
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

YÜZEYDE BAŞLATILAN SET-RAFT POLİMERİZASYONU İLE POLİ (2-HİDROKSİETİL AKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK ANALİZİ

Filiz MADEN YÜCEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2018

Filiz MADEN YÜCEL tarafından hazırlanan "YÜZEYDE BAŞLATILAN SET-RAFT POLİMERİZASYONU İLE POLİ (2-HİDROKSİETİL AKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK ANALİZİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Prof. Dr. Murat ŞEN

Polimer Kimyası Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

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

Üye: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 09/01/2018

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

……..……

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Filiz MADEN YÜCEL

09/01/2018

YÜZEYDE BAŞLATILAN SET-RAFT POLİMERİZASYONU İLE POLİ (2-HİDROKSİETİL AKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK ANALİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Filiz MADEN YÜCEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2018

ÖZET

Bu çalışmada, ilk kez silisyum disk yüzeyine kovalent bağlı poli (2-hidroksietil akrilamit) [poli(HEAAMm)] fırçalar yüzeyde başlatılan SET-RAFT tekniği ile hazırlanmıştır. Poli(HEAAm) fırçalarının kalınlığı elipsometri, yüzeyin kimyasal bileşimi grazing angle aksesuarlı-Fourier transform infrared spektroskopisi (GA-FTIR) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzeyin morfolojisi ve pürüzlülüğü atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve yüzeyin hidrofilik/hidrofobik karakteri ise su değme açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Zamanla değişen yüzde dönüşüm değerlerinden kinetik parametreler belirlenmiştir. Elipsometrik kalınlık ve ^{1}H–NMR mol kütlesi değerleri kullanılarak bağlanma yoğunluğu ve yüzeydeki polimerin zincirleri arası uzaklık değerleri de bulunmuştur. Ayrıca, yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyonu için muhtemel bir mekanizma da önerilmiştir. Poli(HEAAm) fırçalar biyouyumlu özellikleri sebebiyle gelecekte DNA hibridizasyon veya biyosensör çalışmaları için uygun olabilir.

Bilim Kodu : 20115
Anahtar Kelimeler : Polimerik fırçalar, SET-RAFT Polimerizasyonu, Poli(2-hidroksietil akrilamit), polimerizasyon kinetiği, aşılama parametreleri
Sayfa Adedi : 39
Danışman : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

SYNTHESIS AND KINETICS ANALYSIS OF POLY (2-HYDROXYETHYL ACRYLAMIDE) BRUSHES VIA SURFACE INITIATED SET-RAFT POLIMERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Filiz MADEN YÜCEL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2018

ABSTRACT

In this study, for the very first time poly (2-hydroxyethyl acrylamide) [poly(HEAAm)] brushes covalently attached to the silicon surface were prepared by surface-initiated SET-RAFT polymerization technique. The film thickness, chemical composition, morphology and hydrophilic/hydrophobic characteristics of these brushes were determined by using ellipsometry, grazing angle-Fourier transform infrared spectroscopy (GA-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and water contact angle measurements, respectively. Kinetic parameters were determined from the % conversion values that change over time. Molecular weights determined by ^{1}H-NMR and ellipsometric thickness values were used to determine the grafting density and the distance between grafting points on the surface. In addition, a possible mechanism for surface-initiated SET-RAFT polymerization was also proposed. The poly(HEAAm) brushes may be suitable for use in DNA hybridization or biosensor studies due to their biocompatible properties in the future.

Science Code : 20115
Key Words : Polymer brushes, SET-RAFT polymerization, Poly(2-hydroxyethyl acrylamide), polymerization kinetics, grafting parameters
Page Number : 39
Supervisor : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, hiçbir koşulda beni yalnız bırakmayan danışmanım saygıdeğer Hocam Prof.Dr.Tuncer ÇAYKARA'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Uzman Dr. Ertan YİLDİRİM'a bu teze olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, anlayış ve sabırlarıyla her zaman arkamda olan değerli babam Mustafa MADEN'e, annem Perihan MADEN'e ve ablam Fatma TAŞKIR'a, ayrıca tüm desteklerinden ve yardımlarından dolayı sevgili eşim Sinan YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için 105R089 numaralı Hızlı Destek Projesi projesi kapsamında desteğini esirgemeyen, genç bilim insanlarının yetişmesinde önemli katkıları olan başta Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) olmak üzere bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde emeği geçenlere en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ix

RESİMLERİN LİSTESİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR xii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL BİLGİLER 3

3. GEREÇ VE YÖNTEM 13

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 13

3.2. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması 13

3.3. Hidrojen Sonlu Yüzeylere 9-Deken-1-Ol Moleküllerinin Bağlanması İçin En Uygun Derişim ve Sürenin Belirlenmesi 14

3.3. 9-Deken-1-ol Molekülü Bağlı Silisyum Yüzeylere Başlatıcı Bağlanması 14

3.4. Poli (2-Hidroksietil Akrilamit) Fırçaların Sentezi 14

3.5. Yüzeylerin Karakterizasyonu 15

3.5.1. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü ınfrared spektroskopisi 15

3.5.2. Su değme açısı ölçümleri 15

3.5.3. Elipsometre 16

3.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu 16

3.5.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskobu 17

3.5.6. X-ışınları fotoelektron spektroskobu 18

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ 19

4.1. Ara Bağlayıcı 9-Deken-1-ol Molekülünün Silisyum Yüzeylere Bağlanması 20

Sayfa

4.2. 9-Deken-1-ol Molekülü Bağlı Yüzeylere Başlatıcı Bağlanması 23

4.3. Poli (2-Hidroksietil Akrilamit) Fırçaların Sentezi..... 24

4.4. P(HEAAm)'nın Aşılama Parametrelerinin Belirlenmesi 29

5. SONUÇLAR..... 33

KAYNAKLAR 35

ÖZGEÇMİŞ 39

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Muhtemel yüzeyde başlatılan tek elektron aktarımlı SET-LRP tekniği ile Poli (NIPAM) fırçaların sentez mekanizması 3

Şekil 2.2. Poli (NIPAM) fırçaların XPS spektrumları 4

Şekil 2.3. N-vinil karbazol ve karbazol metakrilat'ın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT tekniğiyle sentezi 5

Şekil 2.4. Siklohekzil metakrilat'ın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT tekniğiyle sentezi 6

Şekil 2.5. Çözeltide gerçekleşen muhtemel SET-RAFT polimerizasyon mekanizması. 7

Şekil 2.6. Metil metakrilatın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT metoduyla sentezi..... 8

Şekil 2.7. Titanyum dioksit kullanılarak gerçekleştirilen PET-RAFT mekanizması 9

Şekil 2.8. PET-RAFT polimerizasyonunda kullanılan organik boyalar 10

Şekil 2.9. Konjuge olmayan monomerlerin kimyasal yapıları 10

Şekil 2.10. Farklı monomerlerle gerçekleştirilen DET-RAFT polimerizasyonu..... 11

Şekil 4.1. Hazırlanan hidrojen sonlu yüzeylerin 2 ve 3 boyutlu AFM ve su değme açısı görüntüleri 20

Şekil 4.2. Farklı ışınlama sürelerinde DO bağlı silisyum yüzeylerin GA-FTIR spektrumları 21

Şekil 4.3. DO bağlı silisyum yüzeyin C1s ve O1s XPS kısmi tarama spektrumları..... 21

Şekil 4.4. Işınlama süresi ile su değme açısı ve tabaka kalınlığının değişimi 22

Şekil 4.5. Farklı ışınlanma sürelerindeki DO molekülü bağlı yüzeylerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri ve su değme açılar 22

Şekil 4.6. Br bağlı yüzeyin Si 2p, O 1s, C 1s ve Br 3d kısmi tarama XPS spektrumları 23

Şekil 4.7. PHEAAm fırçaların sentezinin şematik gösterimi 25

Şekil 4.8. PHEAAm' nın farklı sürelerdeki AFM görüntüleri..... 26

Şekil 4.9. Farklı polimerizasyon sürelerinde alınan a) 2 saat, b) 3 saat, c) 4 saat, d) 5 saat yüzeylere ait GA-FTIR görüntüleri 27

Şekil 4.10. 5 saat polimerizasyon sonunda alınan XPS spektrumu görüntüleri 27

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.11. % dönüşümle PHEAAM' ın mol kütlesinin değişimi 28

Şekil 4.12. Polimerleşme süresi ile % Dönüşüm ve ln[M0]/[Mt]'nin değişimi 29

Şekil 4.13. Yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyonu için muhtemel mekanizma..... 31

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. GA-FTIR spektrofotometre 15

Resim 3.2. Otomatik ganiometre 16

Resim 3.3. Elipsometre 16

Resim 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu 17

Resim 3.5. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi 17

Resim 3.6. X-ışınları fotoelektron spektrometresi 18

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
D	Zincirler arası uzaklık
h	Yüzey kalınlığı; nm
$\overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{n}}$	Sayıca ortalama mol kütlesi
$\mathbf{N_A}$	Avogadro sayısı
$\mathbf{R_g}$	Jirasyon yarıçapı
ρ	Polimerin yoğunluğu
σ	Bağlanma yoğunluğu; zincir sayısı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
NMP	Nitroksit Vasıtalı Polimerleşme
RAFT	Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer
SET-LRP	Tek Elektron Aktarımlı Kontrollü-Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
SET-RAFT	Tek Elektron Aktarımlı Tersinir Ayrılma Katılma Zincir Transferi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda "kontrollü/yasayan serbest radikal polimerizasyon" teknikleri farklı mimaride ve konformasyonda (blok, yıldız, hiper dallanmış, fırça tipi) polimer sentezinde diğer polimerizasyon tekniklerine göre tercih edilmektedir. Katı yüzeyinde polimerik fırçaların sentezi için de en çok tercih edilen kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon teknikleri Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Radikal Polimerizasyonu (RAFT), Tek Elektron Aktarımlı Kontrollü-Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (SET-LRP), Nitroksit Vasıtalı Polimerizasyon (NMP), FotoUyarılmış Elektron Aktarımlı Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Radikal Polimerizasyonu (PET-RAFT), Elektron Ayrılmalı Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Radikal Polimerizasyonu (DET-RAFT) ve Tek Elektron Aktarımlı Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Radikal Polimerizasyonu (SET-RAFT)'dır. ATRP'de başlatıcı olarak alkil halojenürler, katalizör olarak ise bir veya daha fazla ligandla kompleks halinde bulunan geçis metalleri kullanılır. Polimerizasyon, geçiş metali/ligand kompleksi tarafından katalizlenen tersinir redoks reaksiyonu ile radikalik hale gelen alkil halojenür başlatıcısına monomerik birimlerin art arda katılmasıyla gerçekleşir. RAFT polimerizasyonu, polimerleşme sırasında sağladığı kolaylıklardan dolayı yüzeye bağlı olmayan serbest polimer sentezinde oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir. PET-RAFT polimerizasyonu, polimerleşmenin ışık ve oda sıcaklığında gerçekleştirildiği bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemidir. DET-RAFT polimerizasyonu ise, geçiş metallerinin kullanılmadığı, sodyum sülfitler aracılığıyla elektronların aktarılarak polimerleşmenin sağlandığı bir yöntemdir.

SET-RAFT tekniği ilk kez Haridharan ve diğerleri [2] tarafından kullanılmıştır. Bu çalışmada *N*-vinilkarbazol (NVK), karbazol metakrilat (CMA) ve stiren SET-LRP, ATRP ve SET-RAFT teknikleriyle polimerleştirilmiş (Şekil 2.3) ve bu tekniklerin bir karşılaştırılması yapılmıştır. NVK'nın yüksek sıcaklıkta ATRP ile polimerizasyonunda dar mol kütlesi dağılımına sahip (M_w/M_n <1.25) poli (NVK) elde edilmiş ve oda sıcaklığında yürütülen SET-RAFT polimerizasyonuna kıyasla biraz daha hızlı polimerizasyon gerçekleşmiştir. CMA'nın polimerizasyonunda ise oda sıcaklığında yürütülen SET-RAFT polimerizasyonunun daha uygun olduğu görülmüştür. Stirenin oda sıcaklığında yürütülen SET-RAFT polimerizasyonunun ise çok yavaş gerçekleştiği gözlenmiştir.

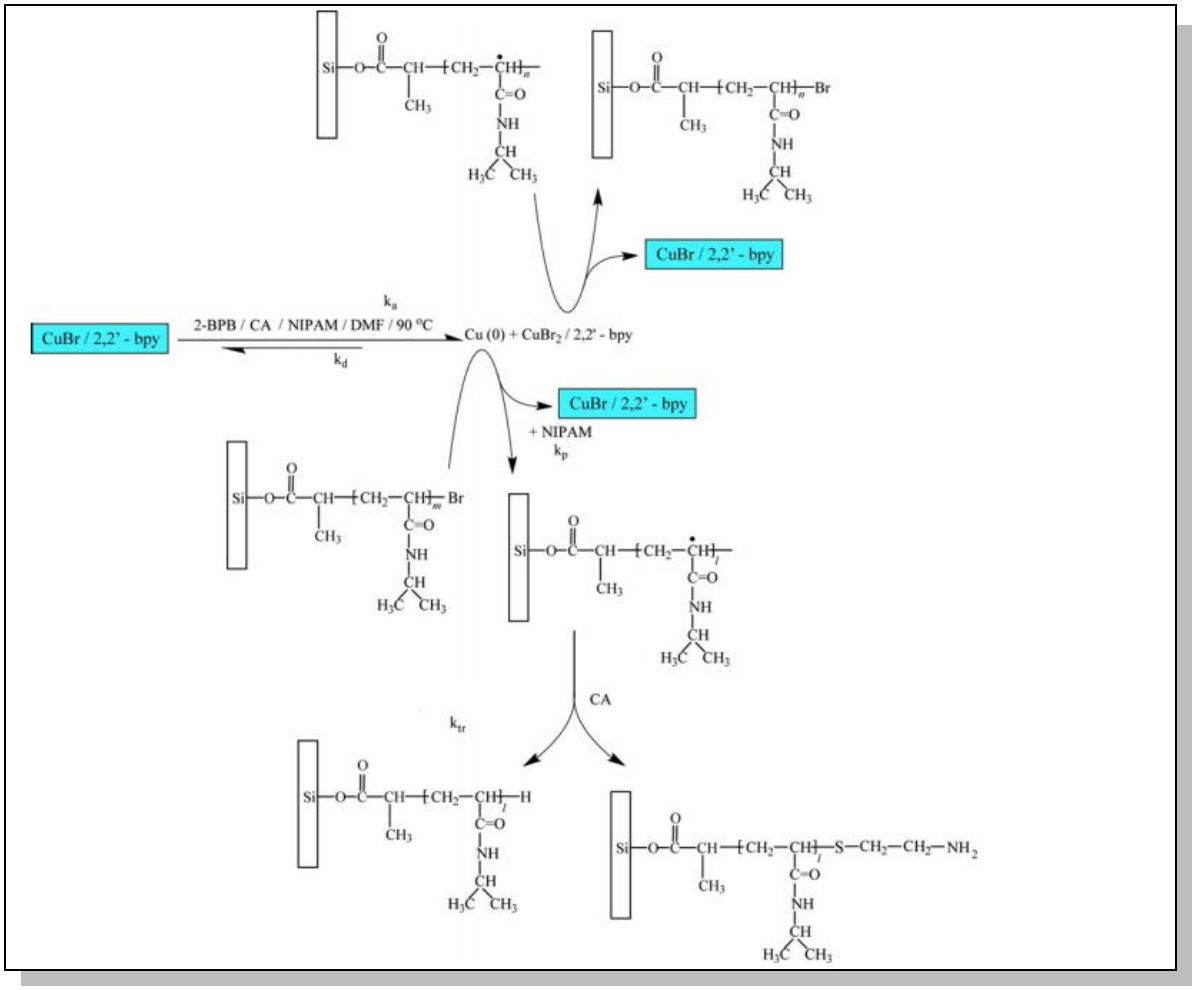
Diğer yandan, blok kopolimer sentezinde SET-RAFT polimerizasyonunun daha uygun olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada ayrıca karbazol merkezli NVK VE CMA monomerlerin oda sıcaklığında SET-RAFT polimerizasyonun en uygun olduğu görülmüştür. SET-RAFT polimerizasyonunda Cu(0) katalizörü varlığında ligand olarak sırasıyla bipiridil, PMDETA, Me_6TREN kullanılmış, bipiridil ve Me_6TREN varlığında polimerizasyonun gerçekleşmediği bulunmuştur. PMDETA kullanılarak yapılan polimerizasyonda %69'a varan dönüşüm elde edilmiştir. Oda sıcaklığında yürütülen SET-RAFT polimerizasyonlarında çapraz bağlanma, zincir transferi ve yan reaksiyonların olmadığı da görülmüştür. Ancak, yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyon tekniğinin katı yüzeyinde (altın, gümüş, alümina, silisyum disk vb.) polimerik fırça sentezinde kullanıldığı ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu sebeple bu tez kapsamında ilk defa silisyum disk yüzeyine kovalent bağlı poli (2-hidroksietil akrilamit) [poli(HEAAMm)] fırçalar yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyon tekniği ile hazırlanmış ve muhtemel bir mekanizma da önerilmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

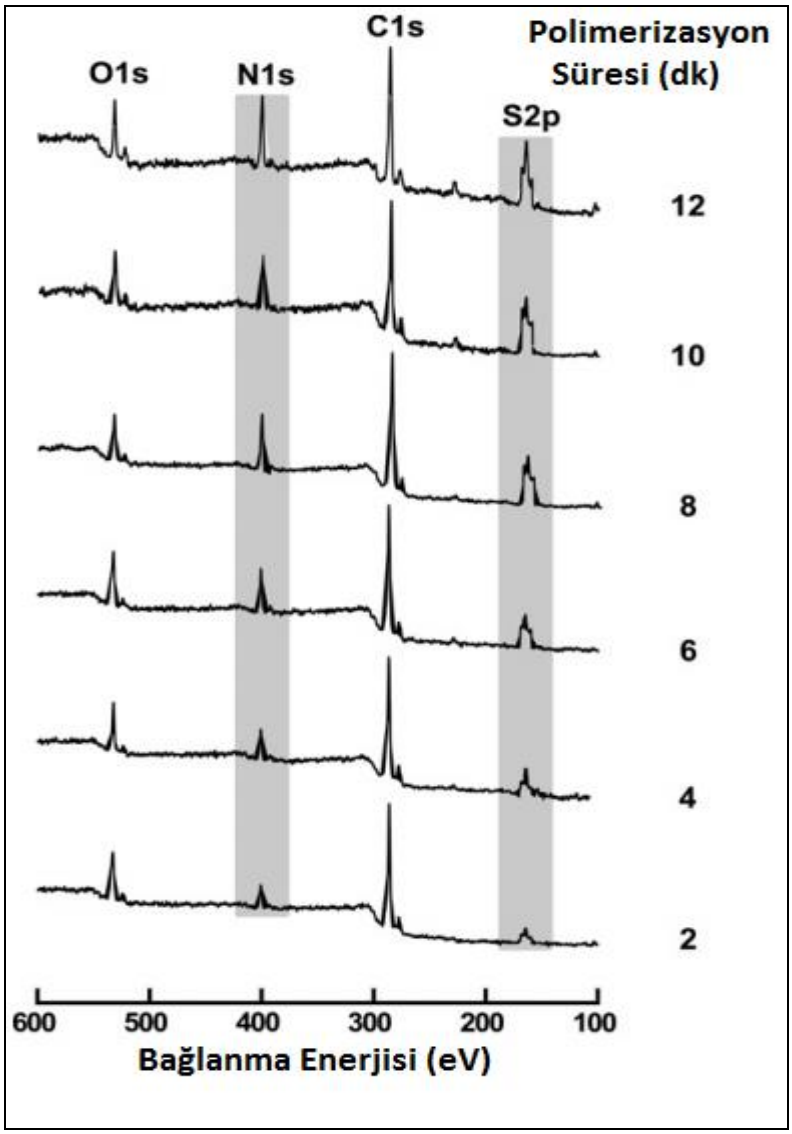
Son yıllarda "kontrollü/yasayan serbest radikal polimerizasyon" teknikleri farklı mimaride ve konformasyonda (blok, yıldız, hiper dallanmış, fırça tipi) polimer sentezinde diğer polimerizasyon tekniklerine göre tercih edilmektedir. Katı yüzeyinde polimerik fırçaların sentezi için de en çok tercih edilen kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon teknikleridir.

Çaykara ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada [1], SET-LRP polimerizasyonu ile poli (N-izopropil akrilamit) fırçalar sentezlenmiştir. Muhtemel bir yüzeyde başlatılan SET-LRP mekanizması da önerilmiştir (Şekil 2.1).



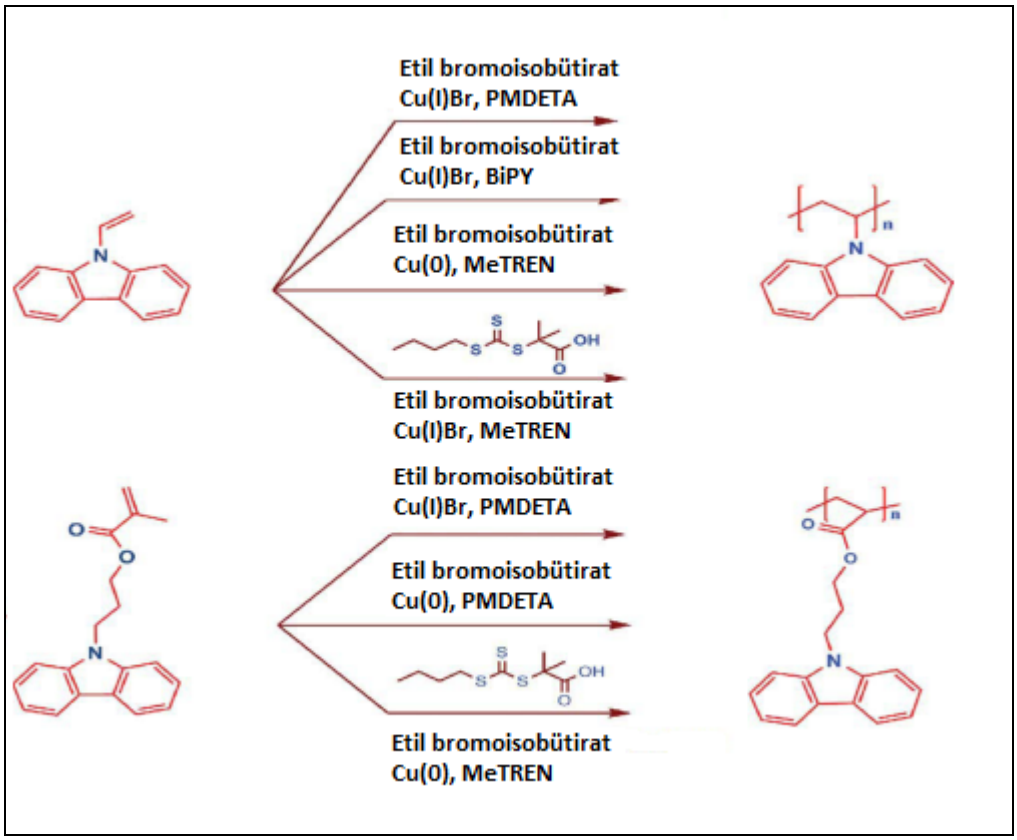
Şekil 2.1. Muhtemel yüzeyde başlatılan tek elektron aktarımlı SET-LRP tekniği ile Poli(NIPAM) fırçaların sentez mekanizması [1]

Fırçaların karakterizasyonu elipsometri, XPS, AFM, GA-FTIR ve su değme açısı ölçümleri ile yapılmıştır (Şekil 2.2). İstenilen mol kütlesinde, düşük polidispersiteye sahip polimer fırçalar elde edilmiştir.



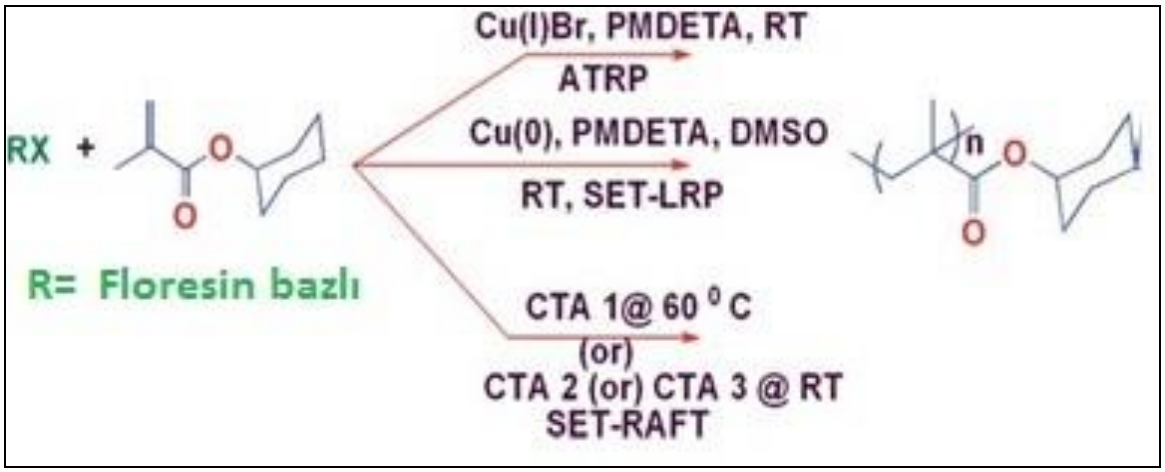
Şekil 2.2. Poli(NIPAM) fırçaların XPS spektrumları [1]

Yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyonu ılıman koşullarda farklı çözücülerde tek elektron transferi ile başlayıp ve tersinir katılma-ayrılma mekanizması ile yürüyen bir polimerizasyon tekniğidir. Literatürde SET-RAFT polimerizasyonu ile Ekim 2017 tarihine kadar yapılan toplam 7 adet çalışmanın 4 tanesi aşağıda özetlenmiş ve çözeltide yürüyen SET-RAFT polimerizasyonun olası mekanizması gösterilmiştir:



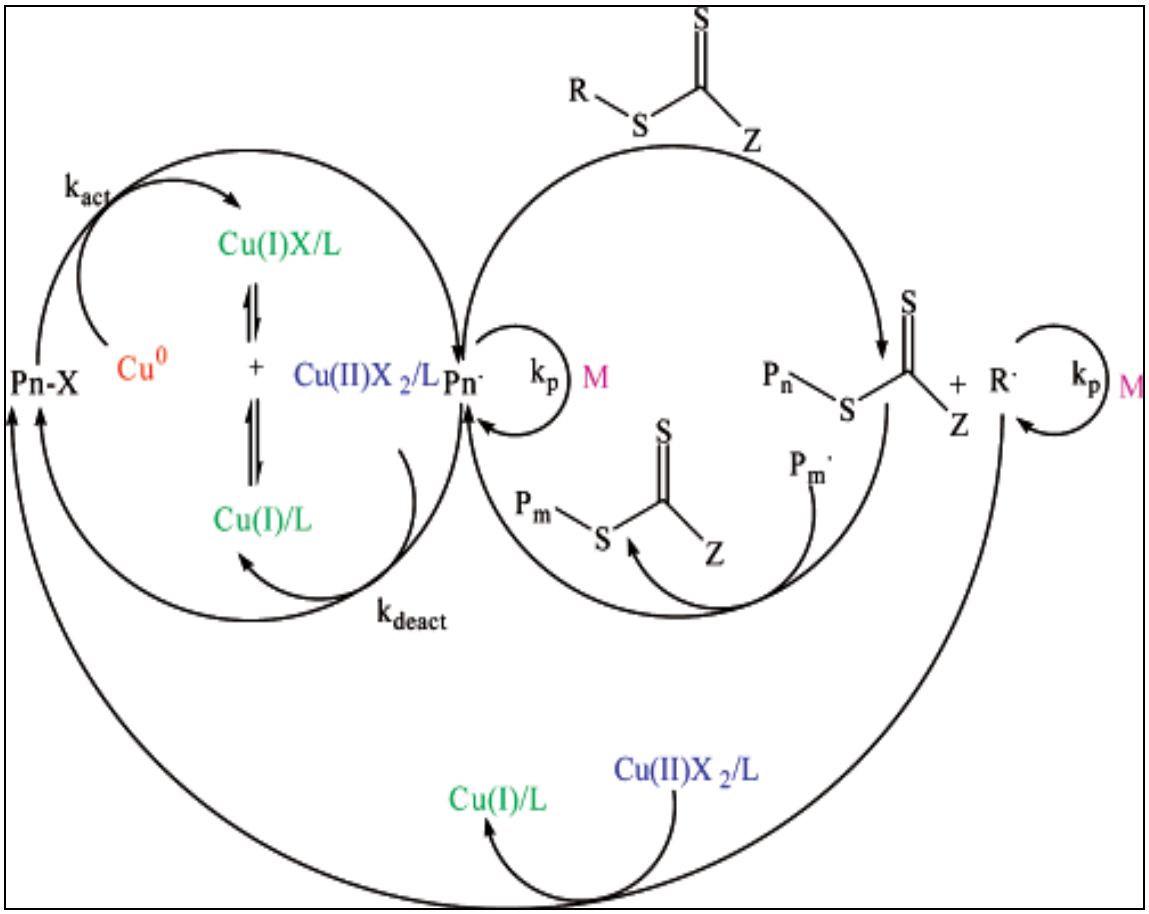
Şekil 2.3. N-vinil karbazol ve karbazol metakrilat'ın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT tekniğiyle sentezi [2]

Haridharan ve diğerleri tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, [3] SET-RAFT yöntemiyle sikloheksil metakrilat (CHMA) monomeri floresin bazlı başlatıcı varlığında farklı zincir transfer ajanları kullanılarak oda sıcaklığında SET-RAFT tekniğiyle polimerleştirilmiştir (Şekil 2.4). Zincir transfer ajanları olarak siyano grubunun bağlı olduğu CTA1, dodesil grubunun bağlı olduğu CTA2 ve karboksilik asit grubunun bağlı olduğu CTA3 kullanılmıştır.



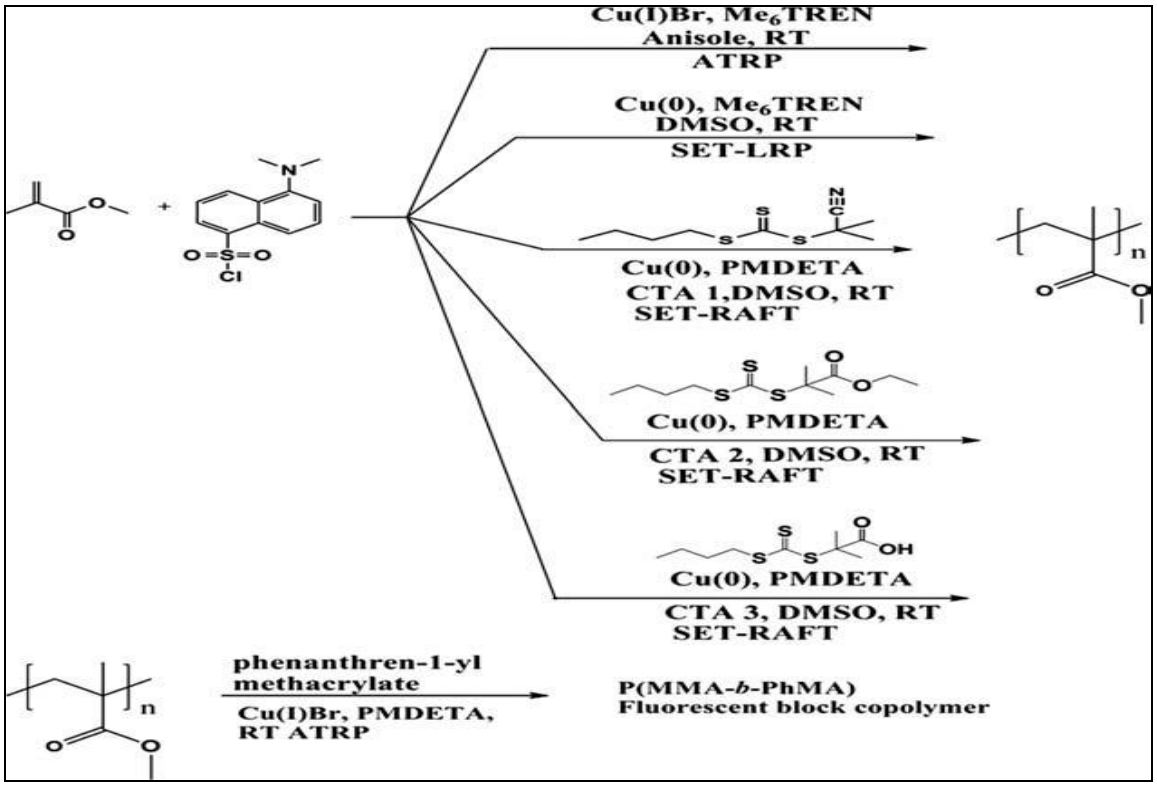
Şekil 2.4. Siklohekzil metakrilat'ın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT tekniğiyle sentezi [3]

Subramanian ve diğerleri tarafından [4] oda sıcaklığında stirenin SET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Stiren termoplastik elastomerler ve amfifilik blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan önemli bir monomer olduğu için son zamanlarda polistiren sentezi için farklı sentez yöntemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. SET-RAFT yöntemiyle gerçekleştirilen polimerizasyonda düşük polidispersiteye sahip polistiren elde edilmiştir. Buna göre SET-RAFT yöntemi polistirenin sentezi için 'kontrollü' alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir. Ayrıca bu çalışmada ilk kez çözeltide yürüyen SET-RAFT polimerizasyonu için muhtemel bir mekanizma da önerilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Çözeltide gerçekleşen muhtemel SET-RAFT polimerizasyon mekanizması [4]

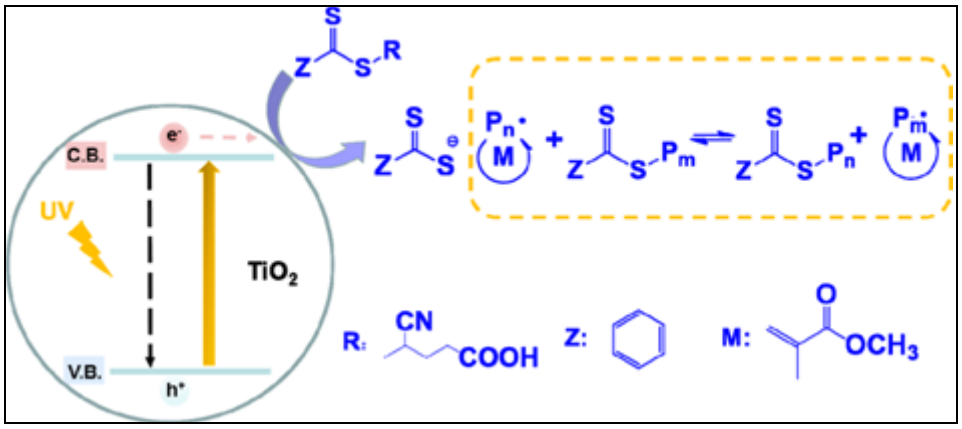
Haridharan ve diğerlerinin diğer bir çalışmasında [5], metilmetakrilat polimerizasyonu, oda sıcaklığında, dansil klorür aracılığıyla kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş, ATRP ile kabul edilebilir PDI değerine (<1,3) sahip polimerler elde edilmiştir. PMMA sentezinde; SET-RAFT yönteminin SET-LRP yöntemine göre daha uygun olduğu belirlenmiştir. SET-RAFT polimerizasyonunda, polimerizasyonun 1.dereceden kinetik davranışa uyduğu ve tüm polimerizasyon verilerinin kontrollü/yaşayan karakterde olduğu görülmüştür. Ayrıca zincir transfer ajanları (CTAs) kontrolünde R grubunun büyüme hızının kontrolünde önemli bir rol oynamadığı da bulunmuştur. SET-RAFT yöntemi ATRP ve SET-LRP yöntemleri ile karşılaştırıldığında, oda koşulları altında, metakrilat polimerlerin sentezi için daha uygun bir yöntem olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, floresans özellikli diblok kopolimer olan P(MMA-b-PhMA)'da sentezlenmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Metil metakrilatın ATRP, SET-LRP ve SET-RAFT metoduyla sentezi [5]

Cheng ve diğerleri tarafından [6], oda koşullarında, UV ışık kullanılarak PET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. PET-RAFT polimerizasyonu ile UV ışığın istenildiği zaman aç/kapa yapılarak istenilen molekül ağırlığında polimerler elde edilebileceği söylenmiştir [7]. Boyer ve diğerlerinin bulduğu PET-RAFT polimerizasyonunun [8-12], çok çeşitli monomerlerin kullanılabildiği, düşük polidispersitede polimerler elde etmek için uygun bir yöntem olduğu söylenmiştir. Bu çalışmada fotoredoks katalizörü olarak TiO_2 kullanılarak Metil metakrilatın (MMA) PET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. En uygun polimerleşme koşulunun UV ışığa 500 dakikadan daha az maruz kalındığı durumlarda gerçekleştiği söylenmiştir. Daha uzun süre UV ışığa maruz kalınması durumunda polimerizasyonun kontrol edilemediği tespit edilmiştir.

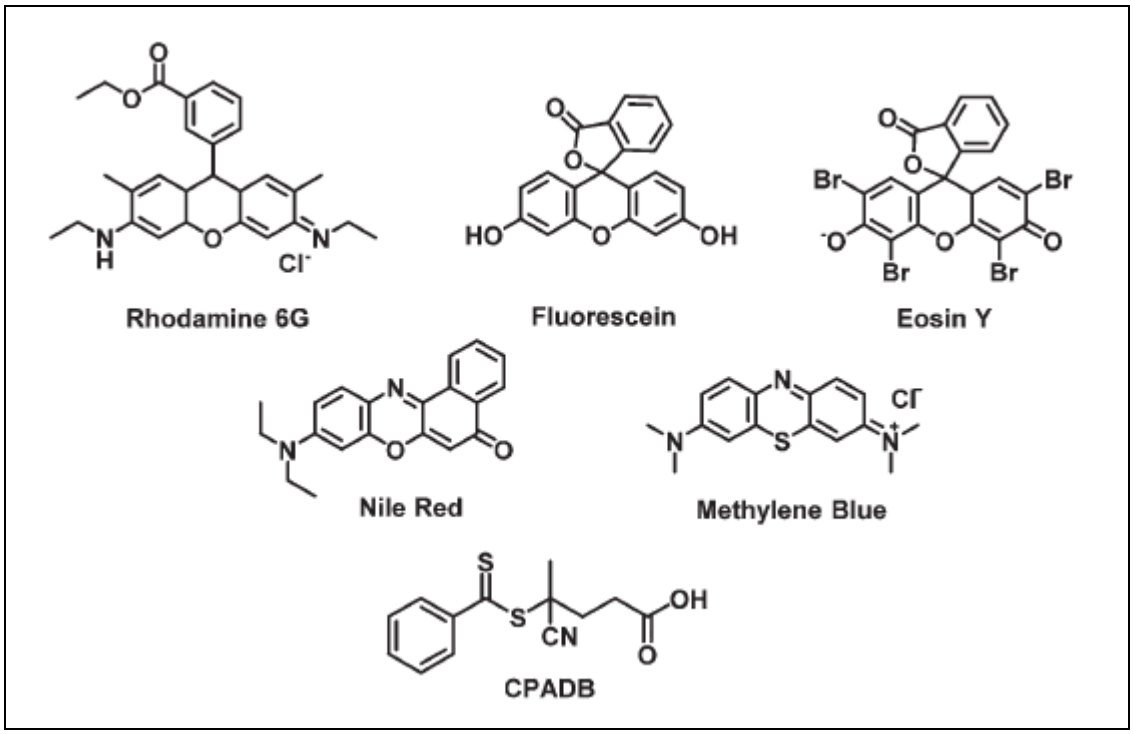
Ayrıca bu çalışmada, titanyum dioksit kullanılarak gerçekleştirilen MMA'ın polimerleşmesi için bir mekanizma önerilmiştir.



Şekil 2.7. Titanyum dioksit kullanılarak gerçekleştirilen PET-RAFT mekanizması [6]

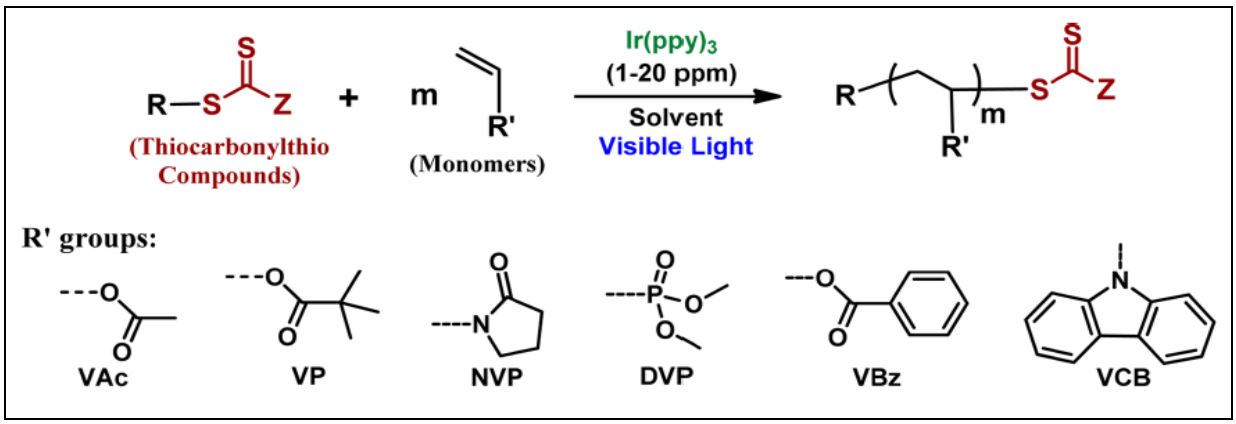
Jung ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada [13], PET-RAFT polimerizasyonunda Raft ajanları yerine fotoredoks katalizörlerin kullanılmasının, ölü polimer zincirlerinin oluşmasını engellediğini söylemişlerdir.

Xu ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada ise [14], Metil mavisi, Eosin Y, Floresin ve Rodamin 6G gibi organik boyalar kullanılarak, hidroksietil metakrilatın PET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.8). Farklı absorbsiyonlu organik boyaların, organik sentezdeki sentetik dönüşümler için fotoredoks katalizöründe oldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır [15-16]. Kullanılan organik boyalarda, en iyi polimerleşmenin Eosin Y ile olduğu söylenmiştir. 24 saatlik polimerleşme sonunda, hidroksietil metakrilat monomerinin en yüksek yüzde dönüşüm değerinin Eosin Y kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmede olduğu tespit edilmiştir. Eosin Y boyasından sonra en aktif fotoredoks katalizörünün floresin boyası olduğu söylenmiştir.



Şekil 2.8. PET-RAFT polimerizasyonunda kullanılan organik boyalar [14]

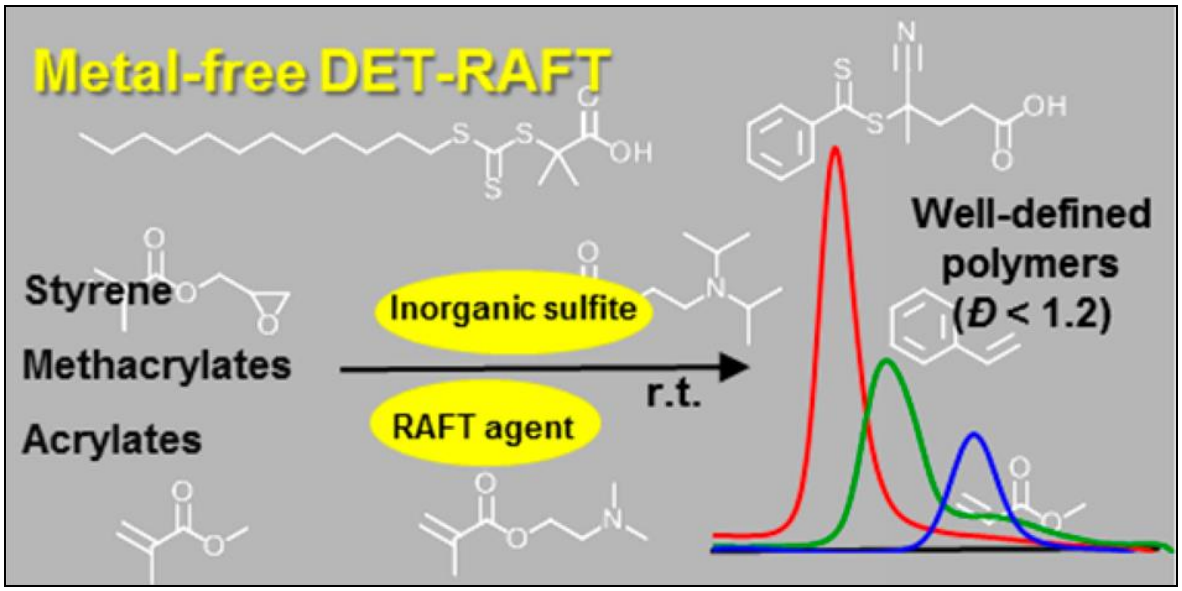
Shanmugam ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada [17], konjuge olmayan monomerlerin PET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Monomerler, sitiren, metil akrilat ve metil metakrilat gibi konjuge olan ve N-vinil karbazol, Vinil asetat gibi konjuge olmayan monomerle olmak üzere ikiye ayrılır [18-23]. Konjuge olmayan monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerizasyonu için uygun olduğunu söylemişlerdir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Konjuge olmayan monomerlerin kimyasal yapıları [17]

Bu çalışmada vinil asetatın PET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve düşük polidispersitide polimerler elde edilmiştir.

Maximiano ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada [24], stiren, metil metakrilat ve akrilat monomerleri kullanılarak oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta (30^0C) DET-RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10). Bu yöntemin RAFT polimerizasyonuna göre avantajlı olduğu yönlerin, metal kullanılmaması ve oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta polimerleşmenin gerçekleştirildiği söylenmiştir.



Şekil 2.10. Farklı monomerlerle gerçekleştirilen DET-RAFT polimerizasyonu [24]

Yukarıda belirtildiği gibi kontrollü/yaşayan ATRP, NMP, SET-LRP, RAFT, PET-RAFT ve DET-RAFT polimerizasyon teknikleri son yıllarda sıklıkla farklı mimaride ve konformasyonda polimer sentezinde kullanılmıştır. Bu tekniklere alternatif olarak bazı polimerlerin sentezinde daha iyi sonuç veren (yüksek mol kütlesi ve düşük PDI gibi) SET-RAFT polimerizasyon tekniği de çözeltide polimer sentezinde birkaç kez kullanılmıştır. Ancak, yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyon tekniğinin katı yüzeyinde (altın, gümüş, alümina, silisyum disk vb.) polimerik fırça sentezinde kullanıldığı ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu sebeple bu tez kapsamında ilk defa silisyum disk yüzeyine kovalent bağlı poli (2-hidroksietil akrilamit) [poli(HEAAMm)] fırçalar yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyon tekniği ile hazırlanmış ve muhtemel bir mekanizma da önerilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan katı substratlar yarı iletken silisyum disk yüzeylerdir. Silisyum disk yüzeyler (111) orientasyonunda düzenlenmiş, çapları 10 mm, özdirençleri 10-30 Ω.cm ve kalınlıkları 500-550 μm olan yüzeylerdir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış, alt kısmı ise aşındırılmıştır. Silisyum disklerin parlak yüzeylerinin temizlenmesi, hidrojen sonlu yüzeylerin hazırlanması için; hidrojen peroksit (%30,0 Merck), sülfürik asit (%96,0 Carlo Erba Reagenti), hidroklorik asit (%37,8 Merck) ve aseton (≥ 99,8 Sigma Aldrich) kullanılmıştır.Yüzeylere organik moleküllerin bağlanması için 9-deken-1-ol (DO) (%97 Sigma Aldrich), diklorometan (≥ %99,8 Sigma Aldrich) ve aseton (≥ %99,8 Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Yüzeylerin esterleştirilmesi için başlatıcı olarak Etil α- bromoisobütirat (% 98 Sigma Aldrich), 4-(dimetilamino) piridin (DMAP) (≥ %99 Sigma Aldrich) ve N,N-Disiklohekzilkarbodiimit (DCC) (> %99 Fluka) kullanılmıştır. Polimer sentezinde monomer olarak 2-Hidroksietil Akrilamit (%97 Sigma Aldrich), Raft ajanı olarak 4-siyano-4-(propilsülfaniltiyokarbonilsülfanil) pentanoik asit (%97 Sigma Aldrich), başlatıcı olarak Etil α- bromoisobütirat (% 98 Sigma Aldrich), katalizör olarak Cu (0) (%99,999 Sigma Aldrich), Ligand olarak PMDETA (% 99 Sigma Aldrich) ve çözücü olarak susuz DMSO (≥99.9, Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması

1 x 1 cm boyutlarında kesilmiş silisyum disk yüzeyler organik kirliliklerden uzaklaştırılması için pirana çözeltisinde 3:1 oranında sülfürik asit ve hidrojen peroksit (%30) 'de 90 ^{o}C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Daha sonra temiz silisyum disk yüzeyler saf su ile üç kez yıkanmıştır. Yıkamanın ardından eldivenli kabin (glove box) içerisinde azot gazı ile kurutulan silisyum disk yüzeyler %25'lik hidroflorik asit içerisinde 10 dakika bekletilmiş ve süre sonunda saf su ile yıkanarak hidrojen sonlu silisyum disk yüzeylerin elde edilmesi sağlanmıştır.

3.3. Hidrojen Sonlu Yüzeylere 9-Deken-1-Ol Moleküllerinin Bağlanması İçin En Uygun Derişim ve Sürenin Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojen sonlu silisyum disk yüzeyler (Si-H) kuartz kap içerisine yerleştirilmiştir. Tüm işlemler azot atmosferinde ve eldivenli kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kuartz kap içerisinde bulunan Si-H yüzey üzerine ara bağlayıcı molekülü damlatılmış ve yüzeyde ince bir film oluşturulmuştur. Daha sonra silisyum disk yüzeyler (Si-H) azot atmosferinde 4 farklı sürede (1, 2, 3 ve 4 saat) ışınlanmış ve bağlanma etkinliği incelenmiştir. Süre sonunda diklorometan ve aseton ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuştur.

3.3. 9-Deken-1-ol Molekülü Bağlı Silisyum Yüzeylere Başlatıcı Bağlanması

DO başlatıcısı bağlı yüzeylerin polimerleştirme basamağından önce, aktif hale gelmesi için DO bağlı yüzeyler esterleştirilmiştir. 100 mL'lik tepkime balonunda Etil-α-bromo isobütirat (0,35g), ve 4-(dimetil amino) piridin (40 mg) içeren diklorometan (30 mL) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye DO bağlı silisyum yüzeyler kondu ve sıcaklık 0 °C'ye düşürülmüştür. 5 mL diklorometan içerisinde çözülmüş N,N' disikloheksilkarbodiimit (0,812 g) çözeltisi bu karışıma ilave edilmiş ve oda sıcaklığında bir gece bekletilerek Brom (Br) sonlu yüzeyler elde edilmiştir.

3.4. Poli(2-Hidroksietil Akrilamit) Fırçaların Sentezi

Başlatıcı bağlı yüzeyler, RAFT ajanı (4-siyano-4-(dodesilsülfoniltiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit), katalizör (Cu(0)), ligand(PMDETA), başlatıcı (etil α-bromoizobütirat), çözücü (DMSO) ve monomer (N-hidroksietil akrilamit) içeren kap içerine konularak SET-RAFT polimerizasyonu başlatılmıştır. Polimerizasyon için öncelikle bir balon içerisine N-hidroksietil akrilamit monomeri (0,555g), başlatıcı olan etil α-bromoizobütirat (2,54µL), katalizör olan Cu(0) (3,3mg), RAFT ajanı 4-siyano-4-(dodesilsülfoniltiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit ve çözücü olan DMSO (0,5 mL) alınmıştır. 10 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra deney balonuna ligand olan PMDETA (10,8µL) eklenmiş ve 20 dakika daha azot gazı geçirilmiştir. Farklı süreler için polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.5. Yüzeylerin Karakterizasyonu

3.5.1. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü ınfrared spektroskopisi (GA-FTIR)

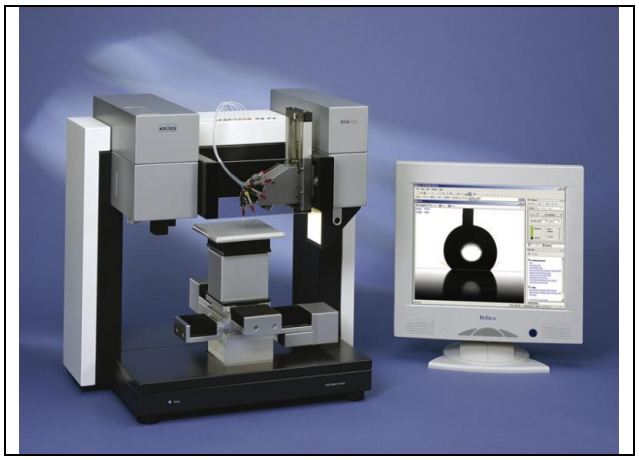
Ara bağlayıcı moleküllerin UV ışını ile yüzeylere bağlanması, RAFT ajanı, monomer ve makromonomer sentezi ile oluşan ürünler, RAFT ajanının yüzeye bağlanması ve polimer fırçaların yapısal karakterizasyonu için Grazing Angle aksesuarlı Thermo Nicolet 6700 FT-IR (WI, ABD) spektrofotometresinde ölçümler alındı.



Resim 3.1. GA-FTIR spektrofotometre

3.5.2. Su değme açısı ölçümleri

Su değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik ganiometre ile yapılmıştır. Çalışma, oda sıcaklığında yüzeylerin üzerine 10µL saf su damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Su değme açıları DSA3 paket program yardımıyla belirlenmiş olup her bir yüzeye 3 ayrı damla kullanılmış ve bu damlaların ortalama değerleri alınmıştır.



Resim 3.2. Otomatik ganiometre

3.5.3. Elipsometre

Her bir işlem sonrasında silisyum disk yüzeylerin kalınlıklarında meydana gelen değişikler Elipsometre (Jobin Yvon-Horiba, model DRE, EL X20C) ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler 633 nm dalga boyunda ve 75 º'lik değme açısında belirlenmiştir.



Resim 3.3. Elipsometre

3.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Hazırlanan silisyum disk yüzeylerin morfolojileri ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek için AFM (Park Systems XE100 SPM Controller LSF-100 HS) sistemi kullanılmıştır. Ölçümler, nonkontakt modda silisyum veya silisyum oksitten yapılan iğne sensörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu

3.5.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskobu (NMR)

Sentezlenen RAFT ajanı, monomer, makromonomer ve polimerin kimyasal karakterizasyonu Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir.



Resim 3.5. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi

3.5.6. X-ışınları fotoelektron spektroskobu (XPS)

Silisyum disk yüzeylerin kimyasal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi ve elementel komponizasyonları hakkında bilgi edinmek için XPS ölçümleri Mg Kα X-ışını kaynaklı SPECS XPS spektrometre ile alınmıştır.



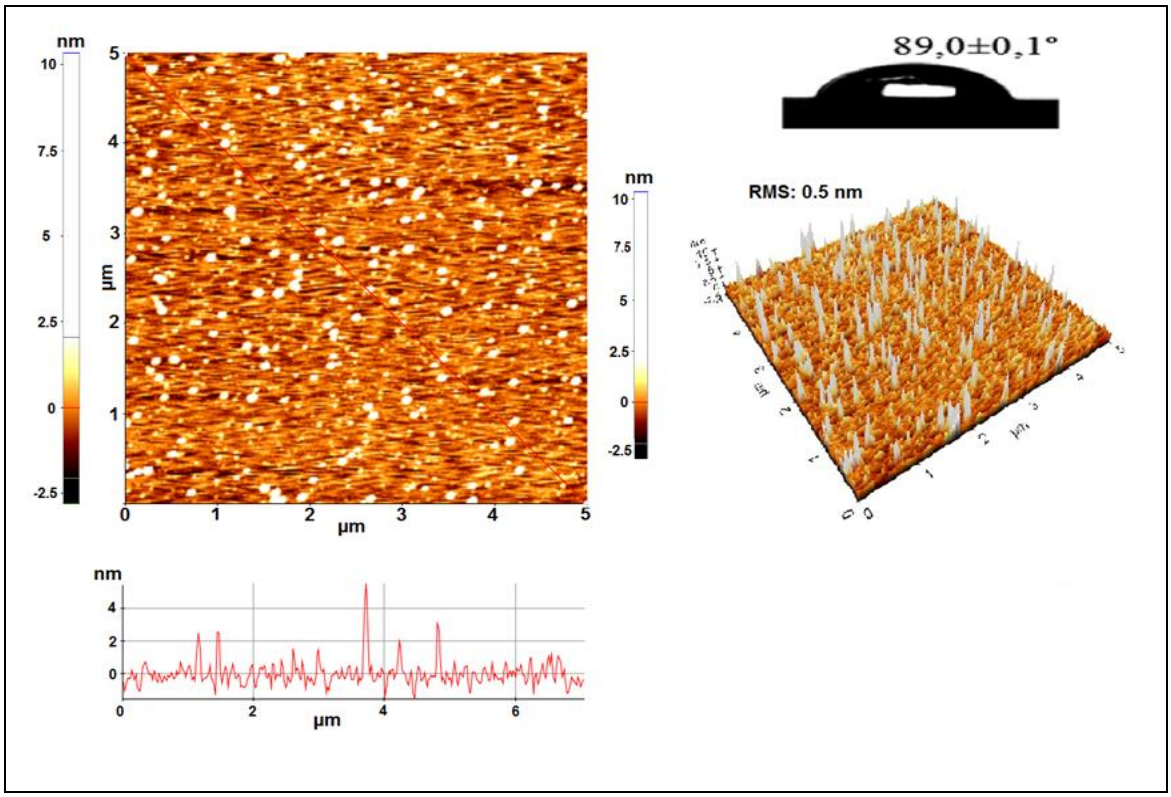
Resim 3.6. X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS)

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ

Son yıllarda silisyum yüzeyine kovalent bağlı alkil gruplu tekli tabakalar hazırlanması popüler hale gelmiştir. Bu nedenle tek katmanlı yüzeylerin hazırlanmasında Si-O-Si bağı hidrolize karşı dayanıksız olduğu için hidrojen sonlu silisyum (Si-H) yüzeyler kullanılmaya başlanılmıştır [25]. Hidrojen sonlu silisyum (Si-H) yüzeylere organik maddeler ısısal veya UV ışınları yardımıyla kolaylıkla bağlanarak kararlı Si-C bağı oluşturmaktadır [26]. Bu nedenle bu tez çalışması kapsamında 9-deken-1-ol molekülleri Si-H yüzeyine UV ışınları yardımıyla bağlanarak kararlı Si-C bağı üzerinden şişe tipi polimer fırçalar hazırlanmıştır.

1 x 1 cm boyutlarında kesilmiş silisyum diskler pirana çözeltisinde (3:1) oranında sülfürik asit ve hidrojen peroksit (%30) 'den oluşan) organik kirliliklerden temizlendikten sonra HF çözeltisine konularak hidrojen sonlu yüzeyler hazırlandı. Hazırlanan hidrojen sonlu yüzeylerin karakterizasyonu 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri ve su değme açısı ölçümleri alınarak yapıldı. Si-H yüzeyin su değme açısı 89,0 ± 0,1^{o} olarak belirlendi (Şekil 4.1). Bu değer literatürde verilen 79-95^{o} değerleriyle uyumludur [27].

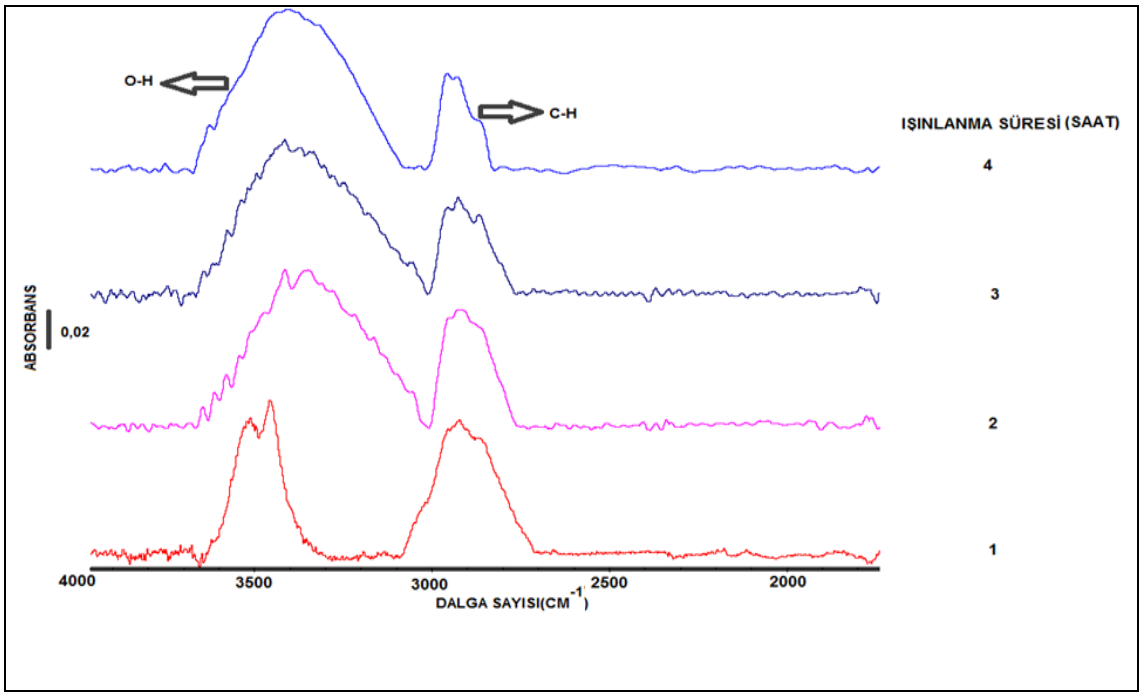
Si-H yüzeyine ait 2 ve 3 boyutlu atomik kuvvet mikroskopu (AFM) görüntüleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Si-H yüzey için yüzey pürüzlülüğün bir ölçüsü olan RMS değeri 0,5 nm olarak belirlenmiştir. Bu durum, hazırlanan Si-H yüzeyinin oldukça düzgün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Hazırlanan hidrojen sonlu yüzeylerin 2 ve 3 boyutlu AFM ve su değme açısı görüntüleri

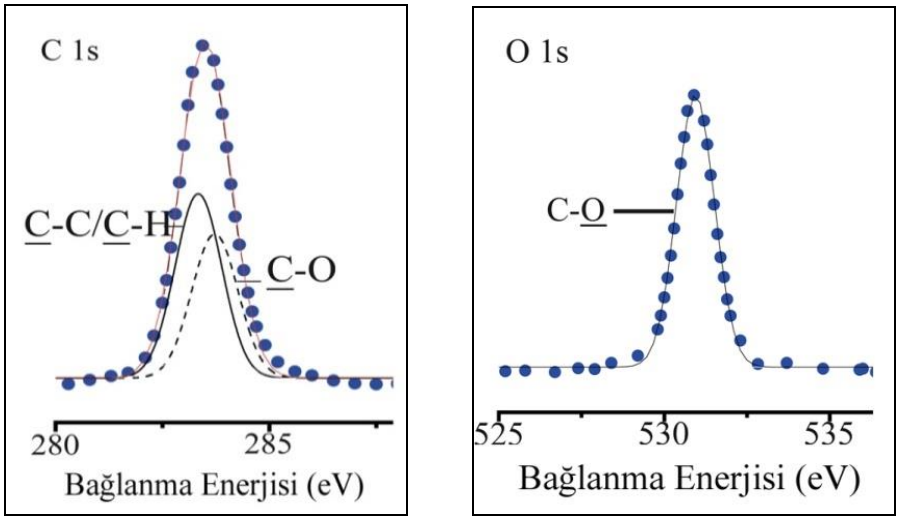
4.1. Ara Bağlayıcı 9-Deken-1-ol Molekülünün Silisyum Yüzeylere Bağlanması

Hidrojen sonlu silisyum (111) yüzeyler üzerine eldivenli kabin içinde azot atmosferinde 9-deken-1-ol (DO) damlatılarak, 1, 2, 3 ve 4 saat sürelerinde, UV ışını yardımıyla yüzeye bağlandı. DO molekülünün Si-H yüzeyine bağlanması grazing angle aksesuarlı FT-IR (GA-FTIR), X- ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), AFM ve su değme açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Başlatıcı bağlanan yüzeylerin farklı ışınlanma sürelerindeki GA-FTIR spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. 2900-3000 cm^{-1} aralığındaki bandlar -CH titreşimlerine ve 3100-3500 cm^{-1} aralığındaki bandlar ise -OH titreşimine aittir. Işınlama süresi arttıkça her iki band şiddetinin artması yüzeye bağlı 9-deken-1-ol moleküllerinin miktarının arttığını göstermektedir.



Şekil 4.2. Farklı ışınlama sürelerinde DO bağlı silisyum yüzeylerin GA-FTIR spektrumları

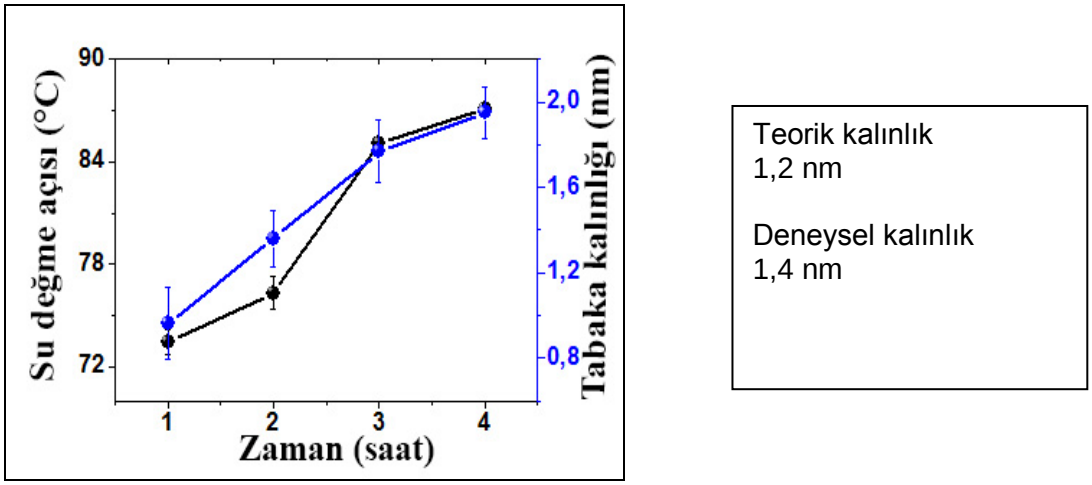
DO bağlı silisyum yüzeylerin C1s ve O1s XPS kısmi tarama spektrumlarında, kimyasal çevresi farklı iki karbon atomu (C-C/C-H ve C-O) ve bir oksijen atomu (O-H) varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.3).



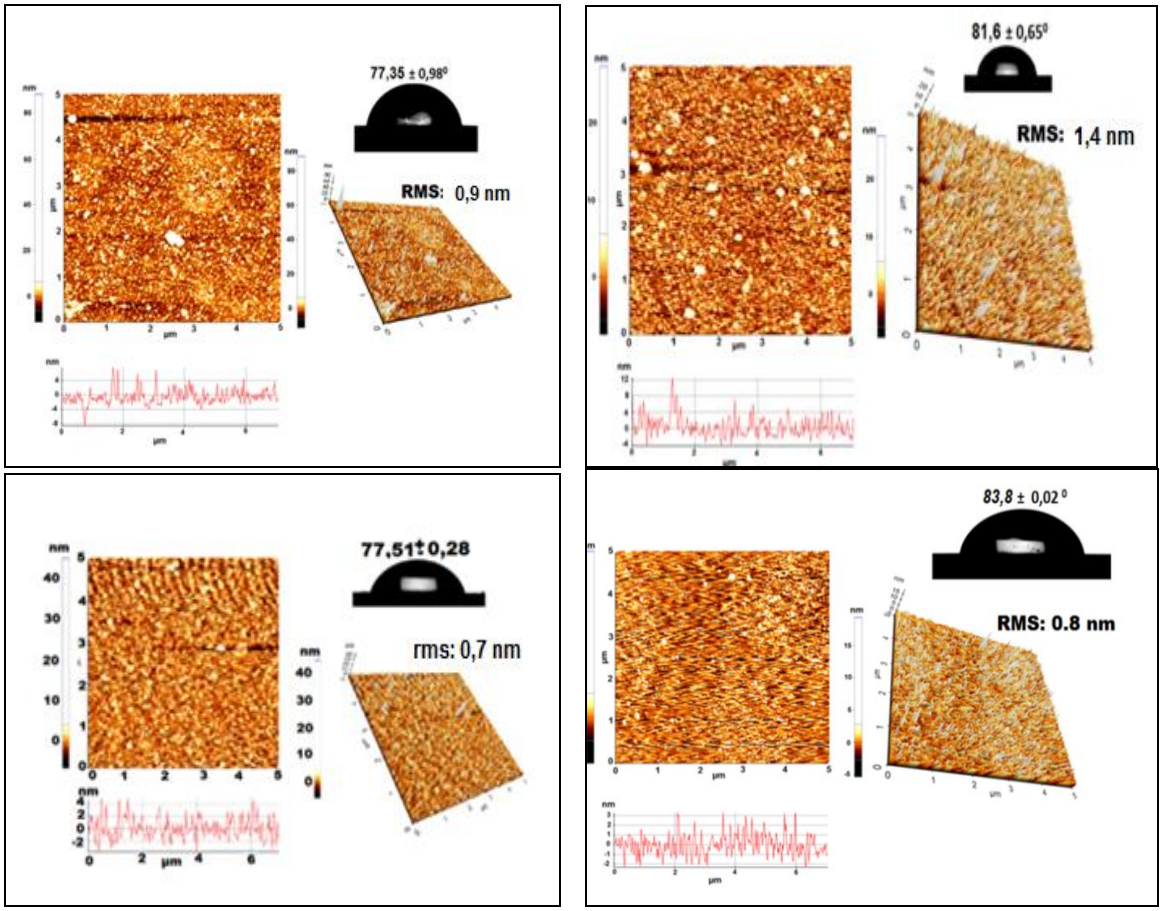
Şekil 4.3. DO bağlı silisyum yüzeyin C1s ve O1s XPS kısmi tarama spektrumları

Si-H yüzeyine DO molekülünün bağlanması için gerekli optimum ışınlama süresi de su değme açısı ve tabaka kalınlığının zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile belirlendi. 2 saat sonunda elde edilen yüzeyin deneysel tabaka kalınlığı teorik kalınlığının iki katından

küçük olması yüzeye DO molekülünün bağlanmasının tek tabaka şeklinde olduğunu göstermektedir. Buna göre 2 saat ışınlama süresi DO molekülünün tek tabaka oluşturması için gerekli optimum süredir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Işınlama süresi ile su değme açısı ve tabaka kalınlığının değişimi

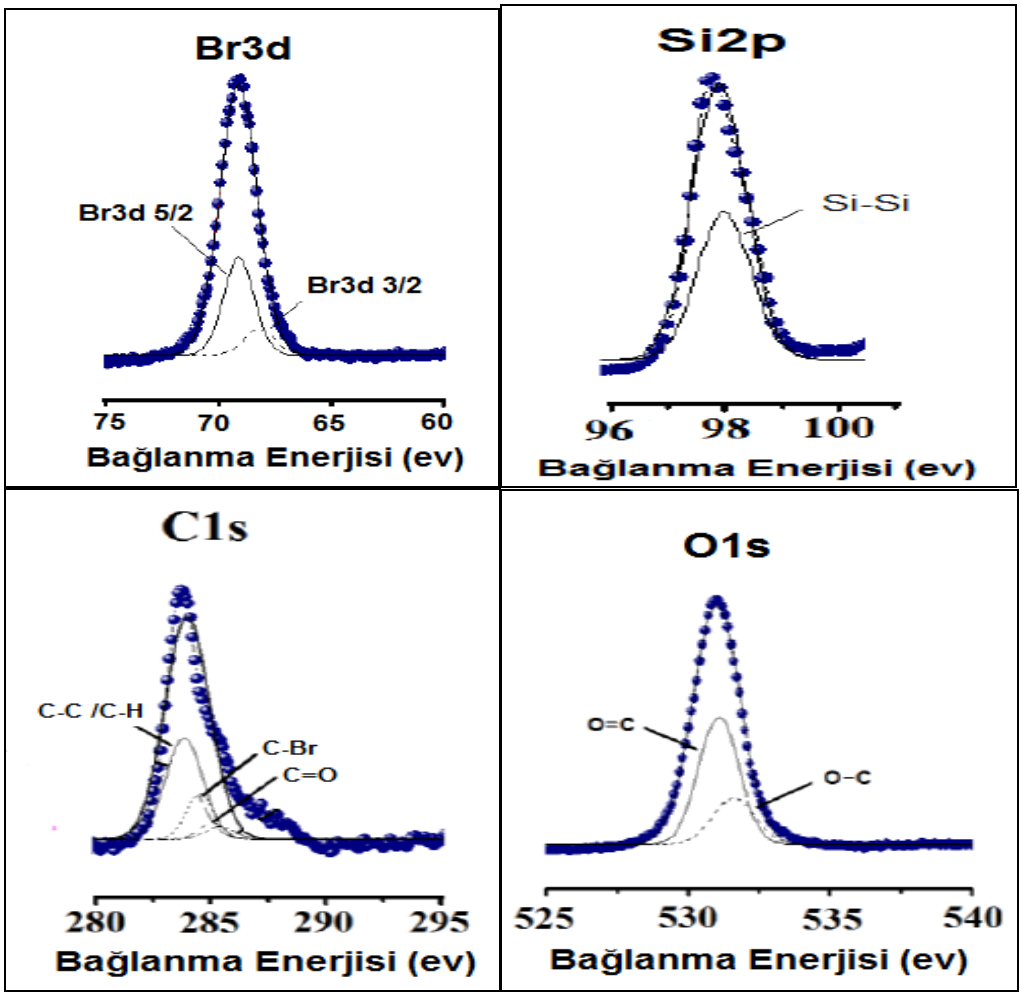


Şekil 4.5. Farklı ışınlanma sürelerindeki DO molekülü bağlı yüzeylerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri ve su değme açılar

DO molekülü bağlı yüzeylerin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüleri Şekil 3.5' de verilmiştir. 1 saat DO bağlı yüzeyin RMS değeri 0,9 nm , 2 saat DO bağlı yüzeyin RMS değeri 1,4 nm , 3 saat DO bağlı yüzeyin RMS değeri 0,7 nm ve 4 saat DO bağlı yüzeyin RMS değeri ise 0,8 nm olarak belirlenmiştir. RMS değerinin, DO bağlı yüzeyin RMS değerine göre kısmen artması, yüzeye DO molekülünün bağlandığını işaret etmektedir.

4.2. 9-Deken-1-ol Molekülü Bağlı Yüzeylere Başlatıcı Bağlanması

9-Deken-1-ol molekülü bağlı yüzeylere tek basamakta başlatıcı bağlanmıştır. Br sonlu yüzeylerin varlığı XPS spektrumu ile kanıtlanmıştır (Şekil 4.6). Br 3d kısmi tarama XPS spektrumunda farklı kimyasal çevreye sahip iki brom atomu bulunmaktadır. Bunlar esterleşme tepkimesi sonucu oluşan -C-Br grubundaki brom atomlarına aittir. –C-Br grubunun yaklaşık 68 eV bağlanma enerjisine sahiptir.

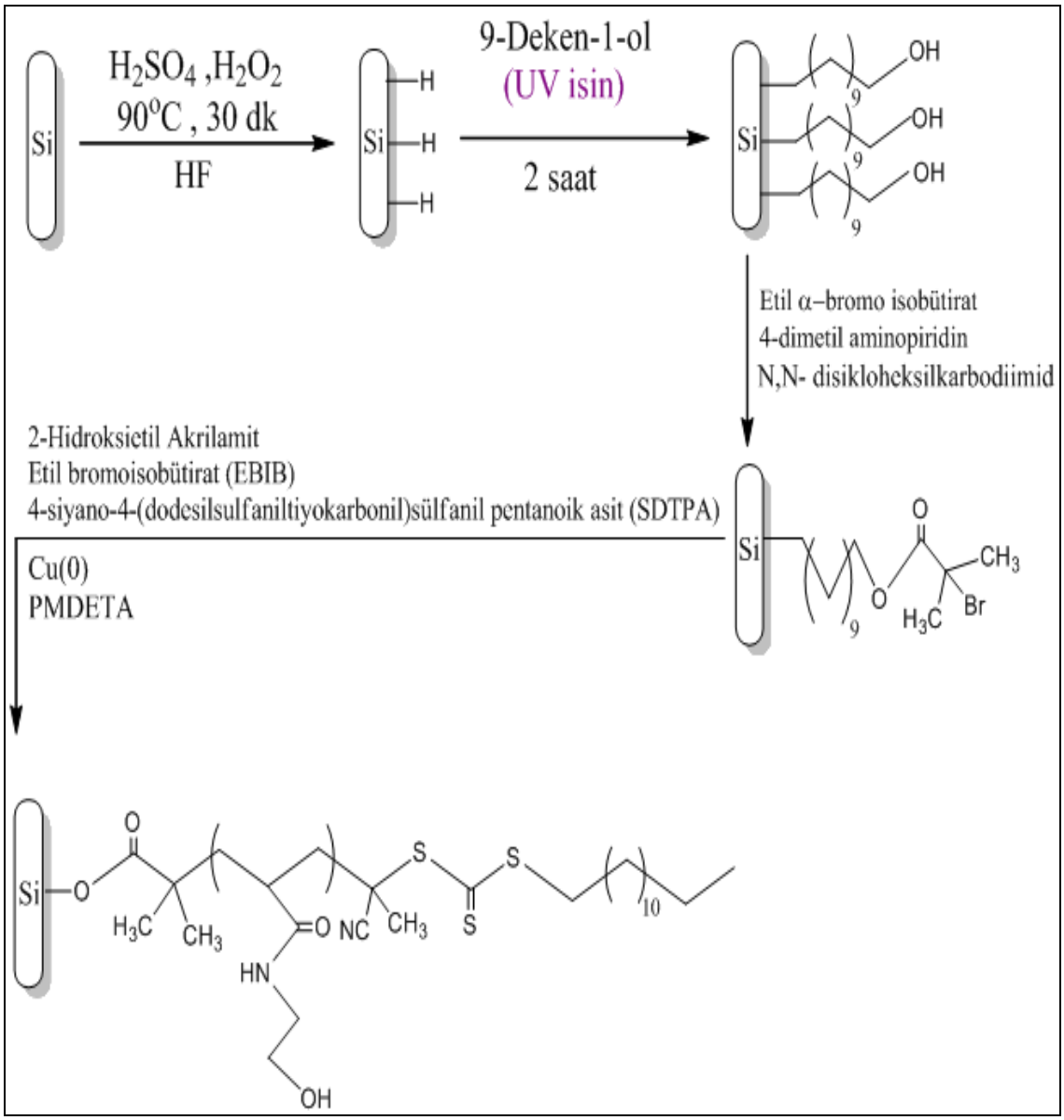


Şekil 4.6. Br bağlı yüzeyin Si 2p, O 1s, C 1s ve Br 3d kısmi tarama XPS spektrumları

4.3. Poli (2-Hidroksietil Akrilamit) Fırçaların Sentezi

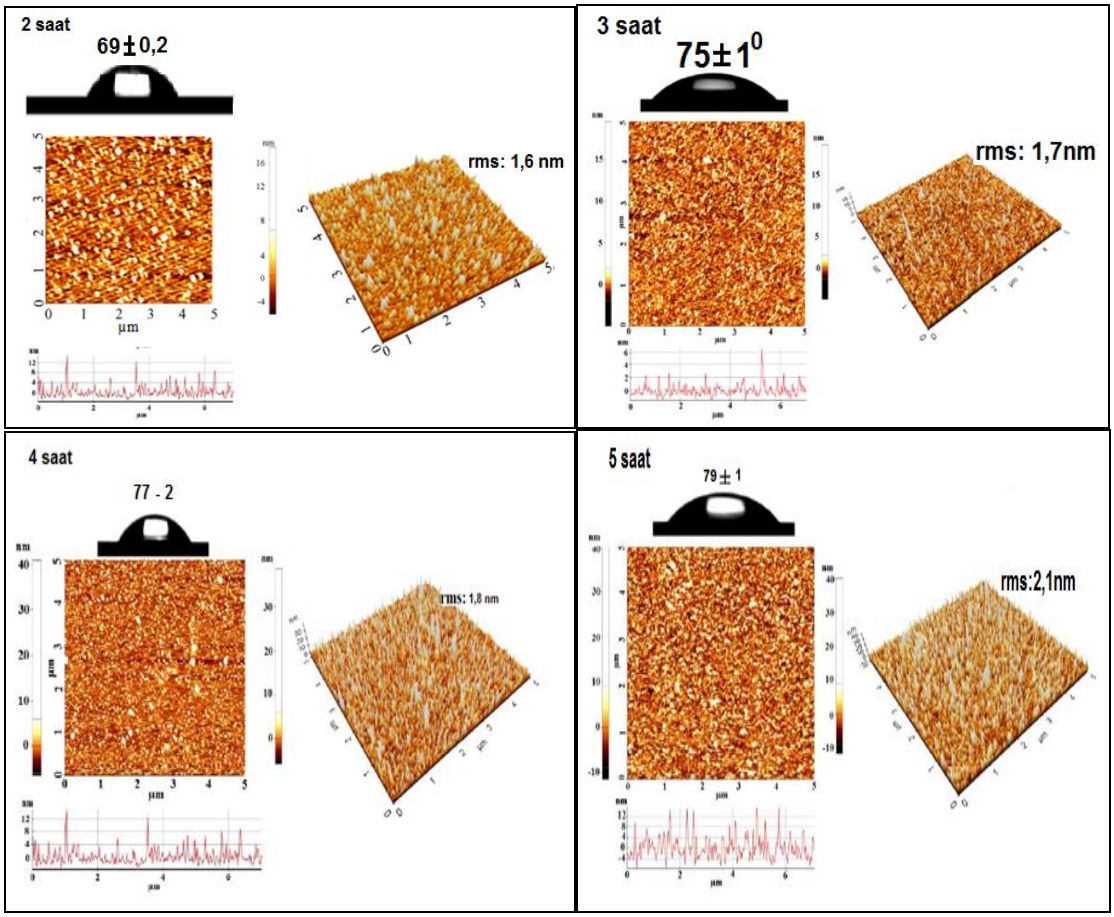
Başlatıcı bağlı yüzeyler, RAFT ajanı (4-siyano-4-(dodesilsülfoniltiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit), katalizör (Cu(0)), ligand (PMDETA), başlatıcı (Etil α-bromoisobütirat), çözücü (DMSO) ve monomer (N-hidroksi etil akrilamit) içeren kap içerisine konularak SET- RAFT polimerizasyonu başlatılmıştır (Şekil 4.7). Farklı süreler için polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon için, ilk denemede yarım saatlik polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Fakat bu denemede balona eklenen katalizör ve monomerin tepkimeye girmediği görülmüştür. Diğer denemeler 1 ve 1,5 saatlik polimerizasyon için gerçekleştirilmiş ancak bu polimerleşmelerde de katalizör ve monomerin tepkimeye girmeyerek ortamda kaldıkları gözlemlenmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen 2 saatlik denemede ise polimerleşmenin gerçekleştiği ve katı bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. 5 saate kadar olan denemelerde süre arttıkça polimerleşmenin ve katı miktarının arttığı gözlemlenmiştir. 5 saat sonunda ise ortamdaki manyetik balığın artık dönmediği ve maksimum polimerleşmenin olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.7. PHEAAm fırçaların sentezinin şematik gösterimi

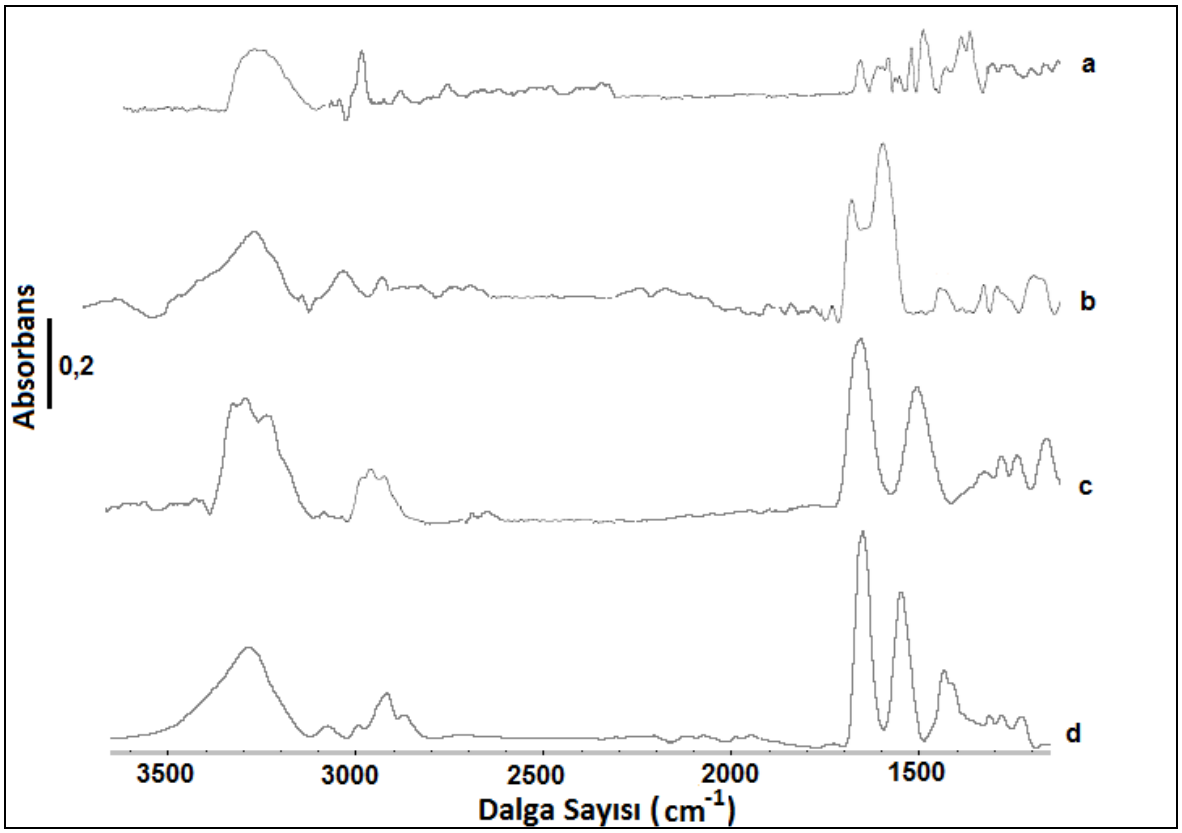
4 farklı sürede ışınlanan yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri için su değme açısı ölçümleri, yüzeylerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için ise AFM görüntüleri alınarak incelemiştir. Yüzeylere ait 2-boyutlu AFM görüntüleri, su değme açısı sonuçları ve oluşan su damlacıklarının görüntüleri Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. PHEAAm' nın farklı sürelerdeki AFM görüntüleri

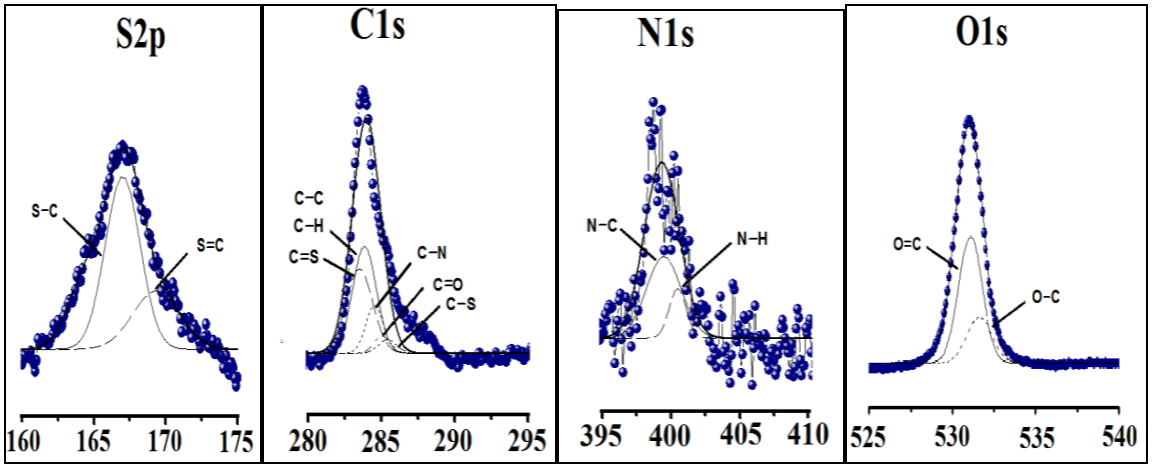
AFM görüntüleri incelendiğinde, polimerleşme süresi arttıkça yüzeyde bağlanma yoğunluğunun arttığı buna bağlı olarak da yüzey pürüzlülüğünün ölçüsü olan rms değerinin arttığı görülmektedir. 5 saatten fazla ışınlanan yüzeylerde çoklu tabaka halinde bağlanmalar arttığından AFM görüntüleri homojen gözükmemekte ve pürüzlülük değerleri de giderek artmıştır. Literatürde ışınlanma süresinin rms değerlerine etkisini inceleyen bir çalışma bulunmamakla birlikte, AFM ile yüzeylerin morfolojileri incelenmiş ve optimum sürenin 5 saat olduğu belirlenmiştir.

Daha sonra farklı zamanlarda oluşan fırçaların GA-FTIR spektrumları alınmıştır. Alınan GA-FTIR spektrumları şekil 4.9'da verilmiştir. GA-FTIR spekrumunda 3000-3500 cm^{-1} 'de –OH bandının, 2700-3000 cm^{-1} 'de alifatik –CH bandının, 1650-1750 cm^{-1} 'de amit I ve amit II bantlarının varlığı ve süre arttıkça bu bandların şiddetinin artması yüzeyde oluşan polimerin film kalınlığının arttığını işaret etmektedir.



Şekil 4.9. Farklı polimerizasyon sürelerinde alınan a) 2 saat, b) 3 saat, c) 4 saat, d) 5 saat yüzeylere ait GA-FTIR görüntüleri

Şekil 4.10'da ise 5 saat polimerizasyon sonunda alınan XPS spektrumu görüntüleri verilmiştir.

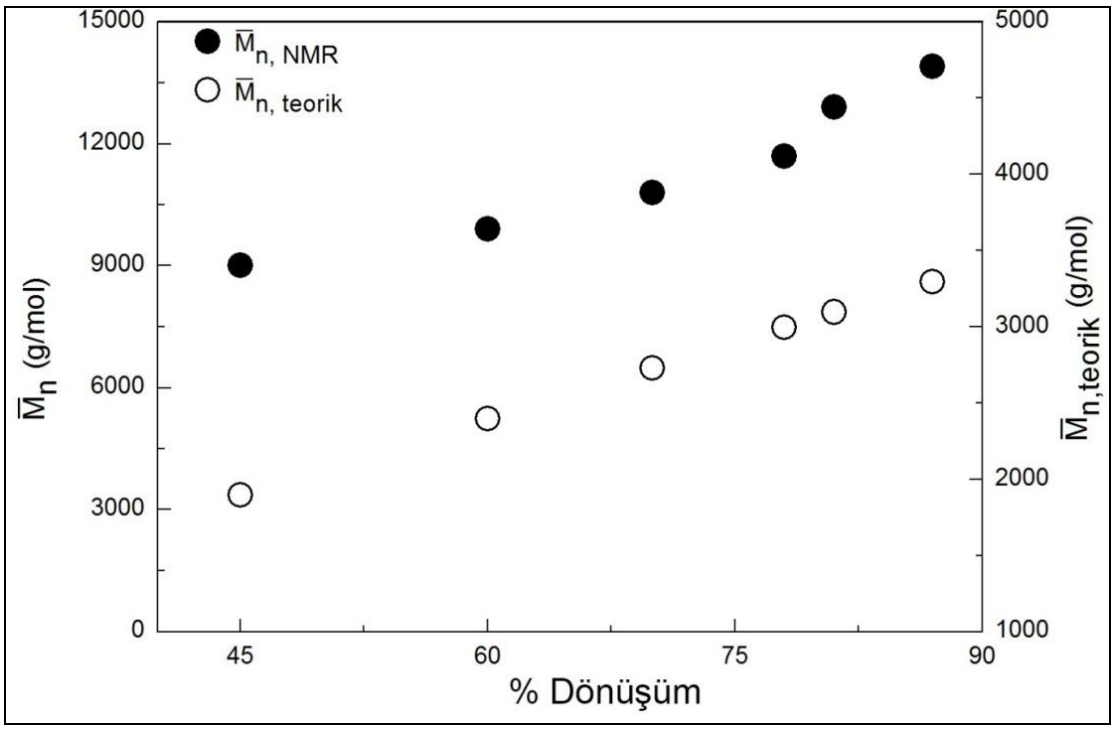


Şekil 4.10. 5 saat polimerizasyon sonunda alınan XPS spektrumu görüntüleri

O1s kısmi kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 531,0 eV (C=O) ve 532 eV (C-O) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. Bu pikler yapımızdaki Oksijen atomlarının

varlığını kanıtlar niteliktedir. C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde ise 283,0 eV (C-N), 284,0 eV (C-C/C-H), 285,2 eV (C=O), 287 eV (C-S) ve 282 eV (C=S) bağlanma enerjilerinde kimyasal çevresi farklı 5 pik gözlenmiştir. S2p kısmi tarama spektrumları incelendiğinde 166 eV (S-C) ve 170 eV (S=C) bağlanma enerjilerinde kimyasal çevresi farklı 2 farklı pik gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

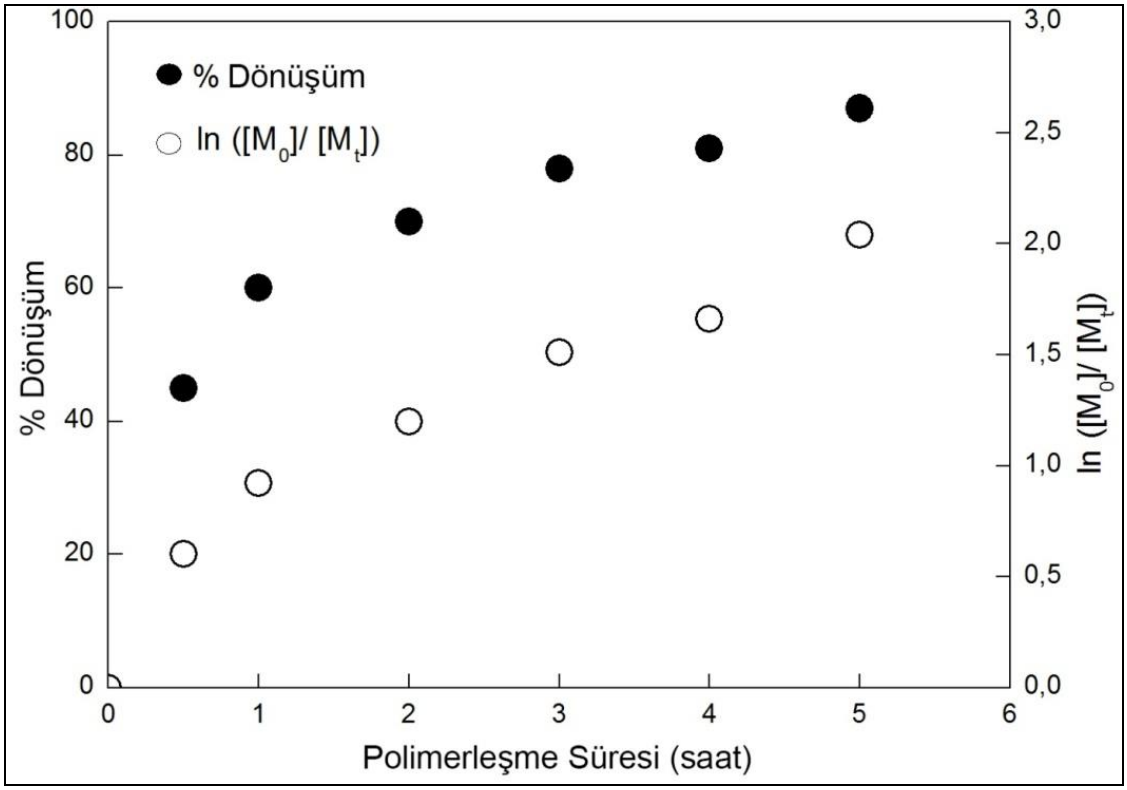
Çözeltide oluşan polimerleşmenin karakterizasyonunda ^{1}H-NMR kullanıldı ve her bir zaman aralığına ait yüzde dönüşümler belirlendi. ^{1}H NMR ile elde edilen mol kütlesi değerleri ve teorik olarak hesaplanan mol kütlesi değerleri yüzde dönüşümlere karşı grafiğe geçirilmiştir. Mol kütlesinin yüzde dönüşümle doğrusal olarak artması polimerlerin yaşayan kontrollü polimerizasyon ile sentezlendiğinin bir göstergesidir (Şekil 4.11). ^{1}H NMR ile elde edilen mol kütlesi değerleri ve teorik olarak hesaplanan mol kütlesi değerleri incelendiğinde yüzde dönüşüm değerlerinin doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. En yüksek yüzde dönüşüm değeri %87 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. % dönüşümle PHEAAM' ın mol kütlesinin değişimi

Hazırlanan polimer fırçaların ^{1}H NMR ile hesaplanan yüzde dönüşüm değerleri polimerizasyon süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12).

Şekil 4.12'de ln([M_0]/[M]$_t$) değerinin polimerizasyon süresine karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrusal olarak artan bir grafik elde edilmesi tepkmenin birinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca, elde edilen grafikte polimerleşme süresinin doğrusal olarak artması polimerin mol kütlesinin kontrollü bir şekilde arttığının ve polimerleşmenin yaşayan kontrollü polimerizasyon ile gerçekleştiğinin göstergesidir. Burada [M]$_0$ başlangıç anındaki monomer derişimini, [M]$_t$ ise t anında ortamda bulunan monomer derşimini ifade etmektedir. Tepkime derecesinin birinci dereceden olması yaşayan kontrollü polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir [28].



Şekil 4.12. Polimerleşme süresi ile % Dönüşüm ve ln[M_0]/[M_t]'nin değişimi

4.4. P(HEAAm)'nın Aşılama Parametrelerinin Belirlenmesi

Polimer fırçaların kalınlık değerleri mol kütlesi değerlerine karşı grafiğe geçirilerek elde edilen grafiğin eğimi ve 1 numaralı eşitlik kullanılarak bağlama yoğunluğu hesaplanmıştır. Polimerleşme süresinin artması ile yüzeye bağlı zincir sayısı aynı kalmış, zincir uzunluğu artmıştır.

$$h = \frac{\sigma \overline{M}_n}{\rho N_A 10^{-21}} \quad (4.1)$$

σ : bağlanma yoğunluğu; zincir sayısı/nm^2

h:yüzey kalınlığı;nm

ρ: polimerin yoğunluğu ; 1,074g/cm^3

N_A : Avogadro sayısı ; 6,02x10^{23}

$\overline{M}_n$: sayıca ortalama mol kütlesi

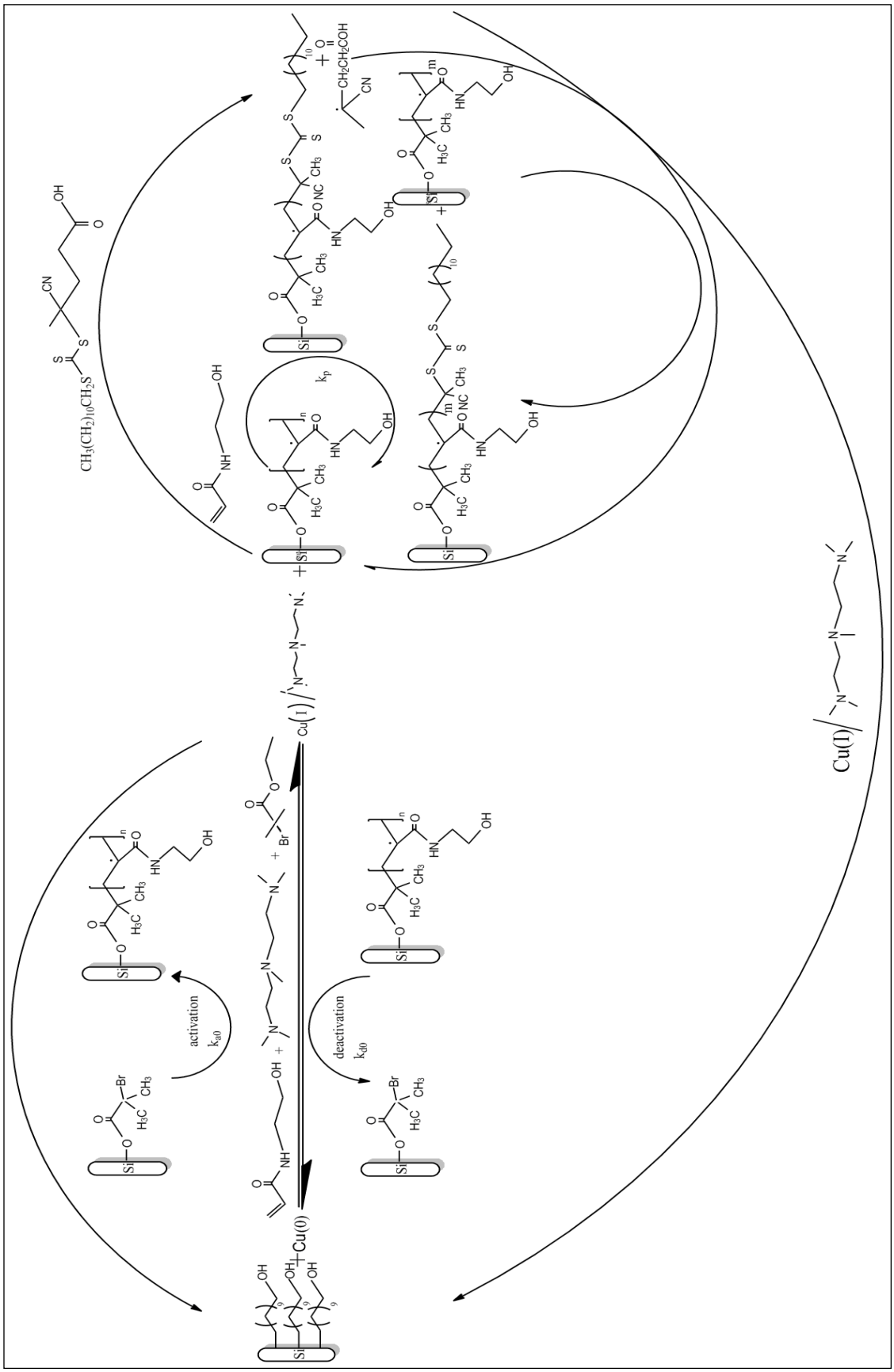
Bağlanma yoğunluğu değeri 2 nolu eşitlikte yerine konarak bağlanma noktaları arasındaki uzaklık 2 nm olarak hesaplanmıştır. Son olarak ^{1}H NMR ile hesaplanan polimerizasyon derecesi ve segment uzunluğu değeri 3 nolu eşitlikte kullanılarak polimer fırçaya ait jirasyon yarıçapı 3,4 nm olarak hesaplanmıştır. Bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değerlerinin jirasyon yarıçapının iki katından küçük olması elde edilen polimerlerin fırça yapısında olduğunun göstergesidir [29].

$$D = \left(4 / \pi\sigma\right)^{1/2} \quad (4.2)$$

D: bağlanma noktaları arasındaki uzaklıklar ; nm

$$R_g = b\left(\frac{DP_n}{6}\right)^{0,5} \quad (4.3)$$

Son olarak yapılan çalışmalarla ilgili bu proje kapsamında muhtemel SET-RAFT mekanizması önerilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyonu için muhtemel mekanizma

Bu mekanizmanın ilk basamağı RAFT Polimerizasyon mekanizması üzerinden ilerlemektedir. Polimerizasyon başlama basamağı ve radikal-radikal sonlanma, konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonuyla aynıdır. Polimerizasyonun başlangıcında, uzayan polimer radikalinin (Pn*) RAFT ajanıyla biraraya getirilmesi sonucu, P_n-RAFT bileşiği ve yeni bir radikal oluşur. Oluşan bu yeni radikalin monomerlerle reaksiyona girmesi sonu yeni bir polimerik radikal (P_m*) oluşumu gerçekleşir. Oluşan aktif polimer radikalleri (P_n* ve P_m*) ve P_n-RAFT bileşiği arasındaki hızlı denge sonucu, tüm zincirlerin eşit büyüme olasılığı sağlanır. Oluşan polimer radikalleri katalizör ve ligand yardımıyla tek elektronunu aktararak SET-RAFT mekanizmasını oluştururlar. Yaşayan kontrollü polimerizasyon türü olan SET-RAFT polimerizasyonunda, iyon çiftleri, sönmüş (pasif) bileşikler olarak düşünülebilir ve bunların reaktiviteleri serbest iyonlara göre çok daha düşüktür. Pasif ve aktif bileşikler arasındaki transfer işlemleri ve zincir büyümesine göre çok daha hızlı olduğundan düşük polidispersiteli polimerlerin üretimi bu polimerizasyon ile mümkün olmaktadır.

5. SONUÇLAR

- 9-deken-1-ol (DO) Si-H yüzeylere bağlanarak bağlanma etkinliği GA-FTIR ve su değme açısı ölçümleri ile incelendi. En uygun bağlanma süresi 2 saat olarak belirlendi.
- Si-DO yüzeylerin su değme açısı 81,6 ± 0,65^{o}, RMS değeri 1,4 nm olarak bulundu.
- Başlatıcı bağlı yüzeylerin XPS spektrumları alındı ve Br pikinin varlığı başlatıcının yüzeye bağlandığını göstermektedir.
- P(HEAAM)'nın polimerleşmesi hem yüzey üzerinde hem çözelti içerisinde aynı anda gerçekleştirilerek polimerleşmenin yaşayan/kontrollü polimerleşme kinetiğine uyduğu belirlendi.
- SET-RAFT polimerizasyonu ile elde edilen P(HEAAm) yüzeyler için bağlanma yoğunluğu 0,3 zincir/nm^2 ve zincirlerin bağlanma noktaları araındaki uzaklık değeri 2 nm ve jirasyon yarıçapı 3,4 nm olarak bulunmuştur. Bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değerinin jirasyon yarıçapının iki katından küçük olması elde edilen filmlerin fırça yapısında olduğunun göstergesidir.
- Polimerizasyon gerçekleştirilen yüzeylerin kimyasal bileşimi XPS ile belirlenmiştir. P(HEAAm) yüzeyine ait XPS spektrumunda karakteristik kükürt ve azot pikleri gözlenmiştir. Kükürt ve azot piklerinin görülmesi yüzeyler üzerinde polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.
- Kinetik çalışmalar, yüzey kalınlığının polimerizasyon süresi ile doğrusal bir artış göstermesi durumunda zincir büyümesinin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Tek elektron transferli SET-RAFT polimerizasyonu sayesinde polimerizasyon süresi kontrol edilerek istenen yüzey kalınlığında polimer fırçalar elde edilebilir.
- Yüzeyde başlatılan SET-RAFT polimerizasyonu için muhtemel bir mekanizma önerildi.

KAYNAKLAR

1. Turan, E. ve Caykara, T. (2011). A facile route to end-functionalized poly(N-isopropylacrylamide) brushes synthesized by surface-initiated SET-LRP. *Reactive & Functional Polymers* ,71(1), 1089–1095.

2. Haridharan, N. and Dhamodharan, R. (2011). Controlled Polymerization of Carbazole-Based Vinyl and Methacrylate Monomers at Ambient Temperature: A Comparative Study Through ATRP, SET, and SET-RAFT Polymerizations. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 49(2), 1021–1032.

3. Haridharan, N., Ponnusamy, K. and Dhamodharan, R. (2010). Controlled Polymerization of Methacrylates at Ambient Temperature Using Trithiocarbonate Chain Transfer Agents via SET-RAFT–Cyclohexyl Methacrylate: A Model Study. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48(14), 5329–5338.

4. Subramanian, S.H., Babu, R.P. and Dhamodharan R. (2008). Ambient Temperature Polymerization of Styrene by Single Electron Transfer Initiation, Followed by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Control. *Macromolecules*, 41(33), 262-265.

5. Haridharan, N., Bhandary, R., Ponnusamy, K. and Dhamodharan, R. (2012). Synthesis of Fluorescent, Dansyl End-Functionalized PMMA and Poly (methyl methacrylate-b-phenanthren-1-yl-methacrylate) Diblock Copolymers, at Ambient Temperature. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,* 50(2), 1491–1502.

6. Cheng, B.F., Wang, L.H. and You, Y.Z. (2016). Photoinduced Electron Transfer-Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization Using Titanium Dioxide. *Macromolecular Research,* 47(15), 4930-4942.

7. Yamago, S. and Nakamura, Y. (2013). Recent progress in the use of photoirradition in living radical polymerization. *Polymers*, 54(3), 981-994.

8. Shanmugam, S., Xu, J. and Boyer, C. (2015). Light-Regulated Polymerization under Near-Infrared/Far-Red Irradiation Catalyzed by Bacteriochlorophyll. *Angewandte Chemie International Edition,* 55(3), 1036-1040.

9. Shanmugam, S., Xu, J. and Boyer, C. (2015). Exploiting Metalloporphyrins for Selective Living Radical Polymerization Tunable over Visible Wavelengths. *Journal of the American Chemical Society,* 137(3), 9174-9185.

10. Xu, J., Jung, K., Corrigan, N.A. and Boyer, C. (2014). Aqueous photoinduced living/controlled polymerization: tailoring for bioconjugation. *Chemical Science,* 9(5), 3568-3575.

11. Shanmugam, S., Xu, J. and Boyer, C. (2014). A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance. *American Chemical Society,* 136(14), 5508-5519.

12. Shanmugam, S., Xu, J., Duong, H.T. and Boyer, C. (2015). Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition–fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization. *Polymer Chemistry*, 31(6), 5615-5624.

13. Jung, K., Xu, J., Zetterlund, P.B. and Boyer, C. (2015). Visible-Light-Regulated Controlled/Living Radical Polymerization in Miniemulsion. *American Chemical Society Macro Letters*, 4(10), 1139-1143.

14. Hanson, E.L., Schwartz, J., Nickel, B., Koch, N. and Danisman, M.F. (2003). Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 125(25), 16074–16080.

15. Nicewicz, D.A. and Nguyen, T.M. (2014). Recent Applications of Organic Dyes as Photoredox Catalysts in Organic Synthesis. *American Chemical Society*, 4(1), 355-360.

16. Ravelli, D. and Fagnoni, M. (2011). Dyes as Visible Light Photoredox Organocatalysts. *ChemCatChem*, 4(2), 169-171.

17. Shanmugam, S., Xu, J. and Boyer, C. (2014). Photoinduced Electron Transfer−Reversible Addition−Fragmentation Chain Transfer (PET-RAFT) Polymerization of Vinyl Acetate and N‑Vinylpyrrolidinone: Kinetic and Oxygen Tolerance Study. Macromolekules, 47(4), 4930-4942.

18. Benaglia, M., Chiefari, J., Chong, Y.K., Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S. (2009). Universal (switchable) RAFT agents. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6914-6915.

19. Taton, D., Destarac, M. and Zard, S.Z. (2008). Controlled and Living Polymerization. *Handbook of RAFT Polymerization*, 24(3), 373-421.

20. Girard, E., Liu, X., Marty, J.D. and Desterac, M. (2011). RAFT/MADIX (co)polymerization of vinyl trifluoroacetate: a means to many ends. *Polymer Chemistry*, 14(5), 1013-1022.

21. Destarac, M., Brochon, C., Catala J.M., Wilczewska, A. and Zard, S.Z. (2002). Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates (MADIX): Polymerization of Styrene with O-Ethyl Xanthates as Controlling Agents. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(16), 2281-2289.

22. Miao, X., Zhu, W., Zhang, Z., Zhang, W., Zhu, X. and Zhu, J. (2014). Photo-induced cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. *Polymer Chemistry*, 5(2), 551-557.

23. Hsu, C.S., Yang, T.Y. and Peng, C.H. (2014). Vinyl acetate living radical polymerization mediated by cobalt porphyrins: kinetic–mechanistic studies. *Polymer Chemistry*, 12(5), 3867-3875.

24. Maximiano, P., Mendonça P.V., Costa J.R.C., Haworth, N.L, Serra, A.C., Guliashvili, T., Coote, M.L. and Coelho J.F.J. (2016). Ambient Temperature Transition-Metal-Free Dissociative Electron Transfer Reversible

Addition−Fragmentation Chain Transfer Polymerization (DET-RAFT) of Methacrylates, Acrylates, and Styrene. *American Chemical Society*, 49(3), 1597-1604.

25. Khung, Y.L., Ngalim, S.H., Meda, L. and Narducci, D. (2014). Preferential formation of Si_O_C over Si_C linkage upon thermal grafting on hydrogen-terminated silicon (111). *Chemistry: A European Journal*, 20(11), 1-9.

26. Capia-Campos, M.A., Paulusse, J.M.S. and Zuilhof, H. (2010). Functional monolayers on oxide-free silicon surfaces via thiol–ene click chemistry. *Chemistry Communication*, 46(8), 5512–5514.

27. Demirci, S. ve Çaykara, T. (2012). Controlled grafting of cationic poly[(ar-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] on hydrogen-terminated silicon substrate by surface-initiated RAFT polymerization. *Reactive and Functional Polymers*, 72(11), 588-595.

28. D'Agosto, F., Charreyre, M.T., Veron, L., Llauro, M.F. and Pichoti, C. (2011). Kinetic Study of Free-Radical Solution Copolymerization of N-Acryloylmorpholine with an Activated Ester-Type Monomer, N-Acryloxysuccinimide. *Macromoleculer Chemistry and Physics*, 202(9), 1689-1699.

29. Caykara, T. ve Demirci S. (2013). RAFT-mediated synthesis of cationic poly[(ar-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] brushes for quantitative DNA immobilization. *Materials Science and Engineering*, 33(2), 111- 120.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : MADEN YÜCEL, Filiz

Uyruğu : T.C

Doğum tarihi ve yeri : 20.09.1989, Ankara

Medeni hali : Evli

Telefon : 05517031689

E-posta : filiz1120@gmail.com

Eğitim

Derece	**Okul/Program**	**Mezuniyet tarihi**
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi	2014
Lise	Kanuni Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	**Yer**	**Görev**
2016-halen	Türk Henkel Kimya Sanayi AŞ.	Kalite Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayın

Maden, F., Yıldırım, E. ve Çaykara, T. (2015). *Yüzeyde başlatılan SET-RAFT Polimerizasyonu ile Poli(2-hidroksietil akrilamit) fırçaların sentezi ve kinetik analizi*. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Sözlü Sunum, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.

Hobiler

Kitap okumak, film izlemek



GAZİ GELECEKTİR...