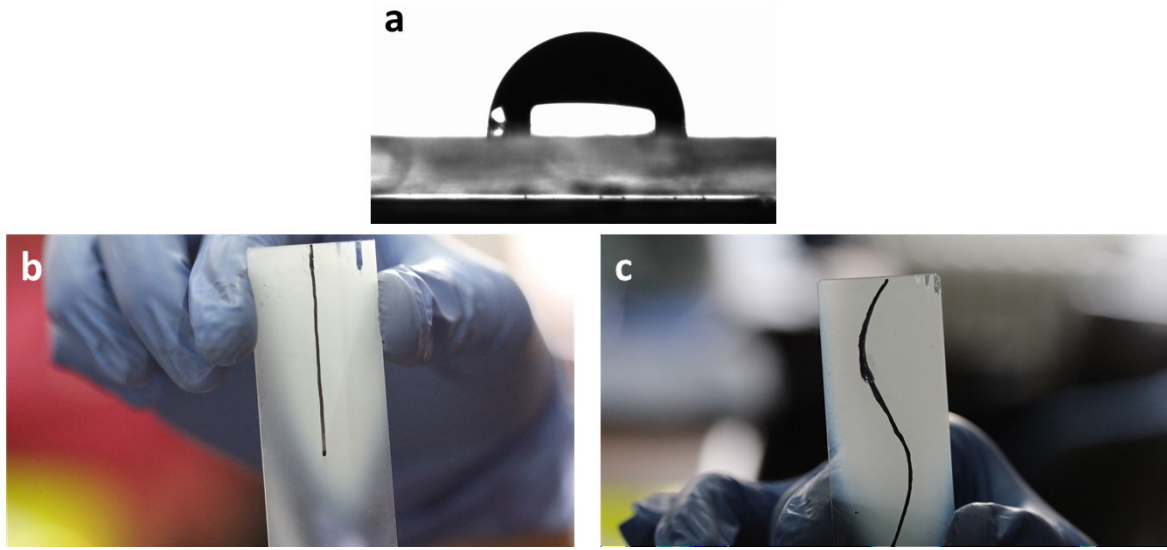
desenlenmiş yüzeyler üzerinde mikro-kargo taşınımı analizleri yapılmıştır. Şekil 4.15.'de verilen görüntülerde de gördüğümüz gibi iki fotoresistte de istenilen sonuca ulaşamamıştır. SU-8 de çok az da olsa hat üzerinde hareket gözlenmiştir ama yine de hedeflenen harekete uzaktır.



Şekil 4.15. Desenlenen AZ 5214 (a-d) ve SU-8 (a'-d') yüzeyler üzerinde damlacık mikro-kargo taşınımı (85 Hz titreşim frekansı, 10 μ L damlacık hacmi)

Hat oluşturma amacı doğrultusunda ikinci bir yaklaşımı ise üretilen yönelimsel nanoyapılara sahip yüzeyler üzerine kalıcı kalem kullanılarak istenilen geometriye sahip hatlar çizerek gerçekleştirdik. İlk olarak Lai, Pan, Xu, Fuchs ve Chi tarafından 2013

yılında kullanılan bu işlem çok kolay ve işlevseldir [98]. Üretilen yüzeyler üzerinde damlacığın hareket edebilmesi için ticari olarak satın alınan kalıcı kalem (permanent marker) ile çizilmiş bir hat oluşturulmuştur. Bu kullandığımız kalemle hat oluşturma tekniğinde kullanılan kalemin içindeki mürekkep hidrofobik karakterdedir. Ancak yüzeyin hidrofobikliği ile karşılaştırıldığı zaman düşük bir seviyede kalmakta ve yüzeye göre hidrofilik gibi bir davranış sergilemektedir. Su damlacıkları ise hidrofobik bir yüzey yerine hidrofilik hat üzerinde durmayı tercih ettiğinden çizilen hat üzerinde hareketini sürdürmüştür. Yüzey üzerine konulan damlacığın bu hat üzerince hareketi başarı ile sağlanmıştır. Bu yaklaşım doğrultusunda yüzeyleri desenlemeye edding marka kalıcı kalem kullanılarak düz, kıvrımlı farklı kalınlıklarda hatlar hazırlanmış ve bu hatlar üzerine koyulan farklı hacimlerde su damlalarının titreşim ile ilerlemeleri incelenmiştir (Şekil 4.16.).



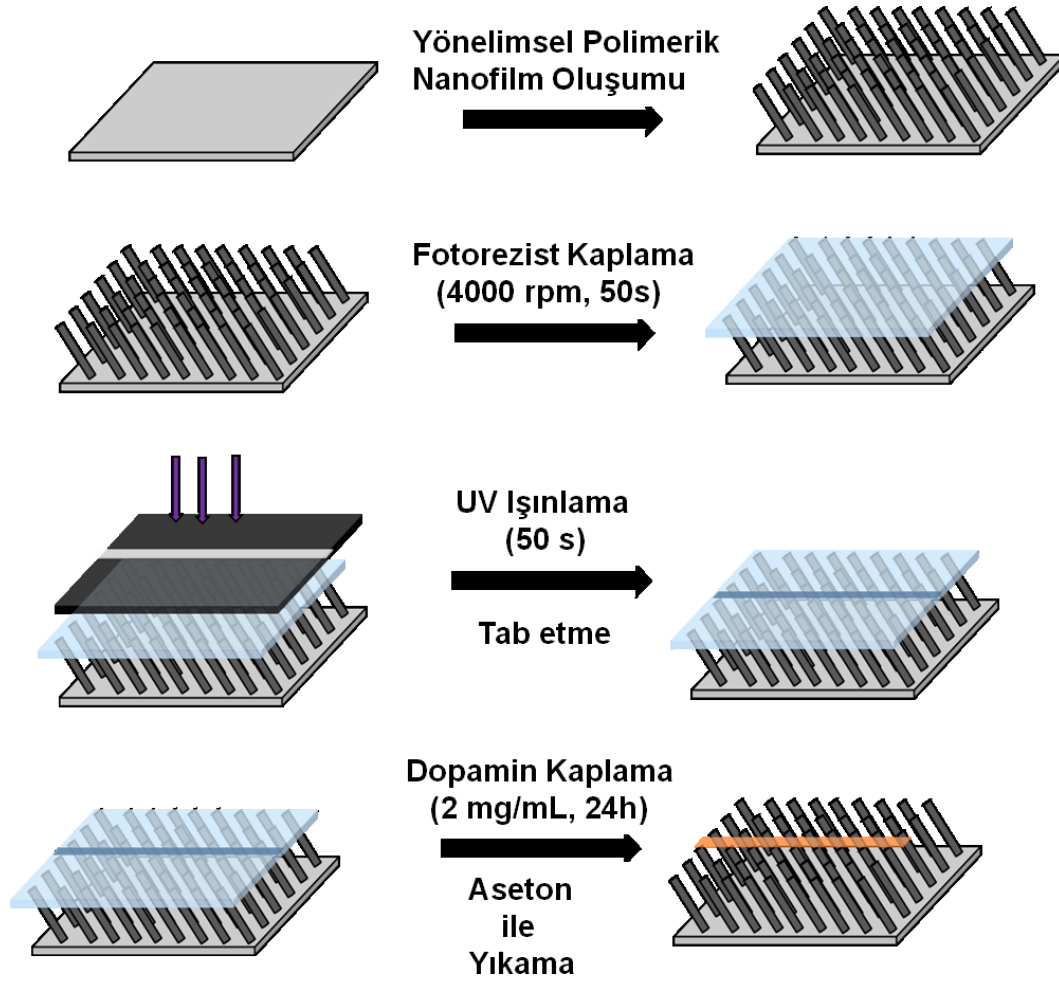
Şekil 4.16. Permanent marker ile hazırlanan yüzey üzerinde su damlacığının görüntüsü (a), ve hazırlanan düz (b) ve eğimli desenlenmiş PPX yüzeylerin fotoğrafı (c)

Kalıcı kalem ile desenlenen yönelimsel nanoyapılı PPX yüzeylerin su değme açısı yaklaşık $\sim 87^\circ$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca görülmektedir ki yüzey üzerinde beklenen temas açısı azalması, hidrofobik karakter kaybı yaşanmış ve bu kaybın hidrofilik karakterdeki su damlacığının hareketine imkân sağlayacağı düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda bu beklenti gerçekleşmemiş ve kıvrımlı, düz, farklı hat kalınlıklarında desenlenmiş yüzeylerin üzerinde 85 Hz titreşim frekansında damlacığın herhangi bir hareket gözlenememiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda kalıcı kalemin yüzeyin sahip olduğu yönelimsel özelliğini

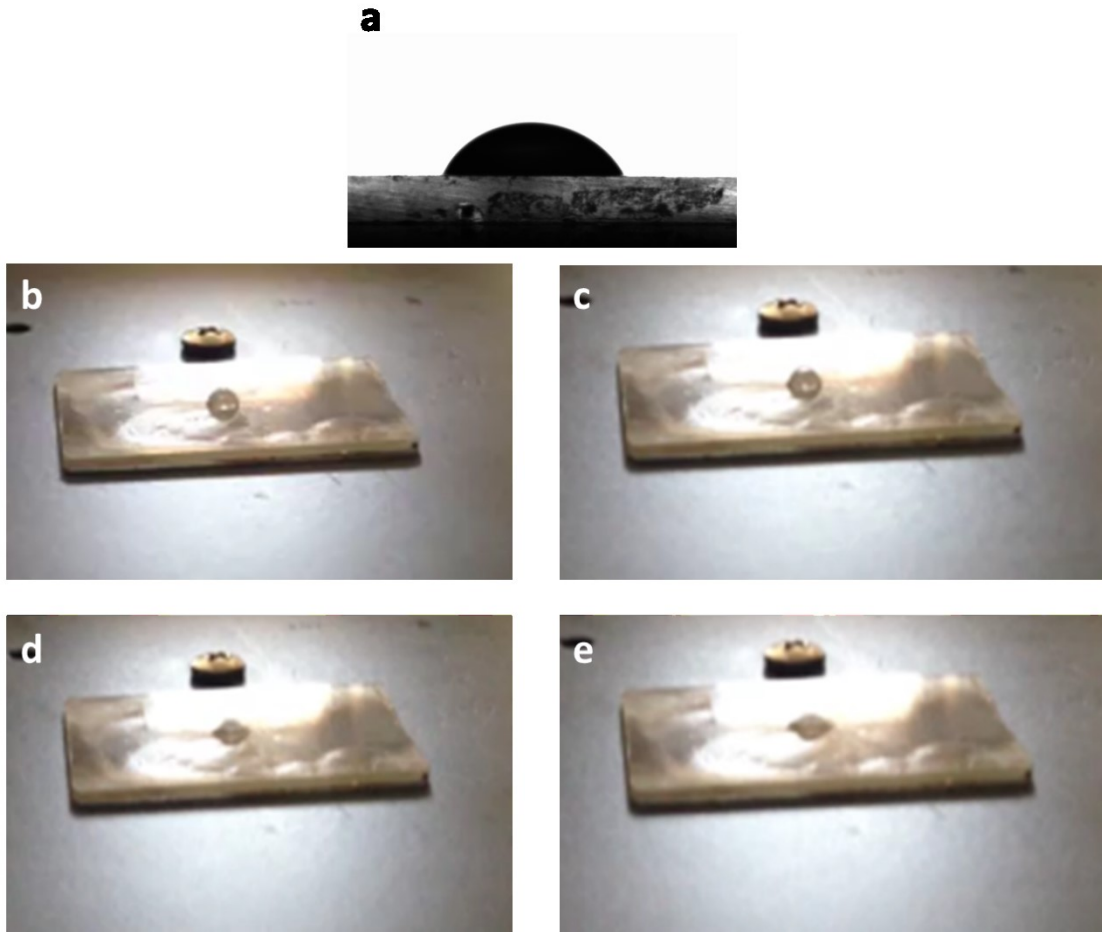
hidrofobik boyanın yüzey üzerindeki boşlukları doldurmasıyla kaybettiğini düşünölmektedir.

Son yaklaşımımızda ise dopamin kullanılmıştır. 2012 yılında Lee ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, Anodik alüminyum oksit (AOO) membranlar elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile üretildikten sonra fluorosilan molekülleriyle yüzeyler modifiye edilmiştir. Bu sayede yüzeylere süper hidrofobik özellikler kazandırılmıştır [99]. Bu hazırlanan yüzeyler pozitif fotoresist kullanılarak 60 µm hat genişliği olacak şekilde hazırlanan maskelerle desenlenmiştir. Desenleme işlemi tamamlanan yüzeyler polidopamin ile kaplanmış ve fotoresist yüzeylerden uzaklaştırılmıştır. Yüzeyler sadece 60 µm hat genişliğinde polidopamin hat kalacak hale getirilmiştir. Polidopamin yapısı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Bu hidrofilik özellikle polidopamin üzerine koyulan su damlasının yüzeyin hidrofobikliği çok daha fazla olan başka yerine hareket etmek yerine bu hat üzerinde kalmayı tercih edecektir. Bu sayede yer çekimi ile ilerleyen bir karıştırma sistemi üretimini sağlamışlardır.

Yapılan bu araştırma ve çalışmalardan ilham alınarak yüzeyler üzerinde damlacık hareketinin tek hat üzerinde sağlanabilmesi amacıyla, öncelikle yönelimsel nanoyapılar üretilmiş ve bu yüzeyler yapışma kabiliyeti çok iyi olmayan AZ 5214 pozitif fotoresist kullanılarak 100 µm hat genişliğinde hatlar desenlenmiştir. Desenleme işleminden sonra hazırlanan bu yüzeyler pH 8,5 Tris-HCl tampon ortamında 2 mg/mL derişime sahip dopamin çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat süresince yüzeyler üzerinde polidopamin tabakası oluşumu sağlanmışır. Polidopaminin yüzeyde oluşumunun gözlenmesiyle yüzeyler fotoresist tabakasını kaldırmak için çözöcö ile yıkanmıştır (AZ 5214 pozitif fotoresist için çözöcö olarak aseton kullanılmışır.) (Şekil 4.17.). Kolumnar PPX kaplı yüzeylerin polidopamin ile kaplanması sonucu yapılan analizler sonrasında hidrofilik karakterde olduğu belirlenmiş ve su temas açısı yaklaşık olarak 66° ölçölmüşür ve görüntüsü Şekil 4.18.'da verilmiştir. Yüzeylerin üzerinde hat oluşturulmasıyla beraber mikro-kargo taşınımı aşamasına geçilmiştir. Yüzeye uygulanan titreşim frekansıyla beraber su damlacığının hat boyunca hareketi gözlenememiştir. Damlacık uygulanan titreşim ile beraber hareket etmemiş ve zaman ile hat boyunca bir yayılma göstermiştir. Su damlacığının hidrofilik yüzeyle olan etkileşiminin diğer kısımlarla olan etkileşiminden daha iyi olması, su damlacığının yayılmasına neden olmuştur. Su damlacığı hidrofilik özellik gösteren hat boyunca bir nevi sıkışmıştır.



Şekil 4.17. Kolumnar PPX film üzerine polidopamin hat oluşturma işleminin şematik gösterimi



Şekil 4.18. Polidopamin kaplı PPX yüzey üzerinde bulunan su damlacığının görüntüsü (a) ve desenlenen yüzeyler üzerinde damlacık mikro-kargo taşınımı (b-e) (85 Hz titreşim frekansı, 10 μ L damlacık hacmi)

Sonuç olarak yönelimsel nanoyapılara sahip PPX film yüzeyleri üzerinde yüzeyin anizotropisiyle paralel yönde hareket sağlanabilmesine rağmen yüzeyler üzerinde yapılan desenleme çalışmaları sonucunda hat üzerinde su damlacığının hareketi sağlanamamıştır. Yüzeye yapılan uygulamalar sonucu oluşturulan desenlemeler yüzeyin sahip olduğu anizotropik yapıyı ve ıslanma davranışlarını olumsuz etkilemiştir. Literatür araştırıldığında da başarılı bir örnek bulunamamıştır.

Tez çalışmasını genel olarak özetlemek gerekirse [2.2]-parasiklofan ve türevleri eğik açı biriktirme tekniği ile yüzeyler üzerinde izotropik ve anizotropik yapıların başarılı olarak büyütülmüştür. Deneylerimiz kapsamında da literatürde olmayan bir çok ilk gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen filmlerin kimyasal karakterizasyonu ve morfolojileri SEM, AFM, FTIR ve goniometre kullanılarak analiz edilmiştir.

Üretilen anizotropik PPX yüzeyler üzerinde yapılan analizler sonucunda yönelimsel ıslanma davranışı gösterdikleri gözlenmiştir.

Kritik damlacık hacimlerinin bulunması için yapılan analizler de ise nanoyapıların büyüme yönüne paralel yönde aksi yani anti paralel yöndekilere göre daha küçük değerlerde olduğu ölçülmüştür.

Üretilen yüzeyler üzerinde yönelimsel mikrokargo taşınımı analizleri yapılmış ve analizler sonucunda hareketin sağlandığı görülmüştür.

Belirli bir doğrultuda mikro-kargo taşınımının sağlanması için 4 farklı fotoresist ile fotolitografi, çizim, polidopamin kaplama teknikleri kullanılmış. Yapılan kaplamalar sonucunda yüzeyin sahip olduğu 3-boyutlu nanaoyapılar olumsuz yönde etkilenmiş bu da yüzeyin ıslanma özelliklerini olumsuz etkilemiştir.

KAYNAKLAR

1. Liu, K., Yao, X. and Jiang, L. (2010). Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3240-3255.
2. Lee, H., Lee, B. P. and Messersmith, P. B. (2007). A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. *Nature*, 448 (7151), 338-341.
3. Qu, L. T., Dai, L. M., Stone, M., Xia, Z. H. and Wang, Z. L. (2008). Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off. *Science*, 322 (5899), 238-242.
4. Yang, R. S., Qin, Y., Dai, L. M. and Wang, Z. L. (2009). Flexible charge-pump for power generation using laterally packaged piezoelectric-wires. *Nature Nanotechnology*, 4, 34-39.
5. Cheng, Z. J., Feng, L. and Jiang, L. (2008). Tunable adhensive superhydrophobic surface for superparamagnetic microdroplets. *Advanced Matrerials*, 18(20), 3219-3225.
6. Özdoğan, E., Demir, A., and Seventekin, N. (2006). Lotus etkili yüzeyler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 287-290.
7. Wenzel R. N. (1936). Resistance of solid surface to wetting by water. *Indistrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988.
8. Cassie, A. B. D., Baxter, S. (1944). Wettability of porpus surface. *Transactions Faraday Society*, 40, 546.
9. Çabuk, N. (2012). *Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile süper su itici nano kaplama sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 4-7.
10. Tawfick, S., De Volder, M., Copic, D., Park, S. J., Oliver, C. R., Polsen, E. S., Robert, M. J. and Hart, A. J. (2012). Engineering of micro-and nanostructured surfaces with anisotropic geometries and properties. *Advanced Materials*, 24, 1628-1674.
11. Wolf, S., Tauber, R. (2000). *Silicon processing for the VLSI Era: Process Technology* (1). California: Lattice Press, 185-217.
12. Switkes M, Rothschild M. (2001). Immersion lithography at 157 nm. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19, 2353-2356.
13. Efimenko, K., Rackaitis, M., Manias, E., Vaziri, A., Mahadevan, L. and Genzer, J. N. (2005). Self- similar wrinkling patterns in skins. *Nature Materials*, 4, 293-297.
14. Levenson, M. D., Viswanathan, N. and Simpson, R. A. (1982). Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 29, 1828-1836.

15. Bowden, N., Huck, W. T., Paul, K. E. and Whitesides G. M. (1999). The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. *Applied Physics Letters*, 75(1), 2557-2559.
16. Harrison, C., Stafford, C. M., Zhang, W. and Karim, A. (2004). Sinusoidal phase grating created by a tunably buckled surface. *Applied Physics Letters*, 85, 4016-4018.
17. Clavijo Cedeño, C., Seekamp, J., Kam, A., Hoffmann, T., Zankovych, S. and Sotomayor Torres. C. (2002). Nanoimprint lithography for organic electronics. *Microelectronic Engineering*, 61, 25- 31.
18. Guo, L., Cheng, X. and Chao, C. (2002). Fabrication of photonic nanostructures in nonlinear Optical Polymers. *Journal of Modern Optics*, 49(3/4), 663-673.
19. Chao, C. Y., Guo, L. J. (2003). Biochemical sensors based on polymer microrings with sharp asymmetrical resonance. *Applied Physics Letters*, 83, 1527-1529.
20. Guo, L. J., Cheng, X., Chou, C. F. (2004). Fabrication of Size-controllable nanofluidic channels by nanoimprinting and its application for DNA stretching. *Nano letters*, 4(1), 69- 73.
21. Rogers, J. A., Paul, K. E, Jackman, R. J. and Whitesides, G. M. (1997). Using an elastomeric phase mask for sub-100 nm photolithography in the optical near field. *Applied Physics Letters*, 70(20), 2658-2660.
22. Xia, Y., Whitesides, G. M. (1998). Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28, 153-184.
23. Peng, K., Yan, Y., Gao, S. and Zhu, J. (2003). Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition. *Advanced Functional Materials*, 13, 127-132.
24. Huang, Z., Geyer N, Werner, P., De Boor, J. and Gösele, U. (2011). Metal-assisted chemical etching of silicon: A Review. *Advanced Materials*, 23, 285-308.
25. Hawkeye, M. M., Brett, M. J. (2007). Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro-and nanostructured thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25, 1317-1335.
26. Pursel, S., Horn, M. W., Demirel, M. C. and Lakhtakia, A. (2005). Growth of sculptured polymer submicronwire assemblies by vapor deposition. *Polymer*, 46, 9544-9548.
27. Liu, K., Yao, X. and Jiang, L. (2010). Recent developments in bioinspired special wettability. *Chemical Society Reviews*, 39, 3240-3255.

28. Brushan, B., Jung, Y. C. (2011). Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Material Science*, 56, 1-108.
29. Sun, T. L., Feng, L., Gao, X. F., Jiang L. (2005). Bioinspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 38, 644- 652.
30. Zhang, F. X. and Low, H. Y. (2007). Anisotropic wettability on imprinted hierarchical structures. *Langmuir*, 23(14), 7793-7798.
31. Semprebon, C., Mistura, G., Orlindini, Bissacco, G., Segato, A. and Yeomans, J. M. (2009). Anisotropy of water droplets on single rectangular posts. *Langmuir*, 25(10), 5619-5625.
32. Zhao, Y., Lu, Q. H., Li, M. and Li, X. (2007). Anisotropic wetting characteristics on submicrometer-scale periodic grooved surface. *Langmuir*, 23(11), 6212-6217.
33. Higgins, A. M. and Jones, R. A. L. (2000). Anisotropic spinodal dewetting as a route to self-assembly of patterned surfaces. *Nature*, 404, 476-478.
34. Kusumaatmaja, H., Vrancken, R. J., Bastiaansen, C. W. M. and Yeomans, J. M. (2008). Anisotropic drop morphologies on corrugated surfaces. *Langmuir*, 24(14), 7299-7308.
35. Li, H., Zhai, J. and Jiang, L. (2006). Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films. *Soft Matter*, 2(10), 811-821.
36. Whitesides, G. A. (2006). The Origin and the future of microfluidics. *Nature*, 442, 368-373.
37. Ahmadi, A., Devlin, K. D., Najjaraan, H., Holzman, J. F. and Hoorfar, M. (2010). In situ characterization of microdroplet interfacial properties in digital microfluidic systems. *Lab on a Chip*, 10, 1429-1435.
38. Sekeroglu, K., Gurkan, U. A., Demirci, U. and Demirel, M. C. (2011). Transport of a soft cargo on a nanoscale ratchet. *Applied Physics Letters*, 99, 063703.
39. Demirci, U. (2006). Acoustic picoliter droplets for emerging applications in semiconductor industry and biotechnology. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15, 957-966.
40. Praksh, M., Quere, D. and Bush, J. W. N. (2008). Surface tension transport of prey by feeding shorebirds: the capillary ratchet. *Science*, 320, 931-934.
41. Chadury, M. K., Whitesides, G. M. (1992). How to make water run uphill. *Science*, 256, 1539-1541.
42. Reinhoudt, D. N., Huskens, J. (2011). Gradient-driven motion of multivalent ligand molecules along a surface functionalized with multiple receptors. *Nature Chemistry*, 3, 317-322.

43. Lagubeau, G., Le Merrer, M., Clanet, C. and Quere, D. (2011). Leidenfrost on a ratchet. *Nature Physics*, 7, 395-398.
44. De Gennes, P. G., Brochard-wyart, F. and Quéré, D. (2003). *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York: Springer Science+Business Media, 3-6.
45. Liu, K., Yao, X. and Jiang L. (2010). Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3240-3255.
46. Atkins, P. W. *Fizikokimya Atkins* (çev. S. Yıldız, H. Yılmaz ve E. Kılıç). Ankara: Bilim Yayıncılık. (Eserin orijinali 1998’de yayımlandı), 158.
47. Bakar, E. (2013). *Bazı Florlu Polimerlerin Sentezi ve Yüzey Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Konya, 9-11.
48. İnternet: Clegg, carl. High Speed Upgrade Kits. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.ramehart.com%2Fnewsletters%2F2011-04_news.htm&date=2016-02-19, Son Erişim Tarihi: 19.02.2016.
49. Reyssat, M., Yeomans, J.M. and Quéré, D. (2007). Impalement of fakir drops. *Europhysics Letters*, 81(26006), 2.
50. Barbieri, L., Wagner, E. and Hoffmann, P. (2007). Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. *Langmuir*, 23 (4), 1723-1734.
51. Lafuma, A., Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2 (7), 457-460.
52. Bico, J., Marzolin, C. and Quéré, D. (1999). Pearl drops. *Europhysics Letters*, 47(2), 220-226.
53. Lafuma, A., Quéré, D. (2003). Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2, 457-460.
54. Ishino, C., Okumura, K. and Quéré, D. (2004). Wetting transitions on rough surfaces. *Europhysics Letters*, 68(3), 419-425.
55. Brown, C. J., Farthing, A. C. (1949). Preparation and structure of di-p-xylylene. *Nature*, 164(4178), 915-916.
56. Fortin, J. B., Toh-Ming, L. (2004). *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and propersies of parylene thin films* (first edition). New York: Kluwer Academic Publishers, 1-9.

57. Fortin, J. B., Lu, T. M. (2004). *Film properties. In Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films* (first edition). USA: Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 58.
58. Güneş, D. (2010). *Çözünür poli (fenilen metilen) sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-7.
59. Itoh, T. (2001). Polymerizations and polymers of quinonoid monomers. ***Progress in Polymer Science***, 26(7), 1019-1059.
60. Fink, J. K. (2008). *High Performance Polymers* (first edition). Industrial Polymers Technology and Applications., New York:William Andrew, 69, 73, 93.
61. Hicks, C., Duffy, B. and Hargaden, G. C. (2014). Synthesis and modification of octafluoro[2.2]paracyclophane. ***Organic Chemistry Frontiers***, 1, 716-725.
62. Szwarc, M. (1947). Some remarks on the CH₂ [graphic omitted] CH₂ molecule. ***Discussion of the Faraday Society***, 2, 46-49.
63. Beach, W., Lee, C., Bassett, D. (1985). Encyclopedia of polymer science and engineering. ***Wiley***, 17(4), 377.
64. Ho, P. S., Lee, W. W. (2003). *Low Dielectric Constant Materials for Ic Application* (first edition). Berlin Heidelberg: Springer- Verlag, 99.
65. Gorham, W. F. (1966). A New, general synthetic method for the preparation of linear poly-*p*-xylylenes. ***Journal of Polymer Science Part A-1***, 4(1966), 3027-3039.
66. Çetinkaya, M. (2008). *Synthesis and characterization of nanostructured poly(p-xylylene) films*, Doktor Tezi, The Pennsylvania State University The Graduate School Department of Engineering Science and Mechanics, U.S.A., 21.
67. Smith, D. L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practices* (International Edition) United State of America: McGraw Hill, 129.
68. Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ince-Ozaydin, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J. and Gleason, K. K. (2010). Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films. ***Advanced Materials***, 22(18), 1993-2027.
69. Chan, K., Gleason, K. K. (2005). Initiated cvd of poly(methly methacrylate) thin films. ***Wiley***, 11(10), 437-443.
70. Kundt, A. (1886). Ueber doppelbrechung des lichtes in metallschichten, welche durch zerstauben einer kathode hergestellt sind. ***Annalen der Physik***, 263(1), 59-71.
71. Davies, J., Haq, S., Hawke, T. and Sargent, J. P. (2009). A practical approach to the development of a synthetic gecko tap. ***International Journal of Adhesion and Adhesives***, 29(4), 380-390.

72. Hansen, W. R., Autumn, K. (2005). Evidence for self-cleaning in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(2), 385-389.
73. Sethi, S., Ge, L., Ci, L., Ajayan, P. M. and Dhinojwala, A. (2008). Gecko-inspired carbon nanotube-based self-cleaning adhesives. *Nano Letters*, 8(3), 822-825.
74. Liu, Y. Y., Wang, R. H., Lu, H. F., Li, L., Kong, Y. Y., Qi, K. H. and Xin, J. H. (2007). Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(11), 1071-1078.
75. Zorba, Z., Stratakis, E., Barberoglou, M., Spanakis, E., Tzanetakis, P., Anastasiadis, S. H. and Fotakis, C. (2008). Biomimetic artificial surface quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf. *Advanced Materials*, 20(21), 4049-4054.
76. Bhushan, B., Jung, Y. C., Niemietz, A. and Koch, K. (2009). Lotus-like biomimetic hierarchical structures developed by the self-assembly of tubular plant waxes. *Langmuir*, 25(3), 1659-1666.
77. Bhushan, B., Jung, Y. C., and Koch, K. (2009). Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 25(5), 3240-3248.
78. Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C. and Barthott, W. (2009). Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*, 5(7), 1386-1393.
79. Cao, M., Song, X., Zhai, J., Wang, J. and Wang, Y. (2006). Fabrication of highly antireflective silicon surfaces with superhydrophobicity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26), 13072-13075.
80. Hoefnagels, H. F., Wu, D., de With, G. and Ming, W. (2007). Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles. *Langmuir*, 23(26), 13158-13163.
81. Lau, K. K. S., José, B., Teo, K. B. K., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A. J., Milne, W. I., McKinley, G. H. and Gleason, K. K. (2003). Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Letters*, 3(12), 1701-1705.
82. Hsu, S., Sigmund, W. M. (2010). Artificial hairy surface with nearly perfect hydrophobic response. *Langmuir*, 26(3), 1504-1506.
83. Ma, M., Gupta, M., Li, Z., Zhai, L., Gleason, K. K., Cohen, R. E., Rubner, M. F. and Rutledge, G. C. (2007). Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity. *Advanced Materials*, 19(2), 255-259.
84. Hsui, S., Woan, K. and Sigmund, W. (2011). Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity. *Elsevier*, 72(19), 189-201.

85. Alf, M. E., Godfrin, P. D., Hatton, T. A. and Gleason, K. K. (2010). Sharp hydrophilicity switching and conformality on nanostructured surfaces prepared via initiated chemical vapor deposition (iCVD) of a novel thermally responsive copolymer. *Wiley*, 31(24), 2166-2172.
86. Yao, X., Song, Y. and Jiang, L. (2011). Applications of bio-inspired wettable surface. *Wiley*, 23(6), 719-734.
87. Demirel, G., Malvadkar, N. and Demirel, M. C. (2010). Template-based and template-free oblique angle polymerization. *Thin Solid Films*, 518, 4252-4255.
88. Malvadkar, N. A., Hancock, M. J., Sekeroglu, K., Dressick, W. J. and Demirel, M. C. (2010). An Engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties. *Nature Materials*, 12, 1023-1028.
89. İnternet: Michalcik, Zdenek; Horakova, Marta; Spatenka, Petr; Klementova, Sarka; Zlamal, Martin; Martin, Nicolas. Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.hindawi.com%2Fjournals%2Fijp%2F2012%2F689154%2F&date=2016-02-16>, Son Erişim Tarihi: 16.02.2016.
90. Nadkarni, G. D., Garoff, S. (1992). An Investigation of microscopic aspects of contact angle hysteresis: pinning of the contact line on a single defect. *Europhysics Letters*, 20, 523-528.
91. De Gennes, P. G. (1985). Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57, 827-863.
92. Michael, D. H. (1981). Meniscus stability. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 13, 189-216.
93. Gao, L., McCarthy, T. J. (2009). Wetting 101. *Langmuir*, 25, 14105-14115.
94. Extrand, C. W. (2002). Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces. *Langmuir*, 18, 7991-7999.
95. Pitt, A. R., Morley, S. D., Burbidge, N. J. and Quickenden, E. L. (1996). The relationship between surfactant structure and limiting values of surface tension, in aqueous gelatin solution, with particular regard to multilayer coating. *Colloids and Surfaces A*, 114, 321– 335.
96. Dorbolo, S., Terwagne, D., Vandewalle, N. and Gilet, T. (2008). Resonant and rolling droplet. *New Journal of Physics*, 10, 113021.
97. Rayleigh, L. (1879). On the capillary phenomena of jets. *Proceeding of Royal Society of London*, 29, 196-199.
98. Lai, Y., Pan, F., Xu, C., Fuchs, H. and Chi, L. (2013). In-situ surface-modification-induced superhydrophobic patterns with reversible wettability and adhesion. *Advanced Materials*, 25, 1682-1686.

99. You, I., Kang, S. M., Lee, S., Cho, Y. O., Kim, J. B., Lee, S. B., Nam, Y. S. and Lee, H. (2012). Polydopamine microfluidic system toward a two-dimensional, gravity-driven mixing device. *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 6126-6130.
100. Pollack, M. G., Fair, R. B. and Shenderov, A. D. (2000). Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 77, 1725.
101. Cho, S. K, Moon, H., Kim, C. J. (2003). Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12, 70-80.
102. Gascoyne, P. R. C., Vykoukal, J. V. (2004). Dielectrophoretic concepts for automated diagnostic instruments. *Proceedings of the IEEE*, 92, 22-42.
103. Cetin, B., Li, D. (2011). Dielectrophoresis in microfluidics technology. *Electrophoresis*, 32, 2410-2427.
104. Anton, D. A., Valentino, J. P., Trojan, S. M. and Wagner, S. (2003). Thermocapillary actuation of droplets on chemically patterned surfaces by programmable microheater arrays. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12, 873-879.
105. Glockner P. S., Naterer, G. F. (2005). Thermocapillary control of microfluidic transport with a stationary cyclic heat source. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15, 2216.
106. Demirci, U. (2006). Acoustic picoliter droplets for emerging applications in semiconductor industry and biotechnology. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15, 957-966.
107. Berthier, E., Beebe, D. J. (2007). Flow rate analysis of a surface tension driven passive micropump. *Lab on a Chip*, 7, 1475-1478.
108. Lam, P., Wynne, K. J. and Wnek, G. E. (2002). Surface tension-confined microfluidics. *Langmuir*, 18, 948-951.
109. Perl, A., Gomez-Casado, A., Thompson, D., Dam, H. H., Jonkheijm, P., Reinhoudt, D. N., Huskens, J. (2011). Gradient-driven motion of multivalent ligand molecules along a surface functionalized with multiple receptors. *Nature Chemistry*, 3, 317-322.
110. Song, Y. S., Adler, D., Xu, F., Kayaalp, E., Nureddin, A., Anchan, R. M., Maas, R. L. and Demirci, U. (2010). Vitrification and levitation of a liquid droplet on liquid nitrogen. *Proceeding of the National Academy of Sciences USA*, 107, 4596-4600.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZDEMİR, Betül
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 16.07.1991, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (555) 872 13 75
 Faks : -
 e-mail : betul.ozdemir1@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2013
Lise	Halide Edip Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-		

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Akin, M. S., Yilmaz, M., Babur, E., Ozdemir, B., Erdogan, E., Tamer, U. and Demirel, G. (2014) Large area uniform deposition of silver nanoparticles through bio-inspired polydopamine coating on silicon nanowire arrays for practical SERS applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 4894-4900.

Hobiler

Koşu, mağaracılık, kampçılık.

DİZİN

A

Abstract · vii
Anizotropik · viii, xi, 13, 3, 8, 30,
54, 55, 56, 57
Anodik alüminyum oksit · 61

B

biyomimetik · iv, 1, 7
buhar fazı eğik açı biriktirme · 53

Ç

çözücü · 15, 18, 20, 21, 31, 54,
61

D

dalga boyuna · 31, 54
Danışman · 3
dopamin · 61
DPI · 57

F

fotoresist · 13, 30, 53, 57, 58, 61,
64

G

Gorham · vii, x, 18, 19, 69

H

histeriz · ix, 41, 42, 43, 44

I

ıslanma · iv, viii, 3, 8, 12, 25, 26,
29, 34, 40, 41, 42, 43, 45, 47,
63, 64
izotropik · viii, 3, 8, 28, 30, 33,
44, 47, 63

K

kalıcı kalem · 59
Kimyasal buhar biriktirme · vii,
20, 21
kondense · 52
Kritik damla hacmi · 45
küresel hacim teorisi · 50

L

Literatür · 63

M

mikro-kargo taşınımı · xi, 47, 57,
59, 61, 63

N

Nanopürüzlülük · 37

Ö

Özet · vii
Özgeçmiş · viii

P

Parasiklofan · vii, viii, 14, 33
Poli(p- ksilen) · vii
polimerik film · 34, 44, 47, 53, 54

S

SEM görüntüleri · x, 13, 7, 24,
34, 35, 37
sol-jel metodu · 3, 25
su değme açısı · 13, 3, 29, 34, 35,
37, 39, 42, 43, 44, 60
Szwarc · vii, x, 18, 19, 69
Şekil · vii, ix, x

T

Teşekkür · vii



GAZİ GELECEKTİR..

