YÜZEYDE BAŞLATILAN AZOT VASITALI POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNDE POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOAKTİF YÜZEY OLARAK KULLANIMI

Dilek ÇİMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2008
ANKARA

Dilek ÇİMEN tarafından hazırlanan YÜZEYDE BAŞLATILAN AZOT VASITALI POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNDE POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOAKTİF YÜZEY HAZIRLANMASINDA KULLANIMI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı ……

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü. ……
Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Kimya Anabilim Dalı, G. Ü. ……
Prof. Dr. Adil DENİZLİ
Kimya Anabilim Dalı, H. Ü. ……
Prof. Dr. S. Ali TUNCEL
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, H. Ü. ……..
Prof. Dr. Belma ASLIM
Biyoloji Anabilim Dalı, G. Ü. ..……..

Tarih : 10/09/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü ……

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Dilek ÇİMEN

YÜZEYDE BAŞLATILAN AZOT VASITALI POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE Si(100) YÜZEYLER ÜZERİNDE POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOAKTİF YÜZEY OLARAK KULLANIMI
(Yüksek Lisans Tezi)

Dilek ÇİMEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2008

ÖZET

Bu çalışmada, yüzeyde başlatılan bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak Si(100) yüzeyine kovalent bağlı amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar sentezlenmiştir. Fonksiyonel uç gruplara sahip polimerik fırçaların elde edilebilmesi amacıyla polimerizasyon ortamına zincir aktarım maddeleri ilave edilmiştir. Amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların eldesi için sırasıyla sistamin, 2-merkaptoetanol ve 3-merkaptopropiyonik asit kullanılmıştır. Üç farklı zincir aktarım maddesi üç farklı derişimde polimerizasyon ortamına ilave edilerek polimerizasyon kontrol altında tutulmuş ve silikon yüzeyler üzerinde farklı film kalınlıklarına sahip polimerik fırçalar elde edilmiştir. Elde edilen fırçaların yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR kullanılmıştır. Özellikle, amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu fırçaların spektrumlarında gözlenen NH_2, OH ve CO karakteristik bantları, silikon yüzey üzerinde fonksiyonel uç gruplu polimerik fırça sentezlendiğini göstermiştir. Poli(N-izopropilakrilamit) fırça ile amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri su değme açısı ölçümleri ile

belirlenmiştir. Poli(N-izopropilakrilamit) fırça hidrofobik, fonksiyonel uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar hidrofilik özellik göstermiş, zincir aktarım maddesinin konsantrasyonunun arttırılmasıyla da polimerik fırçaların hidrofilik özelliği artmıştır. Polimerik fırçaların Atomik Kuvvet Mikroskobu ile belirlenen yüzey topolojilerinde hidroksillenmiş yüzeylere göre çok sayıda adacık içerdiği görülmüştür. Bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile yüzey üzerinde polimerik fırçalar elde edilirken, aynı zamanda da çözelti ortamında yüzeye bağlı olmayan serbest polimerler sentezlenmiştir. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimerik film kalınlığının azaldığı Elipsometri ile, çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesinin azaldığı ise Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile belirlenmiştir. Yüzey desenlerinin belirlenmesi amacıyla Floresans Mikroskopisi kullanılmıştır. Hidroksillenmiş silikon yüzey üzerinde hiçbir floresans sinyali görülmezken, immunoglobulin G tutuklandırılmış amino uç gruplu polimerik fırçanın floresans görüntülerinde çok sayıda floresans sinyali gözlenmiştir. Amino uç gruplu polimerik fırça yüzeyine molekül bağlandıkça yüzeyde oluşan tabakaların kalınlıklarındaki artış Elipsometre ile belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar Kelimeler : Polimerik fırçalar, yüzeyde başlatılan azot vasıtalı polimerizasyon, N-izopropilakrilamit
Sayfa Adedi : 132
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) BRUSHES ON Si(100) SURFACE BY SURFACE INITIATED NITROXIDE MEDIATED POLYMERIZATION METHOD AND ITS USE AS BIOACTIVE SURFACE
(M.Sc. Thesis)

Dilek ÇİMEN

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2008

ABSTRACT

In this study, amino, hydroxyl and carboxylic acid-ended poly(N-isopropylacrylamide) brushes were synthesized on Si(100) surfaces by surface initiated bimolecular nitroxide mediated polymerization method. Chain transfer agents were added into polymerization medium to obtain functional-ended polymeric brushes. For synthesis of amino, hydroxyl and carboxylic acid-ended poly(N-isopropylacrylamide) brushes, cysteamine, 2-mercaptoethanol and 3-mercaptopropionic acid were used, respectively. The polymerization was controlled by adding different chain transfer agents that were in different concentrations in polymerization solution, in this way polymeric brushes having different film thicknesses were synthesized onto silicon surfaces. ATR-FTIR spectroscopy was used for structural characterization of polymeric brushes. Especially, the peaks at the spectrums of amino, hydroxyl and carboxylic acid-ended polymeric brushes are assigned to the NH_2, OH and CO stretching vibrations showed that we synthesized functional-ended polymeric brushes onto silicon surfaces. The hydrophilic/hydrophobic behaviors of poly(N-isopropylacrylamide) brush and amino, hydroxyl and

carboxylic acid-ended poly(N-isopropylacrylamide) brushes were determined by water contact angle measurements. Poly(N-isopropylacrylamide) brush showed hydrophobic character, while functional-ended poly(N-isopropylacrylamide) brushes showed hydrophilic character and increasing of concentration of chain transfer agent, hydrophilic character of polymeric brushes increased. The surface topographies of the polymeric brushes observed by Atomic Force Microscopy (AFM) were considerably different from the hydroxylated silicon surface and they had many additional islands of various heights over the substrate. While polymeric brushes covalently attached to silicon surfaces were synthesized via bimolecular nitroxide mediated polymerization, free polymer chains were also formed in the polymerization solution, simultaneously. As a consequence of increasing of concentration of chain transfer agent, decreasing of polymeric film thicknesses of polymeric brushes were determined by Ellipsometry and decreasing of molar masses of free polymers in solution were determined by Gel Permeation Chromatography. The fluorescence images were obtained by Fluorescence Microscopy in order to determine surface patterns of polymeric brushes. Although any fluorescence signal was not observed on fluorescence image of hydroxylated silicon surface, many fluorescence signals were obtained on fluorescence image of immunoglobulin G immobilized amino-ended polymeric brushes. Increasing of film thicknesses due to the protein adsorption on the amino terminated surfaces were also determined by Ellipsometry.

Science Code : 201.1.117
Key Words : Polymeric brushes, surface initiated nitroxide mediated polymerization, N-isopropylacrylamide
Page Number : 132
Adviser : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, her zaman destek olan, bilimsel rehberliğinden ve hayat tecrübelerinden fazlasıyla yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, anlayış ve sabırlarıyla her zaman arkamda olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Her anımda yanımda olan, farklı bakış açısıyla bana içtenlikle destek ve yardımcı olan Eser EREN 'e çok teşekkür ederim.

Her konuda beni sonuna kadar destekleyen, en zor günlerimde yardımıma koşan canım dostum Büşra Bihter KURT' a sonsuz teşekkürler.

Çalışmamın tamamlanmasında büyük emekleri olan, gerek cihaz operatörlüğü, gerekse deneysel çalışmalarım sırasında gösterdikleri destek ve ilgiden dolayı laboratuvar arkadaşlarım Ayşe Vakıflı, Eylem TURAN, Serkan DEMİRCİ, Nergiz GÜRBÜZ, Gökçen ve Gökhan DEMİREL 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Kimyaya analitik bir bakış açısıyla bakmamı sağlayıp ufkumu açan ve istediğimde her zorluğun üstesinden gelebileceğimi gösteren sayın Dr. Hamide ŞENYUVA ve laboratuvar arkadaşlarım Beyza AVCI, Süreyya ÖZCAN, Şebnem Öztürkoğlu BUDAK, Neslihan GÜREL ve Nil ELDEMİR 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmadaki katkılarından dolayı TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……..iv

ABSTRACT……vi

TEŞEKKÜR…….viii

İÇİNDEKİLER……ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ…….. ……..……xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ……xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR……xix

1. GİRİŞ……....1

2. POLİMER FIRÇALAR……....8

2.1. Polimer Fırça Sentez Yöntemleri…….....9

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırça sentezi……...9

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyonla polimer fırça sentezi……..10

2.1.3. Yüzeyde başlatılan polimerleşme yöntemi ile polimer fırça sentezi ……14

3. DENEYSEL KISIM ……....28

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler …….....28

3.1.1. Silikon yüzeylerin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri……..28

3.1.2. Yüzeye organik moleküllerin bağlanması ve yüzeyde başlatılan polimerleşme için kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri…….....28

3.1.3. Polimer fırçaların antijen-antibadi bağlanma özelliklerinin incelenmesinde kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri…….....31

Sayfa

3.2. Yüzeylerin Temizlenmesi ve Aktifleştirilmesi ……..……..32

3.3. Yüzeye Organik Moleküllerin Bağlanması ve Yüzeyde Polimer Sentezi……....32

3.3.1. Hidroksillenmiş silisyum yüzeylere bağlanacak bimoleküler azo başlatıcının sentezi…….....32

3.3.2. Azo başlatıcının 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu sonucu yüzeye bağlanabilen hale dönüştürülmesi…….33

3.3.3. 3-Aminopropiltrimetoksisilan bağlı azo başlatıcının aktifleştirilmiş yüzeylere bağlanması……...33

3.3.4. Yüzeyde başlatılan polimerleşme…….....34

3.3.5. Yüzeylere protein adsorpsiyonu…….....35

3.4. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu…..……36

3.4.1.Hafifletilmiş Toplam Yansıtma (Attenuated Total Reflectance) Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi (ATR-FTIR) ……36

3.4.2. Su değme açısı ölçümleri…….……36

3.4.3. Elipsometre.....37

3.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)…….....37

3.4.5. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK)……37

3.4.6. Floresans mikroskobu…….....38

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA ……....39

4.1. Aktifleştirilmiş Yüzeylere Bağlanacak Bimoleküler Azo Başlatıcının Sentezi……..…....39

4.2. Azo Başlatıcının Yüzeye Bağlanabilen Hale Dönüştürülmesi…..……40

4.2.1. Bimoleküler azo başlatıcının yapısal karakterizasyonu…….42

Sayfa

4.3. Azo Başlatıcının Hidroksillenmiş Silisyum Yüzeylere Bağlanması……..…….....43

4.3.1. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin karakterizasyonu……..46

4.3.2. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri…….....48

4.3.3. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin kalınlığı…….....49

4.3.4. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin morfolojisi……51

4.4. Yüzeyde Başlatılan Bimoleküler Azot Vasıtalı Polimerizasyon……54

4.4.1. Yüzeyde başlatılan bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile fonksiyonel uç gruplu polimerik fırçaların eldesi……..…..57

5. SONUÇLAR……...120

KAYNAKLAR……..125

ÖZGEÇMİŞ……132

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Yüzeyde başlatılan polimerleşmede kullanılan zincir aktarım maddesi, monomer ve çözücü miktarları…….…….....34

Çizelge 4.1. Hidroksillenmiş (A) ve azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri…….……...48

Çizelge 4.2. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-E1 (D), PNIPA-E2 (E) ve PNIPA-E3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri…….....……..66

Çizelge 4.3. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri……...72

Çizelge 4.4. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-P1 (D), PNIPA-P2 (E) ve PNIPA-P3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacık görüntüleri……..86

Çizelge 4.5. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri……89

Çizelge 4.6. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-S1 (D), PNIPA-S2 (E) ve PNIPA-S3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri…..……...102

Çizelge 4.7. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri…….105

Çizelge 4.8. PNIPA fırçaya biyomolekül bağlandıkça ölçülen kalınlık değerleri……..……....115

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Bir biyosensörün çalışma prensibi……5

Şekil 2.1. Fiziksel adsorpsiyonun şematik olarak gösterimi ……..9

Şekil 2.2. Yüzeye aşılama yönteminin şematik olarak gösterimi……10

Şekil 2.3. Yüzey boyunca aşılama yöntemi mekanizması……11

Şekil 2.4. Yüzeyde başlatılan polimerleşmenin şematik olarak gösterimi…..12

Şekil 2.5. Yüzeyde başlatılan polimerleşme basamakları……12

Şekil 2.6. Yüzeyde mantar şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri……...13

Şekil 2.7. Yüzeyde kek şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri……14

Şekil 2.8. Yüzeyde fırça şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri.....14

Şekil 2.9. Yüzeyde başlatılan yaşayan anyonik polimerleşme mekanizması……15

Şekil 2.10. KYSRP mekanizmaları a) RAFT, b) AVP, c) ATRP…….....17

Şekil 2.11. Atom transfer radikal polimerizasyonu mekanizması……18

Şekil 2.12. ATRP yöntemi ile silikon yüzey üzerinde PS-P(MMA) blok kopolimer sentezi mekanizması……19

Şekil 2.13. RAFT polimerleşmesi mekanizması……....21

Şekil 2.14. RAFT polimerleşmesi ile silikon yüzey üzerinde P(MMA) sentezi……...22

Şekil 2.15. AVP yönteminde kullanılan başlatıcının şematik gösterimi……..22

Şekil 2.16. Parvole (a) ve Bartholome (b) tarafından kullanılan AVP başlatıcıları……...23

Şekil 2.17. Bimoleküler AVP ‘de kullanılan bir azo başlatıcı……24

Şekil 2.18. Bimoleküler AVP yöntemi ile silikajel yüzey üzerinde Polistiren fırça sentezi mekanizması……..25

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.19. Bimoleküler ve unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde serbest radikallerin oluşum mekanizması……..26

Şekil 2.20. Bimoleküler ve unimoleküler AVP mekanizması……27

Şekil 3.1. APTS, ACPA, NIPA, 3-Merkaptopropiyonik asit, 2-Merkaptoetanol ve Sistamin ‘in moleküler yapıları……...29

Şekil 3.2. Streptavidin ve biyotinin moleküler yapıları……31

Şekil 4.1. 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür sentezi……..…40

Şekil 4.2. Bimoleküler azo başlatıcının sentezi……42

Şekil 4.3. Bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumu……...43

Şekil 4.4. Silisyum yüzeylerin aktifleştirilmesi ve bimoleküler azo başlatıcının aktifleştirilmiş yüzeyler üzerine kovalent bağlanması……..…45

Şekil 4.5. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR- FTIR spektrumu……46

Şekil 4.6. (a) Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR-FTIR spektrumu, (b) Bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumu……..47

Şekil 4.7. Hidroksillenmiş Si(100) yüzey için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..52

Şekil 4.8. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı Si(100) yüzey için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..53

Şekil 4.9. Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi……58

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.10. Hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi……60

Şekil 4.11. Hidroksil uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR- FTIR spektrumları……..62

Şekil 4.12. Hidroksil uç gruplu PNIPA fırçaların ATR- FTIR spektrumları
(a) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu……64

Şekil 4.13. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen OH bantlarının alanları……..…65

Şekil 4.14. Hidroksil uç gruplu ve fonksiyonel uç grup içermeyen PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-E1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-E2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(d) PNIPA-E3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü…….68

Şekil 4.15. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri……...72

Şekil 4.16. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi……73

Şekil 4.17. PNIPA fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……....75

Şekil 4.18. PNIPA-E1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..76

Şekil 4.19. PNIPA-E2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……....77

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.20. PNIPA-E3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……78

Şekil 4.21. Karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropil akrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a)Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b)Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi……..80

Şekil 4.22. Karboksilik asit uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N- izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları……..82

Şekil 4.23. Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumları
(a) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu……84

Şekil 4.24. Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen CO bantlarının alanları……...85

Şekil 4.25. Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA-P1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-P2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-P3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü…….88

Şekil 4.26. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri……...90

Şekil 4.27. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi……91

Şekil 4.28. PNIPA-P1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..92

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.29. PNIPA-P2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..……..93

Şekil 4.30. PNIPA-P3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..……..94

Şekil 4.31. Karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropil akrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a)Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b)Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi……..96

Şekil 4.32. Amino uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakriamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları……..98

Şekil 4.33. Amino uç gruplu PNIPA fırçalarınATR-FTIR spektrumları
(a) Amino uç gruplu PNIPA-S3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Amino uç gruplu PNIPA-S2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Amino uç gruplu PNIPA-S1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu……99

Şekil 4.34. Amino uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen NH_2 bantlarının alanları……...100

Şekil 4.35. Amino uç gruplu PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA-S1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-S2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-S3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü……...104

Şekil 4.36. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri……106

Şekil 4.37. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi……....107

Şekil 4.38. PNIPA-S1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……...108

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.39. PNIPA-S2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..……109

Şekil 4.40. PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……...110

Şekil 4.41. Amino uç gruplu yüzeylere protein adsorpsiyonu (a) Amino uç gruplu PNIPA fırçaya biyotin bağlanması (b) Biyotin bağlanmış fırçaya streptavidin bağlanması (c) Streptavidin bağlanmış yüzeylere biyotinlenmiş Protein A ve IgG bağlanması……..…….112

Şekil 4.42. Streptavidin-Biyotin etkileşimi……..113

Şekil 4.43. Hidroksillenmiş yüzey (A) ile amino uç gruplu PNIPA fırça üzerine floresans etiketli streptavidin (B) ve floresans etiketli IgG (C) moleküllerinin tutuklanması ile elde edilen yüzeylerin Floresans Mikroskobu görüntüleri(x100)……...114

Şekil 4.44. Biyotin bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..116

Şekil 4.45. Sırasıyla biyotin ve streptavidin bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a), iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri…….....117

Şekil 4.46. Sırasıyla biyotin, streptavidin ve biyotinlenmiş ProteinA bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..118

Şekil 4.47. Sırasıyla biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş Protein A ve IgG bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri……..……...119

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
η	Kırılma indisi
ºC	Santigrat

Kısaltmalar	**Açıklama**
ACPA	4,4’-Azobis-4-siyanopentanoik asit
ACPC	4,4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
APTS	3-Aminopropiltrimetoksisilan
ATR-FTIR	Hafifletilmiş toplam yansıtma fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AVP	Azot vasıtalı polimerizasyon
BAK	Büyüklükçe ayırma kromatografisi
EDAC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit
FITC	Floresan izotiyosiyanat
IgG	İmmunoglobulin G
KYSRP	Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyonu
NHS	N-Hidroksi süksinimit
NIPA	N-izopropilakrilamit
RAFT	Tersinir ayrılma-katılma zincir aktarım polimerizasyonu
YBP	Yüzeyde başlatılan polimerizasyon
ZAM	Zincir aktarım maddesi

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması ve kontrolü ile bu boyutlarda işlevsel malzemelerin, araçların ve sistemlerin geliştirilmesi ve üretimi olarak tanımlanabilir [1]. Başka bir ifadeyle atomik veya moleküler boyutlardaki yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir [2].

Nanoteknoloji ile nano ölçekteki olayların değerlendirilip, benzerlerinin geliştirilerek uygulanmasıyla bilimde ve teknolojide yeni ufuklar açılmaktadır. Aslında nanoteknoloji çağımıza yön veren bilgi, iletişim ve biyoteknoloji ile birlikte gelişmekte olup bu teknolojilerden ayrı düşünülemez.

Nanoteknoloji en az bir boyutu 1-100 nm olan materyaller, cihazlar ve sistemler ile ilgilenir. Nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup, basitçe bir saç teli çapının 50 000 de biri kadar uzunluğu ifade eder. Bu büyüklük çıplak gözle ve optik mikroskopla görülemediğinden çok küçük olduğu düşünülse de atom boyutunun 5-100 katı bir büyüklüktür. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısıl, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri çok değişmekte, önceden ön görülmeyen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki maddeden çok daha üstün özelliklere sahip malzemelerin ve sistemlerin geliştirmesine imkan vermektedir.

Çoğu bilim adamı tarafından nanoteknoloji 21. yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilse de bu alandaki çalışmalar çok eskilere dayanmaktadır.

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırabiliriz. Bu konuşmasında Feynman, minyatürize edilmiş cihazlar ile

nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir.

Nanoteknolojik araştırma ve çalışmalar nano ölçekteki yapıların analizi, nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması, nano ölçekli malzemenin üretimi, nano duyarlıkta aletlerin geliştirilmesi, nanoskopik ve makroskopik dünya arasında bağ kurulmasına yardımcı olacak yöntemlerin bulunup geliştirilmesi gibi konuları kapsar.

Nanoteknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörlerden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan nano boyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Başlıca uygulama alanlarını üç başlık altında toplayabiliriz. Bunlar;

1) Endüstriyel Alan

Mikro makineler, mikro pompalar ve mikro sensörler geliştirme, optik-elektronik elemanların yapımı ve bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabakalı katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar ve çip üretimi.

2) Tıp ve Sağlık Alanı

Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), teşhis kitleri, hücresel, dokusal ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA dedektörleri gelişimi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesi.

3) Bilimsel Araştırmalar

Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birleştirilmesi, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonu ve nanoteknolojinin yeni kullanım alanlarının araştırılması.

Nanoteknolojinin günümüzde tipik uygulama örnekleri olarak,

1) Karbon nanotüp ve nano litografi,
2) Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma,
3) Nano kütüphaneler,
4) Veri depolama,
5) Hücre onarım robotları,
6) Nano robot ve nano ölçekli ilaç taşıyıcıların yapımı,
7) Nanocerrahi,
8) Plastik şişelerin silisyum dioksitle kaplanarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi,
9) Polietilen üretiminde zincir yapısı değişimi ile çelikten sağlam taşıyıcı halat üretimi,
10) n ve p tipi transistör ve elektronik devrelerin yapımı,
11) Tekstilde nanoteknoloji uygulaması ile nanometre kalınlıkta liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların bir madde ile kaplanmasıyla su tutmayan ve yanmayan ama esnekliğini koruyan kumaş üretimi.
12) Nano parçacıklardan boya hazırlayarak çizilmez ve dayanıklı yüzey boyamaları ve yüzey işlemleri,
13) Nano boyutta organometalik katalizörlerle yüzeyin kaplanması ve yüzey tepkimelerinin kontrolü, gösterilebilmektedir.

Nanoteknolojinin araştırılmasında, ürünlerin ve sistemlerin kontrolünde kullanılan en önemli araçlar taramalı mikroskoplar, özellikle atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı tünelleme mikroskobudur. Nanoteknolojideki gelişim, bu tip mikroskopların gelişimini hızlandırdığı, kullanımını yaygınlaştırdığı gibi bu cihazları mikrorobot olarak kullanarak nanoteknolojinin uygulanmasını artırıcı etki yapmıştır. Bu yönde özellikle biyolojik ve bilimsel uygulamalar yaygınlaşmaktadır.

Teknolojideki yeni gelişmeler sonucu elektron iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri, optik mikroskop yerine elektron mikroskobu, tünel elektron mikroskobu, atomik kuvvet ve iş fonksiyon spektroskobu gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine imkan veren görüntüleme teknikleri, optik sensörler, lazer ve fiber optik, nano ve hatta femto saniyede ölçüm yapan yarıiletken dedektörlü ölçü sistemleri, ileri teknoloji laboratuvarlarının vazgeçilmez araçları olmuştur.

Bu çalışmada, biyokimyasal çalışmalarda kullanılabilecek biyolojik moleküllere karşı seçici akıllı yüzeylerin hazırlanması amaçlanmıştır. Böylece hastalıkların erken teşhisinde kullanılabilecek nanoteknoloji ürünü protein esaslı biyosensör çip yüzeyleri hazırlanmıştır.

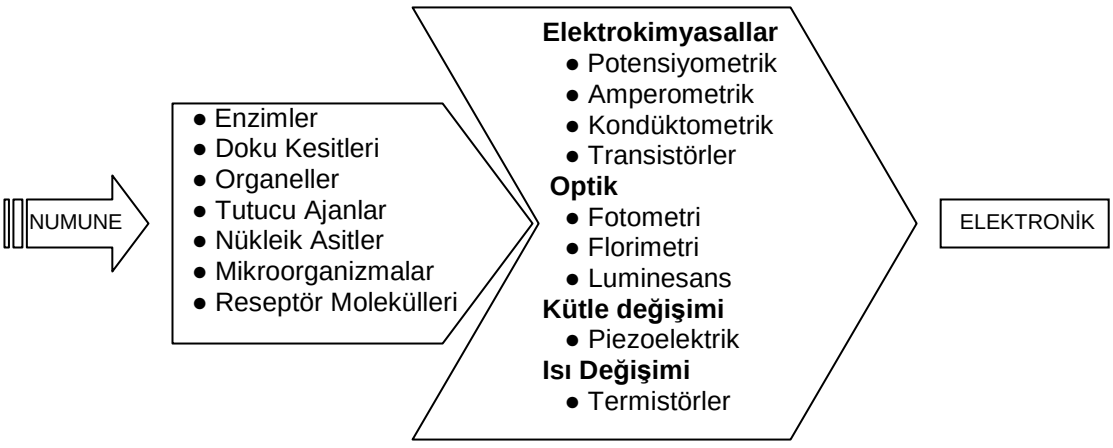
Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir algılayıcısı bulunan ve bir fizikokimyasal çeviriciyle birleştirilmiş analitik cihazlardır [3]. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin miktarıyla orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir.

Biyosensör sistemleri üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; seçici tanıma mekanizmasına sahip "biyomolekül / biyoajan " , bu biyoajanın incelenen maddeyle etkileşmesi sonucu oluşan fizikokimyasal sinyalleri elektronik sinyallere dönüştürebilen " çevirici " ve " elektronik " bölümlerdir.

Genel olarak biyomoleküller (biyoajanlar), biyoafinite ajanları ve biyokatalitik ajanlar olarak iki alt gruba ayrılırlar. Biyoafinite ajanları olan antikorlar, hormon algılayıcılar, DNA, lektin gibi moleküller antijenlerin, hormonların, DNA parçacıklarının ve glikoproteinlerin moleküler tanımlanmasında kullanılırlar. Kompleks oluşumu sonucunda tabaka kalınlığı, kırınım indisi, ışık soğrulması ve elektriksel yük gibi fizikokimyasal parametrelerin değişimine neden olurlar. Biyokatalitik ajanlarsa, analit üzerinde moleküler değişime neden olmakta ve bu dönüşüm sonucunda ortamda azalan ya da artan madde miktarı takip edilerek sonuca gidilmektedir. Bu amaçla saf enzim ya da enzim sistemleri, mikroorganizmalar ve bitkisel ya da hayvansal doku parçaları kullanılmaktadır.

Biyosensörlerin, klinik, teşhis, tıbbi uygulamalar, süreç denetleme, biyoreaktörler, kalite kontrol, tarım ve veterinerlik, bakteriyel ve viral teşhis, ilaç üretimi, endüstriyel atık su denetimi, madencilik, askeri savunma sanayi gibi alanlarda yaygın olarak kullanımı söz konusudur.

Şekilde bir biyosensörün çalısma prensibi şematize edilmiştir [4].



Şekil 1.1. Bir biyosensörün çalışma prensibi.

Kendiliğinden oluşan tek tabakalı sistemler (Self assembled monolayers, SAMs) ve kendiliğinden oluşan çok tabakalı sistemler biyosensör çalışmalarında oldukça fazla ilgi çekmektedir.

Son zamanlarda kendiliğinden oluşan çok tabakalı sistemlerin hazırlanmasında reaktif yüzey olarak ısısal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle yarı iletken silisyum yüzeyler kullanılmaya başlanmıştır. Silisyum yüzeyler üzerinde ıslak veya kuru aşındırmayla oluşturulan Si-OH grupları organosilanlar ile kovalent bağlı yapılar oluşturmaktadır.

Literatürde silisyum yüzeyine kovalent bağlı organosilan içeren kendiliğinden oluşan tek ve çok tabakalı sistemler üzerine çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak, **bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon tekniği** ile Si(100) yüzeyine kovalent bağlı ilk tabakası 3 farklı fonksiyonel uç gruplu (amino, hidroksil, karboksilik asit) poli(N-izopropilakrilamit) ve diğer tabakaları sırasıyla biyotin (vitamin H), streptavidin ve protein A molekülleri olan kendiliğinden oluşmuş çok tabakalı yeni sistemler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan yeni sistemler yönlendirilmiş immünoglobulin G (IgG) tutuklandırılmasında kullanılmıştır. Böylece hazırlanan yeni yüzeylerde çeşitli antijen-antikor etkileşimleri gerçekleştirilmiş ve bu etkileşimlerden yararlanılarak hastalıkların erken teşhisinde kullanılabilecek protein esaslı çip yüzeyleri ilk defa hazırlanmıştır.

N-izopropilakrilamit monomeri çevresel uyarılara hızlı tepki verebilen bir monomerdir. Bu monomer, polimerizasyon sırasında yaşayan radikalik uç içerdiğinden uygun zincir aktarım maddeleri kullanılarak fonksiyonel uç gruplu polimerik fırçalar sentezlenebilmiştir. Ayrıca zincir aktarım maddesinin derişiminin değiştirilmesi ile silisyum yüzey üzerinde istenilen kalınlıkta polimerik film oluşturulmuştur.

Streptavidin proteini, dört bağlanma bölgesiyle biyotine veya biyotinlenmiş biyomoleküle bağlanma özelliğine sahiptir. Bu nedenle kendiliğinden oluşan çok tabakalı sistemlerin oluşturulmasında kullanılan en uygun moleküldür. Streptavidin tabakası ise kolayca protein A immobilize edebilir.

Bu çalışmada protein A kullanılmasının sebebi IgG molekülünün substrat yüzeyine düzgün yönlendirilmiş olarak tutuklanmasını sağlamaktır. Ig G molekülü Y şeklindedir ve yapısında antikor etkileyici fonksiyonu içeren bir Fc ve spesifik antijen bağlamada kullanılan iki Fab kısmına sahiptir. Ig G molekülleri katı yüzeyine düzensiz yönelmeyle tutuklandığında Fab kısmı bir şekilde kapatılarak antikor-antijen etkileşimi engellenebilir. Böylece Ig G'nin gelişigüzel yönlenmesi durumunda biyolojik aktivitesi kaybolabilir. Ancak protein A, Ig G'nin Fc kısmına spesifik olarak bağlanır ve Fab kısmının yüzeyde antijen bağlanmasına uygun şekilde yönlenmesini sağlar.

Bu çalışmada yüzey olarak silisyum disk kullanılmıştır. Bu yüzeyler öncelikle polimerik moleküllerin yüzeye bağlanabilmesi için UV-Ozon sterilizasyon sistemi kullanılarak hidroksil grubuna sahip aktif yüzeyler hazırlanmıştır. Aktif hale getirilmiş yüzeyler üzerinde bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon tekniği kullanılarak fonksiyonel uç gruplu nano boyutta polimerik filmler oluşturulmuştur. Silisyum yüzeye kovalent bağlı polimerik tek tabaka kalınlığı Elipsometre ile ölçülmüştür. Yüzeyin diğer karakteristik özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Hafifletilmiş Toplam Yansıtma Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) ve su değme açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesi Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ile belirlenmiştir. Protein A uçlu yüzey üzerinde yönlendirilmiş IgG tutuklandırılmasının etkinliği Floresans Mikroskopisi ile incelenmiştir.

Sonuç olarak immünosensör protein çipi olarak kullanılabilecek çok tabakalı akıllı polimer fırçalar sentezlenmiştir.

2. POLİMER FIRÇALAR

Son yıllarda inorganik/organik nanokompozit malzemeler (özellikle kil/polimer nanokompozitler) üzerine yapılan araştırmalar oldukça fazla ilgi çekmektedir. Bu nanokompozit malzemelerin davranışlarının anlaşılması, yüzeye kovalent bağlanmış veya adsorbe olmuş polimer zincirleri vasıtasıyla dolgu maddesi/ortam ara yüzeyindeki etkileşimlerin kontrol edilmesini sağlar. Örneğin; polimer-silikat sistemleri üzerine yapılan çalışmalar, polimer/materyal biliminde çok önemli bir yere sahiptir. Bu tür materyallerin geliştirilmesinde genel olarak polimerin özelliklerinin (mekanik davranış, ısısal kararlılık, alev almayı geciktiricilik vb.) geliştirilmesi amaçlanmaktadır [5-9].

Gerçekten de katı yüzeyine aşılanmış polimerlerin kompozit malzeme, sensör, katalizör vb. yapımında kullanılması bu konunun önemini arttırmıştır [10-16].

Son yıllarda yapılan çalışmalar, yüzeye kovalent bağlı polimer zincirlerinin oluşturduğu ve polimer fırça olarak adlandırılan, yüksek yoğunluklu polimerik film sentezi üzerinde odaklanmaktadır.

Polimer fırça, yüzeyde sonlanmış polimerlerin oluşturduğu bir tabakadır. Polimer zincirleri, kullanılan polimerizasyon tekniğine bağlı olarak yüzey üzerinde yaklaşık olarak eşit boyutta ve homojen dağılmış olarak düzenlenebilir [17].

Polimer fırçalar, akıllı malzeme üretiminde [18] ve biyoaktif yüzey hazırlanmasında [19] yaygın olarak kullanılmaktadır.

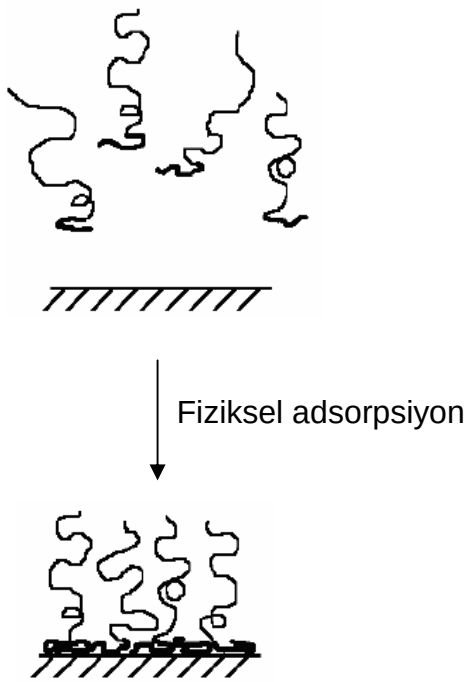
2.1. Polimer Fırça Sentez Yöntemleri

Polimer fırçalar iki ayrı yöntemle sentezlenebilmektedir;

a) Fiziksel Adsorpsiyon
b) Kimyasal Adsorpsiyon

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırça sentezi

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile substrat yüzeyine hidrofilik–hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle tutunabilen işlevsel uç gruplu polimerlerin fırçaları sentezlenebilmektedir. Ancak bu tür zayıf etkileşimler nedeniyle elde edilen polimer fırçalar kimyasal ve ısısal olarak kararsızdır [17]. Örneğin, fiziksel adsorpsiyonla hazırlanan polimerik fırçalar, camsı geçiş sıcaklığının (veya erime sıcaklığının) üzerine ısıtıldığında yüzeyde desorpsiyon gibi olumsuzluklar ortaya çıkmıştır [20].



Şekil 2.1. Fiziksel adsorpsiyonun şematik olarak gösterimi.

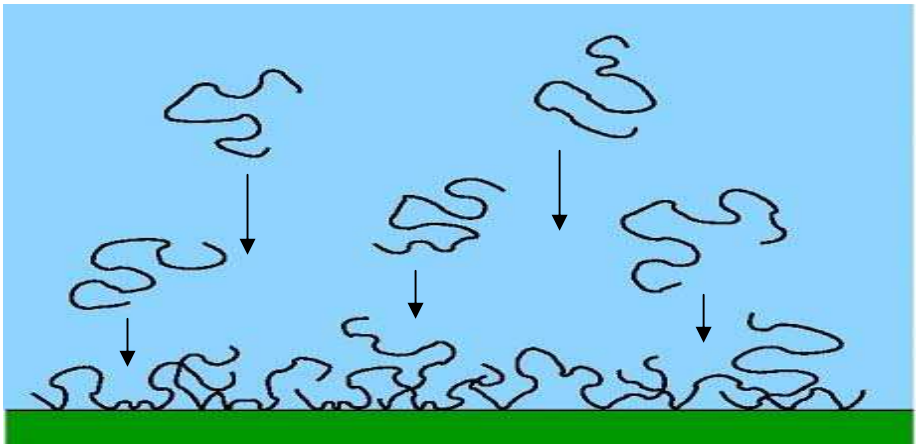
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon ile polimer fırça sentezi

Kimyasal adsorpsiyon yöntemi ile fonksiyonel uç gruplara sahip makromoleküllerin fırçaları sentezlenebilmektedir.

Polimer fırçaların kimyasal adsorpsiyon ile sentezi üç ayrı yöntemle gerçekleştirilebilir;

Yüzeye Aşılama Yöntemi

Bu yöntemde daha önceden sentezlenmiş polimer zincirleri, uygun koşullar altında ve uygun bir yüzeye klasik organik reaksiyonlarla bağlanır [21].



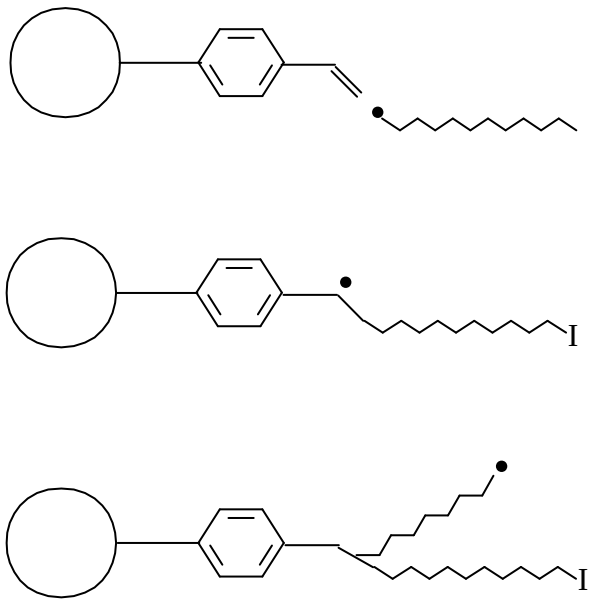
Şekil 2.2. Yüzeye aşılama yönteminin şematik olarak gösterimi [21].

Yüzeye aşılama tekniğinde yüzeyde düşük fırça yoğunluğuna sahip ince polimerik filmler elde edilir. Çünkü uzun polimer zincirleri aktif yüzeylere ulaşamaz. Ayrıca, yüzeye adsorbe olan molekül sayısı arttıkça yüzeyin sterik engeli de artar. Bu sebeple daha yüksek yoğunluklu ve daha homojen film yüzeyine sahip polimer fırça sentezi için yüzeye aşılama yöntemi uygun bir yöntem değildir.

Yüzey Boyunca Aşılama Yöntemi

Bu yöntemde, yüzeye kolaylıkla polimerleşebilen monomerik birim içeren bir molekül (genelde ikili bağ içeren bir molekül) bağlanır (bu molekül yüzeyde aşılama yönteminde olduğu gibi polimerleşmeyi başlatmak için kullanılmaz). Ardından çözelti ortamındaki radikalik bir başlatıcı molekülü yüzeydeki monomerik birime atak yaparak polimerizasyonu başlatır. Yüzeye bağlı monomerdeki diradikal oluşumu nedeniyle yüzey üzerinde Y şeklinde polimer fırçalar elde edilir.

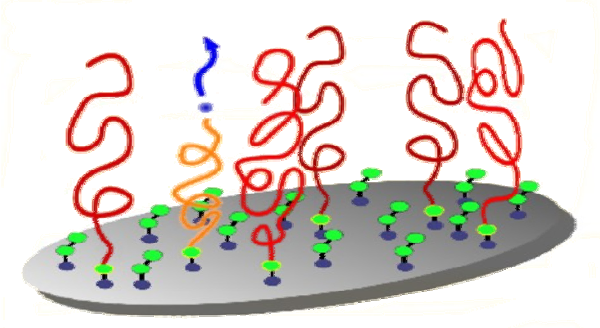
Yapılan bir çalışmada bu teknik kullanılarak küresel nano parçacıklar üzerinde öncelikle poli(divinilbenzen) sentezlenmiş, ardından Tersinir Ayrılma-Katılma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (RAFT) tekniği kullanılarak yüzey boyunca polistiren fırçalar sentezlenmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen reaksiyona ait mekanizma Şekil 2.3 ‘te verilmiştir [22].



Şekil 2.3. Yüzey boyunca aşılama yöntemi mekanizması.

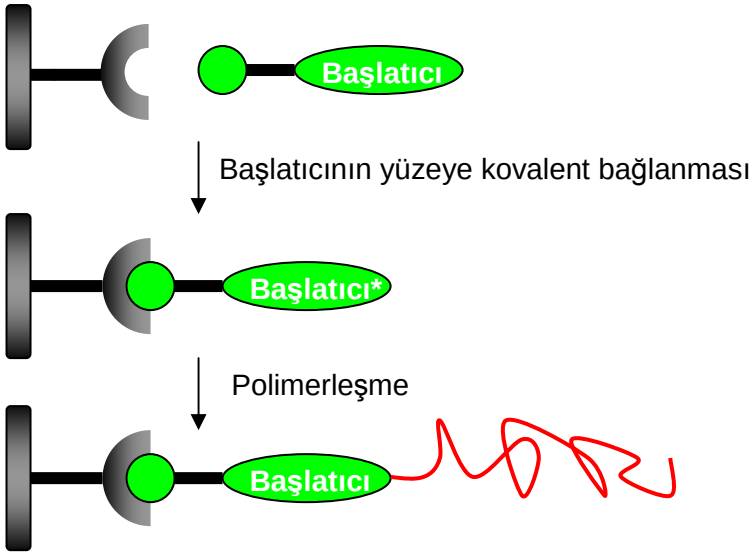
Yüzeyde Aşılama Yöntemi (Yüzeyde Başlatılan Polimerleşme)

Bu yöntemde polimerleşme yüzeyde başlatılır ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür.



Şekil 2.4. Yüzeyde başlatılan polimerleşmenin şematik olarak gösterimi [23].

Yüzeyde başlatılan polimerleşme işlemi iki basamakta gerçekleştirilir. Öncelikle, başlatıcı molekülü yüzeye kovalent olarak bağlanır. Başlatıcının yüzeye kovalent olarak bağlanmasından sonra polimerleşmenin gerçekleşmesi için gerekli şartlar sağlanır ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür.



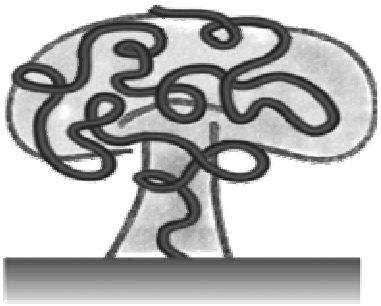
Şekil 2.5. Yüzeyde başlatılan polimerleşme basamakları.

Bu yöntemde yüzeyde büyüyen zincirlerin sonlanmasını etkileyen tek faktör zincir sonlarına monomer difüzyonudur. Bu nedenle daha uzun zincirli polimer fırçalar bu yöntemle kolaylıkla sentezlenebilmektedir [24].

Yüzeye aşılama yöntemi ile yüzeyde aşılama yöntemi (yüzeyde başlatılan polimerleşme) kıyaslandığında, yüzeyde aşılama yönteminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Çünkü yüzeye aşılama yönteminde polimer molekülleri yüzey dışında sentezlenir. Yüzeye daha önce bağlanmış olan polimer zincirlerinin sterik etkisi nedeniyle polimer zincirleri sık dağılım göstermezler. Bu nedenle yoğun bir yüzey oluşmaz ve polimer zincirleri arasında büyük boşluklar oluşur. Ancak, yüzeyde aşılama yönteminde zincirler yüzeyde büyütüldüğünden daha yoğun ve daha homojen polimer kaplı yüzeyler elde edilir.

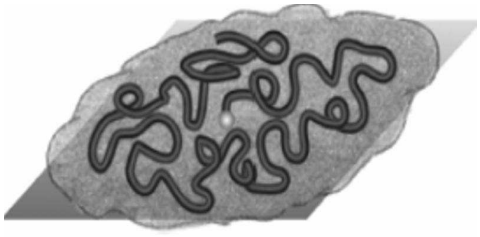
Yüzeyde başlatılan polimerleşme yönteminde yalnızca fırça şeklinde polimer yapısına sahip yüzeyler elde edilmez. Polimerleşme yüzeyde başlatıldığında elde edilecek polimer yapıları, polimer segmentlerinin yoğunluğuna bağlı olarak farklı şekillerde olabilir.

Yüzeyde başlatılan polimerleşme ile yüzeyde mantar şeklinde,



Şekil 2.6. Yüzeyde mantar şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri [23].

kek şeklinde,



Şekil 2.7. Yüzeyde kek şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri [23].

ve fırça şeklinde polimerler sentezlenebilmektedir.



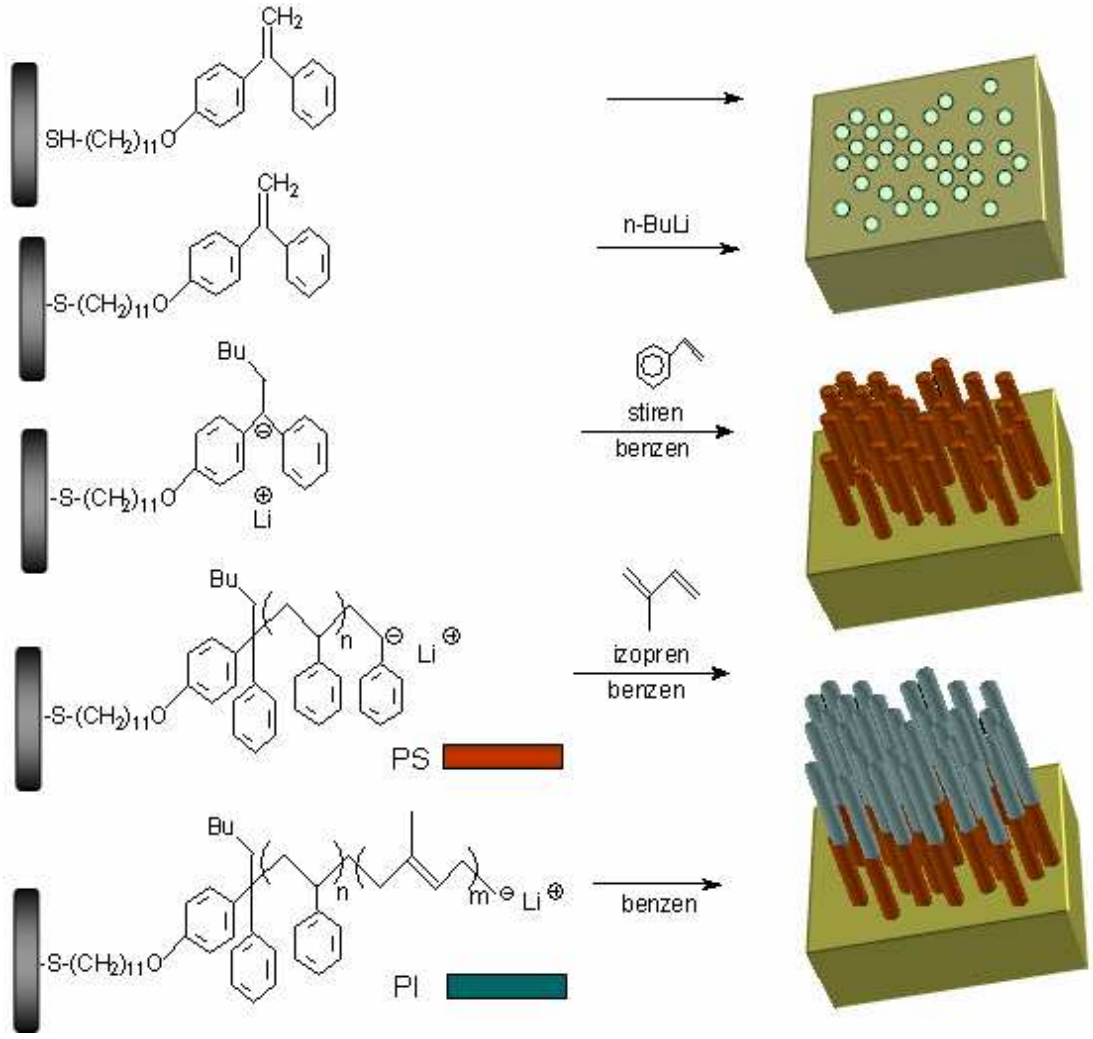
Şekil 2.8. Yüzeyde fırça şeklinde büyütülmüş polimer şekilleri [23].

2.1.3. Yüzeyde başlatılan polimerleşme yöntemi ile polimer fırça sentezi

Yüzeyde başlatılan polimerleşme yöntemi ile polimer fırça sentezleyebilmek için çok farklı sentez metotları uygulanmaktadır. Ancak, mol kütlesi kontrol edilebilen, yüksek fırça yoğunluğuna sahip polimer fırça sentezi için “yaşayan polimerizasyon” teknikleri tercih edilmektedir.

Yapılan bir çalışmada, altın yüzeyler üzerine, yüzeyde başlatılan yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile homopolimer ve blok kopolimer fırçalar sentezlenmiştir[25]. Çalışmada, başlatıcı altın yüzeye “kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar” tekniği ile bağlanmış, ardından n-bütil lityum (n-BuLi) tarafından polimerleşme için aktif hale (iyonik hale) getirilmiştir. Susuz çözelti içerisinde ve yüksek basınç altında yüzeyde homopolimer ve

kopolimer fırçalar sentezlenmiştir. Bu reaksiyona ait mekanizma aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Yüzeyde başlatılan yaşayan anyonik polimerleşme mekanizması [25].

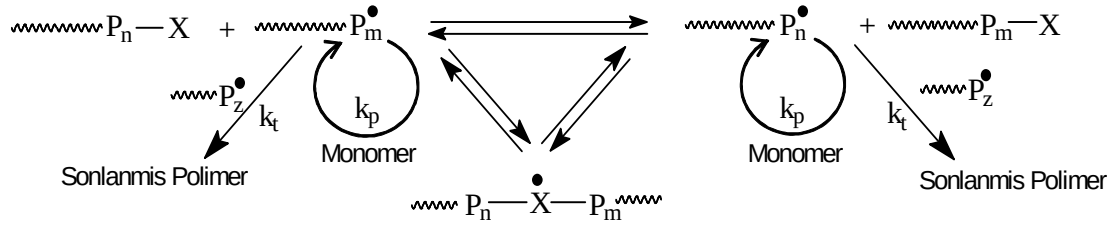
Son yıllarda “kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesi” (KYSRP) tekniği, polimer fırça sentezinde diğer klasik serbest radikal polimerleşme yöntemlerine göre önemli gelişmeler göstermiştir [26]. Bu yöntem ile yaşayan anyonik polimerizasyonun aksine çok sayıda monomer polimerleştirilebilir, iki ya da daha fazla monomer kopolimerleştirilebilir ve polimerizasyon neme karşı hassas değildir.

KYSRP ‘nin en önemli avantajı, mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımının kontrol edilmesi ile yüzey üzerindeki polimerik film kalınlığının kontrol edilmesidir. Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesinin bir başka avantajı da polimer fırçaların değişik yapılarda (blok kopolimerler, yıldız polimerler vb.) sentezlenmesine olanak sağlamasıdır.

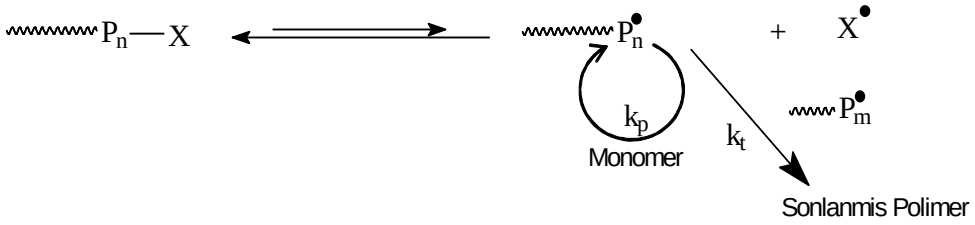
KYSRP üçe ayrılır;
1) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP),
2) Tersinir Ayrılma Katılma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (RAFT),
3) Azot Vasıtalı Polimerizasyon (AVP).

Her üç teknik de polimerin mol kütlesinin, mol kütlesi dağılımının ve polimer yapısının kesin olarak kontrol edilmesine olanak sağlar. Ayrıca, her üç yöntem ile de nano parçacıklar veya düzlemsel yüzeyler üzerinde yüksek yoğunluklu polimer fırçalar sentezlenebilmektedir [27-28].

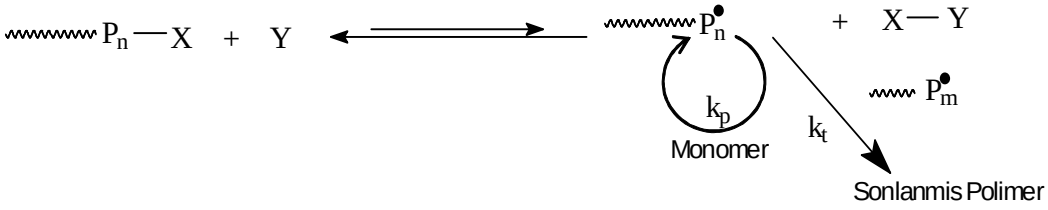
Aşağıda her bir KYSRP türüne ait mekanizmalar şematik olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)

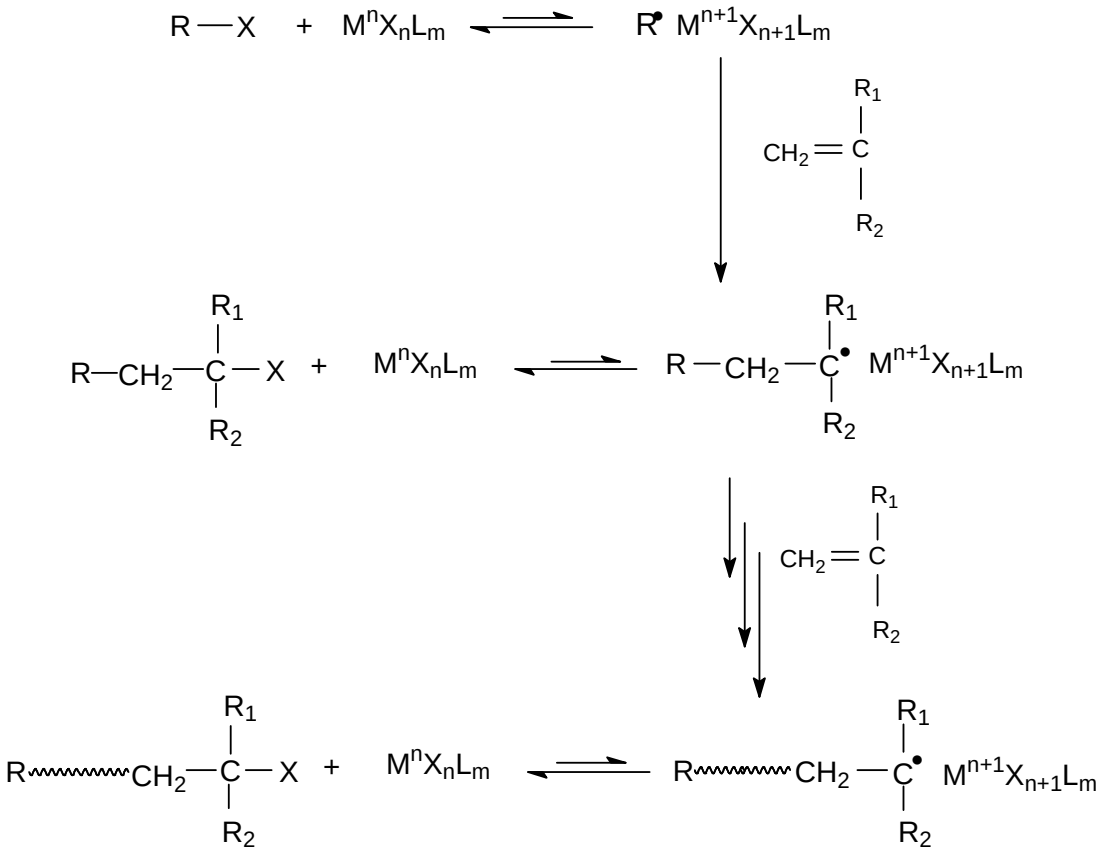


(c)

Şekil 2.10. KYSRP mekanizmaları a) RAFT, b) AVP, c) ATRP

Atom transfer radikal polimerleşmesi ile polimer fırça sentezi

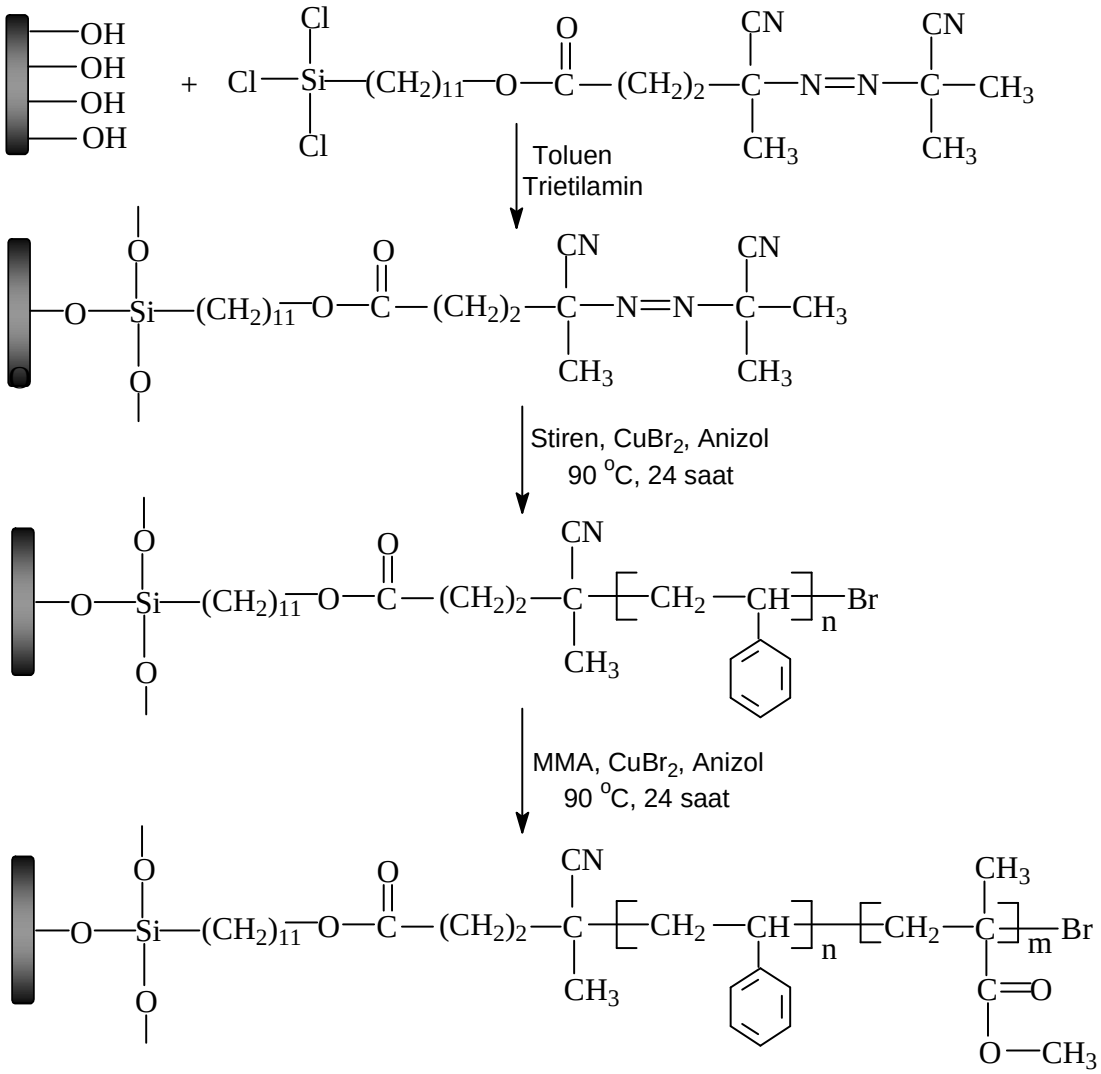
Atom transfer radikal polimerleşmesinde (ATRP) başlatıcı olarak alkil halojenürler, katalizör olarak ise bir veya daha fazla ligandla kompleks halinde bulunan geçiş metalleri kullanılır. Polimerizasyon, geçiş metali/ligand kompleksi tarafından katalizlenen tersinir redoks reaksiyonu ile radikalik hale gelen alkil halojenür başlatıcısına monomerik birimlerin ardarda katılmasıyla gerçekleşir. Aşağıda klasik ATRP mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Atom transfer radikal polimerizasyonu mekanizması [29].

ATRP yöntemi silisyum veya altın yüzeyler üzerinde polimer sentezlenmesi için oldukça fazla kullanılan bir metottur. Sedjo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada silisyum yüzey üzerinde polistiren-poli(metilmetakrilat) blok kopolimer fırçalar sentezlenmiştir[30]. Aşağıdaki mekanizmada da

gösterildiği gibi bu çalışmada bir azo başlatıcı silisyum yüzeye adsorbe edilmiş ve önce stiren sonra metilmetakrilat monomeri yüzeyde polimerleştirilmiştir.



Şekil 2.12. ATRP yöntemi ile silisyum yüzey üzerinde PS-P(MMA) blok kopolimer sentezi mekanizması

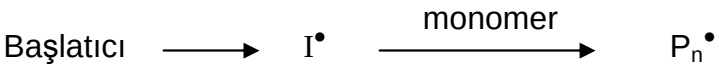
Tersinir ayrılma katılma zincir aktarım polimerizasyonu ile polimer fırça sentezi

Tersinir ayrılma katılma zincir aktarım polimerizasyonu (RAFT) ilk kez 1998 yılında E. Rizzardo tarafından gerçekleştirilmiştir [31].

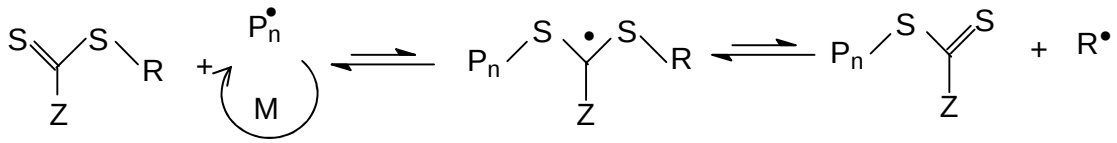
RAFT tekniğinde klasik serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları ve monomerleri kullanılır. Ancak polimerleşmenin gerçekleşmesi için zincir aktarım maddesine (ZAM) ihtiyaç vardır. Zincir aktarım maddesi olarak genellikle ditiyoesterler [Z-(C=S)-S-R] kullanılır. Buradaki R grubu kararlı bir radikal olmalıdır. Z grubu ise C=S ikili bağının katılmaya karşı aktifliğini değiştiren gruptur [25].

Şekil 2.13 ‘de mekanizması verilen RAFT polimerleşmesi hem süspansiyon hem de emülsiyon ortamında gerçekleştirilebilir. Ayrıca ortamın neminden etkilenmez ve düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı sağlar. Bu yöntemle stiren, metilakrilamitler, metakrilatlar, vinil asetatlar, vinil klorürler gibi pek çok monomer polimerleştirilebilir ve sonuçta dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerler elde edilir [32].

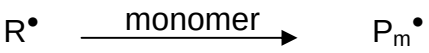
a) Başlama



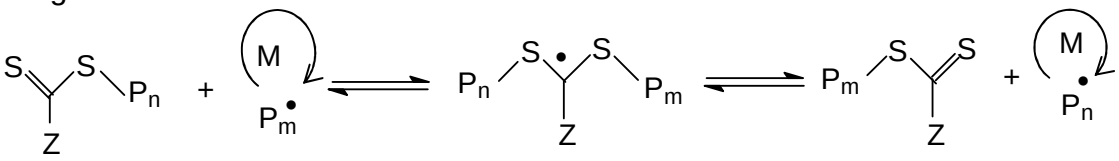
b) Zincir aktarımı



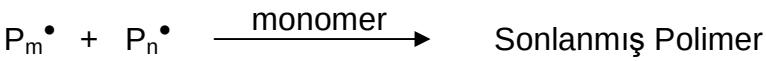
c) Yeniden başlama



d) Denge



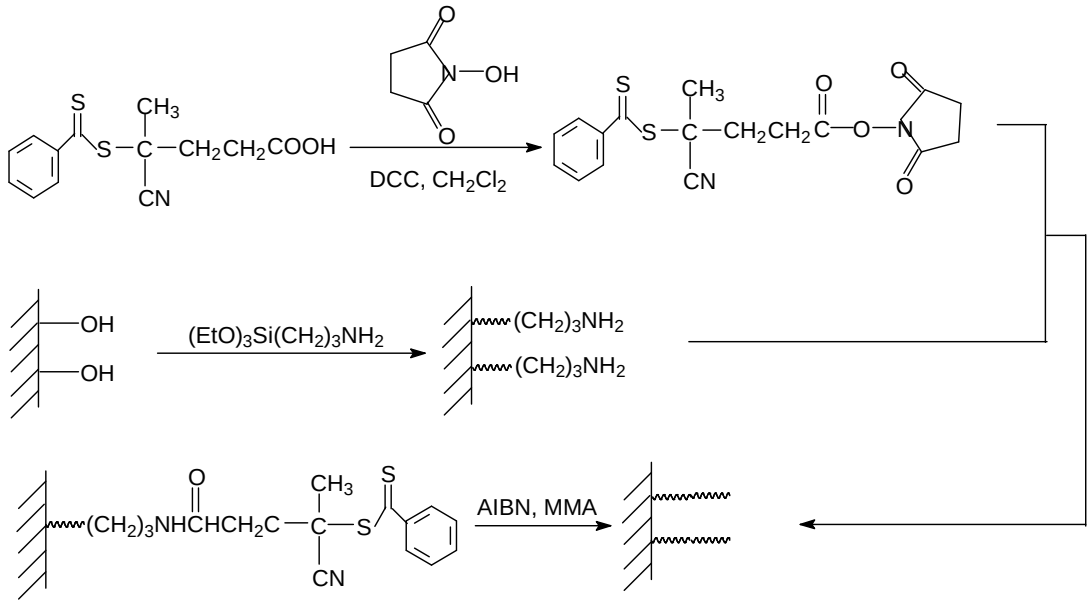
e) Sonlanma



Şekil 2.13. RAFT polimerleşmesi mekanizması

Tersinir ayrılma katılma zincir aktarım polimerizasyonu, polimerleşme sırasında sağladığı kolaylıklardan dolayı yüzeye bağlı olmayan serbest polimer sentezinde oldukça fazla kullanılan bir yöntemdir. Ancak RAFT polimerleşmesinde kullanılan zincir aktarım maddesinin substrat yüzeyine bağlanması zor olduğundan RAFT polimerleşmesi tekniği ile polimer fırça sentezi üzerine çok fazla çalışma yapılmamıştır.

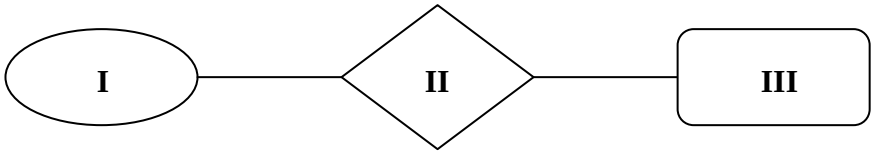
Ancak yapılan bir çalışmada bu zorluk önemli derecede aşılmış ve silisyum yüzeyler üzerine ditiyoester molekülleri tutuklanmıştır. Ditiyoester tutuklanmış yüzeyler üzerinde polimerizasyon başlatılarak poli(metilmetakrilat) fırçalar sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyona ait mekanizma Şekil 2.14 ‘te gösterilmektedir [33].



Şekil 2.14. RAFT polimerleşmesi ile silisyum yüzey üzerinde P(MMA) sentezi

Azot vasıtalı polimerizasyon tekniği ile polimer fırça sentezi

Azot vasıtalı polimerizasyon (AVP) tekniği yüzey üzerinde polimer sentezinde kullanılabilen önemli bir polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikte polimerleşme reaksiyonunu kontrol altında tutabilmek için yüzeye kolaylıkla bağlanabilen değişik yapıda başlatıcılar kullanılır [34]. Bu başlatıcılar 3 kısımdan oluşur. I. kısım yüzeye bağlanmaya meyilli aktif grup içeren kısımdır. II. kısım herhangi bir etki karşısında ikiye bölünerek radikalik uç oluşturabilen grubu içeren kısımdır. III. kısım ise polimerizasyonu başlatacak aktif ucu içeren kısımdır.

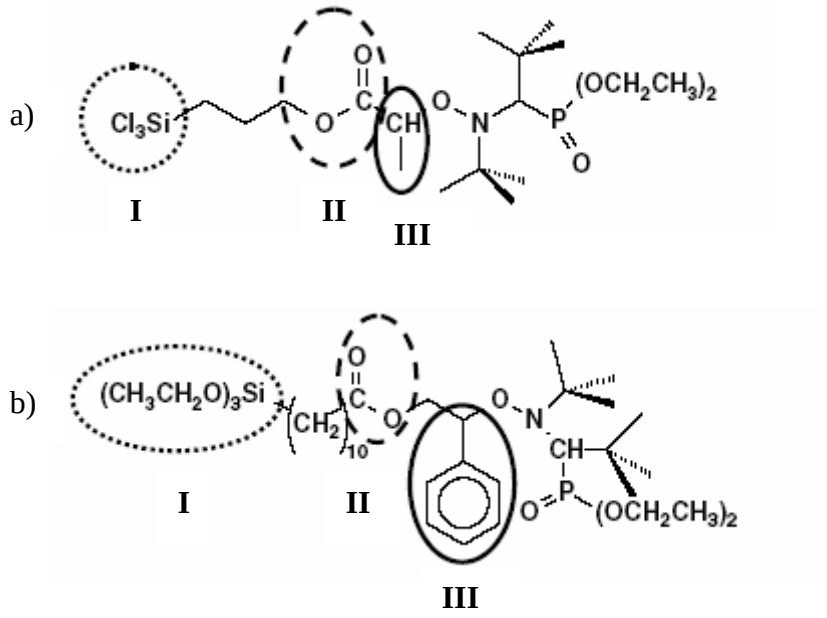


Şekil 2.15. AVP yönteminde kullanılan başlatıcının şematik gösterimi

AVP yöntemi, polimerizasyon sırasında kullanılan başlatıcının türüne göre iki ayrı sistem olarak incelenmektedir.

i) Unimoleküler Azot Vasıtalı Polimerizasyon

Unimoleküler polimerizasyon sisteminde alkoksamin grubu içeren triklorosillil veya trietoksisillil molekülleri yüzeye tutuklanarak başlatıcı olarak kullanılırlar. Örneğin, Parvole [35] ve Bartholome [36] tarafından yapılan çalışmalarda kullanılan başlatıcılar aşağıda gösterilmektedir.



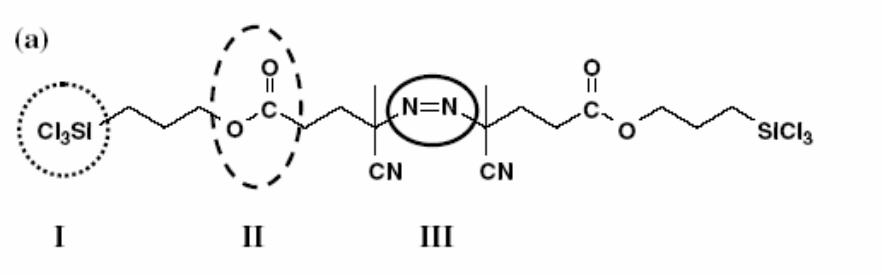
Şekil 2.16. Parvole (a) ve Bartholome (b) tarafından kullanılan AVP başlatıcıları

Hawker tarafından yapılan başka bir çalışmada ise yüksek fırça yoğunluğuna sahip polimer yüzeyler unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir[37]. Hawker tarafından önerilen metot Lyon [38,39] ve Pau [35,40] tarafından geliştirilmiştir.

Pau‘nun yaptığı çalışmada literatürden farklı olarak, farklı substrat (silika veya kollodial partiküller vb.)/başlatıcı sistemlerinin kullanılmasının polimerleşme kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir.

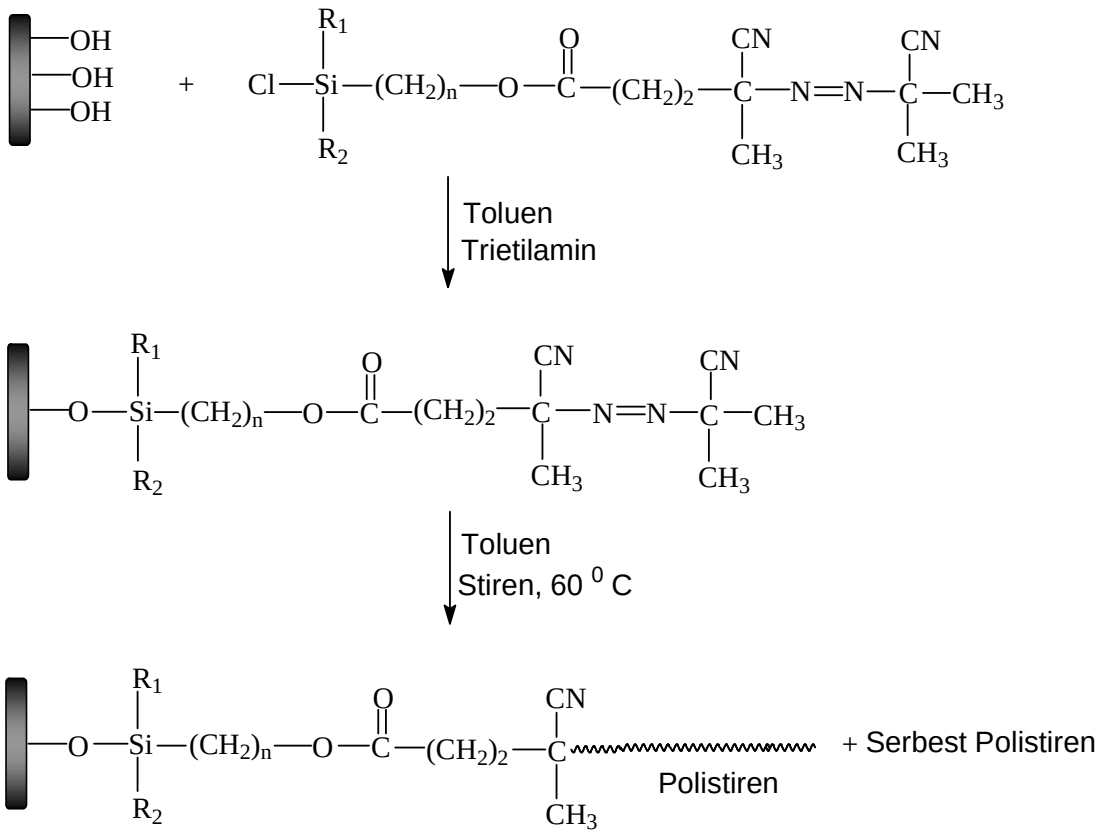
ii) Bimoleküler Azot Vasıtalı Polimerizasyon

Bu polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak yüzeye kolaylıkla tutuklanabilen azo veya peroksit başlatıcıları kullanılır. Aşağıdaki şekilde bimoleküler AVP ‘de kullanılan bir azo başlatıcı molekülü gösterilmektedir. Bu azo başlatıcının unimoleküler başlatıcılardan farkı azot oksit grubu yerine azo grubu içermesidir. Bu azo grubundaki N=N ikili bağı genellikle sıcaklığın etkisiyle kırılır ve polimerleşmeyi başlatacak radikaller meydana gelir.



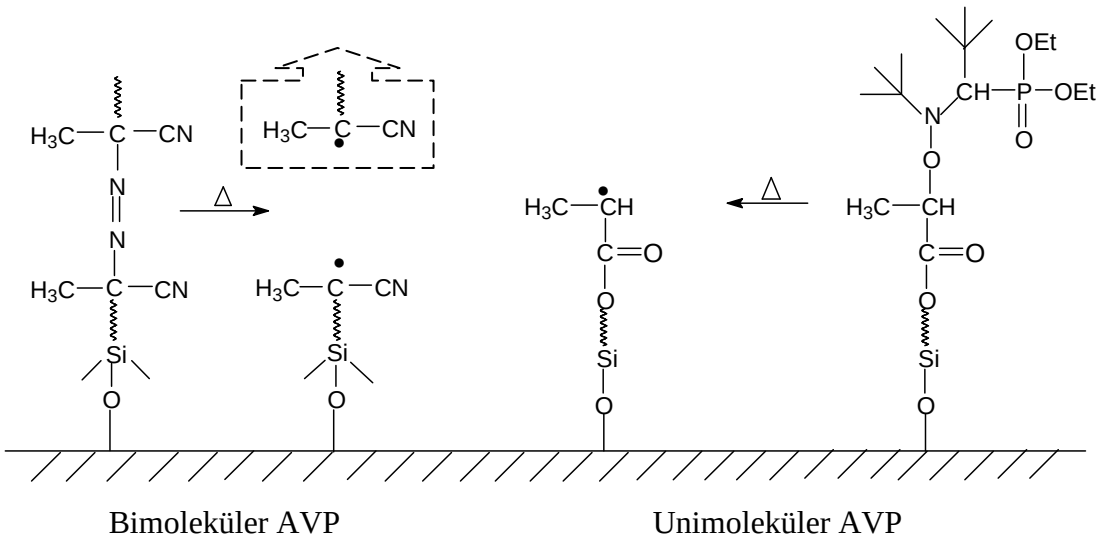
Şekil 2.17. Bimoleküler AVP ‘de kullanılan bir azo başlatıcı

Prucker ve Rühe tarafından yapılan bir çalışmada bir azo başlatıcı sentezlenmiş ve kendiliğinden oluşan tek tabakalar tekniği ile silikajel yüzeyine bağlanmıştır[41]. Şekil 2.18 ‘de mekanizması verilen bu çalışmada, ilk olarak daha önceden sentezlenmiş azo başlatıcı silikajel yüzeye tutuklanmış, ardından hazırlanan bu silikajeller stiren çözeltisi içerisine bırakılmıştır. Stiren çözeltisinin ısıtılmasıyla N=N ikili bağı kırılmış ve yüzeye bağlı serbest radikaller meydana gelmiştir. Stirenin polimerleşmesiyle de yüzeye bağlı polistiren (PS) fırçalar sentezlenmiştir.



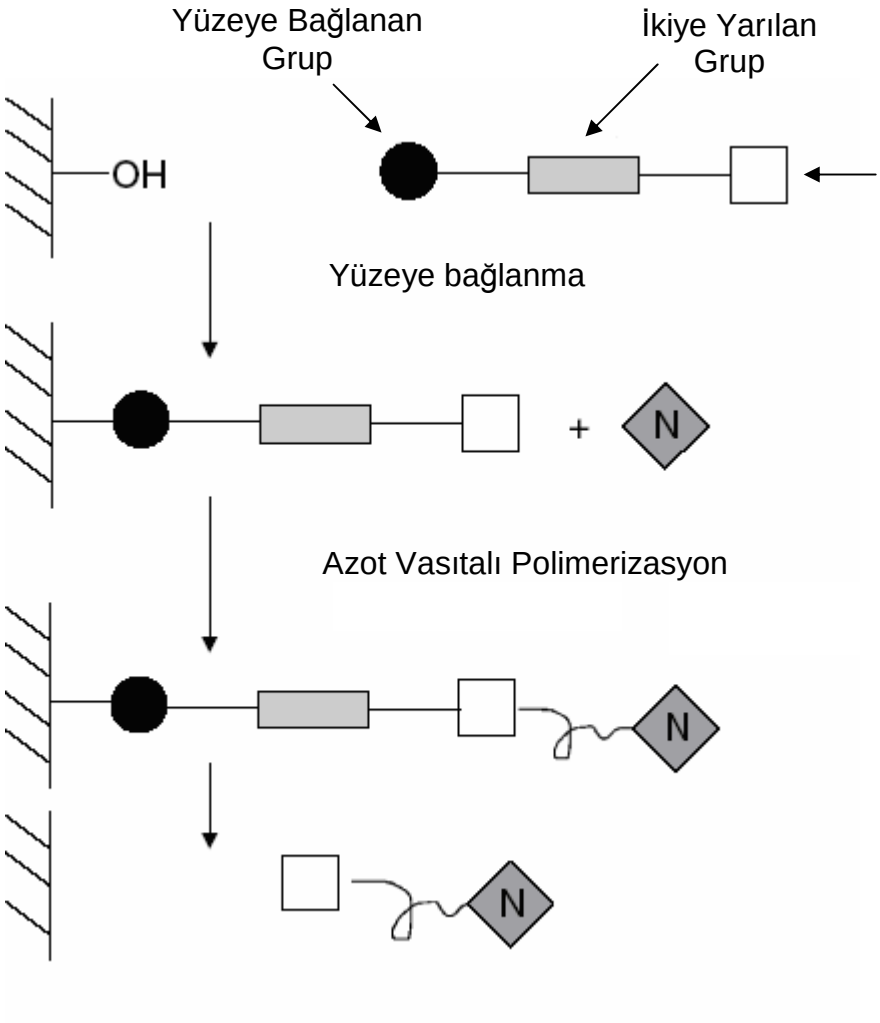
Şekil 2.18. Bimoleküler AVP yöntemi ile silikajel yüzey üzerinde Polistiren fırça sentezi mekanizması [29].

Bimoleküler ve unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon sistemleri karşılaştırıldığında her bir polimerleşme reaksiyonunun aynı mekanizma üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir. İlk olarak başlatıcı molekülü yüzeye bağlanır. İnert gaz atmosferinde (azot, helyum vb.) polimerleşme ortamının ısıtılmasıyla serbest radikaller meydana gelir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Bimoleküler ve unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde serbest radikallerin oluşum mekanizması [34] .

Serbest radikallerin meydana gelmesinin ardından monomerler bu serbest radikallere ardarda katılarak polimerleşme reaksiyonunu başlatırlar ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür. Yüzeyden ayrılan başlatıcı molekülünün diğer kısmı ise çözelti ortamında polimerleşmeyi başlatır ve böylece hem yüzeyde hem de çözelti ortamında polimer sentezlenmiş olur.



Şekil 2.20. Bimoleküler ve unimoleküler AVP mekanizması

Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak, **bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon tekniği** ile Si(100) yüzeyine kovalent bağlı ilk tabakası 3 farklı fonksiyonel uç gruplu (amino, hidroksil, karboksilik asit) poli(N-izopropilakrilamit) ve diğer tabakaları sırasıyla biyotin, streptavidin ve protein A molekülleri olan kendiliğinden oluşmuş çok tabakalı yeni sistemler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan yeni sistemler yönlendirilmiş immünoglobulin G (Ig G) tutuklandırılmasında kullanılmıştır. Böylece hazırlanan yeni yüzeylerde çeşitli antijen-antikor etkileşimleri gerçekleştirilmiş ve bu etkileşimlerden yararlanılarak hastalıkların erken teşhisinde kullanılabilecek protein esaslı çip yüzeyleri ilk defa hazırlanmıştır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

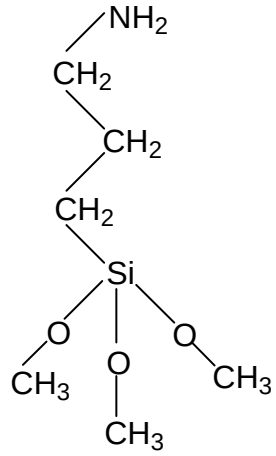
3.1.1. Silisyum yüzeylerin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan katı substratlar yarı iletken silisyum yüzeylerdir. Silisyum yüzeyler (100) orientasyonunda düzenlenmiş, çapları 100 mm, dirençleri 10-30 Ω-cm ve kalınlıkları 500-550 μm olan yüzeylerdir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış, alt kısmı ise aşındırılmıştır. Silisyum yüzeylerin üzerindeki kirliliklerin giderilmesi ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanması için Riedel-de Haen firmasından temin edilen mutlak etanol [CH_3CH_2OH] kullanılmıştır.

3.1.2. Yüzeye organik moleküllerin bağlanması ve yüzeyde başlatılan polimerleşme için kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri

Yüzeylere organik moleküllerin bağlanması için Fluka firmasından alınan 4,4'-Azobis-4-siyanopentanoik asit [ACPA] (% 97 m/m) , Sigma-Aldrich firmasından alınan tiyonil klorür [$SOCl_2$] (% 99 v/v), Riedel-de Haen firmasından alınan diklorometan [CH_2Cl_2] (% 99 m/v), Aldrich firmasından alınan 3-Aminopropiltrimetoksisilan [APTS] (% 97 v/v), kimyasalları kullanılmıştır.

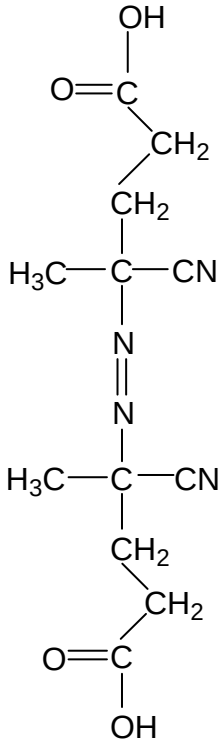
Yüzeyde polimerleşme için ise monomer olarak Aldrich firmasından alınan N-izopropilakrilamit [NIPA] (% 97 m/m), zincir aktarım maddesi olarak Aldrich firmasından alınan 3-Merkaptopropiyonik asit [$HSCH_2CH_2CO_2H$] (% 99 v/v), Sigma-Aldrich firmasından alınan 2-Merkaptoetanol [$HSCH_2CH_2OH$] ve Sigma firmasından alınan sistamin [$HSCH_2CH_2NH_2$] (% 95 m/m) kimyasalları kullanılmıştır.



3-Aminopropiltrimetoksisilan

(APTS)

Mol Kütlesi: 179 g mol $^{-1}$

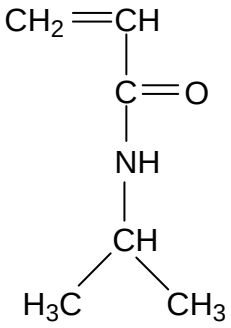


4,4’-Azobis-4-siyanopentanoik asit

(ACPA)

Mol Kütlesi: 280,14 g mol $^{-1}$

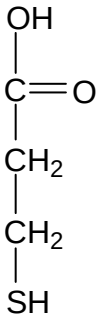
Şekil 3.1. APTS, ACPA, NIPA, 3-Merkaptopropiyonik asit, 2-Merkaptoetanol ve Sistamin ‘in moleküler yapıları.



N-izopropilakrilamit

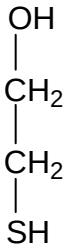
(NIPA)

Mol Kütlesi: 113 g mol $^{-1}$



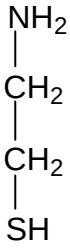
3-Merkaptopropiyonik asit

Mol Kütlesi: 106,14 g mol $^{-1}$



2-Merkaptoetanol

Mol Kütlesi: 78,13 g mol $^{-1}$



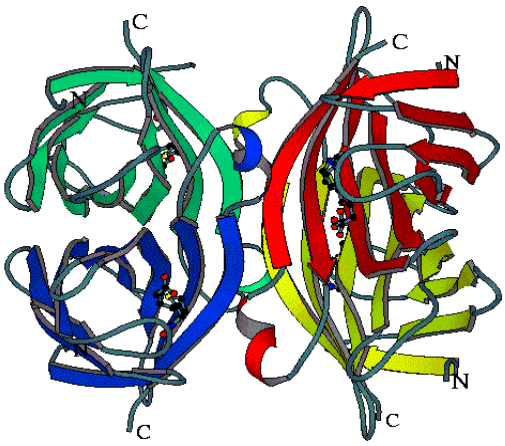
Sistamin

Mol Kütlesi:77.15 g mol $^{-1}$

Şekil 3.1. (Devam) APTS, ACPA, NIPA, 3-Merkaptopropiyonik asit, 2-Merkaptoetanol ve Sistamin ‘in moleküler yapıları.

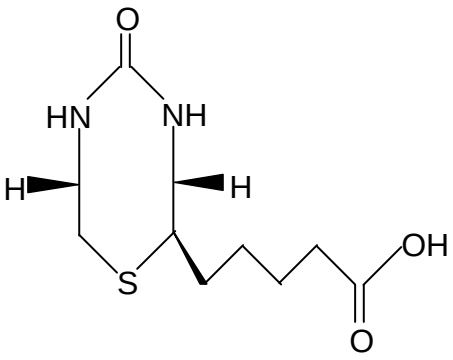
3.1.3. Polimer fırçaların antijen-antibadi bağlanma özelliklerinin incelenmesinde kullanılan maddelerin yapısı ve özellikleri

Antijen-antibadi bağlanma özelliklerinin incelenmesi için Sigma firmasından alınan 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit) [EDAC], N-hidroksisüksinimit (NHS), immunoglobulinG-FTIC (floresan izotiyosiyanat), streptavidin, biyotin ve biyotinlenmiş Protein A kullanılmıştır.



Streptavidin

Mol Kütlesi: 53 kDa



Biyotin

(Vitamin H)

Mol Kütlesi: 226 g mol^{-1}

Şekil 3.2. Streptavidin ve biyotinin moleküler yapıları

3.2. Yüzeylerin Temizlenmesi ve Aktifleştirilmesi

Silisyum yüzeyler, üzerlerindeki oksit tabakasının ve organik kirliliklerin uzaklaştırılması için ultrasonik banyoda 50 ^{o}C 'da 15 dakika mutlak etanol içerisinde yıkanmıştır. Utrasonik banyodan alınan yüzeyler azot gazı ile kurutularak UV-Ozon cihazında 15 dakika bekletilmiştir. Cihazın içerisinden 1,5 dakika ozon geçirilmiştir. Temizlenmiş ve hidroksillenmiş yüzeyler azot gazı ile kurutularak kullanıma kadar susuz diklorometan içerisinde bekletilmiştir.

3.3. Yüzeye Organik Moleküllerin Bağlanması ve Yüzeyde Polimer Sentezi

3.3.1. Hidroksillenmiş silisyum yüzeylere bağlanacak bimoleküler azo başlatıcının sentezi

4,4'-Azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA) bileşiği tiyonil klorür ile reaksiyona sokularak 4,4'-Azobis-4-siyanopentanoil klorür (ACPC) bileşiği elde edilmiştir. ACPA'nın ACPC haline dönüştürülmesinin sebebi, ACPC 'nin 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile çok daha kolay reaksiyon vermesidir. Bu reaksiyon sonucunda polimerleşme başlatıcısı olarak kullanılacak ACPC molekülü sentezlenmiştir. Bu amaçla, bir cam balon içerisindeki 7 g ACPA üzerine 75 mL diklorometan ilave edilmiştir. ACPA diklorometan içerinde çözünmediğinden cam balon içerisinde bulamaç oluşmuştur. Cam balonun etrafı aluminyum folyo ile sarılarak ışık almaması sağlanmıştır. Buz banyosuna alınan cam balon içerisinden azot gazı geçirilmiş ve ağzı plastik bir tıpa ile kapatılmıştır. Isıl denge kurulana kadar balon içindeki bulamaç, manyetik karıştırıcı üzerinde, karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda 8,30 mL tiyonil klorür, 20-30 dakika aralıklarla balon içerisine enjekte edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda elde edilen sarımsı çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen viskoz kısım hekzan içerisine damla damla

ilave edilerek çöktürülmüştür. Çözelti süzülmüş, erime noktası 97 ^{o}C olan sarımsı katı, amberli bir beher içerisine alınmıştır. Su uzaklaştırma cihazında hava ve ışık almayacak şekilde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda yine hava ve ışık almayacak şekilde sarılarak +4 ^{o}C'da kullanıma kadar saklanmıştır [42].

3.3.2. Azo başlatıcının 3-aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu sonucu yüzeye bağlanabilen hale dönüştürülmesi

3-Aminopropiltrimetoksisilan molekülü hidroksillenmiş silisyum yüzey üzerine kendiliğinden düzenlenme ile kolayca bağlanabilen bir moleküldür. Bu nedenle azo başlatıcı önce APTS ile reaksiyona sokularak yüzeye bağlanabilen hale dönüştürülmüştür. Bunun için 0,20 mol/L ACPC çözeltisi (diklorometan içerisinde) hazırlanmış ve buz banyosuna oturtularak ısısal dengeye gelmesi sağlanmıştır. Isısal dengeye gelen ACPC çözeltisine 1,74 mL APTS ve 1,41 mL trietilamin içeren 40,65 mL diklorometan çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla ilave edilmiştir. Karışım 3 saat boyunca buz banyosunda karıştırılmıştır. 3 saat sonunda karışım oda sıcaklığına getirilmiştir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra aluminyum folyo ile sarılarak hava almayacak şekilde 24 saat karanlıkta karıştırılmıştır. 24 saat sonunda karışım yaklaşık 1 saat boyunca 5000 devir/dak hızla santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ayrılmış ve süzülmüştür. Süzüntü bimoleküler azo başlatıcı çözeltisi olarak kullanılmak üzere +4 ^{o}C'da saklanmıştır [43].

3.3.3. 3-Aminopropiltrimetoksisilan bağlı azo başlatıcının aktifleştirilmiş yüzeylere bağlanması

Temizlenmiş ve hidroksillenmiş yüzeyler azot gazı ile kurutulmuş ve bimoleküler azo başlatıcı çözeltisi içerisine, parlak yüzey yukarıya gelecek şekilde bırakılmıştır. Yüzeyler 12 saat boyunca azo başlatıcı çözeltisi içerisinde bekletilmiş, bu sürenin sonunda çözelti içerisinden çıkarılmıştır.

Yüzeye kovalent olarak bağlanmadan kalan moleküllerin uzaklaştırılması için yüzeyler diklorometan ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

3.3.4. Yüzeyde başlatılan polimerleşme

Üç farklı zincir aktarım maddesi kullanılarak yüzeyde N-izopropilakrilamit monomeri polimerleştirilmiştir. Kullanılan zincir aktarım maddeleri farklı oranlarda ortama ilave edilerek polimerleşme kontrol altında tutulmuş ve yüzeydeki film kalınlığı kontrol edilmiştir. Bunun için Çizelge 3.1'de verilen miktarlarda monomer ve zincir aktarım maddesi bir cam balon içerisine alınmıştır. Üzerlerine verilen miktarlarda diklorometan ilave edilmiştir. APTS bağlı azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzey çözelti ortamına parlak yüzü üste gelecek şekilde bırakılmıştır. Cam balon içerisinde sıvı azot bulunan devar kabı içerisine oturtulmuş ve balon içerisindeki tüm çözeltinin donması sağlanmıştır. Böylece çözeltide çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmıştır. Vakum sağlanarak ortamdaki oksijen tamamen giderilmiştir. Oksijen giderildikten sonra cam balon içerisine azot atmosferi sağlanmıştır. Cam balon oda sıcaklığına getirildikten sonra 50 ^{o}C'da 24 saat polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Yüzeyde başlatılan polimerleşmede kullanılan zincir aktarım maddesi, monomer ve çözücü miktarları.

	Sistamin (mg)	**N-izopropilakrilamit (g)**	**Diklorometan (mL)**
PNIPA	0	1	30
PNIPA-S1	10	1	30
PNIPA-S2	20	1	30
PNIPA-S3	30	1	30

Çizelge 3.1. (Devam) Yüzeyde başlatılan polimerleşmede kullanılan zincir aktarım maddesi, monomer ve çözücü miktarları.

	2-Merkaptoetanol (µL)	**N-izopropilakrilamit (g)**	**Diklorometan (mL)**
PNIPA	0	1	30
PNIPA-E1	90	1	30
PNIPA-E2	180	1	30
PNIPA-E3	270	1	30

	3-Merkaptopropiyonik Asit (µL)	**N-izopropilakrilamit (g)**	**Diklorometan (mL)**
PNIPA	0	1	30
PNIPA-P1	118	1	30
PNIPA-P2	236	1	30
PNIPA-P3	355	1	30

3.3.5. Yüzeylere protein adsorpsiyonu

Hazırlanan yüzeyler üzerine yüzey desenlerinin belirlenmesi amacıyla protein adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için, yüzeyler biyotin ve streptavidin molekülleri ile biyokimyasal maddelere karşı duyarlı hale getirilmiş, ardından yüzeylere biyotinlenmiş protein A ve immunoglobulin G molekülleri bağlanmıştır. Bu amaç ile öncelikle 3,36 mg/mL biyotin çözeltisi (10 mL Britton Robinson tamponu (BRT) (pH=7.5) + 33,60 g biyotin + 47,90 mg EDAC + 17,30 mg NHS) hazırlanmış ve polimer bağlı silisyum yüzeyler bu çözelti içerisinde +4 ^{o}C'da 2 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda kimyasal olarak bağlanmadan kalan moleküller BRT ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, streptavidin bağlanması için biyotin bağlanmış yüzeyler streptavidin çözeltisinde (0,50 mL streptavidin +20 mL BRT) +4 ^{o}C'da 1 saat bekletilmiş ve yüzeyler BRT ile tekrar yıkanmıştır. Yüzey desenlerinin belirlenmesi için, karanlıkta 0.10 mg/mL biyotinlenmiş protein A

çözeltisi (2 mg biyotinlenmiş protein A + 20 mL BRT) hazırlanmış ve streptavidin bağlanmış yüzeyler bu çözelti içine daldırılarak karanlıkta +4 ^{o}C'da 5 saat bekletilmiştir. Yüzeyler daha sonra 1 mg/mL immunoglobilin G çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karanlık bir ortamda yüzeyler BRT ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutularak yine karanlıkta muhafaza edilmiştir. Yüzeylerin desenleri Floresans mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Her adsorpsiyon işlemi sonunda yüzeylerin kalınlıklarındaki değişimler Elipsometri ile ölçülmüştür.

3.4. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu

3.4.1. Hafifletilmiş Toplam Yansıtma (Attenuated Total Reflectance) Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi (ATR-FTIR)

Yüzeyde elde edilen polimerik fırçaların ve bimoleküler azo başlatıcının yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR ölçümleri alınmıştır. Spektrumlar ATR başlığı kullanılarak Thermo marka FTIR spektrofotometresi ile alınmıştır.

3.4.2. Su değme açısı ölçümleri

Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik ganiometre ile yapılmıştır. Çalışmada hidroksillenmiş, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzeyler ile amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların üzerine 10 µL hacminde triplet saf su damlaları oluşturulmuş ve hızlıca fotoğrafları çekilerek program yardımıyla su değme açıları belirlenmiştir. Her bir yüzeyde üç ayrı damla kullanılmış, bu damlaların değme açılarının ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

3.4.3. Elipsometre

Hidroksillenmiş, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzeylerin, amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların kalınlıkları ile amino uç gruplu polimerik fırçalara sırasıyla biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş protein A ve IgG moleküllerinin adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen kalınlık artışı spektroskopik Elipsometre (Nanofilm EP3, Almanya) ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler 532 nm dalga boyunda ve 72 ^{o} lik değme açısında gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla AFM (Nanosurf Easy Scan2) sistemi kullanılmıştır. Ölçümler, silisyum kristal yapısındaki iğne sensörler kullanılarak vakum altında gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK)

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütlesi Waters marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Waters marka Stryagel HR6 (7,8 x 300 mm) ve Stryagel HR4 (7,8 x 300 mm) kolonları ard arda bağlanmıştır. Kolon sıcaklığı 27 ^{o}C' ye ayarlanmış ve numuneler 50 µL enjekte edilmiştir. Kolondan ayrılan polimerler Waters marka kırılma indisi dedektörü kullanılarak dedekte edilmiştir. Hareketli faz olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilen tetrahidrofuran [THF] (% 99,99 v/v) kullanılmıştır. Kalibrasyon standartları olarak ise Shodex firmasından temin edilen ve molekül kütleleri 580, 1060, 1310, 1990, 2970, 3370 ve 5030 gmol^{-1} olan polistiren standartlar kullanılmıştır.

3.4.6. Floresans mikroskobu

Sırasıyla biyotin, streptavidin ve biyotinlenmiş protein A bağlı yüzeylerin desenleri floresans etiketli IgG molekülü kullanılarak Olympus BX51 marka Floresans mikroskobu ile incelenmiştir. Ölçümler 100 büyütme ile FITC filtresi kullanılarak karanlıkta alınmıştır.

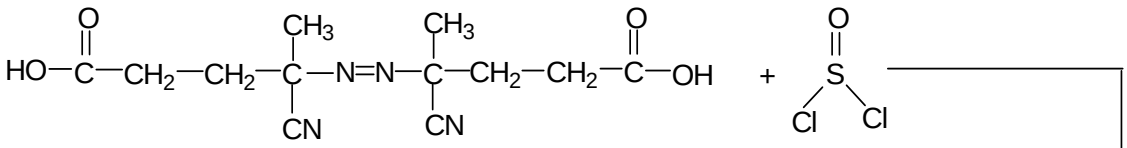
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Aktifleştirilmiş Yüzeylere Bağlanacak Bimoleküler Azo Başlatıcının Sentezi

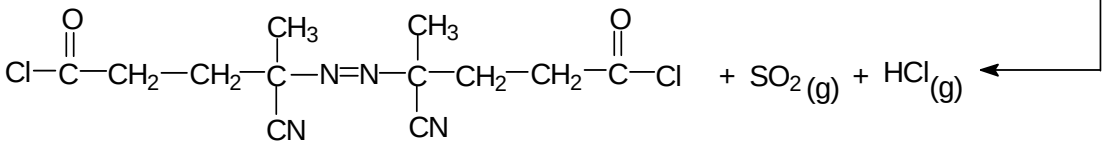
Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesi (KYSRP) son yıllarda yüzeyde polimerik fırça sentezi için oldukça çok kullanılan bir yöntemdir. Çünkü kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesi ile yüzeyde sentezlenen polimerin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımı kontrol edilerek yüzeydeki polimerik film kalınlığı ayarlanabilir.

Bu çalışmada kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesi çeşitlerinden azot vasıtalı polimerizasyon (AVP) yöntemi kullanılarak silisyum yüzeyler üzerinde poli(N-izopropilakrilamit) fırçaları sentezlenmiştir. Azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde hem bimoleküler hem de unimoleküler başlatıcılar kullanılabilir [39]. Bu çalışmada bimoleküler azobaşlatıcı kullanılmıştır. Bimoleküler azobaşlatıcı kullanılmasının en önemli sebebi bimoleküler azo başlatıcının hem yüzeyde hem de çözelti ortamında polimer sentezlenebilmesine olanak sağlamasıdır.

Bu çalışmada 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA) ‘in bimoleküler azo başlatıcı olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak açil klorürler, karboksilik asitlerden daha kolay tepkime verdiklerinden ACPA tiyonil klorürle tepkimeye sokularak 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür (ACPC) sentezlenmiştir [44]. Şekil 4.1’ de bu senteze ilişkin mekanizma verilmektedir.



4-4'-Azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA)



4-4'-Azobis-4-siyanopentanoil klorür (ACPC)

Şekil 4.1. 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür sentezi

ACPC ’nin erime noktası 71-75 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Bu durum bize ACPC ‘nin saflaştırılması gerektiğini göstermiştir. Saf olmayan katı, diklorometan-hekzan çözücü sistemi ile ard arda çözülüp çöktürülerek saflaştırılmıştır. Saflaştırılma sonrası elde edilen sarımsı katının erime noktası literatürle uyum sağlayacak şekilde 96-97 ^{o}C olarak bulunmuştur [42].

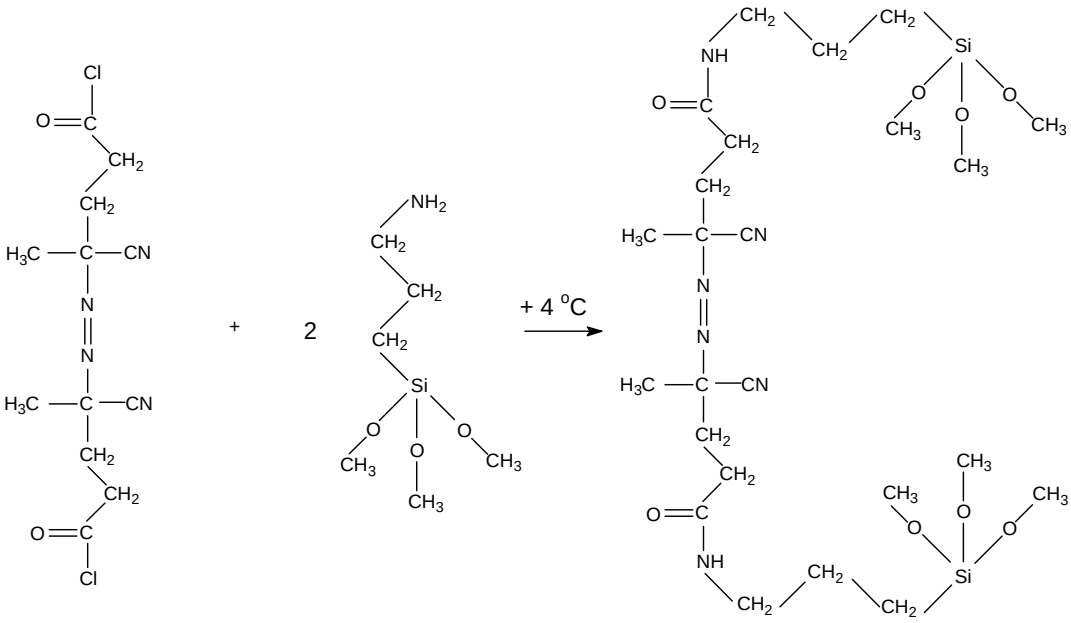
4.2. Azo Başlatıcının Yüzeye Bağlanabilen Hale Dönüştürülmesi

4-4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür çözelti ortamında polimer sentezi için oldukça fazla kullanılan bir başlatıcıdır [42,43]. Cowie ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada öncelikle 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoik asitten 4,4’-Azobis-4-siyanopentanoil klorür sentezlenmiş, ardından sentezlenen başlatıcı bütadien-dimetilitakonat blok kopolimerlerinin sentezinde kullanılmıştır [42].

ACPC bileşiği yüzeye kolaylıkla bağlanabilen bir molekül değildir. Yüzeye bağlanıp polimerizasyonu başlatabilmesi için öncelikle yüzeye daha kolay bağlanabilen bir molekülle reaksiyona sokularak yüzeye kolay bağlanabilen hale dönüştürülmesi gereklidir. 3-Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) molekülü kendiliğinden düzenlenme ile yüzeye kolaylıkla bağlanabilen bir moleküldür [45-47]. Bu nedenle ACPC molekülü APTS molekülü ile reaksiyona sokularak yüzeye bağlanabilen hale dönüştürülür. Rühe tarafından yapılan çalışmalarda APTS bağlı azo başlatıcı katı substrat yüzeyine ve silikajel yüzeyi üzerine bağlanmış, ardından serbest radikal polimerleşmesi ile yüzeyler üzerinde fonksiyonel uç gruplu polimerler sentezlenebilmiştir [48,49].

Parvole tarafından yapılan çalışmalarda ise APTS bağlı azo başlatıcı bağlanmış yüzeyler üzerinde akrilik monomerlerinin yüzeyde başlatılan azot vasıtalı polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [35,50,51].

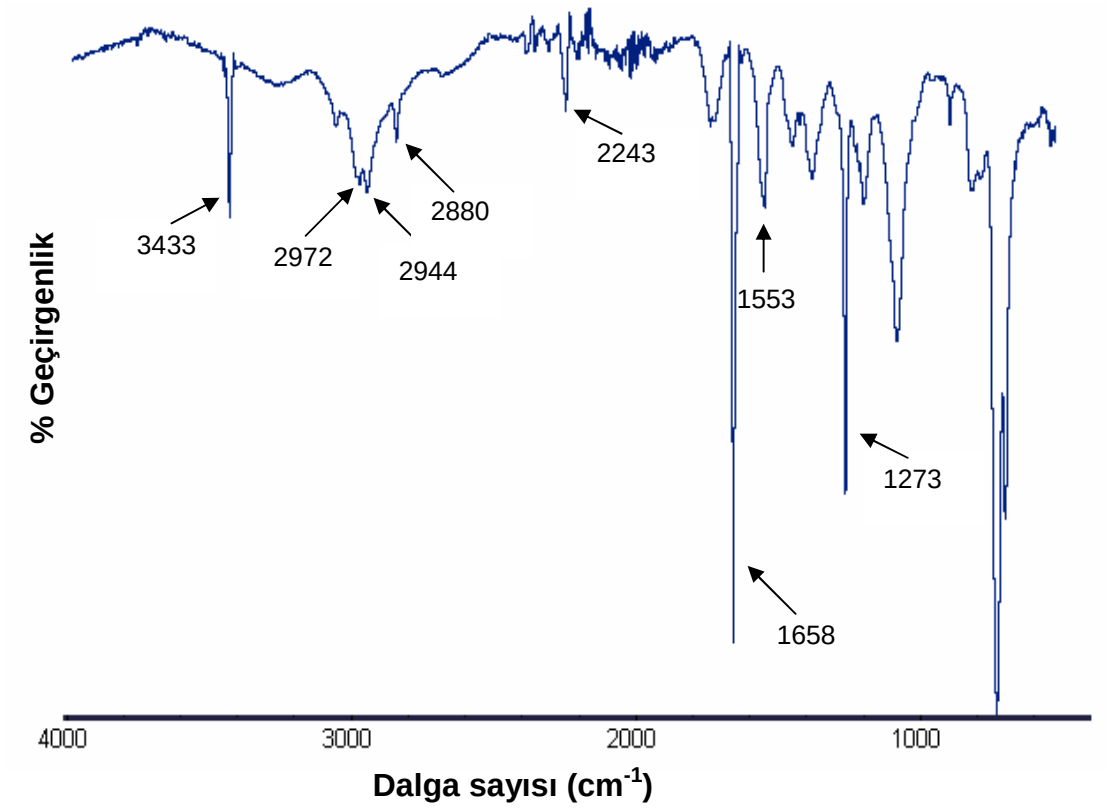
Bu çalışmada ise ACPC molekülü APTS molekülü ile reaksiyona sokularak N-izopropilakrilamitin yüzeyde başlatılan polimerleşmesinde kullanılacak APTS bağlı azo başlatıcı sentezlenmiştir. Bu reaksiyona ilişkin mekanizma Şekil 4.2 ’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Bimoleküler azo başlatıcının sentezi

4.2.1. Bimoleküler azo başlatıcının yapısal karakterizasyonu

Bu bölümde, sentezlenen azo başlatıcının yapısal karakterizasyonu incelenmiştir. Bu amaçla sentezlenen başlatıcının ATR-FTIR spektrumu alınmıştır. Şekil 4.3 'te bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumu görülmektedir. Bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumunda iki karakteristik bant vardır. Bunlar, 3433 cm^{-1} 'de gözlenen ve N-H gerilmesine karşılık gelen keskin bant ile 1658 cm^{-1} ' de gözlenen ve karbonil grubuna ait olan şiddetli banttır. Azot atomuna bağlı olan karbonil gruplarının daha düşük dalga sayılarına kaydığı bilinmektedir [44].



Şekil 4.3. Bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumu

2800-3000 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. 2243 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddette keskin bant C≡N gerilmesine karşılık gelmektedir. 1553 cm^{-1} 'de görülen orta şiddete keskin bant N=N gerilmesine aittir. O-CH_3 grubuna ait C-H gerilmesi 2880 cm^{-1} civarında zayıf şiddette keskin bir bant şeklinde görülmektedir. Yaklaşık 1273 cm^{-1} 'de (1100-1300 cm^{-1}) ise C-O simetrik ve asimetrik gerilmesine ait bantlar görülmektedir.

4.3. Azo Başlatıcının Hidroksillenmiş Silisyum Yüzeylere Bağlanması

3-Aminopropiltrimetoksisilan molekülü sahip olduğu metoksi grupları sayesinde yüzeylere kolay ve tersinmez şekilde bağlanabilen bir moleküldür [52]. Bu nedenle polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılacak azobaşlatıcı da yüzeylere kendiliğinden düzenlenme ile bağlanabilir. Ancak reaksiyon ortamında kesinlikle su olmamalıdır, çünkü su bu molekülde hidrolize sebep

olur. Ghannam ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 2',2'-azobis(izobütiramidin hidroklorür) azobaşlatıcı olarak mika yüzeyler üzerine bağlanmış ve ardından n-butil akrilat monomeri yüzeyde polimerleştirilmiştir [34].

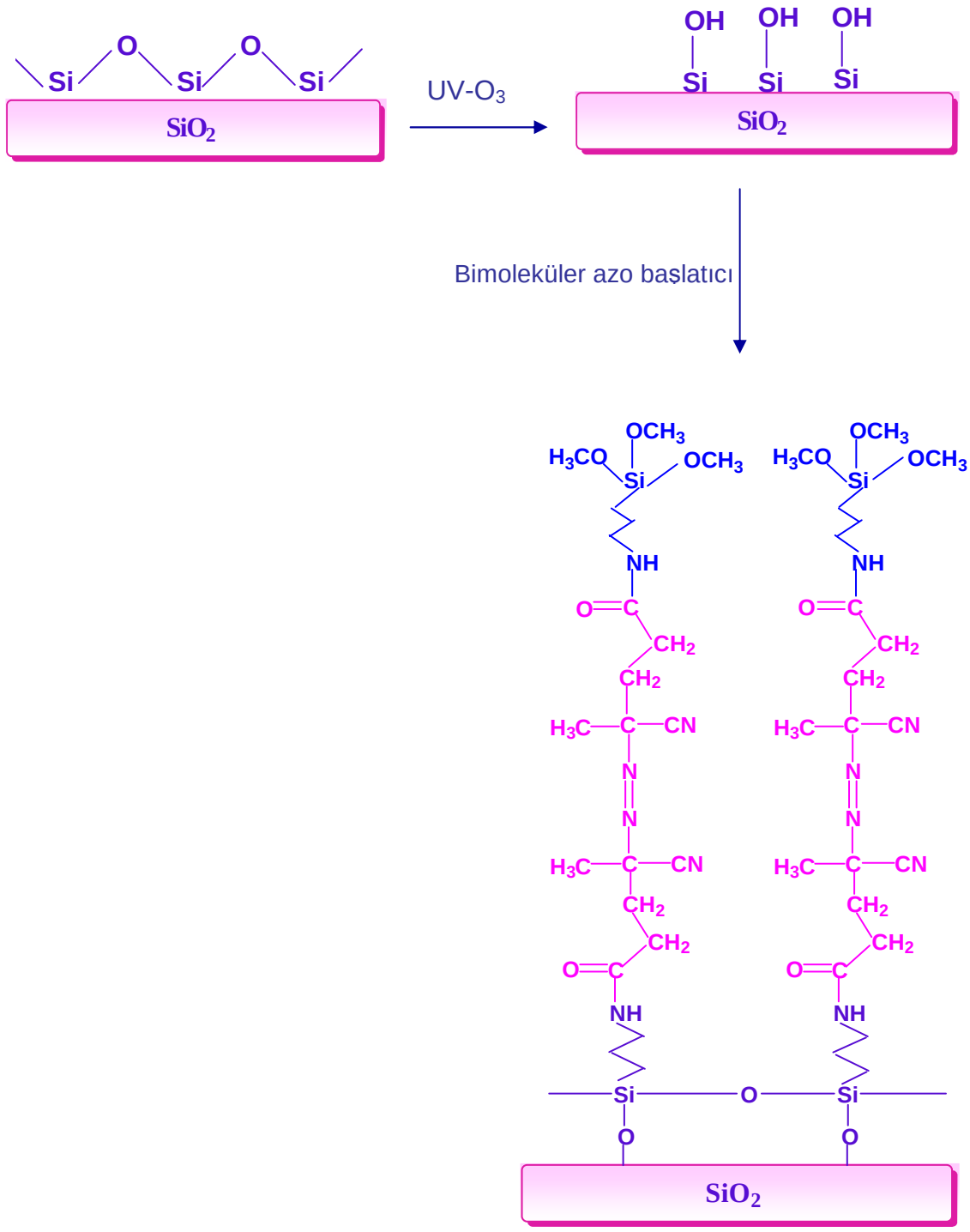
Bu çalışmada, yüzeyde başlatılan azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile yüzeyde polimer sentezi için düzlemsel veya silikajel yüzeyler üzerine unimoleküler veya bimoleküler başlatıcılar imobilize edilebilir. Literatürde genellikle unimoleküler olarak adlandırılan alkoksamin grubu içeren triklorosillil veya trietoksisillil molekülleri yüzeye bağlanarak başlatıcı olarak kullanılırlar. Örneğin, Parvole ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, öncelikle 2-bromopropiyonil bromür bileşiğinden alkoksamin grubu içeren azo başlatıcı bileşiği sentezlenmiş, ardından kendiliğinden düzenlenme ile silika partikülleri üzerine tutuklandırılmıştır. Ardından azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile silika yüzeyler üzerinde poli(butil akrilat) sentezlenmiştir [53].

Bartholome tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise N-ter-bütil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil) nitroksit (DEPN) başlatıcısı silika yüzeyler üzerinde 60 ^{o}C 'da 24 saat bekletilmiş ve silika yüzeyler üzerine kovalent olarak bağlanmıştır [54].

Ghannam ve arkadaşları ise unimoleküler bir başlatıcı yerine bimoleküler bir başlatıcı kullanmayı tercih etmişlerdir. 2,2'-azobis(izobütiramidin) hidroklorür (AIBA) başlatıcısı oda sıcaklığında silika yüzeyler üzerine kovalent olarak bağlanmış ve stiren monomeri silika yüzeyler üzerinde azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmiştir [55].

Bu çalışmada ise APTS molekülü ile reaksiyona sokularak yüzeye daha kolay bağlanabilen hale dönüştürülen bimoleküler azo başlatıcı molekülü bağlanma öncesinde temizlenerek aktif hale getirilmiş silisyum yüzeyler üzerine kovalent olarak bağlanmıştır. Şekil 4.4 'de şematize edilen bağlanma

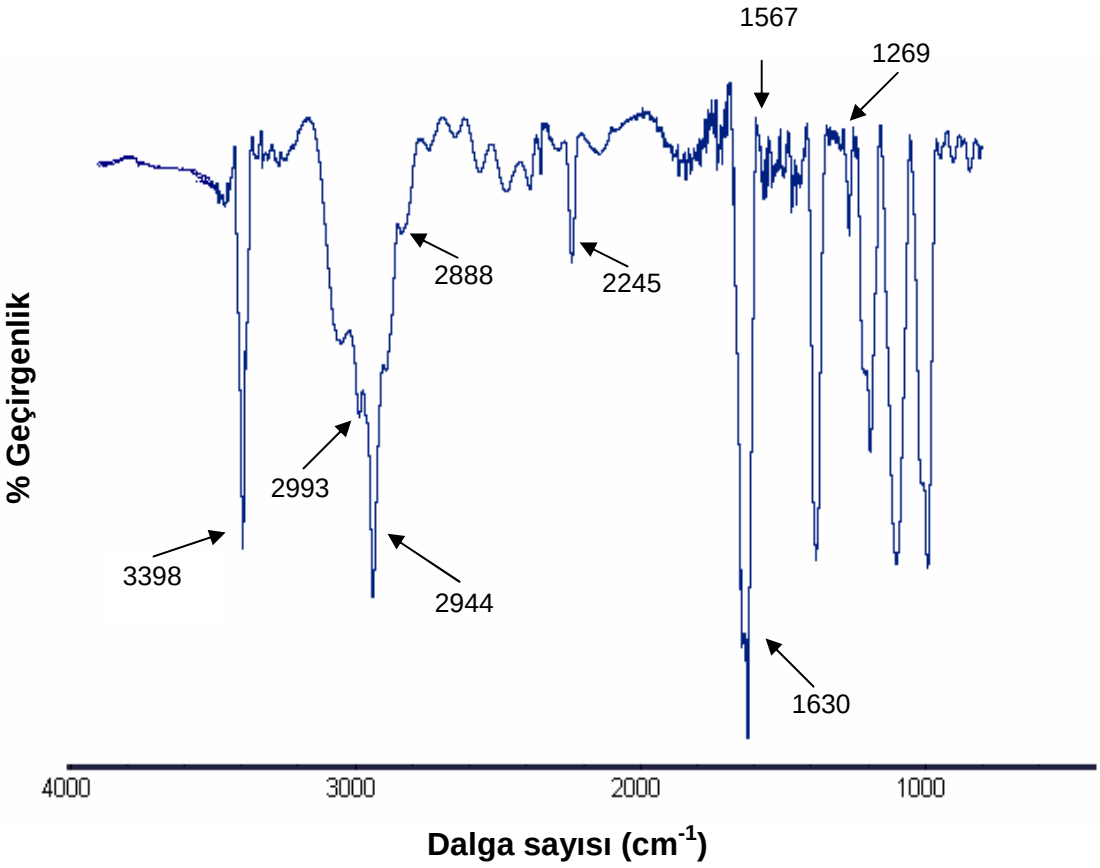
susuz diklorometan içerisinde, oda sıcaklığında ve karanlıkta gerçekleştirilmiştir



Şekil 4.4. Silisyum yüzeylerin aktifleştirilmesi ve bimoleküler azo başlatıcının aktifleştirilmiş yüzeyler üzerine kovalent bağlanması

4.3.1. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin karakterizasyonu

Bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumu alınarak incelenmiştir. Şekil 4.5 'te bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR-FTIR spektrumu görülmektedir.

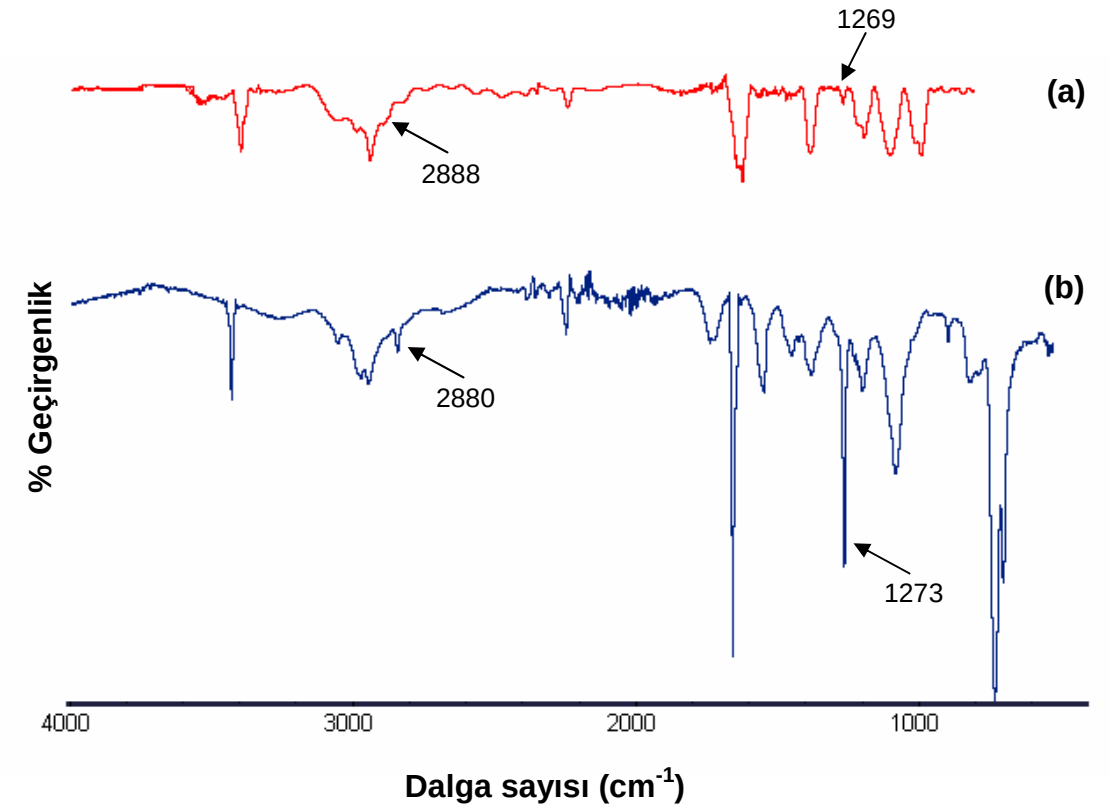


Şekil 4.5. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR- FTIR spektrumu

2900-3000 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. 3398 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli keskin bant karbonil grubuna bağlı N-H gerilmesinden ileri gelmektedir. Azot atomuna bağlı karbonil grubu ise 1630 cm^{-1} 'de kendini gösteren şiddetli keskin bant ile karakterize edilmektedir. 1567 cm^{-1} 'de görülen orta şiddetli bant N=N gerilmesine aittir.

$O\text{-}CH_3$ grubuna ait C-H gerilmesi 2888 cm^{-1} 'de zayıf bir omuz şeklinde görülmektedir. Yaklaşık 1269 cm^{-1} 'de (1100-1300 cm^{-1}) gözlenen zayıf şiddette keskin bantlar ise C-O simetrik ve asimetrik gerilmelerine karşılık gelmektedir.

Bimoleküler azo başlatıcı molekülü simetrik bir molekül olduğundan silisyum yüzey üzerine, sahip olduğu metoksi grupları sayesinde, iki tarafından da bağlanabilir [52]. Ancak sentezlenen azo başlatıcı molekülü silisyum yüzeyler üzerine tek taraftan bağlanmıştır. Şekil 4.6.a ve Şekil 4.6.b 'de bimoleküler azo başlatıcı molekülü yüzeye bağlandıktan sonra ve yüzeye bağlanmadan önce alınmış ATR-FTIR spektrumları verilmektedir.



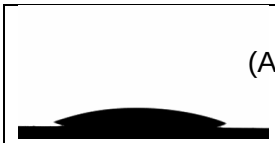
Şekil 4.6. Bimoleküler azo başlatıcı molekülü yüzeye bağlandıktan sonra ve yüzeye bağlanmadan önce alınmış ATR-FTIR spektrumları
(a) Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR-FTIR spektrumu
(b) Bimoleküler azo başlatıcının ATR-FTIR spektrumu

Bimoleküler azo başlatıcı molekülü yüzeye bağlandıktan sonra ve yüzeye bağlanmadan önce alınan ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde iki karakteristik bantta değişim olduğu gözlenmiştir. Yüzeye bağlanmadan önce 1273 cm^{-1} 'de şiddetli keskin bir bant şeklinde görülen metoksi grubuna ait O-C gerilmeleri, yüzeye bağlandıktan sonra 1269 cm^{-1} 'de zayıf bir bant olarak gözlenmiştir. Aynı zamanda metoksi grubuna ait C-H gerilmesi yüzeye bağlanmadan önce zayıf ama keskin bir bant olarak gözlenmekte iken, yüzeye bağlanma sonrasında zayıf bir omuz şeklinde karakterize edilmiştir. Bu durum bimoleküler azo başlatıcı molekülünün silisyum yüzeylere tek taraftan bağlandığını göstermektedir.

4.3.2. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hidroksillenmiş (A) ve azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri

	Su Değme Açısı (^{o})	**İlerleme Açısı (θ_i)**	**Gerileme Açısı (θ_g)**	**Histerizi ($\theta_i - \theta_g$)**
(A) 	8,00 ± 0,02	10,00 ± 0,15	9,00 ± 0,01	1,00 ± 0,08
(B) 	80,82 ± 0,13	84,61 ± 2,25	67,80 ± 0,38	16,81 ± 1,36

Çizelge 4.1 ’den görüleceği gibi hidroksillenmiş yüzeyin değme açısı 8,00 ^{o} $\pm$ 0,02 olarak belirlenmiştir. Değme açısının bu kadar düşük olmasının sebebi yüzeydeki organik kirliliklerin temizlenmesi, oksit tabakasının giderilmesidir. En önemli sebep ise UV/Ozon temizlemesi ile yüzeyde oluşturulan hidroksil gruplarının varlığıdır. Hidroksil gruplarının hidrofilik etkisinden dolayı değme açısı değeri düşük bulunmuştur. Literatürde de hidrofilik yüzeylerin değme açılarının 15-20^{o} ‘den az olması gerektiği belirtilmektedir [56].

Bimoleküler azo başlatıcı molekülü bağlanmış yüzeyin değme açısı 80,82 ^{o} $\pm$ 0,13 olarak bulunmuştur. Bimoleküler azo başlatıcı molekülü, sahip olduğu metoksi grupları nedeniyle hidrofobik karakter göstermektedir. Bu nedenle su değme açısı değeri, hidroksillenmiş yüzeyin değme açısı değerinden büyük çıkmıştır.

Histerizi, ilerleme açısı (damlanın büyümesi sırasındaki açı) ile gerileme açısı (damlanın küçülmesi sırasındaki açı) farkıdır ve yüzey pürüzlülüğünün ölçüsüdür. Histerizi yüzeyin kimyasal bileşiminin değişimi ile değişmektedir. Histerizi arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artar. Silisyum yüzey üzerine bimoleküler azo başlatıcı molekülü bağlandığında histerizi değeri artmıştır. Bu artış, yüzeye molekül bağlandıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir.

4.3.3. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin kalınlığı

Elipsometri, numune yüzeyinden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişimin ölçülmesi üzerine temellenen ve tahrip edici olmayan bir ölçüm tekniğidir [57]. Bu yöntemle elde edilen deneysel veri genellikle Fresnel katsayılarına bağlı olan ψ ve Δ parametreleri ile ifade edilir. Bu iki katsayı malzemenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Kırılma indisi, adsorpsiyon katsayısı ve ince bir filmin kalınlığı uygun bir modelin

parametrize edilmesi ile belirlenebilir. Hidroksillenmiş, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin ve polimerik fırçaların analizinde silisyum substrat/üst tabaka/hava içeren üç fazlı bir model düşünülmüş ve ölçümler bu model üzerinden gerçekleştirilmiştir. Dizayn edilen yüzeylerin geçirgen olduğu kabul edilmiştir. Çünkü literatürde karbon zinciri içeren organik tabakaların genellikle bu davranışta olduğu belirtilmektedir [58].

Elipsometrik ölçümler sonucunda hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin kalınlıkları sırasıyla 3,66 ve 7,72 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen her bir kalınlık yüzeyler üzerinde üç ayrı bölgeden yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak verilmiştir.

Literatürde hidroksillenmiş silisyum yüzeyin kalınlığı 1,20 ile 1,60 nm aralığında değişmektedir [59,60]. Yapılan bu çalışmada hidroksillenmiş yüzey için bulunan kalınlık değeri literatürde belirtilenden daha yüksek bulunmuştur. Hidroksillenmiş yüzey üzerindeki üst tabaka doğal oksitten ve havadan kaynaklanan kirlenmelerden dolayı olabilir. Ayrıca hidroksillenmiş yüzeyin kalınlığının literatürden yüksek çıkması yüzey modelinde yer almayan pürüzlülükten de kaynaklanabilir. Bu nedenle elde edilen kalınlık etkin kalınlık olarak düşünülmelidir. Kesin kalınlık değildir [47].

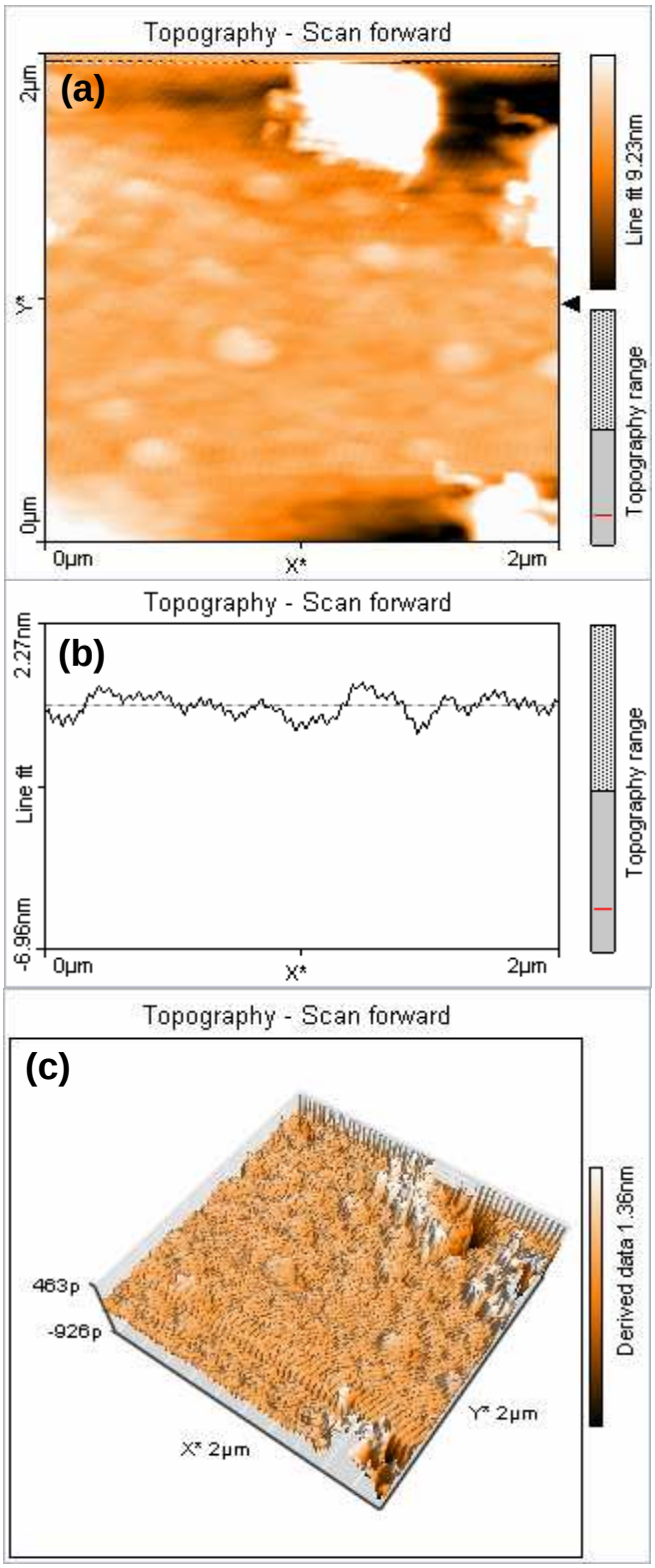
Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin kalınlığı ise 7,72 nm olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan bimoleküler azo başlatıcı molekülü genellikle çözelti ortamında polimer sentezi için kullanılan bir moleküldür. Yüzeyde polimerizasyon başlatıcısı olarak çok az sayıda çalışmada kullanılmıştır [48,49]. Ancak yapılan bu çalışmalarda bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin kalınlığı belirlenmemiştir, bu başlatıcı kullanılarak yüzeyde sentezlenen polimerin karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Bu nedenle bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin kalınlığı ile ilgili literatür destekli bir yorum yapılamamıştır.

4.3.4. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin morfolojisi

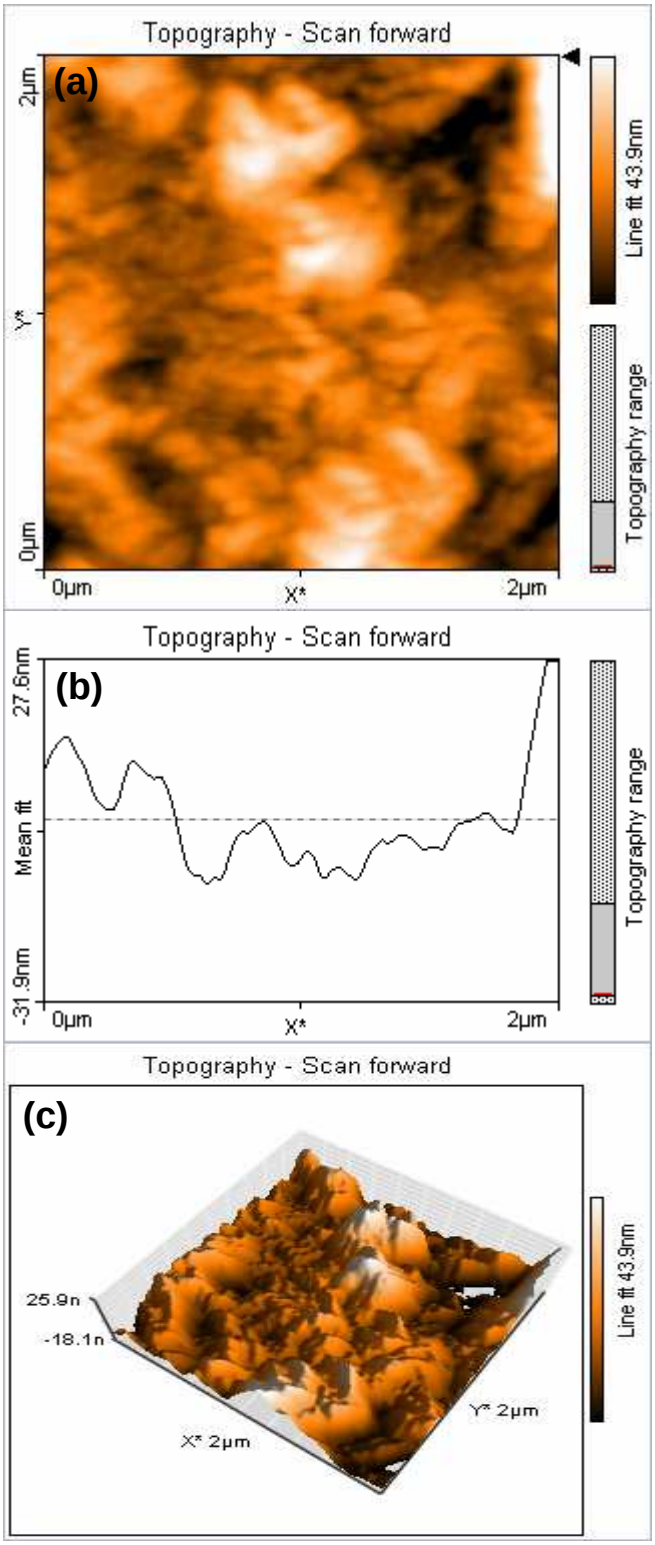
Modern teknolojide kullanılan malzemelerin kimyasal ve özellikle fiziksel yapılarının yüzey morfolojisi bakımından incelenmesi ile özel bilgilerin toplanması ve karakterizasyonunda Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) oldukça önemli avantajlara sahiptir. AFM, nanoskopik yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada hazırlanan yüzeylerin morfolojilerinin incelenmesinde AFM tekniği kullanılmıştır.

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlı silisyum yüzeylere ait 2-boyutlu yüzey morfolojileri (a), yükseklik dağılım grafikleri (b) ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri (c) görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 ’de gösterilmiştir. Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlı silisyum yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri 0,51 ve 3,23 nm olarak ölçülmüştür.

Rakhmatullina ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada hidroksillenmiş silisyum yüzeylere ait RMS değeri 0,15 nm olarak ölçülmüştür [59]. Yapılan bu çalışmada hidroksillenmiş silisyum yüzeyler için elde edilen RMS değeri yüksek çıkmıştır. RMS değeri yüzeyler üzerindeki çukur ve tepeciklere göre hesaplanan ortalama bir değerdir. Yüzeylerin temizlenmesi sırasında yüzeylerde kısmen çukurcuklar oluşmuş olabilir. Ayrıca AFM ölçümleri sırasında yüzeylerde atmosferden kaynaklanan organik kirlenmelerden dolayı da çeşitli büyüklüklerde tepecikler oluşmuş olabilir. Bu nedenlerden dolayı hidroksillenmiş yüzeyin RMS değeri yüksek çıkmış olabilir [47].



Şekil 4.7. Hidroksillenmiş Si(100) yüzey için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri



Şekil 4.8. Bimoleküler azo başlatıcı bağlı Si(100) yüzey için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri

4.4. Yüzeyde Başlatılan Bimoleküler Azot Vasıtalı Polimerizasyon

Yüzeye kovalent bağlı yüzeyde sonlanmış polimer filmlerin (polimerik fırçaların) elde edilebilmesi için yüzeyde başlatılan polimerizasyon önemli bir uygulama alanı oluşturmaktadır [48,49].

Yüzeyde başlatılan polimerizasyon çok farklı polimerizasyon mekanizmaları ile gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin, Baum ve Brittain tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [61], Prucker ve Rühe tarafından sentezlenen bir azo başlatıcı silisyum yüzeylere bağlanmış [62], ardından stiren, metil metakrilat ve N,N-dimetilakrilamit monomerleri tersinir ayrılma katılma zincir aktarım polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilerek yüzeyde polistiren (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(N,N-dimetilakrilamit) (PDMA) fırçaları elde edilmiştir. Zincir aktarım maddesi olarak 2-fenilpropil ditiyobenzoat, başlatıcı molekülü olarak ise 2,2'-azobisizobütironitril (AIBN) molekülü kullanılmıştır. Ardından silisyum yüzeyler üzerinde PS-PDMA ve PDMA-PMMA kopolimerleri sentezlenmiştir. Son olarak ise elde edilen polimerik fırçaların farklı çözücü sistemlerindeki davranışları incelenmiştir.

Atom transfer radikal polimerizasyonu da yüzeyde polimer sentezi için oldukça fazla kullanılan polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, katyonik polimerleşme yöntemi kullanılarak silisyum yüzeyler üzerinde stiren monomeri polimerleştirilmiştir. Ardından PS-PMMA blok kopolimer fırçaların elde edilmesi amacıyla, yaşayan aktif uç içeren polistiren bloğu üzerinden metil metakrilat monomeri ATRP yöntemi ile polimerleştirilmiştir [63].

Sedjo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise stiren monomeri tersinir atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılarak polimerleştirilirken, aynı zamanda metil metakrilat monomeri de klasik atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılarak yüzeyde polimerleştirilmiştir [64].

Zhao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada azot vasıtalı polimerizasyon ve atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi aynı anda kullanılarak yüzey üzerinde stiren ve metil metakrilat monomerleri polimerleştirilmiştir. İlk olarak silisyum yüzeye 2,2,6,6-tetrametil-1-(feniletoksi) piperidin (TEMPO) başlatıcısı bağlanmıştır. Ardından metil metakrilat monomeri atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile, stiren monomeri ise azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerleştirilmiş ve silisyum yüzey üzerinde her bir bloğu farklı mekanizma ile elde edilmiş PMMA-PS blok kopolimer fırçaları elde edilmiştir [65].

Prucker ve Rühe tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak silikajel yüzeyler üzerinde polistiren fırçalar sentezlenmiştir. Öncelikle bimoleküler azo başlatıcı molekülü silikajel yüzeyi üzerine kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemi ile bağlanmıştır. Başlatıcı bağlı silikajellerin bulunduğu stiren çözeltisinin ısıtılmasıyla bimoleküler azo başlatıcı, serbest radikaller oluşturmak üzere ikiye ayrılmıştır. Sonuçta silikajel yüzeyler üzerinde polistiren fırçalar elde edilirken çözelti ortamında da serbest polistiren sentezlenmiştir [62].

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen polimerizasyon yöntemlerinden bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile silisyum yüzeyler üzerinde polimer fırçalar elde edilmiştir.

Tipik bir yüzeyde başlatılan bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde, monomerler başlatıcı bağlanmış aktif yüzeylerle temas halindeki sıvı veya çözelti içerisinde bulunurlar. Isı veya ışık etkisiyle yüzeye bağlı bimoleküler azo başlatıcı molekülü ikiye bölünür. Bir parçası yüzeye bağlı aktif uç olarak kalırken, diğer parçası çözelti ortamına geçer. Böylelikle hem yüzey üzerinde hem de çözelti ortamında polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller elde edilmiş olunur [66]. Yüzeyde polimerizasyon devam ederken aynı anda çözelti ortamında da polimerizasyon gerçekleştirilir.

Sonuç olarak, silisyum yüzeyler üzerinde polimerik fırçalar elde edilirken, çözelti ortamında da serbest polimer sentezlenir [67].

Bu yöntemin en önemli avantajı yüzeyde sentezlenen polimerin mol kütlesinin kontrol altında tutulması ile yüzeydeki film kalınlığının kontrol edilebilmesine olanak sağlamasıdır [66].

Bu çalışmada yüzeyde başlatılan bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak silisyum yüzeyler üzerinde amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar elde edilmiştir. Üç farklı zincir aktarım maddesi üç farklı oranda polimerizasyon ortamına ilave edilerek polimerizasyon kontrol altında tutulmuş ve farklı film kalınlıklarına sahip polimerik fırçalar elde edilmiştir. Aynı zamanda çözelti ortamında da N-izopropilakrilamit monomeri polimerleştirilmiştir.

Elde edilen polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir.

Farklı fonksiyonel uç gruplu polimerik fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri su değme açısı ölçümleri ile belirlenmiştir.

Zincir aktarım maddelerinin mol miktarındaki değişimin polimerik film kalınlığına etkisi Elipsometri ile incelenmiştir.

Çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesi büyüklükçe ayırma kromatografisi ile belirlenmiştir.

Elde edilen her bir yüzeyin AFM görüntüsü alınıp yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.4.1. Yüzeyde başlatılan bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile fonksiyonel uç gruplu polimerik fırçaların eldesi

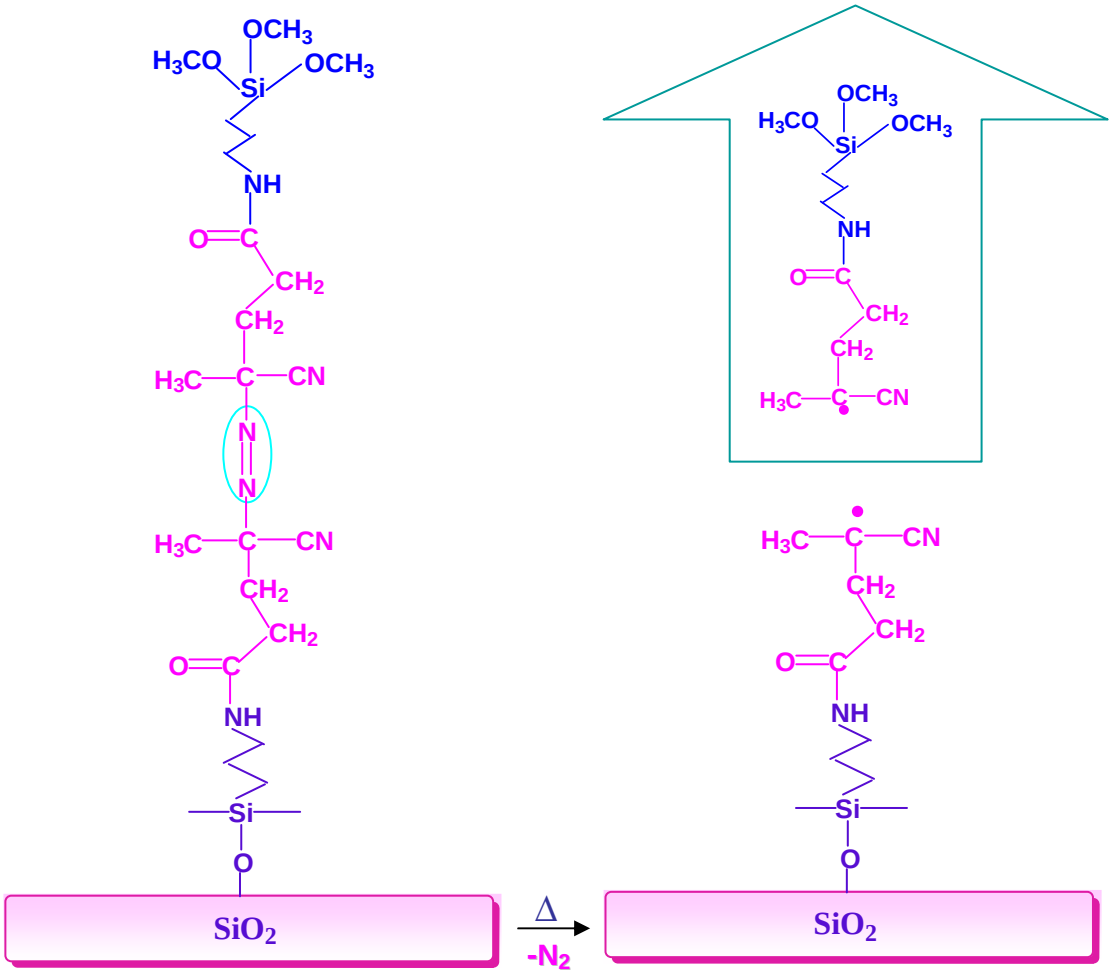
Bu çalışmada, bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon tekniği ile silisyum yüzeyine kovalent bağlı hidroksil, karboksilik asit ve amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) polimerleri sentezlenmiştir. Fonksiyonel uç gruplara sahip polimerik fırçaların elde edilebilmesi için polimerizasyon ortamına zincir aktarım maddeleri ilave edilmiştir. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların eldesi için 2-merkaptoetanol, karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların eldesi için 3-merkaptopropiyonik asit ve amino uç gruplu polimerik fırçaların eldesi için de sistamin kullanılmıştır. Kullanılan zincir aktarım maddelerinin mol miktarlarının değiştirilmesi ile polimerleşme kontrol altında tutulmuş ve yüzeydeki film kalınlığı kontrol edilmiştir.

Hidroksil uç gruplu polimerik fırçalar

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların eldesi

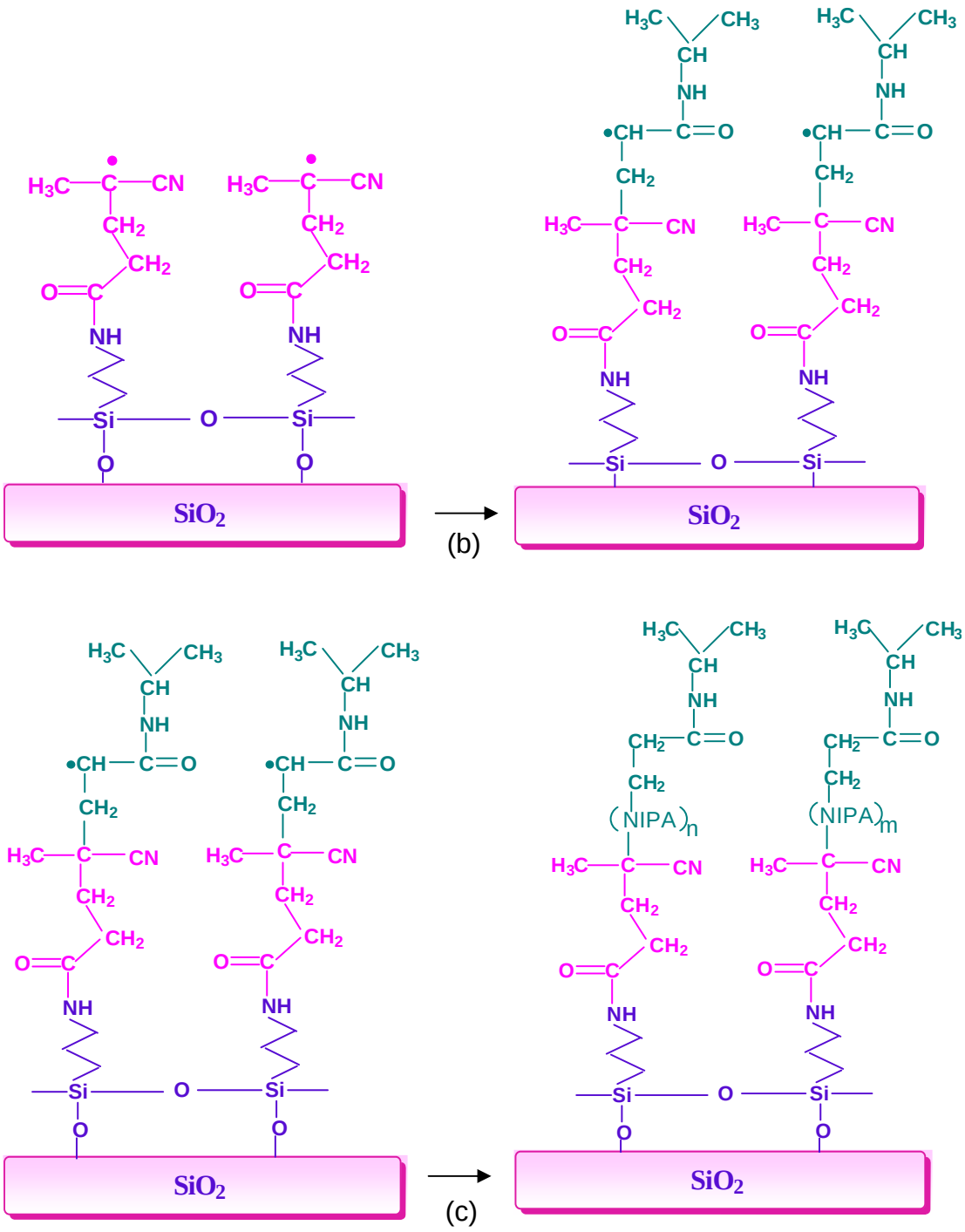
Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzeyler Çizelge 3.1 ’de verilen miktarlarda 2-Merkaptoetanol içeren N-izopropilakrilamit çözeltilerine eklenmiştir. Polimerizasyon susuz diklorometan içerisinde, 50 ^{o}C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

2-Merkaptoetanol içermeyen N-izopropilakrilamit çözeltisinde yalnızca monomer bulunduğundan polimerizasyon kontrol altında tutulamamıştır ve silisyum yüzeyler üzerinde fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) sentezlenmiştir. İlgili mekanizma Şekil 4.9 ’da verilmiştir.



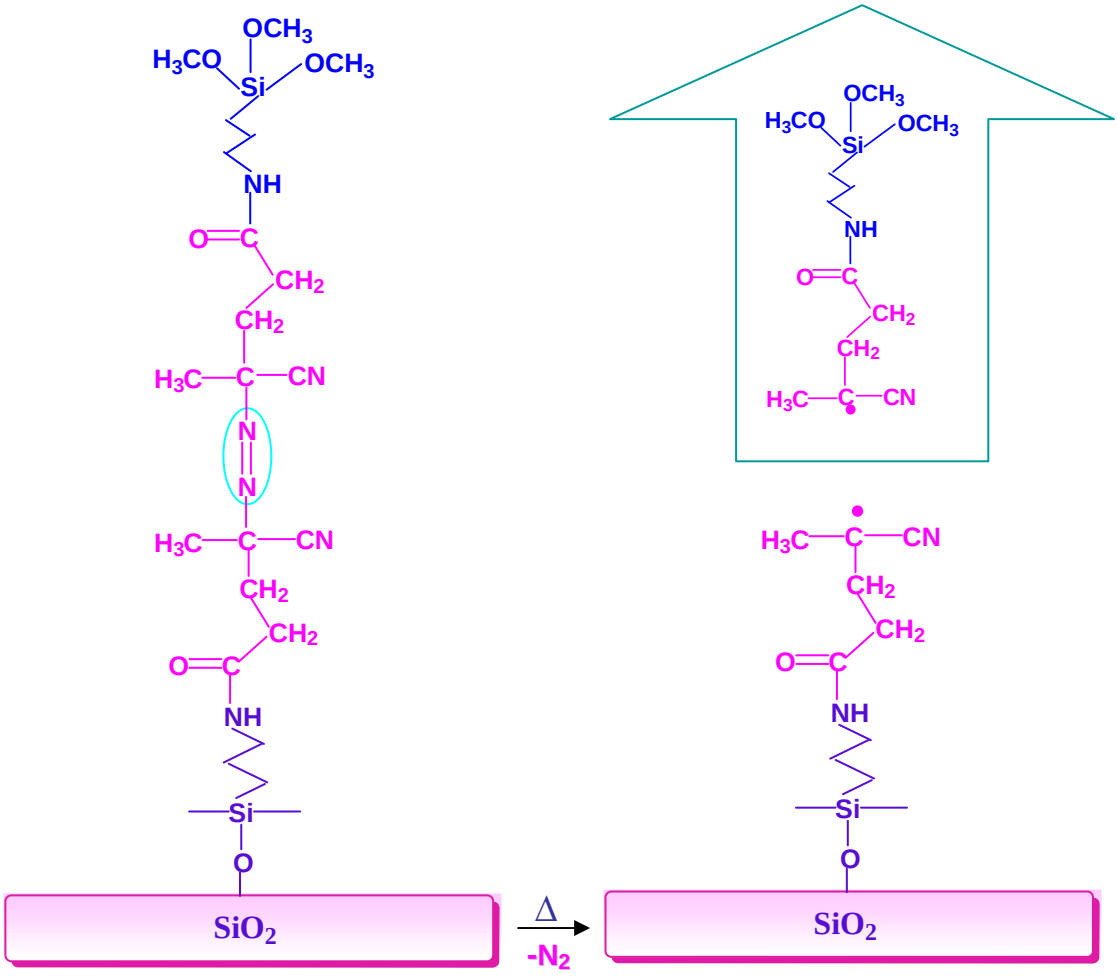
(a)

Şekil 4.9. Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi



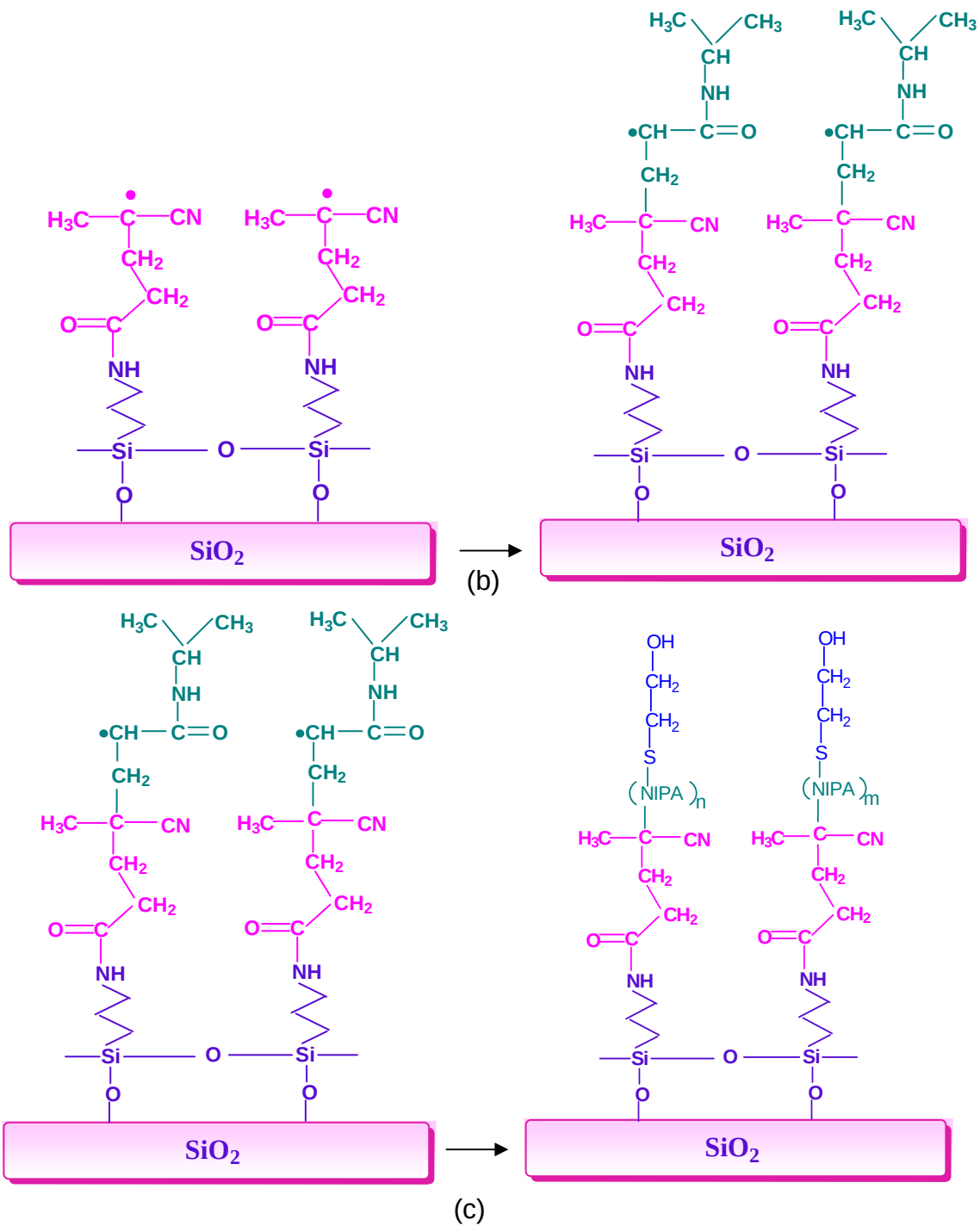
Şekil 4.9. (Devam) Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi

Faklı miktarlarda 2-Merkaptoetanol içeren N-izopropilakrilamit çözeltilerinde ise polimerizasyonun sonlanma basamağı kontrol edilerek silisyum yüzeyler üzerinde farklı film kalınlığına sahip hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar sentezlenmiştir. Polimerizasyona ilişkin mekanizma Şekil 4.10 'da verilmektedir.



(a)

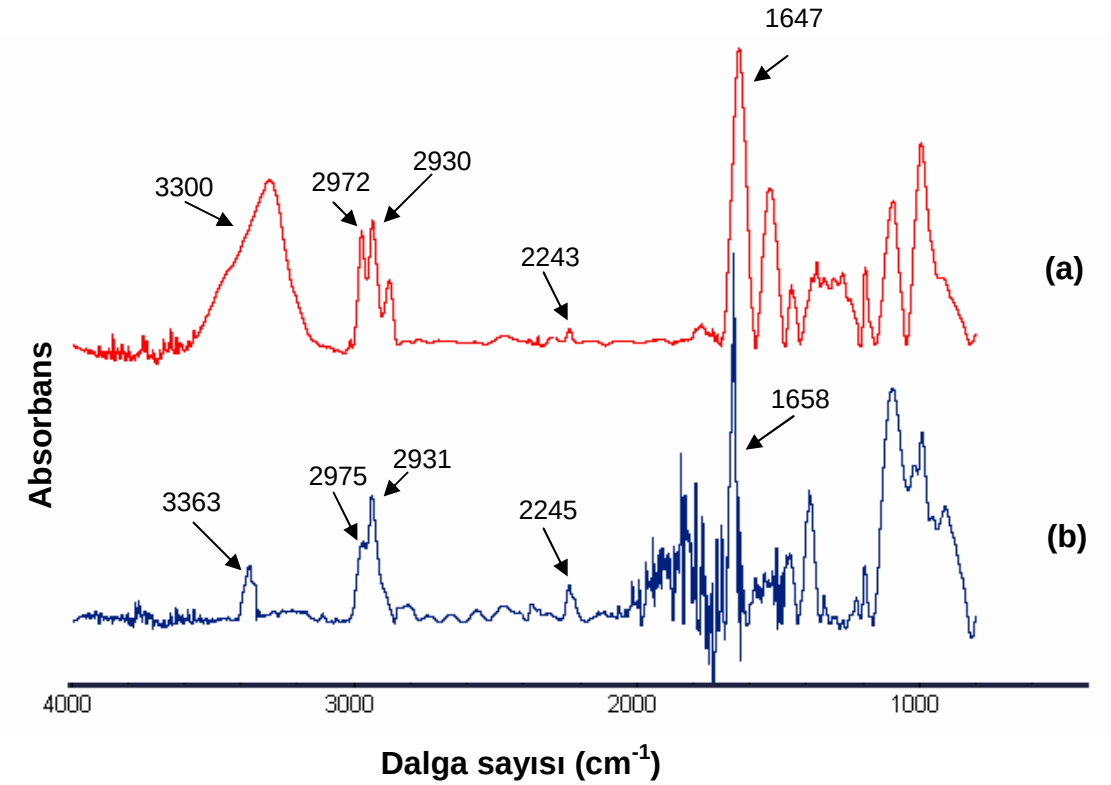
Şekil 4.10. Hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi



Şekil 4.10. (Devam)Hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla hidroksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yapısal karakterizasyonu

Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.11 'de hidroksil uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.



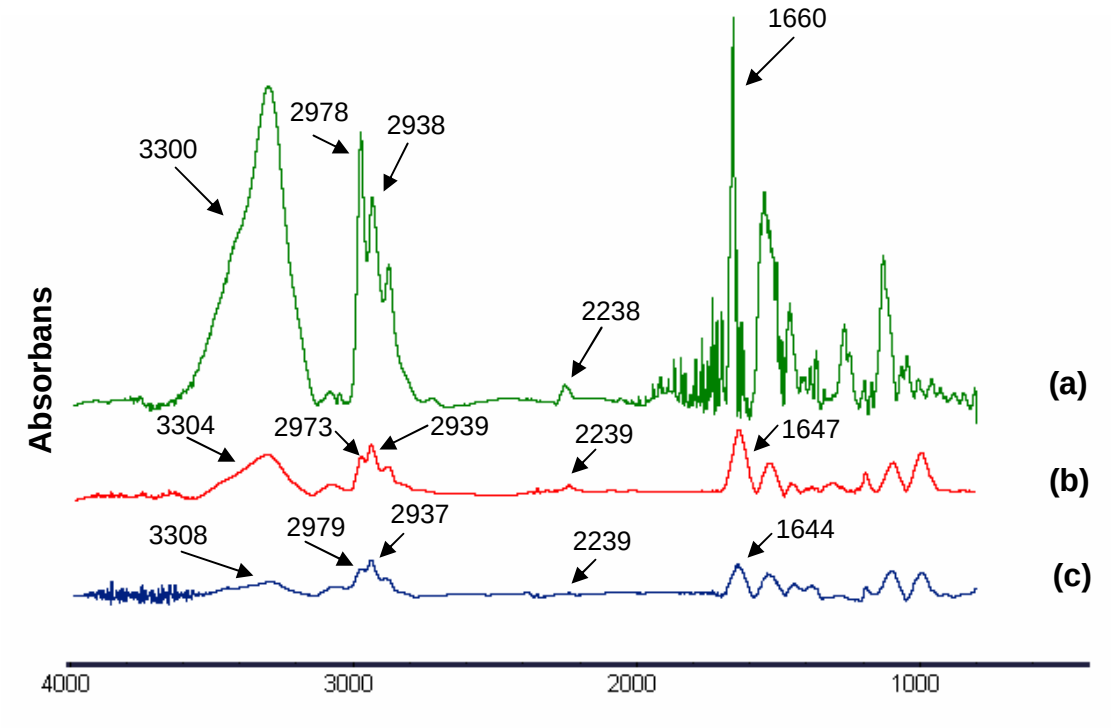
Şekil 4.11. Hidroksil uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR- FTIR spektrumları

2900-3000 cm^{-1} civarında gözlenen gerilme bantları, molekülün büyüklüğüne bağlı olmayan asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. 3363 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetli gerilme bandı karbonil grubuna bağlı N-H gerilmesine aittir. 2245 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddette keskin bant C≡N gerilmesine aittir. Azot atomuna bağlı karbonil grubu ise 1658 cm^{-1} 'de keskin bir bant ile karakterize edilmektedir.

Şekil 4.5 ’te bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeyin ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde, 1567 cm^{-1} ‘de görülen ve N=N gerilmesine karşılık gelen bandın, PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, yüzeye bağlı başlatıcı molekülünde bulunan metoksi grubuna ait C-H gerilmesine karşılık gelen bant ile C-O asimetrik ve simetrik gerilmelerine karşılık gelen bantlarında PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumunda bulunmadığı gözlenmiştir. Bu durum bize, polimerizasyonun başlama basamağında N=N ikili bağının koptuğunu ve metoksi grubunu içeren kısmın yüzeyden ayrılarak çözelti ortamına geçtiğini göstermiştir.

Hidroksil uç gruplu polimerik fırçanın ATR-FTIR spektrumuna bakıldığında, 3300 cm^{-1} civarında O-H gerilmesini karakterize eden bant görülmektedir. O-H grupları genellikle 3400 cm^{-1} civarında yayvan bir bant olarak kendini göstermektedir. Hidroksil uç gruplu PNIPA fırçanın spektrumunda görülen O-H bandı yayvan değildir. Çünkü O-H ve N-H gerilmelerine karşılık gelen bantlar yaklaşık olarak aynı yerlerde görülmektedir. Bu nedenle N-H bandının keskinliği, O-H bandının yayvanlığını etkilemektedir ve O-H bandı yayvan ama keskin bir bant olarak görülmektedir. 2900 cm^{-1} civarında gözlenen orta şiddette keskin bantlar asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. C≡N gerilmesine karşılık gelen bant 2243 cm^{-1} ‘de kendini göstermektedir. 1647 cm^{-1} ‘de gözlenen keskin bant ise azot atomuna bağlı karbonil grubunun karakteristik bandıdır.

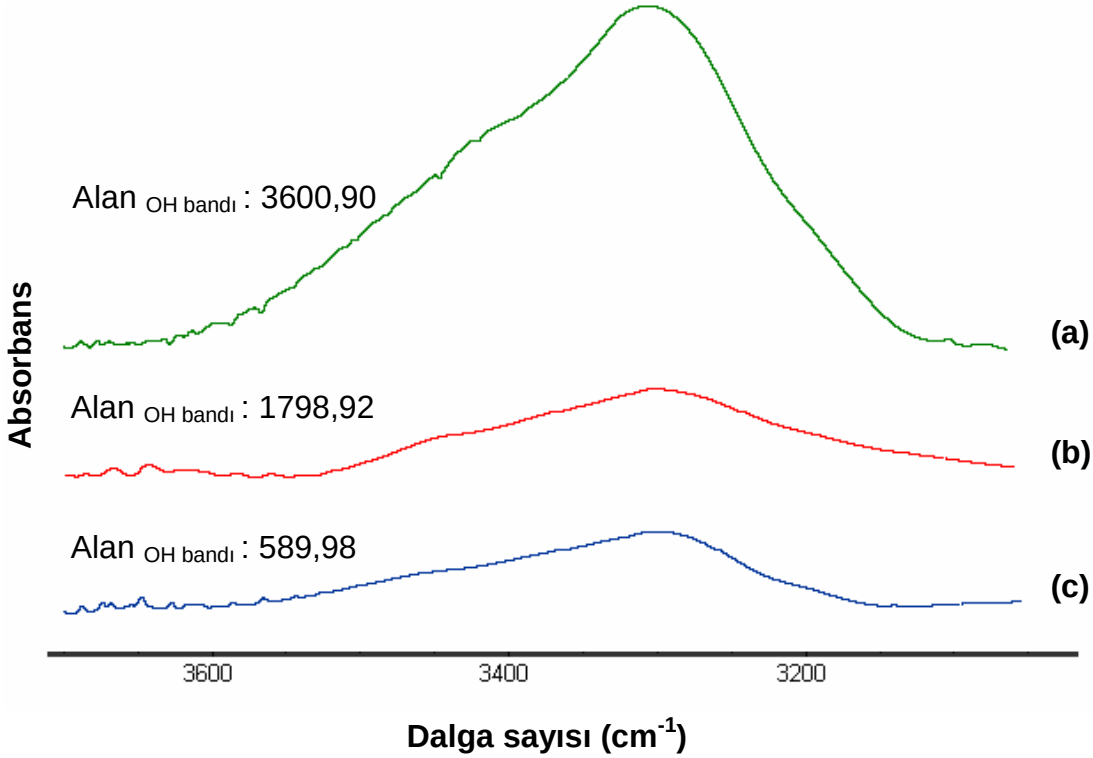
Çizelge 3.1 ’de verilen miktarlarda 2-Merkaptoetanol içeren monomer çözeltilerinde sentezlenen hidroksil uç gruplu PNIPA fırçaları (PNIPA-E1, PNIPA-E2, PNIPA-E3) karakterize etmek için ATR-FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.12 ’de bu üç yüzeye ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.12. Hidroksil uç gruplu PNIPA fırçaların ATR- FTIR spektrumları
(a) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Hidroksil uç gruplu PNIPA-E1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu

Hidroksil uç gruplu PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde, 2900-3000 cm^{-1} civarında asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine karşılık gelen bantlar görülmektedir. 2200 cm^{-1} civarında (2238, 2239 ve 2239 cm^{-1}) görülen zayıf bant C≡N gerilmelerine karşılık gelmektedir. Azot atomlarına bağlı karbonil grupları ise 1600 cm^{-1} civarında (1660, 1647 ve 1644 cm^{-1}) kendini gösteren şiddetli keskin bantlar ile karakterize edilmektedir.

Spektrumlar incelendiğinde O-H bandına ait gerilmelerin 3300 cm^{-1} civarında (3300, 3400 ve 3308 cm^{-1}) kendini gösterdiği gözlenmektedir. Şekil 4.13 'te görüldüğü gibi zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılmasıyla O-H bantlarının hem şiddetleri hem de alanları artmıştır. Bu artış, zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılmasıyla yüzeyde sonlanmış hidroksil uç gruplu polimer yoğunluğunun arttığını göstermektedir.



Şekil 4.13. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen OH bantlarının alanları

Hidroksil uç gruplu poli (N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeyler ile PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri Çizelge 4.2 ’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-E1 (D), PNIPA-E2(E) ve PNIPA-E3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri

	Su Değme Açısı (^{o})	**İlerleme Açısı (θ_i)**	**Gerileme Açısı (θ_g)**	**Histerizi ($\theta_i - \theta_g$)**
(A) 	8,00 ± 0,02	10,00 ± 0,15	9,00 ± 0,01	1,00 ± 0,08
(B) 	80,82 ± 0,13	84,61 ± 2,25	67,80 ± 0,38	16,81 ± 1,36
(C) 	89,72 ± 0,35	91,97 ± 0,23	74,76 ± 0,00	17,21 ± 0,23
(D) 	69,90 ± 0,56	75,99 ± 2,39	31,49 ± 0,30	44,50 ± 0,69
(E) 	58,50 ± 0,40	71,52 ± 1,41	32,82 ± 1,89	38,7 ± 1,39
(F) 	51,91 ± 1,80	63,00 ± 3,15	36,10 ± 0,00	26,90 ± 3,15

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri Bölüm 4.3.2 ’de ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Bu bölümde PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 polimerik fırçalarının hidrofilik/hidrofobik karakteri incelenecektir.

PNIPA fırçanın su değme açısı değeri 89,72^{o} ± 0,35 olarak belirlenmiştir. PNIPA sahip olduğu metil grupları nedeniyle hidrofobik karakter göstermektedir. Hidrofobik karakterinden dolayı da değme açısı değeri yüksek çıkmıştır.

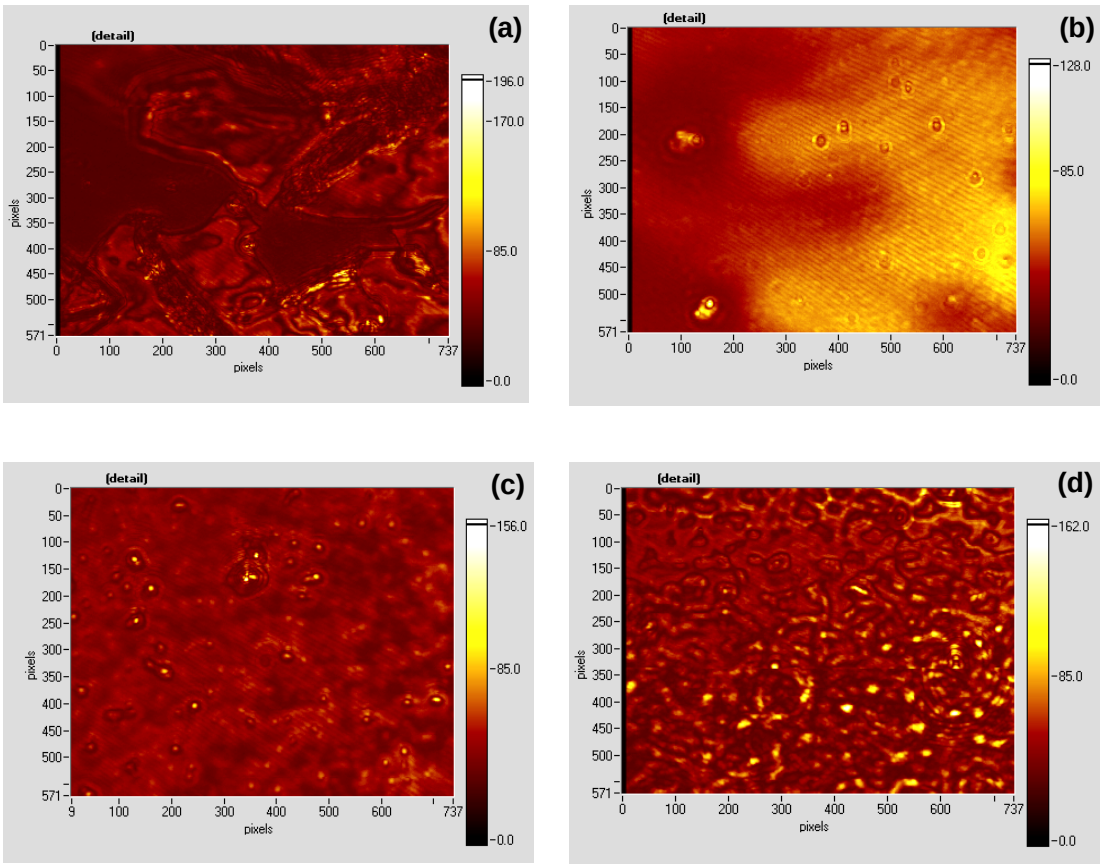
Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri 69,90^{o} ± 0,56, 58,50^{o} ± 0,40 ve 51,91^{o} ± 1,80 olarak belirlenmiştir. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları hidroksil grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış hidroksil uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

Çizelge 4.2 ’de görüldüğü gibi zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile histerizi azalmıştır. Histerizi katının mikro seviyedeki yapısına bağlıdır [68]. Histerizinin büyüklüğü yüzeyin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir ve yüzey pürüzlülüğünün bir ölçüsüdür[68]. Sonuçta zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeydeki film kalınlığı azaltılmış, dolayısıyla da yüzey pürüzlülüğü azalmıştır.

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların kalınlığı

PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçalarının kalınlığı Elipsometre ile Bölüm 4.3.3 ’te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 168,54, 135,56, 99,79 ve 87,85 nm olarak belirlenmiştir. PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçalarının iki boyutlu elipsometrik görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.14 ‘te verilmiştir.



Şekil 4.14. Hidroksil uç gruplu ve fonksiyonel uç grup içermeyen PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-E1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-E2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(d) PNIPA-E3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü

Şekil 4.14 ‘de de görüldüğü gibi PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçalara ait iki boyutlu elipsometrik görüntüler birbirinden tamamen farklıdır. ZAM miktarının arttırılmasıyla özellikle dairesel yapılanmalar daha net görülmüştür. Ayrıca ZAM miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimer zincirlerinin daha sık istiflendikleri açıkça görülmektedir.

Literatürde yüzeyde başlatılan polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen polimerik fırçalara ait film kalınlıkları 10-200 nm aralığında değişmektedir. Kullanılan YBP yöntemi, kullanılan monomer çeşidi, kullanılan çözücü miktarı, substrat olarak kullanılan yüzey, polimerizasyon zamanı, polimerizasyon sıcaklığı gibi pek çok faktör yüzeydeki film kalınlığına etki etmektedir.

Örneğin, farklı YBP yöntemleri kullanılarak silisyum yüzeyler üzerinde elde edilen polistiren fırçaların kalınlıklarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. ATRP, RAFT ve AVP yöntemleri kullanılarak elde edilen polistiren fırçaların film kalınlıkları sırasıyla 21, 11 ve 33 nm olarak belirlenmiştir [56,66,69].

Kullanılan monomerin farklı olması da yüzeydeki film kalınlığını etkileyen faktörlerden birisidir. ATRP yöntemi kullanılarak silisyum yüzeyler üzerinde metil metakrilat polimerleştirildiğinde elde edilen polimerik fırça kalınlığı 14 nm olarak bulunurken, pentaflorostiren polimerleştirildiğinde kalınlık 11 nm olarak belirlenmiştir [66,70].

Rakhmatullina ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan yüzeylerin farklı olmasının film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Bütil metakrilat monomeri ATRP yöntemi ile silisyum ve altın yüzeyler üzerinde polimerleştirilmiş ve film kalınlıkları sırasıyla 14,10 $\pm$ 3,1 ve 12,30 $\pm$ 0,8 nm olarak belirlenmiştir [59].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada polimerizasyon zamanı ve sıcaklığının polimerik film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiştir. YBP yöntemi olarak azot vasıtalı polimerizasyon, monomer olarak ise N-izopropilakrilamit kullanılmıştır. 50 ^{o}C'da gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerik fırçanın film kalınlığı 120 nm olarak belirlenirken, 22 ^{o}C'da film kalınlığı 200 nm olarak bulunmuştur. Polimerizasyon zamanının film kalınlığı üzerine etkisini incelemek için akrilik asit değişik sürelerde

polimerleştirilmiştir. Poli(akrilik asit) fırçaların film kalınlıkları 30 ve 60 dakikalık periyotlarda sırasıyla 26 ve 32 nm olarak belirlenmiştir [66].

Literatürde, zincir aktarım maddesinin miktarının film kalınlığı üzerine etkisini inceleyen bir çalışma bildiğimiz kadarıyla yoktur. Bu çalışmada zincir aktarım maddesinin miktarının yüzeydeki film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiştir. Zincir aktarım maddesi kullanılarak YBP kontrollü olarak durdurulabilmektedir. Aynı zamanda yüzeydeki film kalınlığı da kontrol edilebilmektedir.

Hidroksil uç gruplu PNIPA fırça elde etmek için zincir aktarım maddesi olarak 2-Merkaptoetanol kullanılmıştır. 2-Merkaptoetanol miktarı arttıkça yüzeyde sentezlenen polimerin mol kütlesi ve yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalmıştır.

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini

Yüzeyde başlatılan azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde kullanılan başlatıcı molekülü ikiye bölünerek radikaller meydana getirir. Yüzeye bağlı radikal, yüzey üzerinde polimerleşmeyi başlatırken, çözelti ortamına geçen radikaller ise çözelti ortamında polimer sentezine olanak sağlarlar.

Sentezlenen polimerin mol kütlesi; kullanılan polimerizasyon yöntemi, kullanılan monomer çeşidi, kullanılan çözücü ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı ve sıcaklığı gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir.

Ghannam ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada bimoleküler ve unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak bütil akrilat yüzeyde ve çözelti ortamında sentezlenmiştir. Unimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde (UAVP) farklı

[monomer]/[başlatıcı] oranlarında çalışılarak çözelti ortamında mol kütlesi 22 000 ile 99 200 g mol^{-1} aralığında değişen polimerler sentezlenmiştir. Bimoleküler azot vasıtalı polimerizasyon yönteminde (BAVP) ise bimoleküler azo başlatıcı derişimi sabit tutularak monomer miktarı değiştirilmiş, sonuçta mol kütlesi 48 000 ile 137 600 g mol^{-1} aralığında değişen polimerler sentezlenmiştir. UAVP yönteminde sentezlenen polimerlerin heterojenlik indeksleri 1,30 civarında bulunurken, BAVP yöntemi ile sentezlenenlerin heterojenlik indeksleri 1,10 civarında bulunmuştur [34].

Bilalis ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi kullanılarak ortam şartları ile monomer ve başlatıcı miktarının çözelti ortamında sentezlenen polimer mol kütlesine etkisi araştırılmıştır. Monomer olarak N-vinilpirolidon, başlatıcı molekülü olarak ise 2,2,6,6-tetrametil-1-(feniletoksi)piperidin (TEMPO) kullanılmıştır. Eşit başlatıcı ve monomer derişimlerinde polimerizasyon zamanı azaldıkça çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesinin azaldığı gözlenmiştir [72].

Bartholome ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise stiren monomeri azot vasıtalı polimerizasyon yöntemi ile silika yüzeyler üzerinde ve çözelti ortamında sentezlenmiştir. [Stiren]/[başlatıcı] derişiminin 199 ile 806 aralığında değiştirilmesi ile çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesinin 15 500 ile 58 500 $gmol^{-1}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir [54].

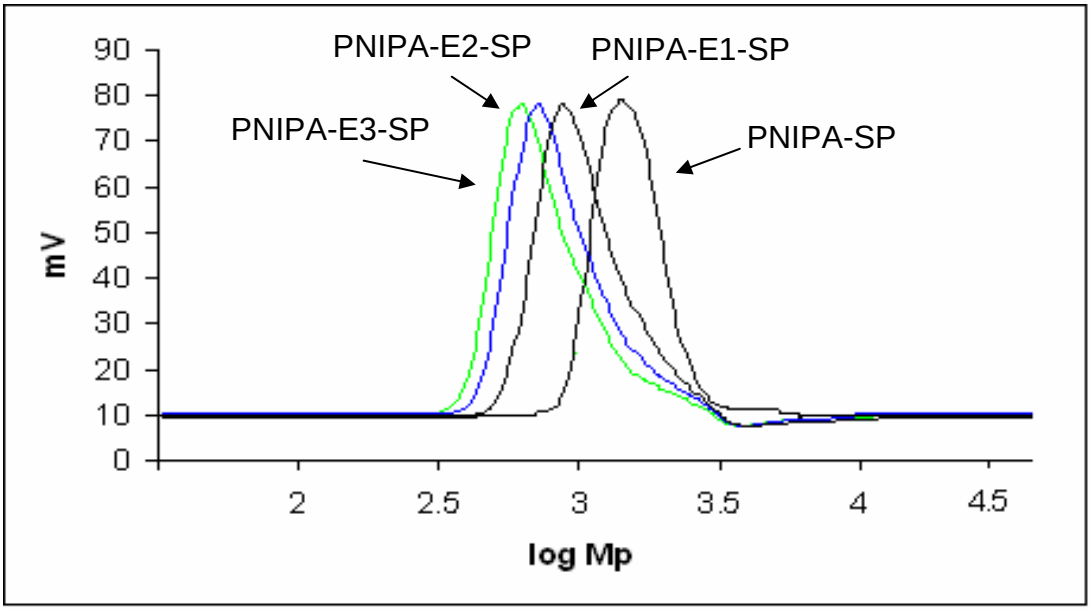
Bu çalışmada çözelti ortamında sentezlenen poli(N-izopropilakrilamit) polimerlerinin mol kütlesi, mol kütleleri 580 ile 5 080 g mol^{-1} aralığında değişen polistiren standartlar kullanılarak evrensel kalibrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçaların elde edilmesi sırasında çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerlerin (PNIPA-SP, PNIPA-E1-SP, PNIPA-E2-SP, PNIPA-E3-SP) mol kütleleri Çizelge 4.3 'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri

	M_n ($gmol^{-1}$)	M_v ($gmol^{-1}$)	M_w ($gmol^{-1}$)	M_z ($gmol^{-1}$)	M_p ($gmol^{-1}$)	M_w/M_n	log M_p
PNIPA-SP	1600	1610	1612	1619	**1610**	1,02	3,21
PNIPA-E1-SP	1044	1043	1075	1069	**1044**	1,03	3,02
PNIPA-E2-SP	776	899	900	801	**901**	1,16	2,95
PNIPA-E3-SP	689	758	758	670	**760**	1,10	2,88

Elde edilen polimerlerin mol kütlelerinin logaritması dedektör sinyaline (mV) karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.15' te verilen BAK eğrileri elde edilmiştir.

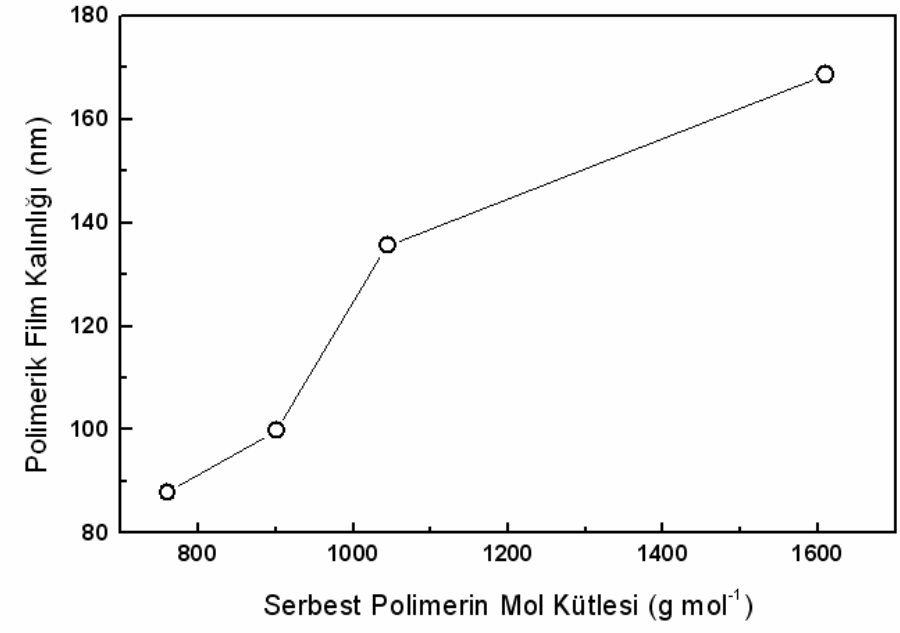


Şekil 4.15. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri

Yalnızca çözelti ortamında gerçekleştirilen polimerizasyon koşullarında ortama ilave edilen ZAM miktarının arttırılmasıyla çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesinin azalması beklenir. Literatürde Pişkin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada eşit monomer derişimlerinde, ZAM maddesi olarak kullanılan merkaptopropiyonik asit miktarının arttırılmasıyla mol kütlesinin azaldığı belirlenmiştir [73].

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.15 incelendiğinde, 2-Merkaptoetanol miktarının arttırılmasıyla çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesinin beklenen şekilde azaldığı gözlenmiştir.

2-Merkaptoetanol miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalırken aynı zamanda çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerin mol kütlesi azalmaktadır. Çünkü 2-Merkaptoetanol hem çözelti ortamında hem de yüzeyde gerçekleştirilen polimerizasyona etki etmektedir. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.16 ’da verilmiştir.



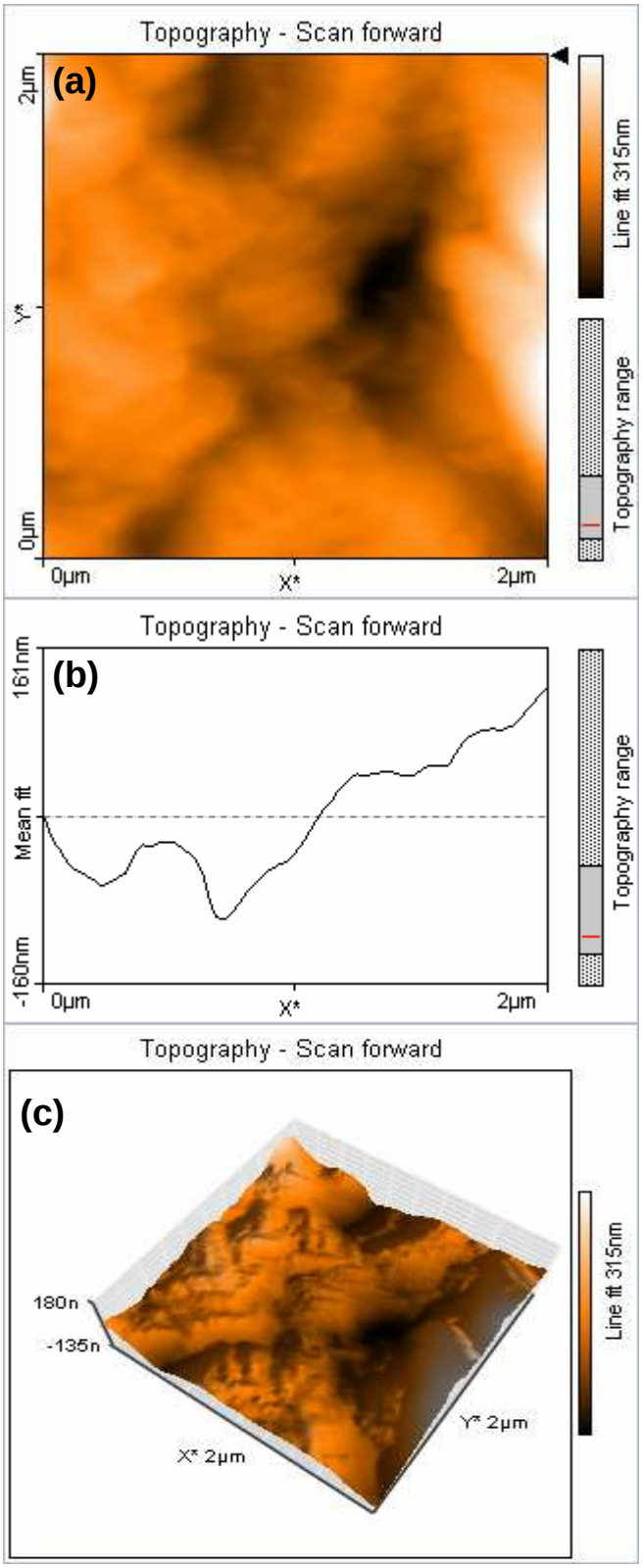
Şekil 4.16. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi.

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yüzey morfolojisi

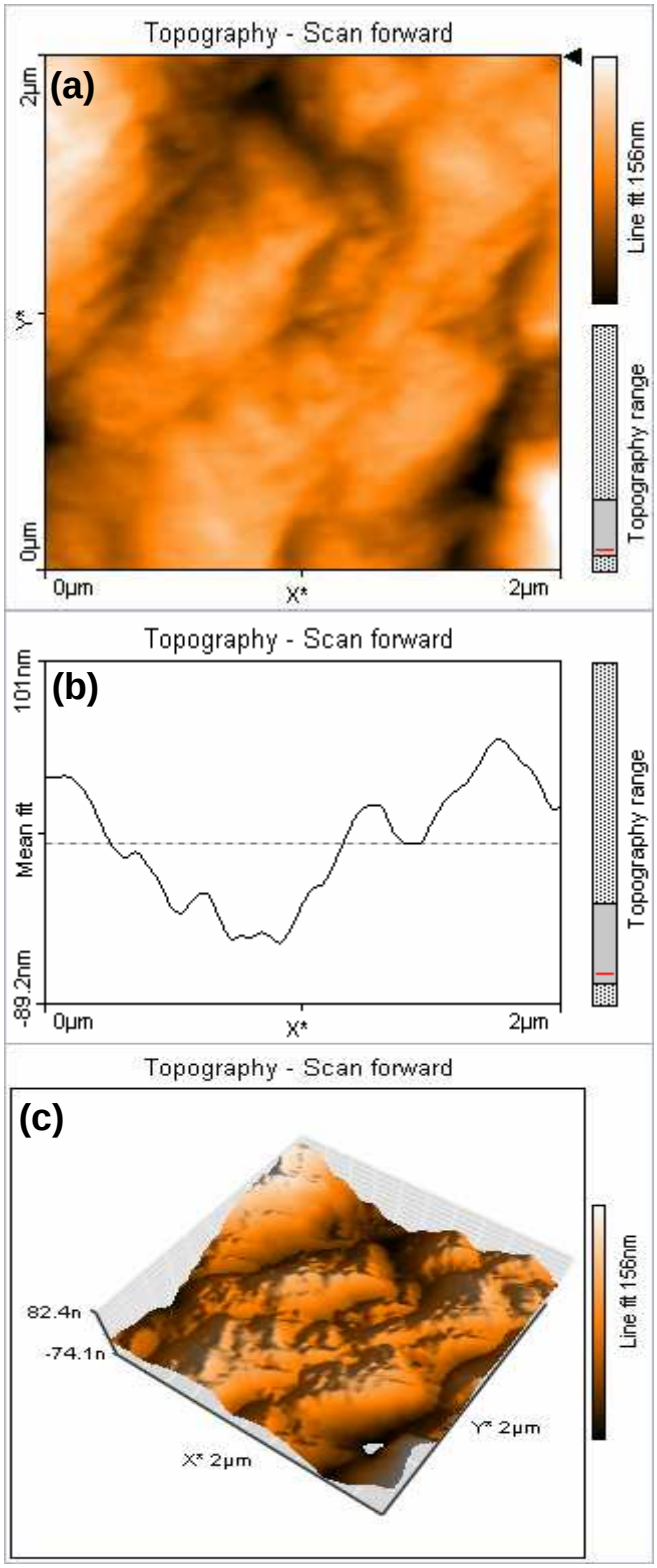
PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçaların AFM kullanılarak elde edilen 2-boyutlu yüzey morfolojileri (a), yükseklik dağılım grafikleri (b) ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri (c) görüntüleri sırası ile Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 'de verilmiştir. PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçaların 1000 x 1000 nm^2 genişliğindeki alanda belirlenen RMS değerleri sırası ile 20,18, 18,29, 16,23 ve 15,11 nm olarak ölçülmüştür.

Bölüm 3.3.4 'te anlatıldığı gibi PNIPA fırçaların elde edilmesi sırasında ortama ZAM ilave edilmemiştir. Dolayısıyla yüzey üzerinde gerçekleşen polimerizasyon kontrol altında tutulamamış ve polimer zincirleri rastgele büyütülmüştür. Bu nedenle PNIPA fırça için elde edilen RMS değeri oldukça yüksektir.

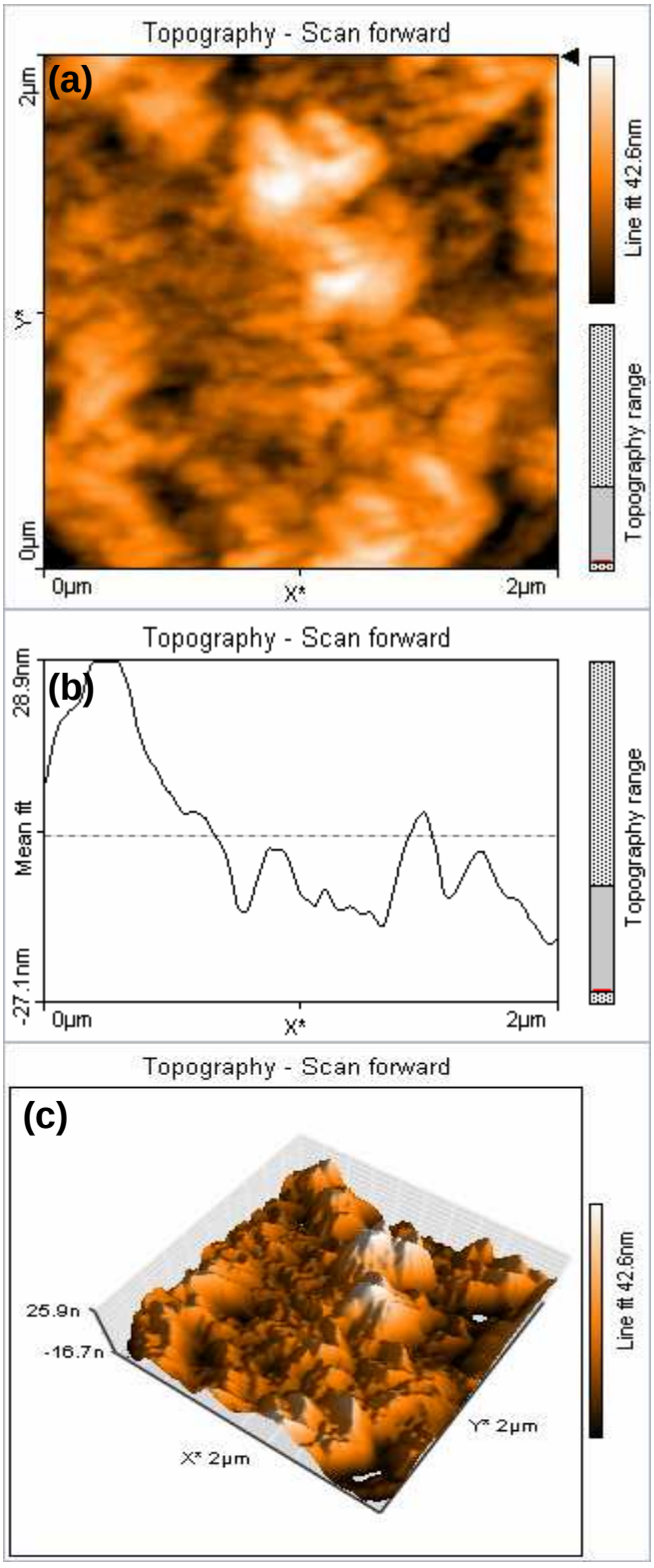
ZAM derişiminin arttırılmasıyla yüzeydeki polimerizasyon kontrol altına alınabilmekte ve yüzeyde sentezlenen polimerlerin homojen dağıldığı gözlenebilmektedir. ZAM derişiminin arttırılmasıyla polimerik fırçalara ait RMS değerlerinde meydana gelen azalış yüzey pürüzlülüğünün azaldığını göstermektedir.



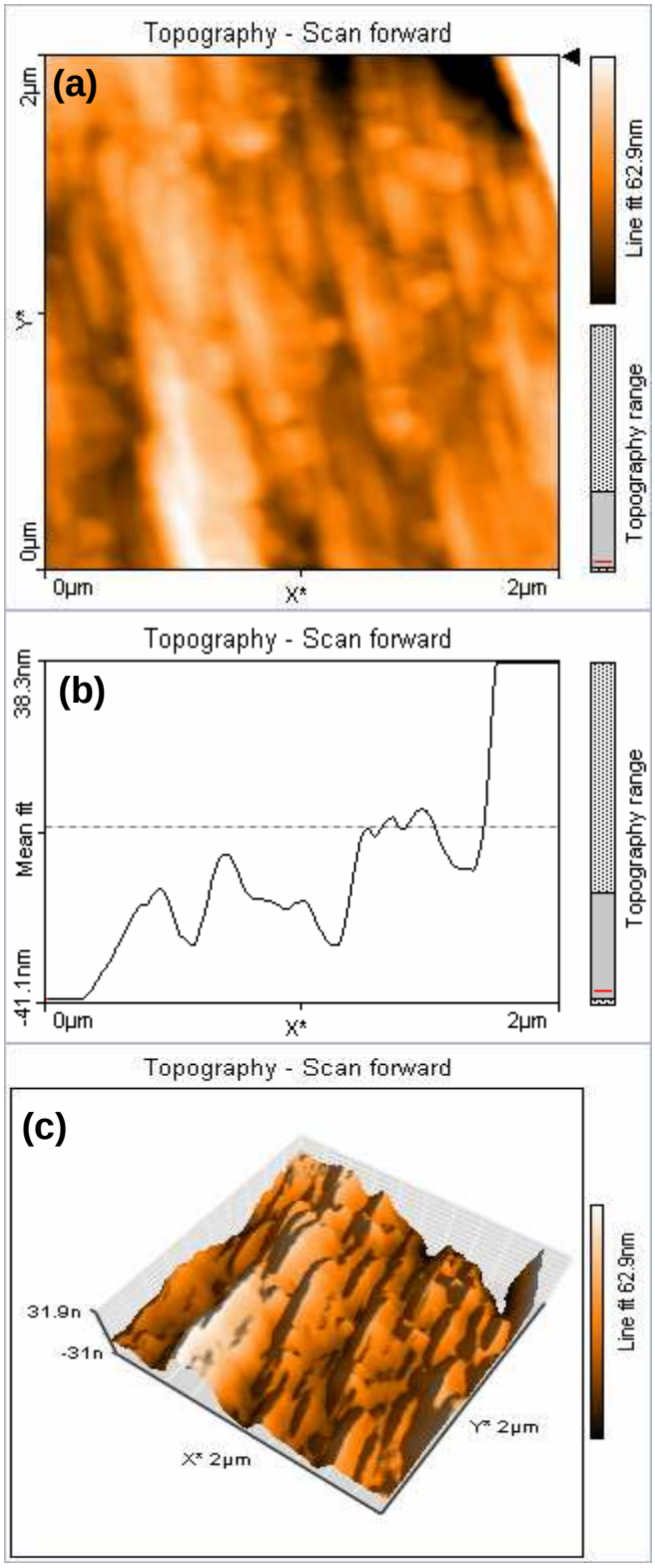
Şekil 4.17. PNIPA fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.18. PNIPA-E1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.19. PNIPA-E2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri



Şekil 4.20. PNIPA-E3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri

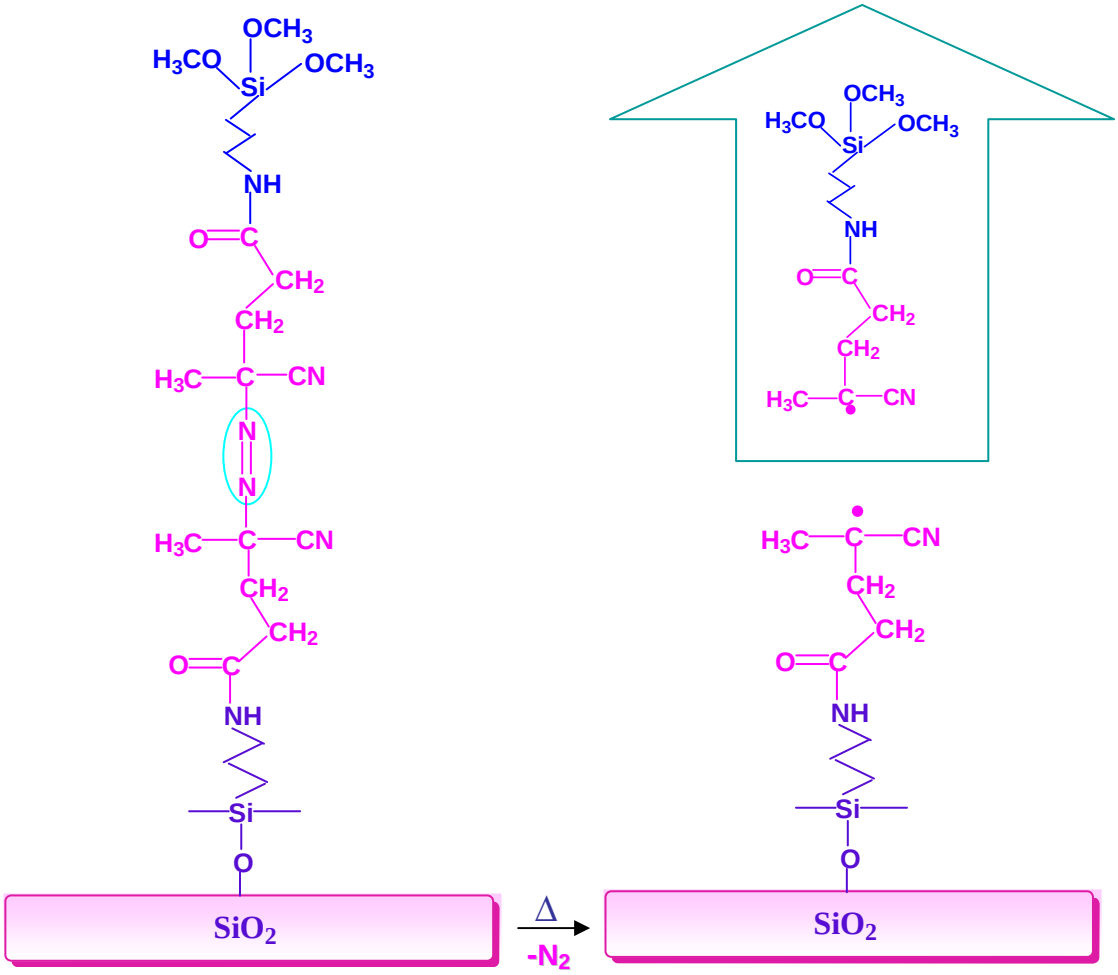
Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçalar

Karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların eldesi

Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzeyler Çizelge 3.1 ’de verilen miktarlarda 3-Merkaptopropiyonik asit içeren N-izopropilakrilamit çözeltileri içerisine bırakılmıştır. Polimerizasyon susuz diklorometan içerisinde, 50 ^{o}C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

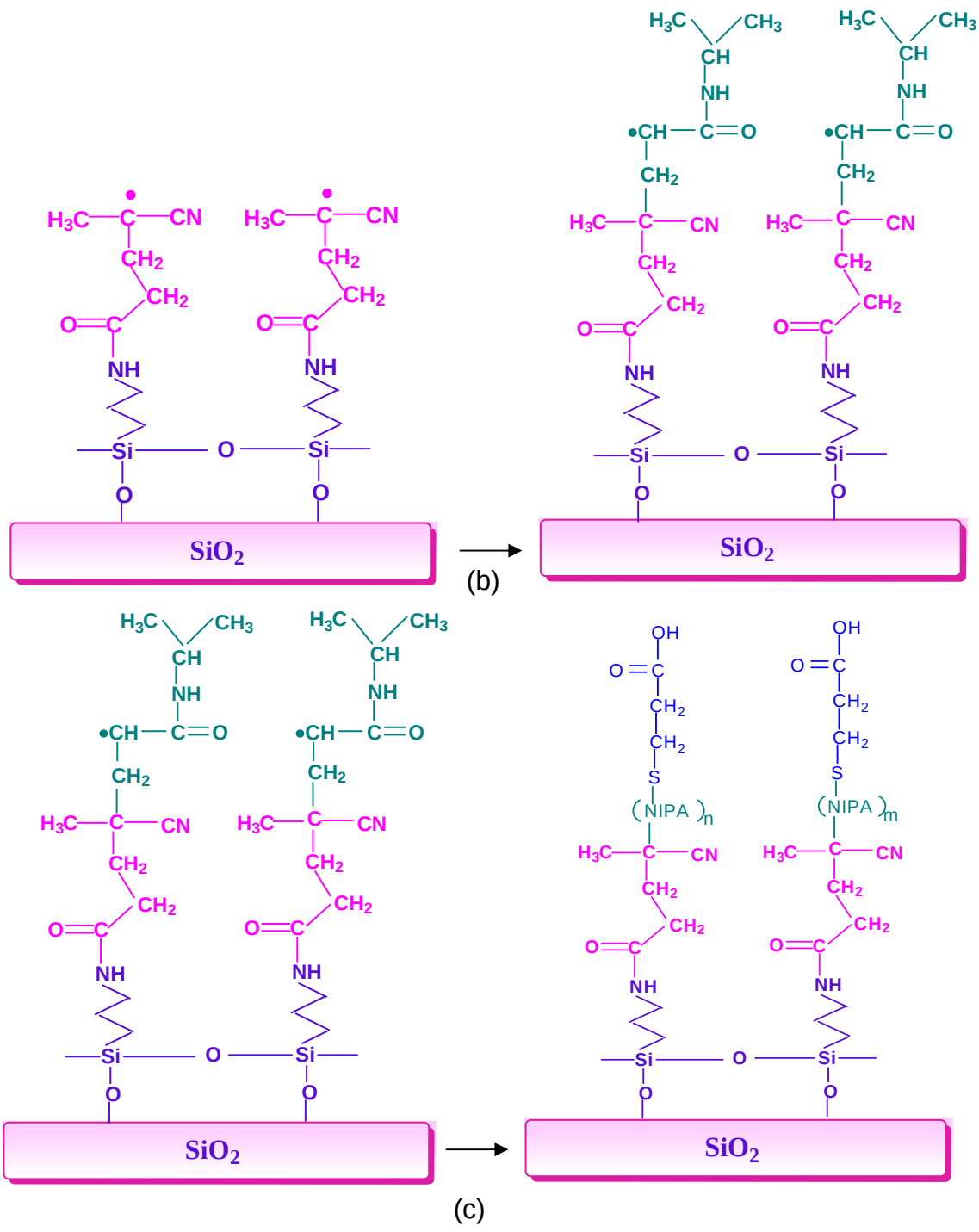
3-Merkaptopropiyonik asit içermeyen N-izopropilakrilamit çözeltisinde yalnızca monomer bulunduğundan polimerizasyon kontrol altında tutulamamıştır ve silisyum yüzeyler üzerinde fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) sentezlenmiştir. İlgili mekanizma Şekil 4.9 ’da verilmiştir.

Faklı miktarlarda 3-Merkaptopropiyonik asit içeren N-izopropilakrilamit çözeltilerinde ise polimerizasyonun sonlanma basamağı kontrol edilerek silisyum yüzeyler üzerinde farklı film kalınlığına sahip karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar sentezlenmiştir. Polimerizasyona ilişkin mekanizma Şekil 4.21 ’de verilmektedir.



(a)

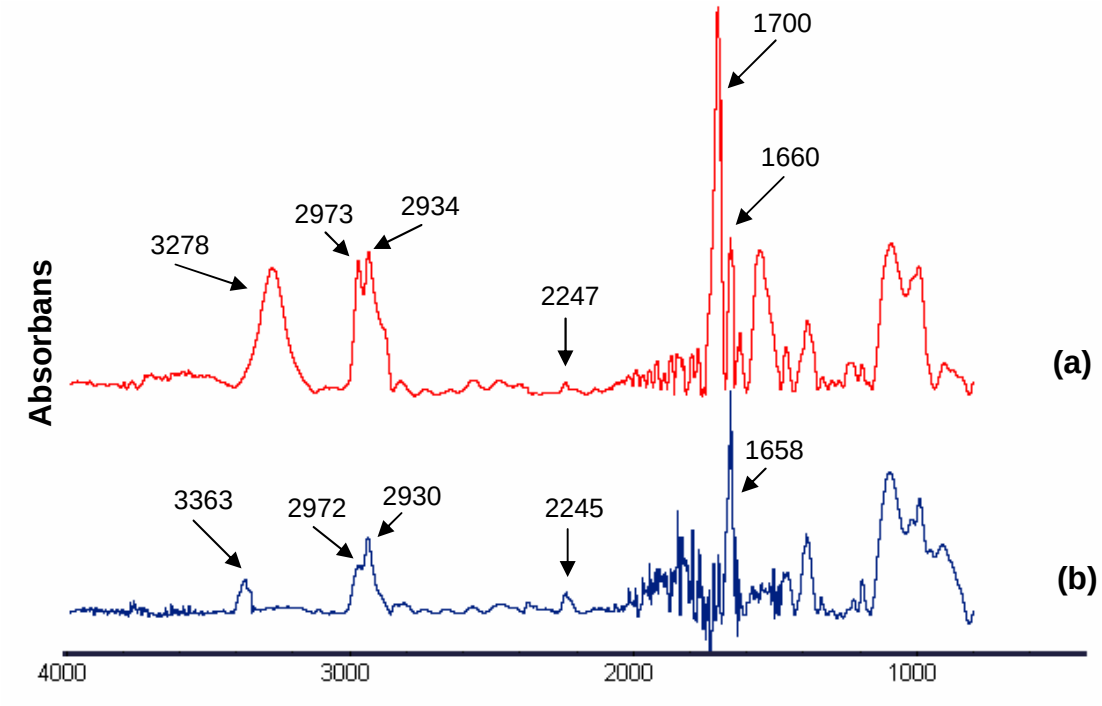
Şekil 4.21.Karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropil akrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a)Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b)Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi



Şekil 4.21. (Devam)Karboksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla karboksil uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi

Karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yapısal karakterizasyonu

Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.22 'de karboksilik asit uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.

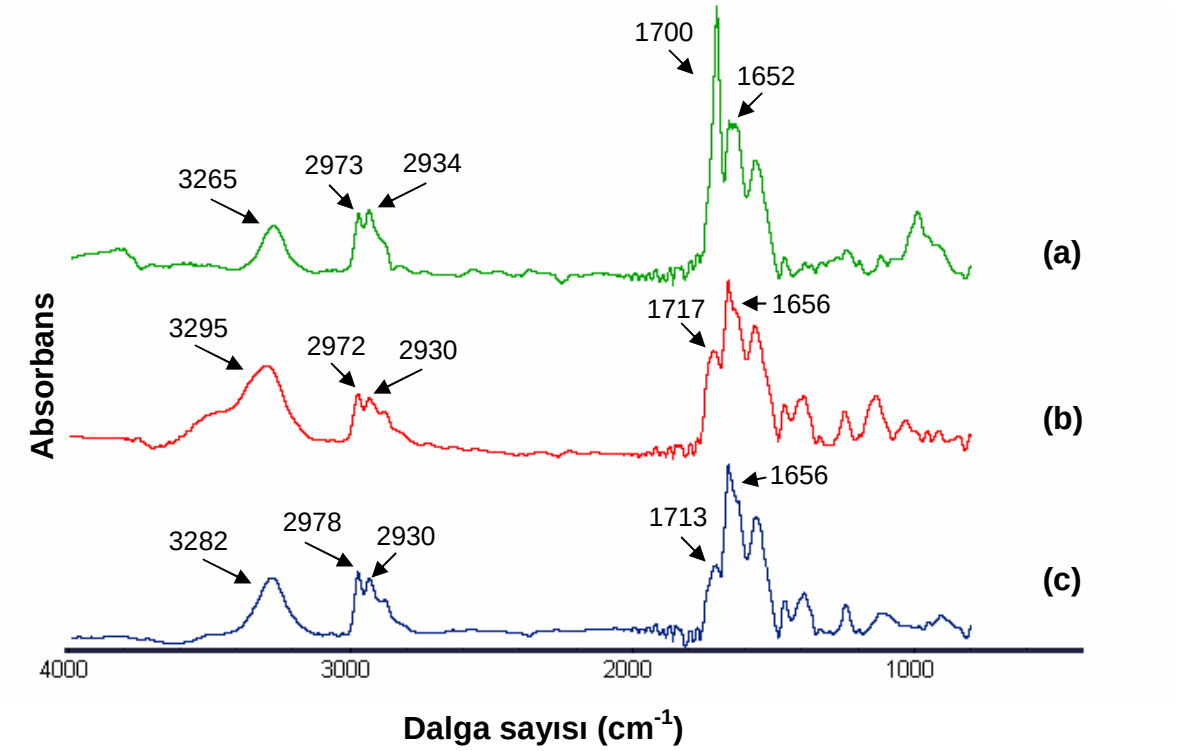


Şekil 4.22. Karboksilik asit uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N- izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yapısal karakterizasyonu bölümünde PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumu ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Bu bölümde karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumu incelenecektir.

Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumuna bakıldığında, iki karakteristik bant gözlenmektedir. Her iki bantta farklı atomlara bağlı karbonil gruplarından ileri gelmektedir. Yapı incelendiğinde azot ve oksijen atomlarına bağlı iki farklı karbonil grubu bulunduğu görülmektedir. Azot atomuna bağlı karbonil grubu 1658 cm^{-1} gözlenen şiddetli keskin bant ile karakterize edilirken, oksijen atomuna bağlı karbonil grubuna ait bant 1700 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bu karakteristik bant yüzeyde sentezlenen polimerin karboksilik asit uç gruplu olduğunu göstermektedir. 2900 cm^{-1} civarında asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerinden kaynaklanan bantlar gözlenmektedir. 2247 cm^{-1} 'de C≡N gerilmesine karşılık gelen zayıf şiddette bant görülmektedir. 3278 cm^{-1} 'de ise aynı yerde çıkan N-H bandının etkisiyle keskinleşmiş O-H gerilmesine ait bant gözlenmektedir.

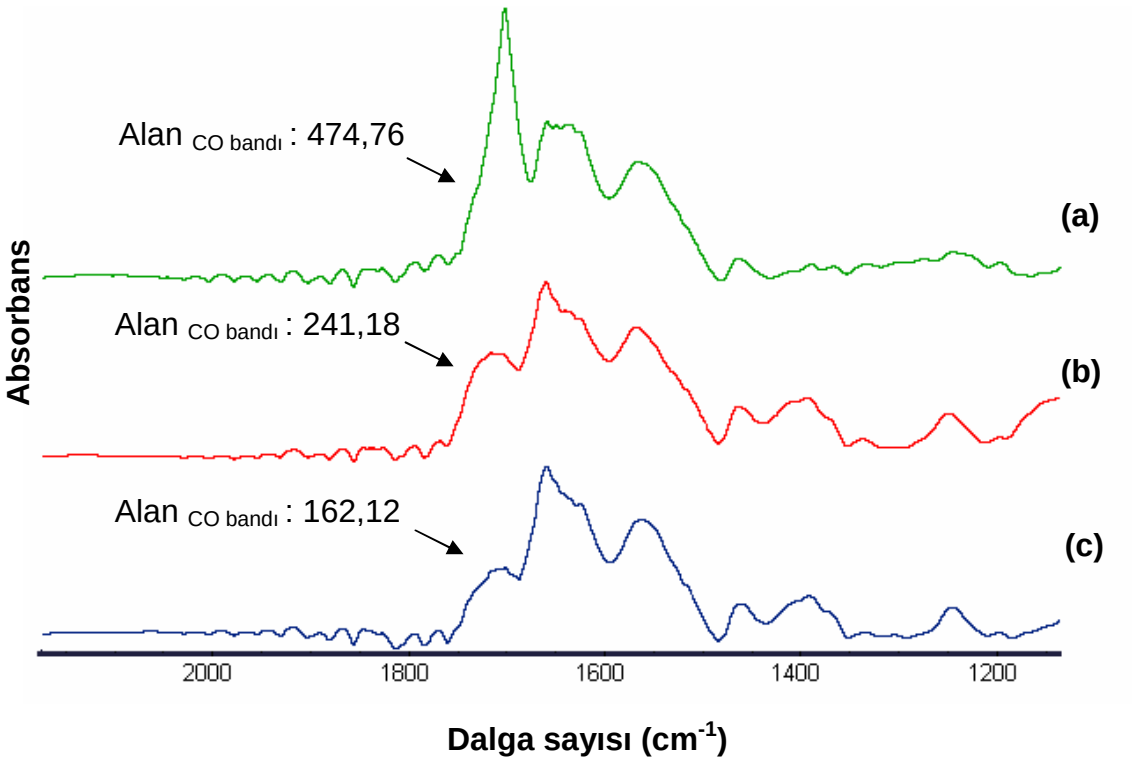
Çizelge 3.1 'de verilen miktarlarda 3-Merkaptopropiyonik asit içeren monomer çözeltilerinde sentezlenen karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaları (PNIPA-P1, PNIPA-P2, PNIPA-P3) karakterize etmek için ATR-FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.23 'te bu üç yüzeye ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.23. Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumları
(a) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Karboksilik asit uç gruplu PNIPA-P1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu

Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde, 2900 cm^{-1} civarında asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine karşılık gelen bantlar görülmektedir. 3200 cm^{-1} civarında ise N-H bandının etkisiyle keskinleşmiş O-H bantları görülmektedir. Azot atomlarına bağlı karbonil grupları 1600 cm^{-1} civarında kendini gösteren şiddetli keskin bantlar ile karakterize edilmektedir. Oksijen atomuna bağlı karbonil gruplarına ait bantlar ise 1700 cm^{-1} civarında kendini göstermektedir.

Spektrumlar dikkatlice incelendiğinde, zincir aktarım maddesinin mol miktarının artmasıyla oksijen atomuna bağlı karbonil grubuna ait bant şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile CO bantlarının hem şiddeti hem de alanları artmıştır. Şekil 4.24 'te açıkça görülen bu artış zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış karboksilik asit uç gruplu polimer yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır.

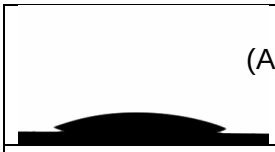
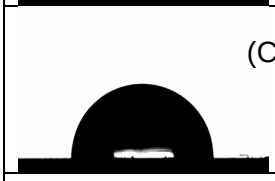
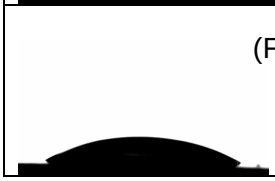


Şekil 4.24. Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen CO bantlarının alanları

Karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeyler ile PNIPA, PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri Çizelge 4.4 'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-P1 (D), PNIPA-P2 (E) ve PNIPA-P3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri

	Su Değme Açısı (^{o})	**İlerleme Açısı (θ_i)**	**Gerileme Açısı (θ_g)**	**Histerizi ($\theta_i - \theta_g$)**
 (A)	8 ± 0,02	10 ± 0,15	9 ± 0,01	1 ± 0,08
 (B)	80,82 ± 0,13	84,61 ± 2,25	67,80 ± 0,38	16,81 ± 1,36
 (C)	89,72 ± 0,35	91,97 ± 0,23	74,76 ± 0,00	17,21 ± 0,23
 (D)	51,70 ± 1,76	60,00 ± 0,00	27,10 ± 1,76	32,90 ± 1,76
 (E)	43,95 ± 1,51	59,50 ± 1,51	31,00 ± 0,76	28,50 ± 1,12
 (F)	33,20 ± 0,02	52,00 ± 1,28	30,20 ± 1,16	21,80 ± 0,09

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri Bölüm 4.3.2 ’de ayrıntılı olarak irdelenmiştir. PNIPA fırçanın hidrofilik/hidrofobik karakteri ise *Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri* bölümünde incelenmiştir. Bu bölümde PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 polimerik fırçalarının hidrofilik/hidrofobik karakteri incelenecektir.

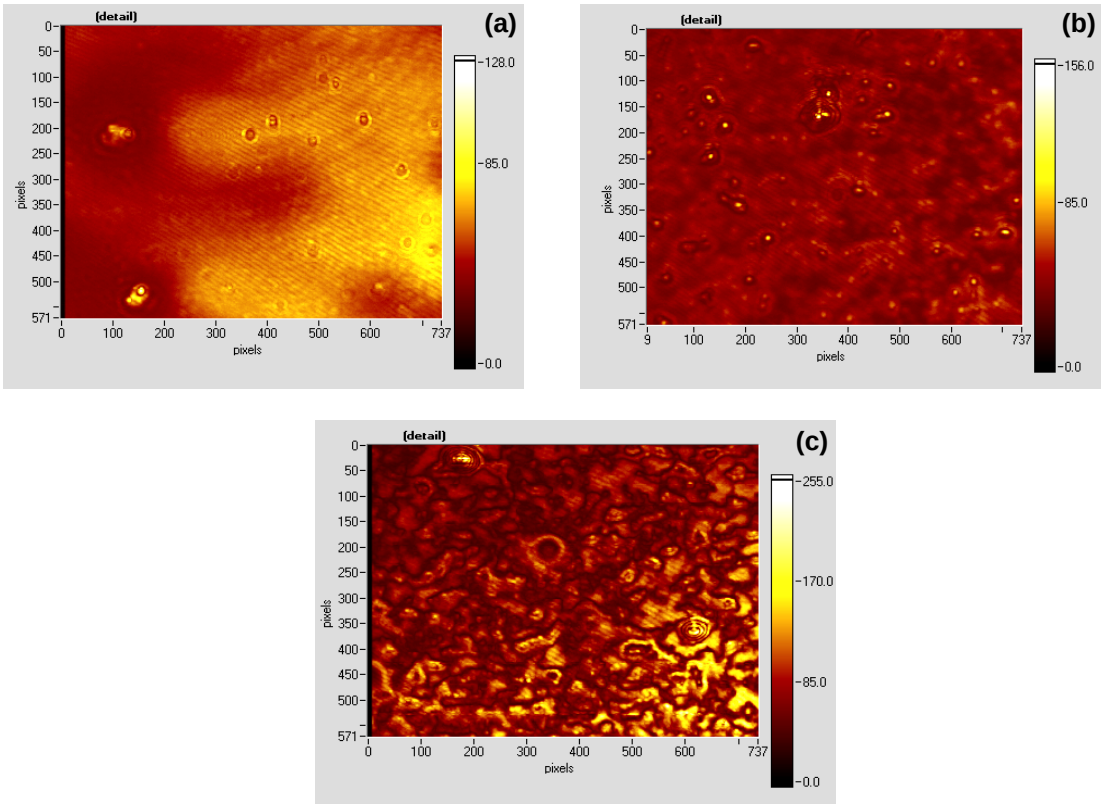
Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri $51{,}70^{o} \pm 1{,}76$, $43{,}95^{o} \pm 1{,}51$ ve $33{,}20^{o} \pm 0{,}02$ olarak belirlenmiştir. Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları karboksilik asit grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış karboksilik asit uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

Çizelge 4.4 ’te görüldüğü gibi zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile histerizi azalmıştır. Histerizideki azalış, yüzey pürüzlülüğündeki azalıştan kaynaklanmaktadır. Yüzey pürüzlülüğündeki azalış ise yüzeydeki film kalınlığının azalmasından ileri gelmektedir.

Karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların kalınlığı

PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçalarının kalınlığı Elipsometre ile Bölüm 4.3.3 ’te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 116,41, 100,75 ve 77,20 nm olarak belirlenmiştir. PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçalarının iki boyutlu elipsometrik görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4. 25 ‘te verilmiştir.



Şekil 4.25. Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA-P1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-P2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-P3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü

Karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırça elde etmek için zincir aktarım maddesi olarak 3-Merkaptopropiyonik asit kullanılmıştır. 3-Merkaptopropiyonik asit miktarı arttıkça yüzeyde sentezlenen polimerin mol kütlesi ve yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalmıştır.

Şekil 4.25 ‘de de görüldüğü gibi PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçalara ait iki boyutlu elipsometrik görüntüler birbirinden tamamen farklıdır. ZAM miktarının arttırılmasıyla özellikle dairesel yapılanmalar daha net görülmüştür. Ayrıca ZAM miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimer zincirlerinin daha sık istiflendikleri açıkça görülmektedir.

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile belirlenmesi

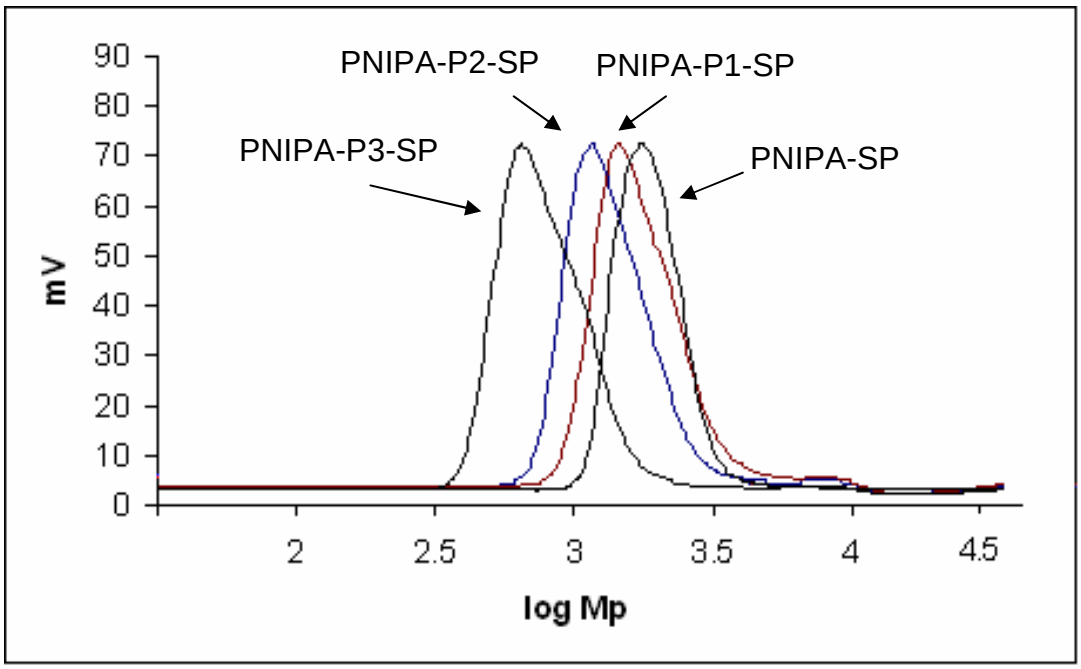
Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesi, *Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini* bölümünde anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

PNIPA, PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçaların elde edilmesi sırasında çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerlerin (PNIPA-SP, PNIPA-P1-SP, PNIPA-P2-SP, PNIPA-P3-SP) mol kütleleri Çizelge 4.5 'te verilmektedir.

Çizelge 4.5. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri

	M_n ($gmol^{-1}$)	**M_v ($gmol^{-1}$)**	**M_w ($gmol^{-1}$)**	**M_z ($gmol^{-1}$)**	**M_p ($gmol^{-1}$)**	**M_w/M_n**	**log M_p**
PNIPA-SP	1600	1610	1612	1619	**1610**	1,02	3,21
PNIPA-P1-SP	1069	1304	1305	1406	**1305**	1,22	3,12
PNIPA-P2-SP	1273	1206	1286	1285	**1285**	1,01	3,10
PNIPA-P3-SP	834	983	984	885	**984**	1,18	2,99

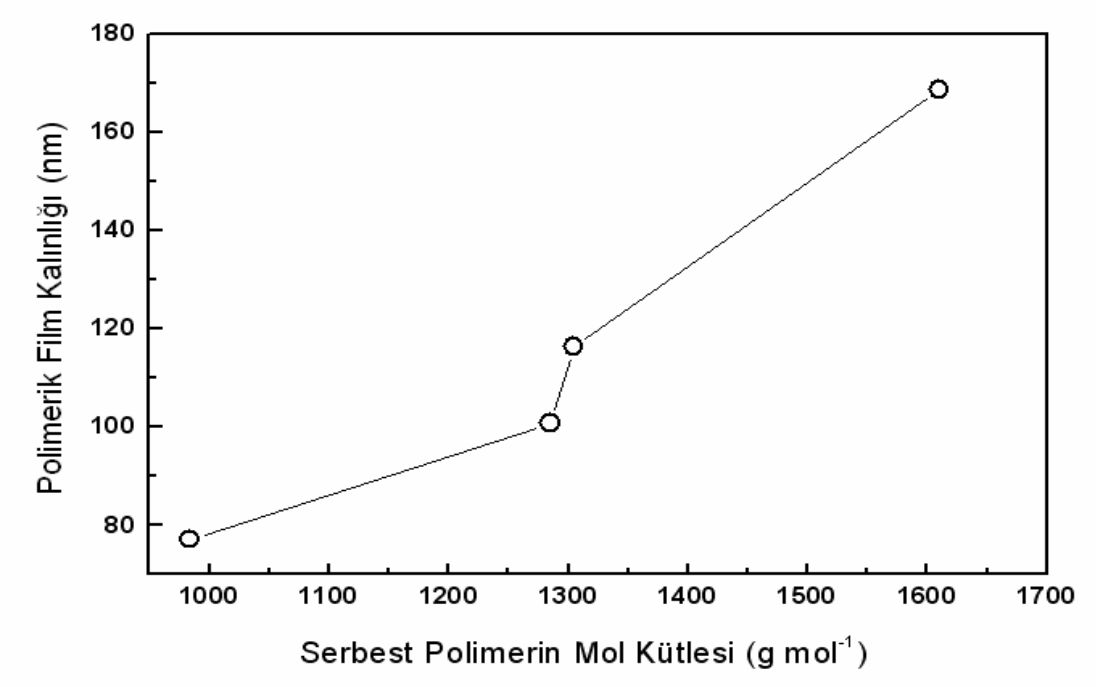
Elde edilen polimerlerin mol kütlelerinin logaritması dedektör sinyaline (mV) karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.26 'da verilen BAK eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 4.26. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini bölümünde ayrıntılı olarak incelendiği gibi ZAM miktarının arttırılmasıyla çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesi azalmaktadır.

3-Merkaptopropiyonik asit miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalırken aynı zamanda çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerin mol kütlesi azalmaktadır. Çünkü 3-Merkaptopropiyonik asit hem çözelti ortamında hem de yüzeyde gerçekleştirilen polimerizasyona etki etmektedir. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.27 ’de verilmiştir.

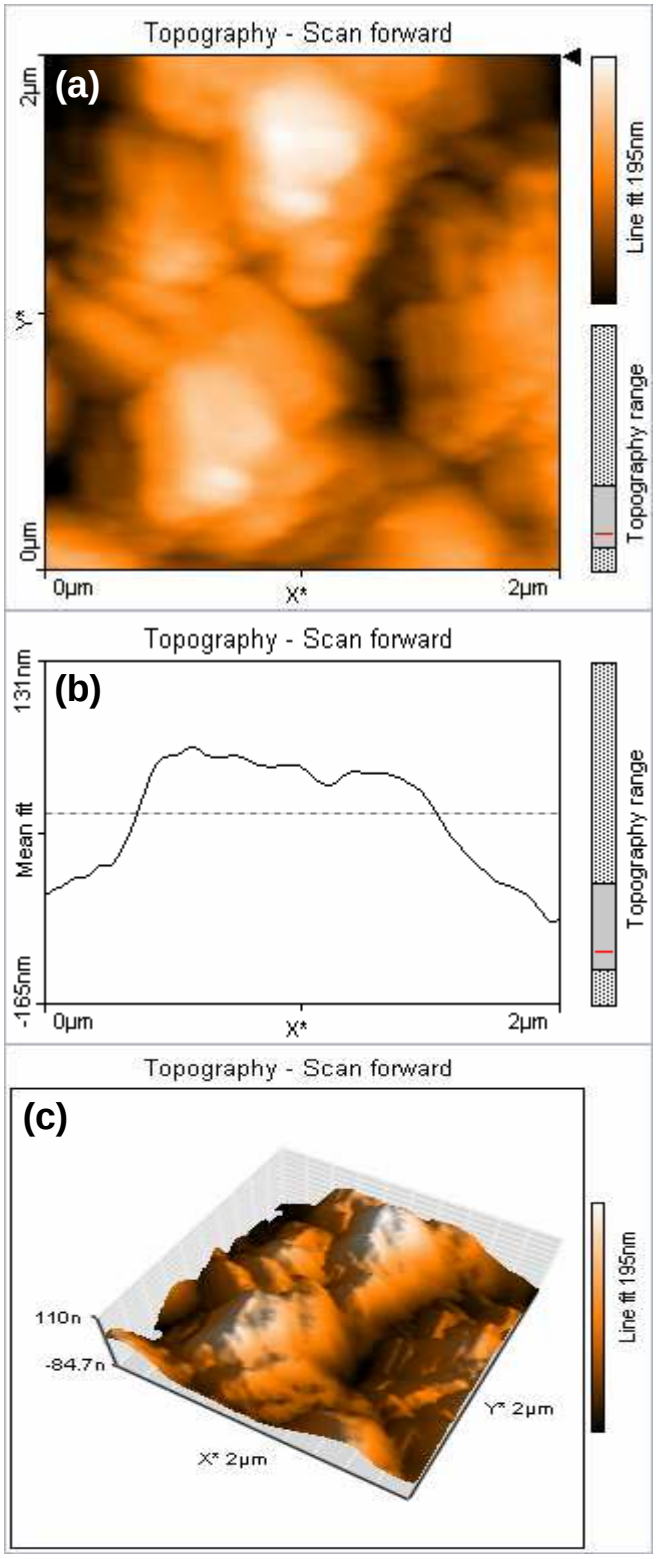


Şekil 4.27. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi

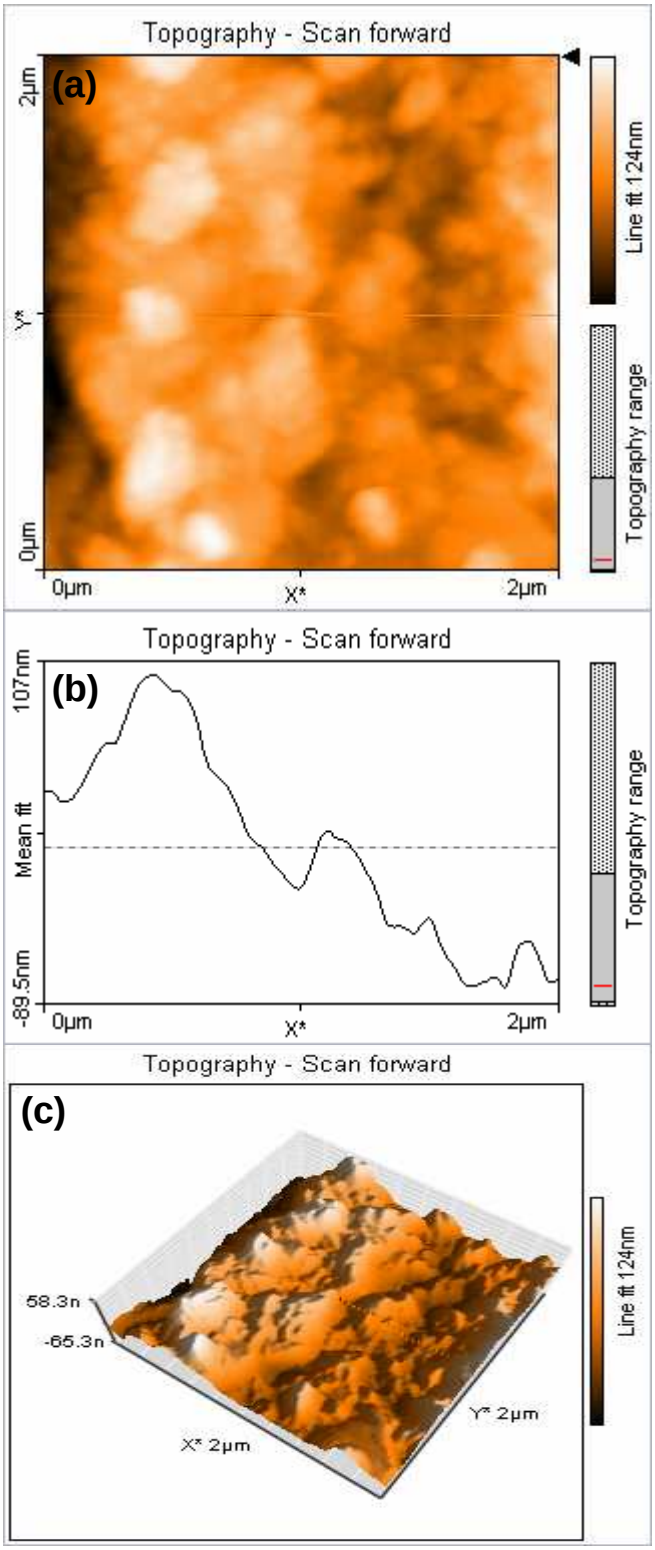
Karboksilik asit uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yüzey morfolojisi

PNIPA-P1, PNIPA-P2, PNIPA-P3 fırçaların AFM kullanılarak elde edilen 2-boyutlu yüzey morfolojileri (a), yükseklik dağılım grafikleri (b) ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri (c) görüntüleri sırası ile Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 'da verilmiştir. PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçaların 1000 x 1000 nm^2 genişliğindeki alanda belirlenen RMS değerleri sırası ile 11,69, 9,41 ve 8,51 nm olarak ölçülmüştür.

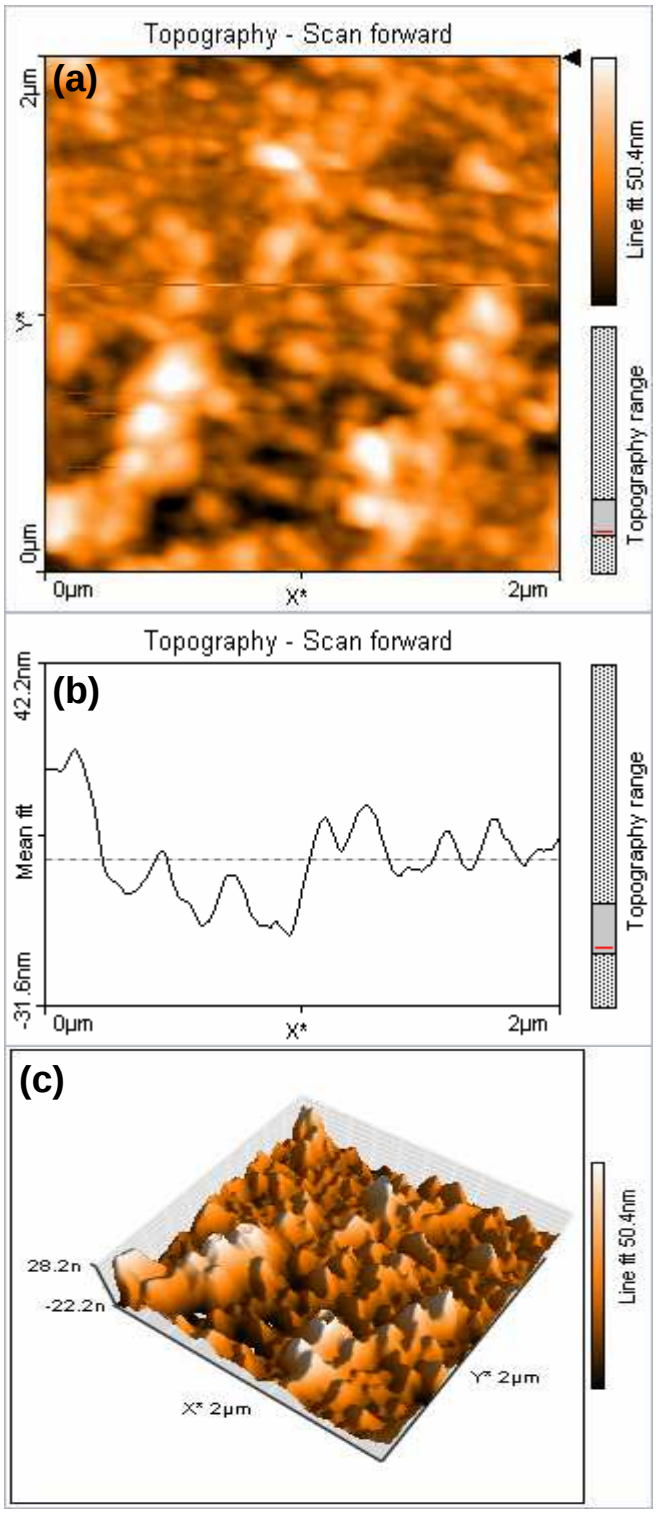
ZAM derişiminin arttırılmasıyla yüzeyde sentezlenen polimerlerin homojen dağıldığı gözlenebilmektedir. ZAM derişiminin arttırılmasıyla polimerik fırçalara ait RMS değerlerinde meydana gelen azalış yüzey pürüzlülüğünün azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.28. PNIPA-P1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri



Şekil 4.29. PNIPA-P2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri



Şekil 4.30. PNIPA-P3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri

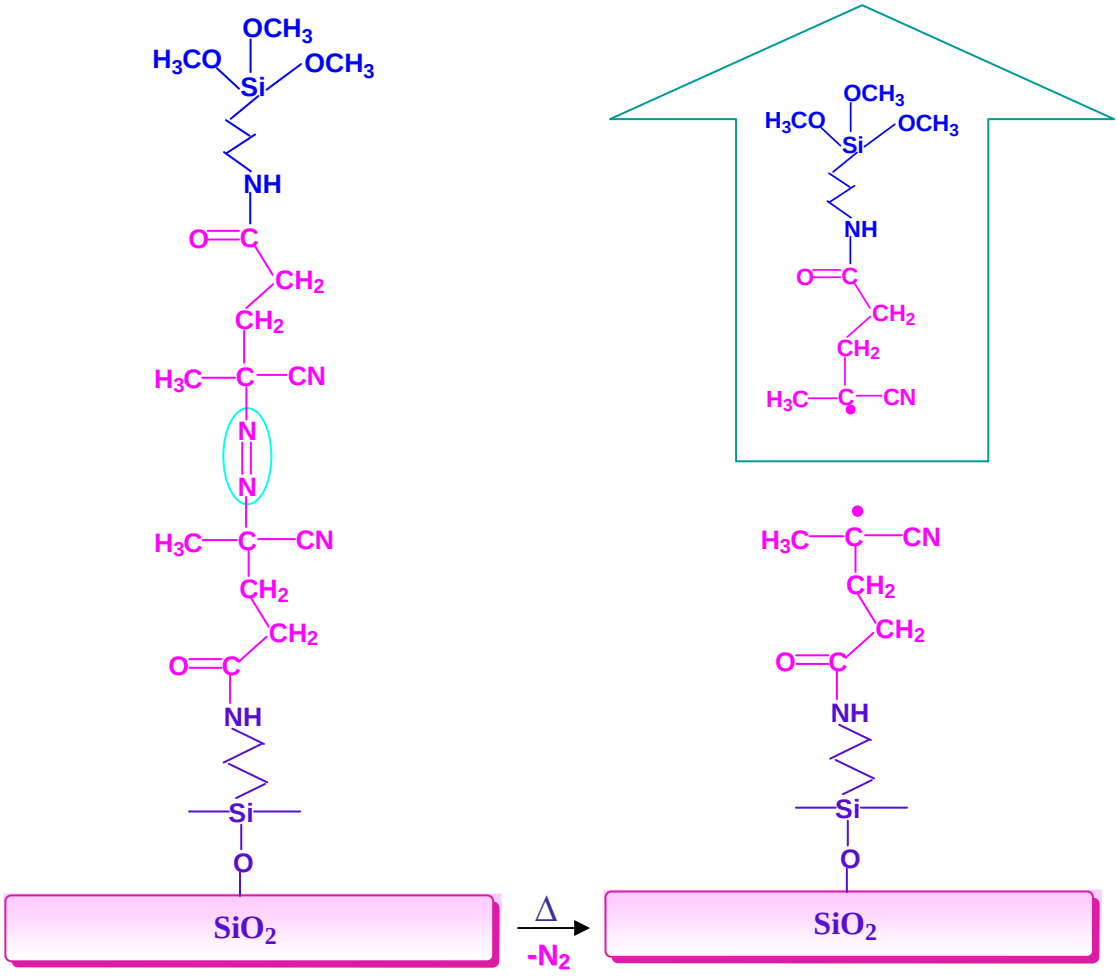
Amino uç gruplu polimerik fırçalar

Amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların eldesi

Amino uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla, bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış silisyum yüzeyler Çizelge 3.1'de verilen miktarlarda sistamin içeren N-izopropilakrilamit çözeltileri içerisine bırakılmıştır. Polimerizasyon susuz diklorometan içerisinde, 50 ^{o}C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

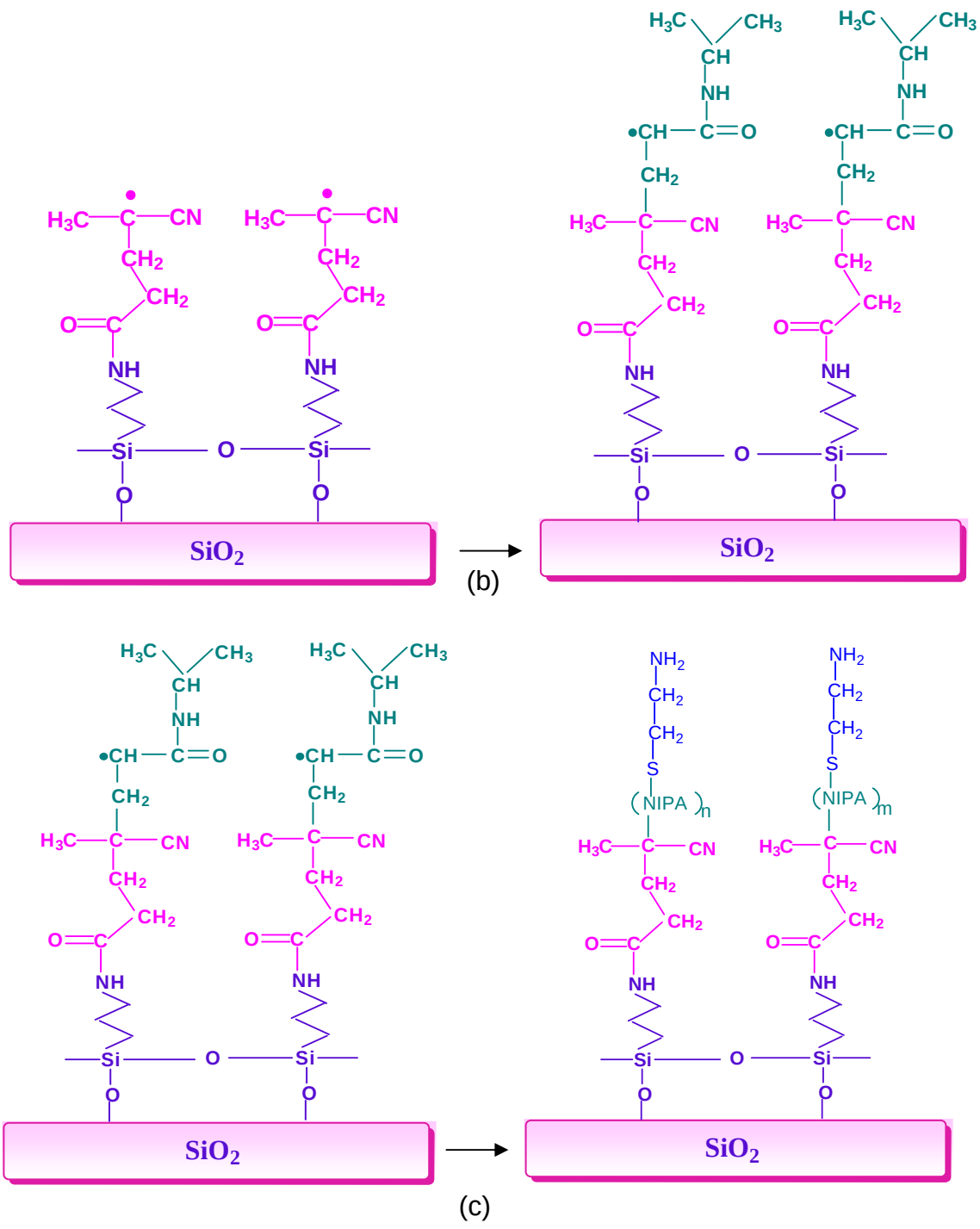
Sistamin içermeyen N-izopropilakrilamit çözeltisinde yalnızca monomer bulunduğundan polimerizasyon kontrol altında tutulamamıştır ve silisyum yüzeyler üzerinde fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) sentezlenmiştir. İlgili mekanizma Şekil 4.9 'da verilmiştir.

Farklı miktarlarda sistamin içeren N-izopropilakrilamit çözeltilerinde ise polimerizasyonun sonlanma basamağı kontrol edilerek silisyum yüzeyler üzerinde farklı film kalınlığına sahip amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar sentezlenmiştir. Polimerizasyona ilişkin mekanizma Şekil 4.31 'de verilmektedir.



(a)

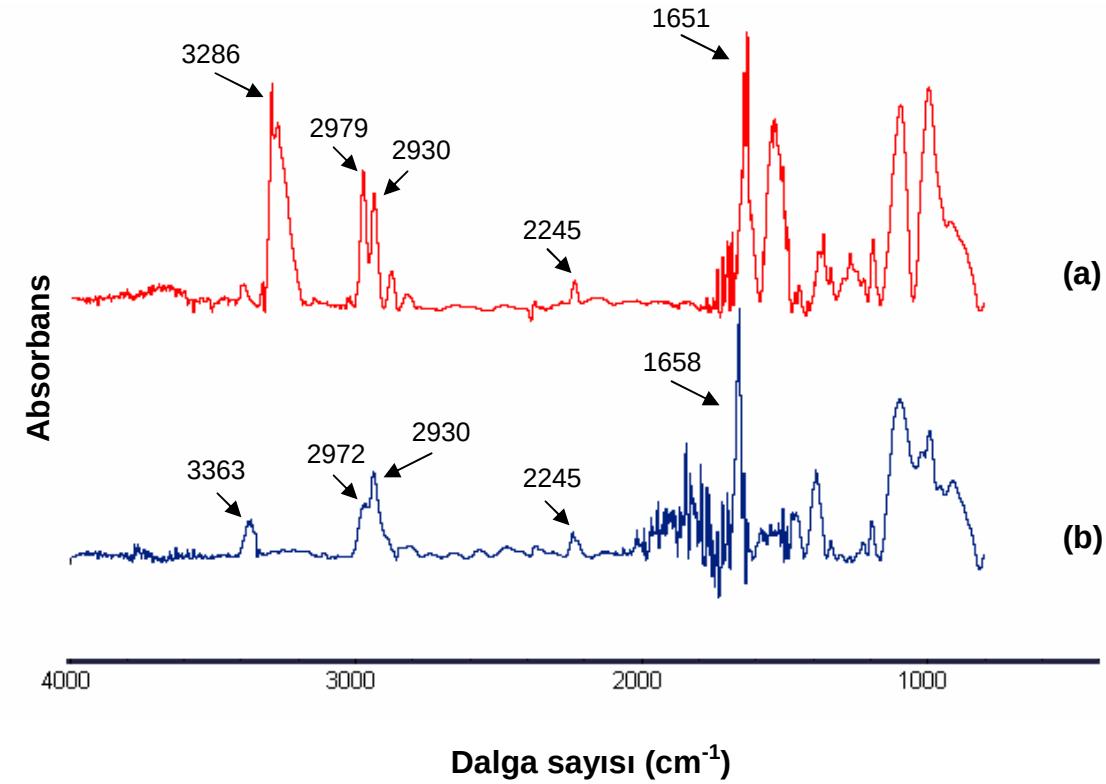
Şekil 4.31. Karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropil akrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a)Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b)Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla karboksilik asit uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi



Şekil 4.31. (Devam) Amino uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın sentez mekanizması
(a) Polimerizasyonun başlangıç basamağında radikal oluşumu
(b) Monomerlerin ardarda katılmasıyla zincirin büyümesi
(c) Zincir aktarım maddesinin polimerizasyonu durdurmasıyla amino uç gruplu Poli(N-izopropilakrilamit) fırçanın eldesi

Amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yapısal karakterizasyonu

Amino uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 4.32 'de amino uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakrilamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.

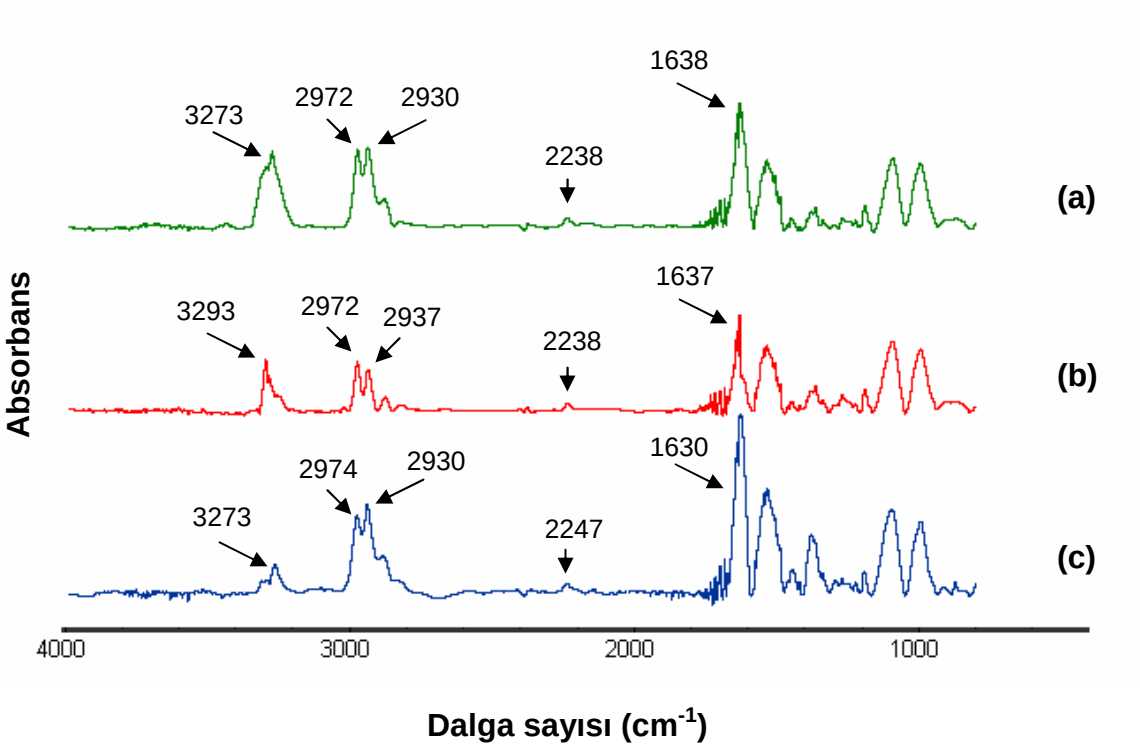


Şekil 4.32. Amino uç gruplu (a) ve fonksiyonel uç grup içermeyen poli(N-izopropilakriamit) fırçalara (b) ait ATR-FTIR spektrumları

Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yapısal karakterizasyonu bölümünde PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumu ayrıntılı olarak irdelenmiştir. Bu bölümde amino uç gruplu PNIPA fırçanın ATR-FTIR spektrumu incelenecektir.

Amino uç gruplu polimerik fırçanın ATR-FTIR spektrumuna bakıldığında, 3286 cm^{-1} 'de NH_2 gerilmesine karşılık gelen ikiye yarılmış karakteristik bant görülmektedir. Bu karakteristik bant, yüzeyde sentezlenen polimerin amino uç gruplu olduğunu göstermektedir. 2800-3000 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine aittir. 2245 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pik C≡N gerilmesine karşılık gelmektedir. 1651 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli keskin bant ise azot atomuna bağlı karbonil grubuna aittir.

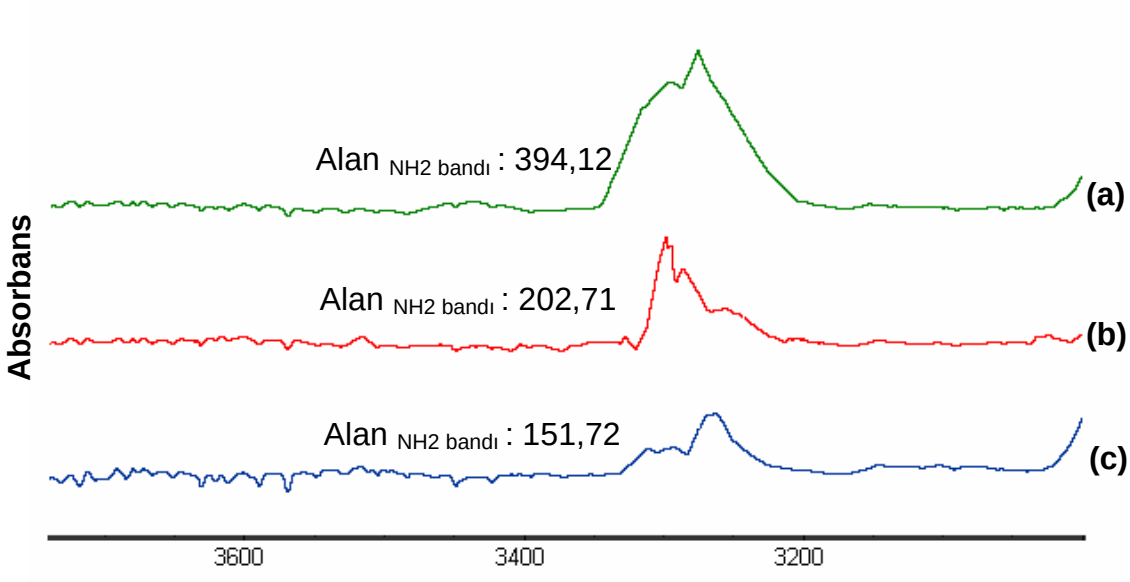
Çizelge 3.1 'de verilen miktarlarda sistamin içeren monomer çözeltilerinde sentezlenen amino uç gruplu PNIPA fırçaları (PNIPA-S1, PNIPA-S2, PNIPA-S3) karakterize etmek için ATR-FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.33 'te bu üç yüzeye ait ATR-FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.33. Amino uç gruplu PNIPA fırçalarınATR-FTIR spektrumları
(a) Amino uç gruplu PNIPA-S3 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(b) Amino uç gruplu PNIPA-S2 fırçanın ATR-FTIR spektrumu
(c) Amino uç gruplu PNIPA-S1 fırçanın ATR-FTIR spektrumu

Amino uç gruplu PNIPA fırçaların ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde, 2900-3000 cm^{-1} civarında asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine karşılık gelen bantlar görülmektedir. 2200 cm^{-1} civarında (2238, 2238 ve 2247 cm^{-1}) görülen zayıf bant C≡N gerilmelerine karşılık gelmektedir. Azot atomlarına bağlı karbonil grupları ise 1600 cm^{-1} civarında (1638, 1637 ve 1630 cm^{-1}) kendini gösteren şiddetli keskin bantlar ile karakterize edilmektedir.

Üç spektrumda da 3200 cm^{-1} civarında (3273, 3293 ve 3273 cm^{-1}) NH_2 gerilmesine karşılık gelen ikiye yarılmış karakteristik bantlar gözlenmektedir. Spektrum dikkatlice incelendiğinde, zincir aktarım maddesinin mol miktarının arttırılmasıyla NH_2 gerilmesine karşılık gelen bant şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu artış Şekil 4.34 'te daha belirgin şekilde gözlenmektedir.



Şekil 4.34. Amino uç gruplu polimerik fırçaların ATR-FTIR spektrumunda görülen NH_2 bantlarının alanları

Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılmasıyla NH_2 bantlarının hem şiddetleri hem de alanları artmıştır. Bu artış, zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılmasıyla yüzeyde sonlanmış amino uç gruplu polimer yoğunluğunun arttığını göstermektedir.

Amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeyler ile PNIPA, PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri Bölüm 4.3.2 'de ayrıntılı olarak irdelenmiştir. PNIPA fırçanın hidrofilik/hidrofobik karakteri ise *Hidroksil uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri* bölümünde incelenmiştir. Bu bölümde PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 polimerik fırçalarının hidrofilik/hidrofobik karakteri incelenecektir.

Amino uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri $76{,}60^{o} \pm 2{,}71$, $69{,}41^{o} \pm 0{,}99$ ve $65{,}20^{o} \pm 2{,}54$ olarak belirlenmiştir. Amino uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları amino grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış amino uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

Çizelge 4.6. Hidroksillenmiş (A) ve bimoleküler azo başlatıcı bağlanmış yüzeylerin (B) ve PNIPA (C), PNIPA-S1 (D), PNIPA-S2 (E) ve PNIPA-S3 (F) polimerik fırçalarının su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıkların görüntüleri

	Su Değme Açısı (^{o})	**İlerleme Açısı (θ_i)**	**Gerileme Açısı (θ_g)**	**Histerizi ($\theta_i - \theta_g$)**
(A) 	8,00 ± 0,02	10,00 ± 0,15	9,00 ± 0,01	1,00 ± 0,08
(B) 	80,82 ± 0,13	84,61 ± 2,25	67,80 ± 0,38	16,81 ± 1,36
(C) 	89,72 ± 0,35	91,97 ± 0,23	74,76 ± 0,00	17,21 ± 0,23
(D) 	76,60 ± 2,71	89,64 ± 0,69	41,54 ± 1,89	48,10 ± 1,12
(E) 	69,41 ± 0,99	72,90 ± 1,41	31,90 ± 0,00	41,9 ± 1,41
(F) 	65,20 ± 2,54	65,70 ± 0,00	31,60 ± 0,10	34,10 ± 0,10

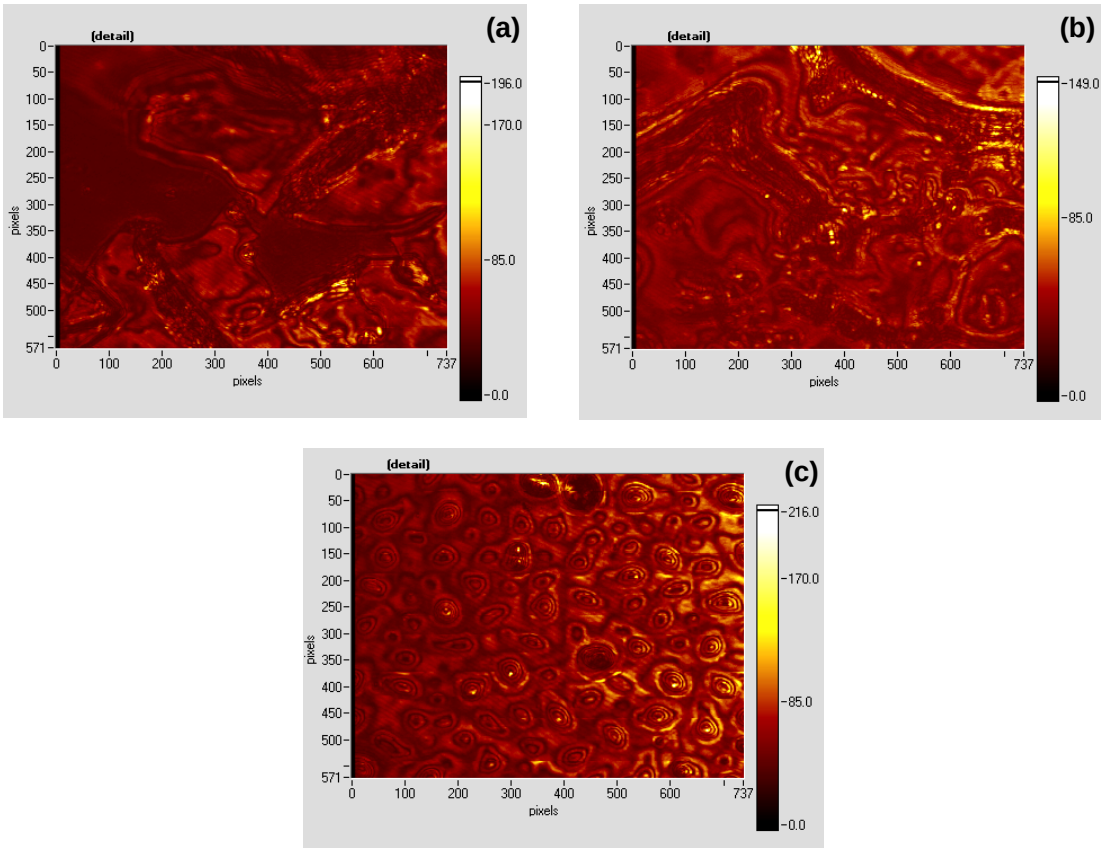
Amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçaların su değme açıları karşılaştırıldığında karboksilik asit uç gruplu fırçaların su değme açısı değerlerinin diğer yüzeylerinkine göre düşük çıktığı gözlenmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilmektedir: karboksilik asitler, alkol ve aminlerden daha kuvvetli hidrojen bağı yaparlar. Dolayısıyla da alkol ve aminlerden daha hidrofiliktirler.

Çizelge 4.6 'da görüldüğü gibi zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile histerizi azalmıştır. Histerizideki azalış yüzey pürüzlülüğünde azalma olduğunu göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğündeki azalış yüzeydeki film kalınlığının azalmasından ileri gelmektedir.

Amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların kalınlığı

PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalarının kalınlığı Elipsometre ile Bölüm 4.3.3 'te anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 113,47, 97,85 ve 74,92 nm olarak belirlenmiştir. PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalarının iki boyutlu elipsometrik görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4. 35 'te verilmiştir.



Şekil 4.35. Amino uç gruplu PNIPA fırçaların elipsometrik görüntüleri
(a) PNIPA-S1 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(b) PNIPA-S2 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü
(c) PNIPA-S3 fırçanın iki boyutlu elipsometrik görüntüsü

Amino uç gruplu PNIPA fırça elde etmek için zincir aktarım maddesi olarak sistamin kullanılmıştır. Sistamin miktarı arttıkça yüzeyde sentezlenen polimerin mol kütlesi ve yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalmıştır.

Şekil 4.35 ‘de de görüldüğü gibi PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalara ait iki boyutlu elipsometrik görüntüler birbirinden tamamen farklıdır. ZAM miktarının arttırılmasıyla özellikle dairesel yapılanmalar daha net görülmüştür. Ayrıca ZAM miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimer zincirlerinin daha sık istiflendikleri açıkça görülmektedir.

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini

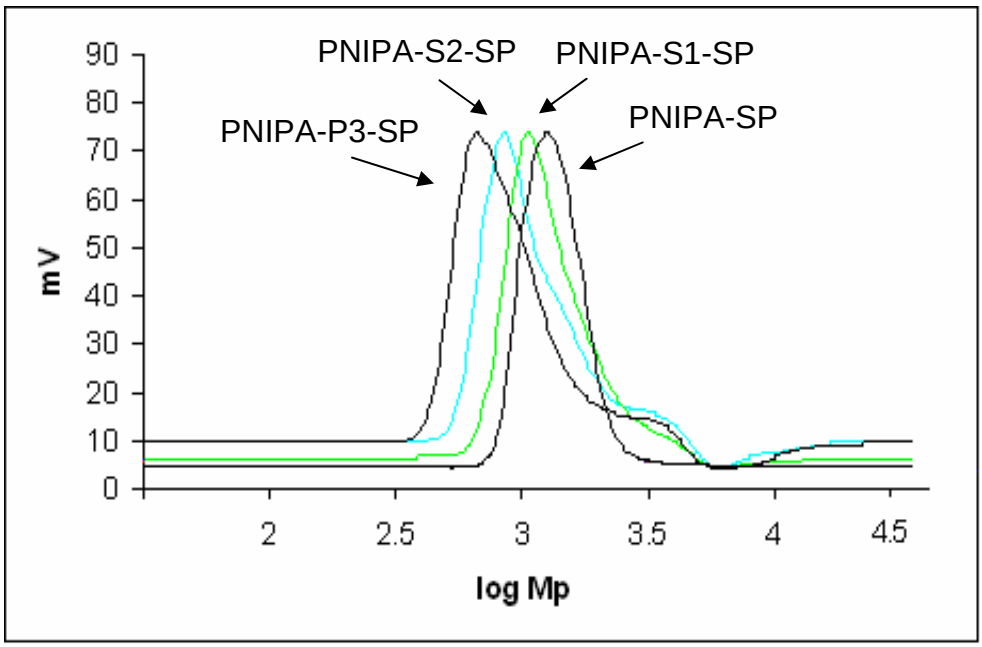
Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesi *Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini* bölümünde anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

PNIPA, PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalarının elde edilmesi sırasında çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerlerin [PNIPA-SP(serbest polimer), PNIPA-S1-SP, PNIPA-S2-SP ve PNIPA-S3-SP] mol kütleleri Çizelge 4.7 ‘de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerlerin mol kütleleri

	M_n ($gmol^{-1}$)	**M_v ($gmol^{-1}$)**	**M_w ($gmol^{-1}$)**	**M_z ($gmol^{-1}$)**	**M_p ($gmol^{-1}$)**	**M_w/M_n**	**log M_p**
PNIPA-SP	1600	1610	1612	1619	**1610**	1,02	3,21
PNIPA-S1-SP	1240	1310	1327	1299	**1299**	1,07	3,11
PNIPA-S2-SP	822	1020	1011	1158	**1100**	1,23	3,04
PNIPA-S3-SP	846	847	888	879	**845**	1,05	2,93

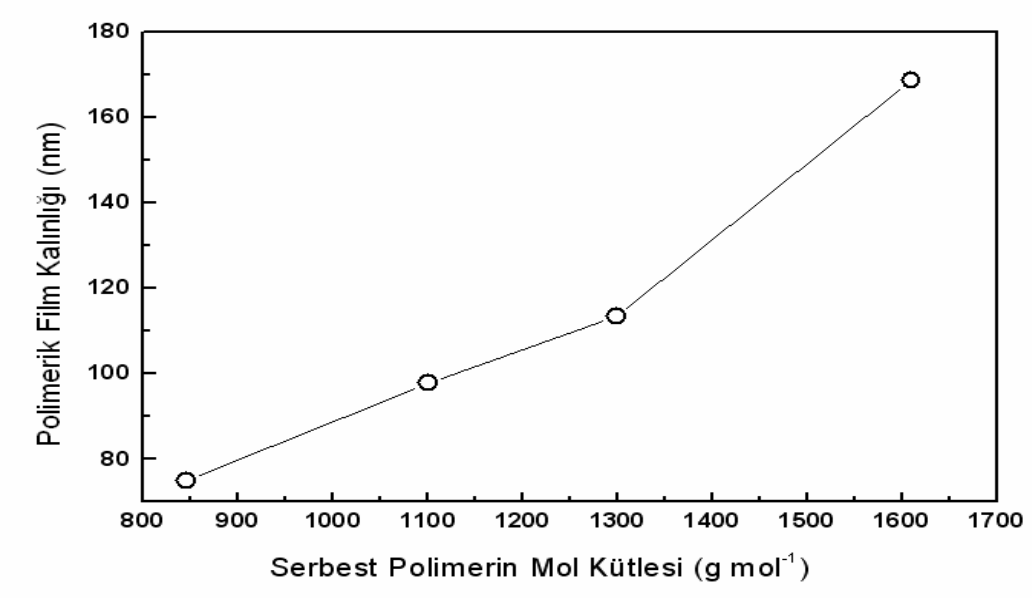
Elde edilen polimerlerin mol kütlelerinin logaritması dedektör sinyaline (mV) karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.36 ’da verilen BAK eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 4.36. Serbest polimerlerin mol kütlelerinin logaritmasına karşı çizilen dedektör sinyali eğrileri

Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile tayini bölümünde ayrıntılı olarak incelendiği gibi ZAM miktarının arttırılmasıyla çözelti ortamında sentezlenen polimerin mol kütlesi artmaktadır.

Sistamin miktarının arttırılmasıyla yüzeydeki polimerik film kalınlığı azalırken aynı zamanda çözelti ortamında sentezlenen serbest polimerin mol kütlesi azalmaktadır. Çünkü sistamin hem çözelti ortamında hem de yüzeyde gerçekleştirilen polimerizasyona etki etmektedir. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.37 ’de verilmiştir.



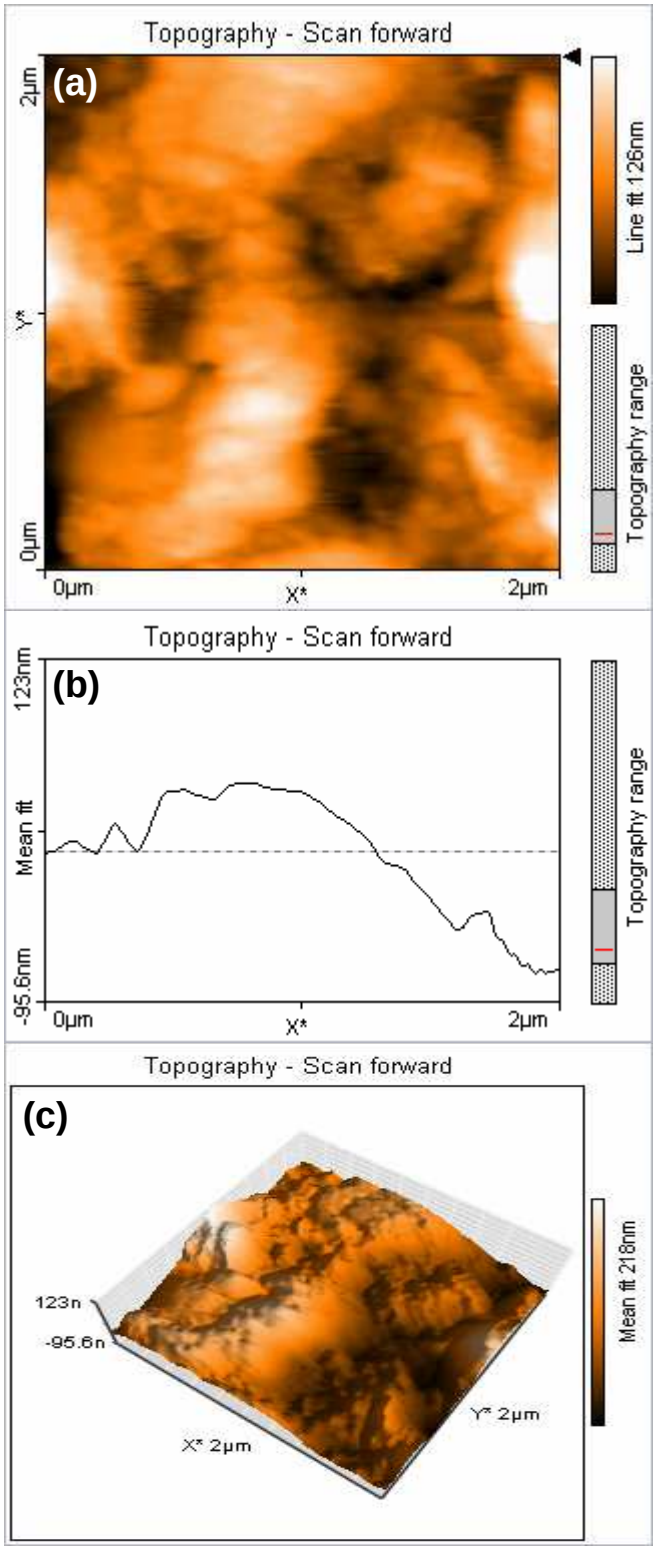
Şekil 4.37. Yüzeye bağlı olmayan serbest polimerin mol kütlesinin yüzeydeki polimerik film kalınlığı ile değişimi.

Amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçaların yüzey morfolojisi

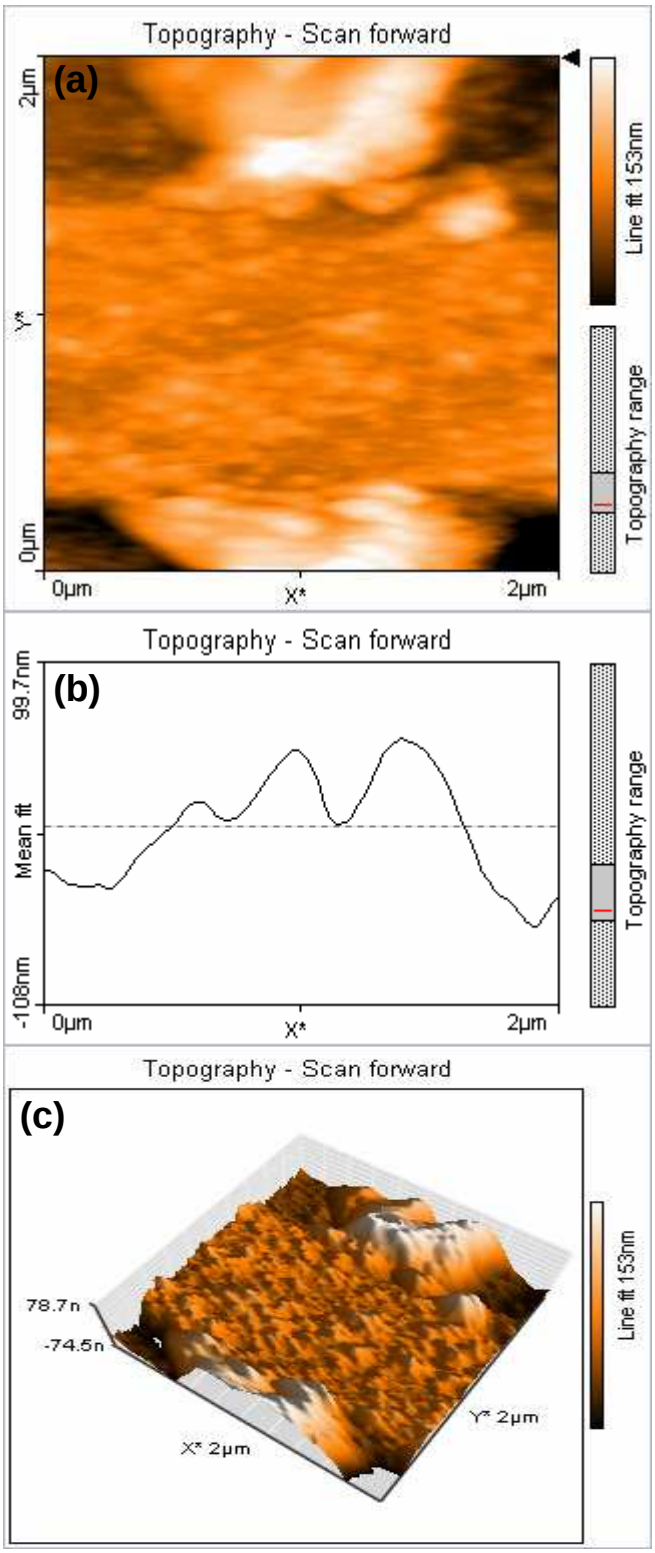
PNIPA-S1, PNIPA-S2, PNIPA-S3 fırçaların AFM kullanılarak elde edilen 2-boyutlu yüzey morfolojileri (a), yükseklik dağılım grafikleri (b) ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri (c) görüntüleri sırası ile Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 'ta verilmiştir. PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçaların 1000 x 1000 nm^2 genişliğindeki alanda belirlenen RMS değerleri sırası ile 11,54, 8,99 ve 5,81 nm olarak ölçülmüştür.

ZAM derişiminin arttırılmasıyla polimerik fırçalara ait RMS değerlerinde meydana gelen azalış yüzey pürüzlülüğünün azaldığını göstermektedir.

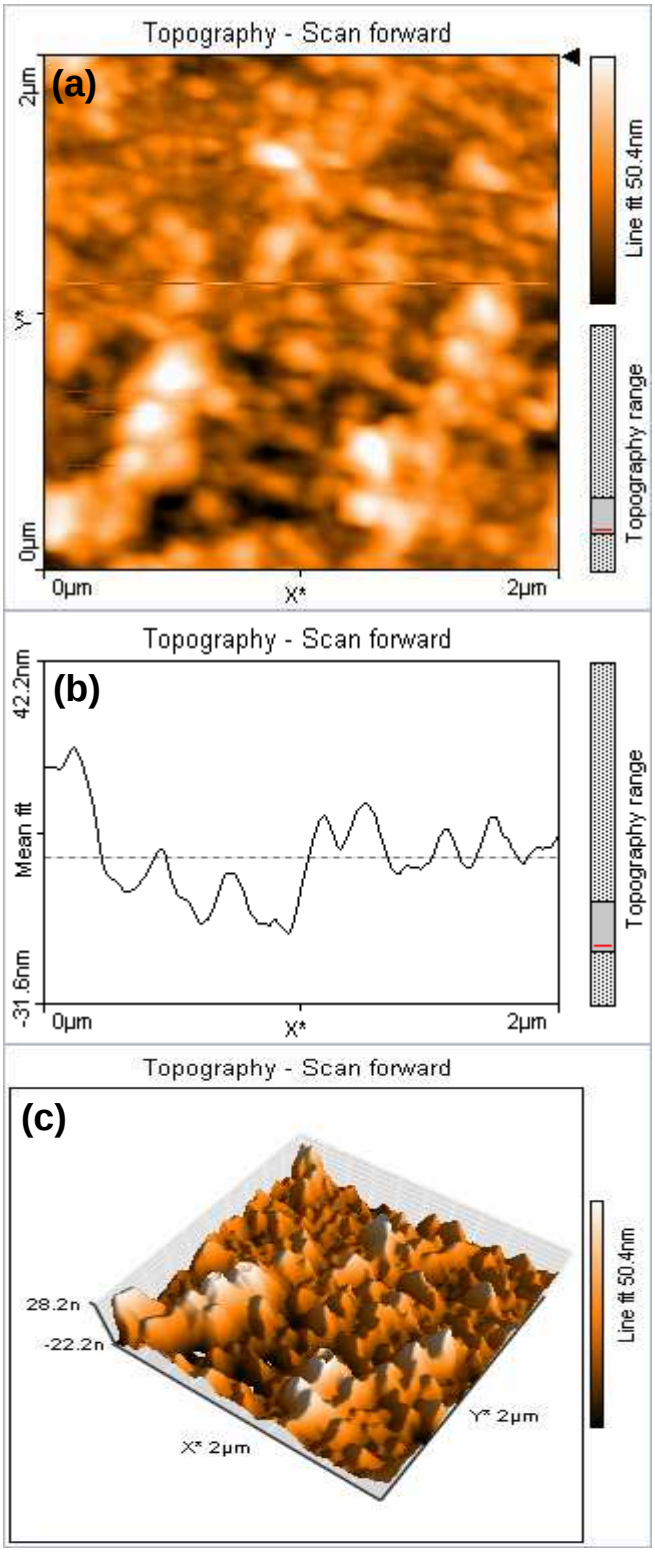
Amino, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplu PNIPA fırçalar karşılaştırıldığında en düşük yüzey kalınlığına ve yüzey pürüzlülüğüne PNIPA-S3 fırçanın sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle protein adsorpsiyonu çalışmaları PNIPA-S3 yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.38. PNIPA-S1 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



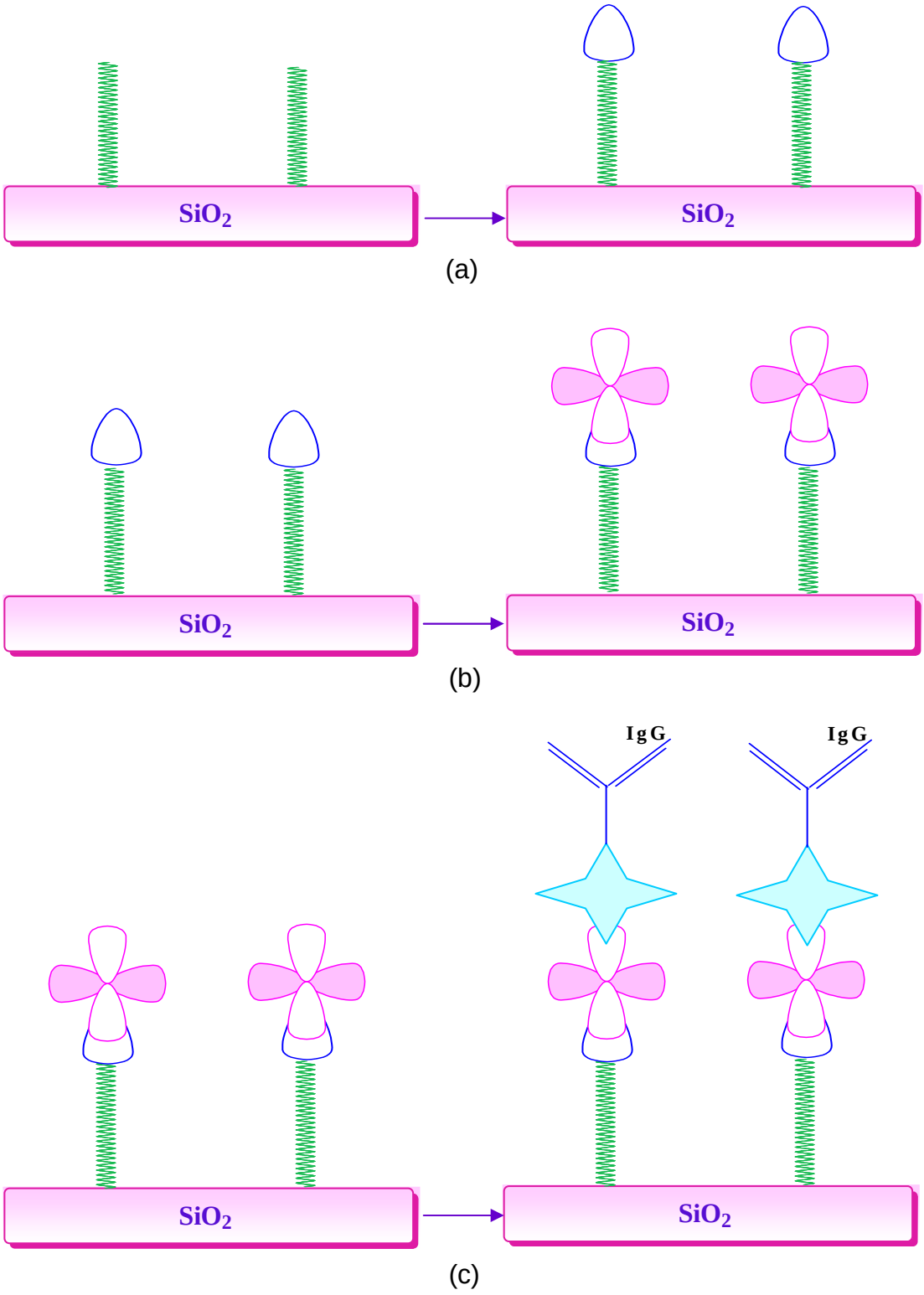
Şekil 4.39. PNIPA-S2 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.40. PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.

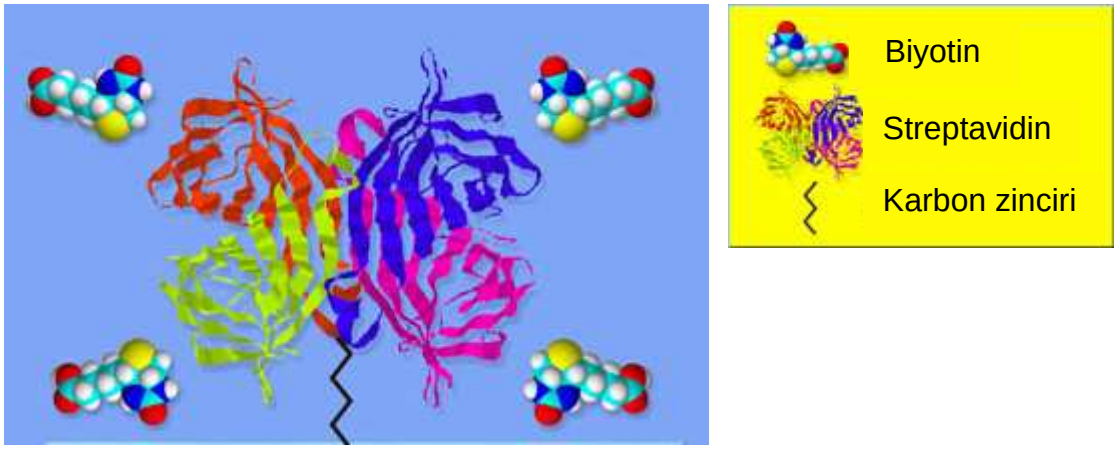
Amino uç gruplu yüzeylere protein adsorpsiyonu

Floresans Mikroskopisi yüzey desenlerinin belirlenmesinde kullanılan basit bir tekniktir. Yüzey desenlerinin belirlenmesi amacıyla PNIPA-S3 fırçalar kullanılmıştır. PNIPA-S3 yüzeylere sırasıyla biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş protein A ve Ig G-FTIC molekülleri bağlanmıştır. Bu bağlanmalar Şekil 4.41 ’da şematize edilmiştir.



Şekil 4.41. Amino uç gruplu yüzeylere protein adsorpsiyonu
(a) Amino uç gruplu PNIPA fırçaya biyotin bağlanması
(b) Biyotin bağlanmış fırçaya streptavidin bağlanması
(c) Streptavidin bağlanmış yüzeylere biyotinlenmiş Protein A ve IgG bağlanması.

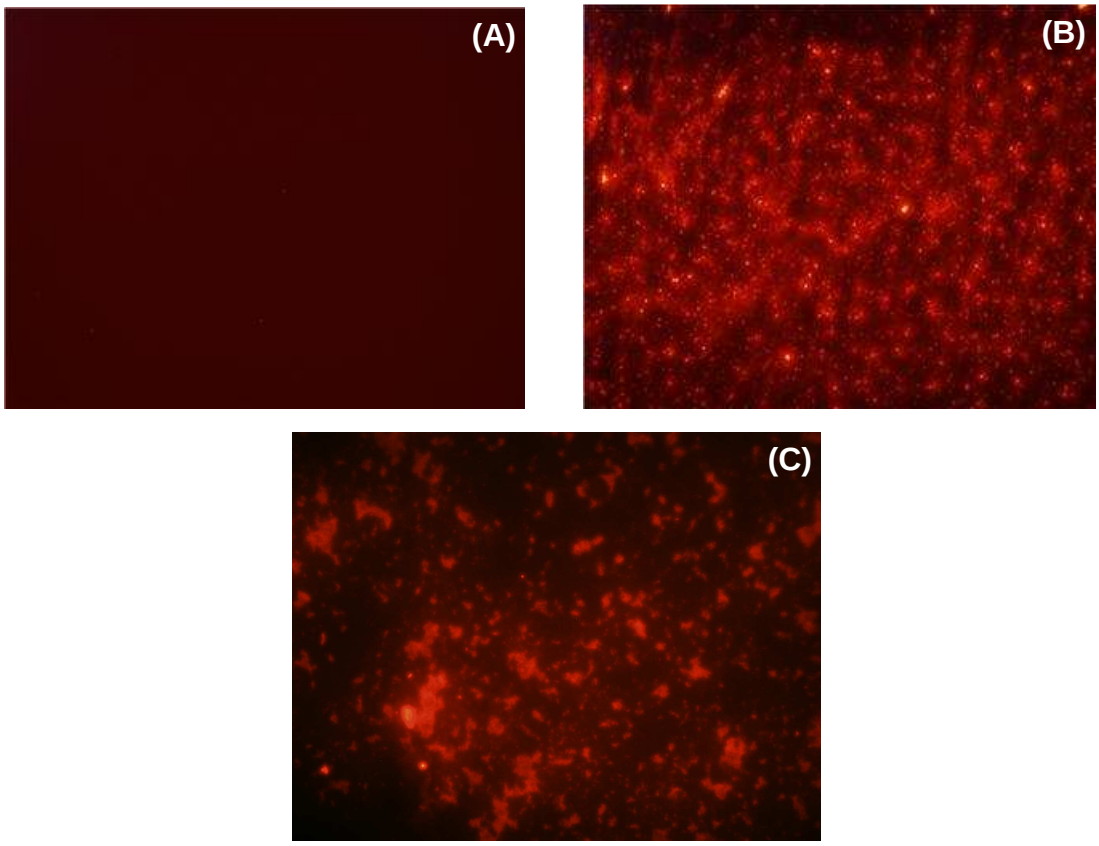
Biyotin bir vitamin, streptavidin ise yumurta akında bulunan bir tür proteindir. Bu iki molekülün birbirleri ile etkileşimi oldukça spesifiktir. Şekil 4.42 ’de görüldüğü gibi streptavidin molekülünün yapısında biyotin moleküllerinin bağlanması için dört özel bölge mevcuttur.



Şekil 4.42. Streptavidin-Biyotin etkileşimi.

Protein A molekülü, IgG molekülünün substrat yüzeyine düzgün yönlendirilmiş olarak tutuklanmasını sağlamaktadır. IgG molekülü Y şeklindedir ve yapısında antikor etkileyici fonksiyonu içeren bir Fc ve spesifik antijen bağlamada kullanılan iki Fab kısmına sahiptir. IgG molekülleri katı yüzeyine düzensiz yönelmeyle tutuklandığında Fab kısmı bir şekilde kapatılarak antikor-antijen etkileşimi engellenebilir. Böylece IgG ’nin gelişigüzel yönlenmesi durumunda biyolojik aktivitesi kaybolabilir. Ancak protein A, IgG ’nin Fc kısmına spesifik olarak bağlanır ve Fab kısmının yüzeyde antijen bağlanmasına uygun şekilde yönlenmesini sağlar.

Hidroksillenmiş yüzey ile amino uç gruplu PNIPA fırça üzerine floresans etiketli streptavidin (B) ve floresans etiketli IgG (C) molekülünün tutuklanmasına göre 100 büyütme ile alınmış floresans görüntüleri Şekil 4.43 ’te verilmektedir.



Şekil 4.43. Hidroksillenmiş yüzey (A) ile amino uç gruplu PNIPA fırça üzerine floresans etiketli streptavidin (B) ve floresans etiketli IgG (C) moleküllerinin tutuklanması ile elde edilen yüzeylerin Floresans Mikroskobu görüntüleri (x100).

Hidroksillenmiş yüzey üzerinde hiçbir floresans sinyali belirlenememiştir. Bunun nedeni hidroksillenmiş silisyum yüzeyler üzerine protein moleküllerinin bağlanması için gerekli aktif moleküllerin yüzeyde bulunmaması olabilir.

Streptavidin tutuklandırılmış amino uç gruplu PNIPA fırçanın floresans görüntüsü incelendiğinde ise kuvvetli floresans sinyalleri gözlenmiştir. Bunun nedeni streptavidin molekülünün biyotin ve biyotinlenmiş protein A moleküllerine kolayca bağlanabilmesidir. IgG tutuklanmış yüzeylerin floresans görüntüleri incelendiğinde ise floresans sinyallerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Çünkü IgG molekülünün sterik etkisi, streptavidin molekülünün sterik etkisinden daha fazladır. Dolayısıyla yüzeyde gözlenen floresans sinyallerinde azalma gözlenmektedir.

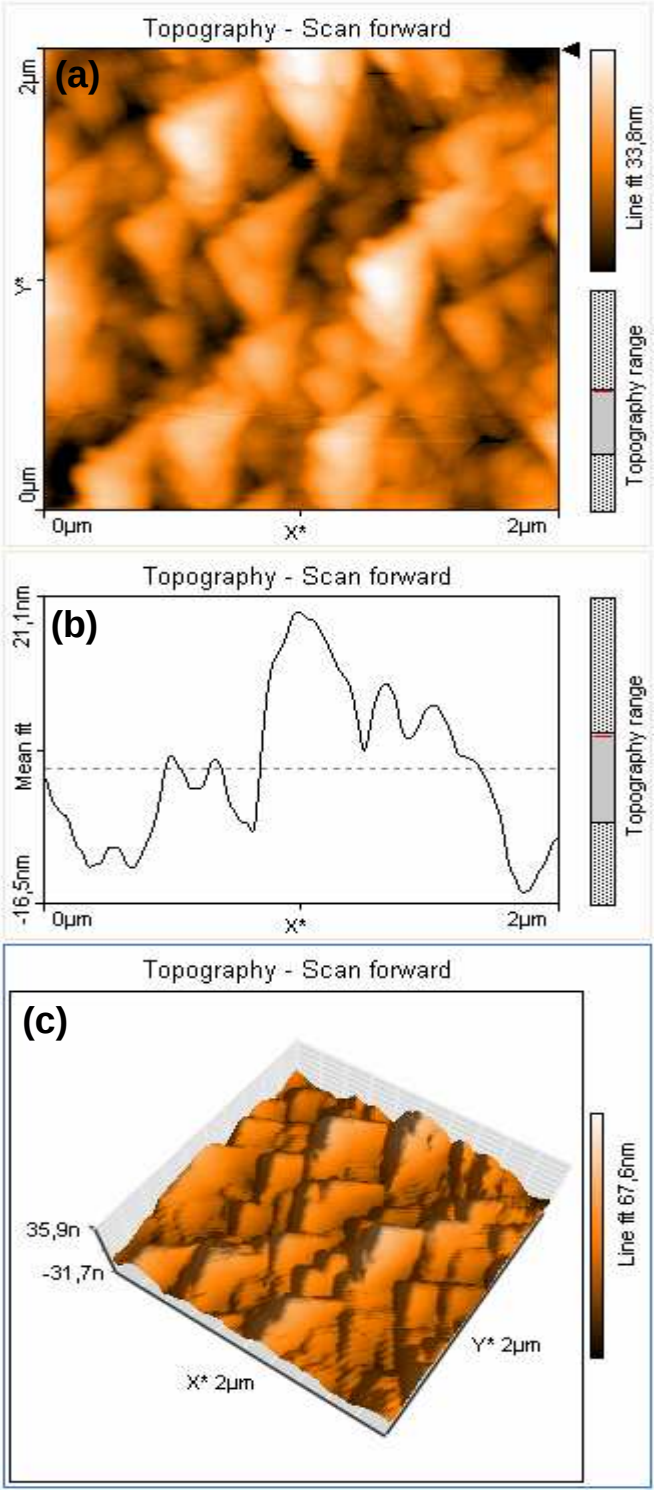
Amino uç gruplu PNIPA fırça yüzeyi üzerine molekül bağlandıkça yüzeyde oluşan tabaka kalınlıkları artmıştır. Ölçülen kalınlık değerleri Çizelge 4.8 ‘de verilmektedir.

Çizelge 4.8. PNIPA fırçaya biyomolekül bağlandıkça ölçülen kalınlık değerleri.

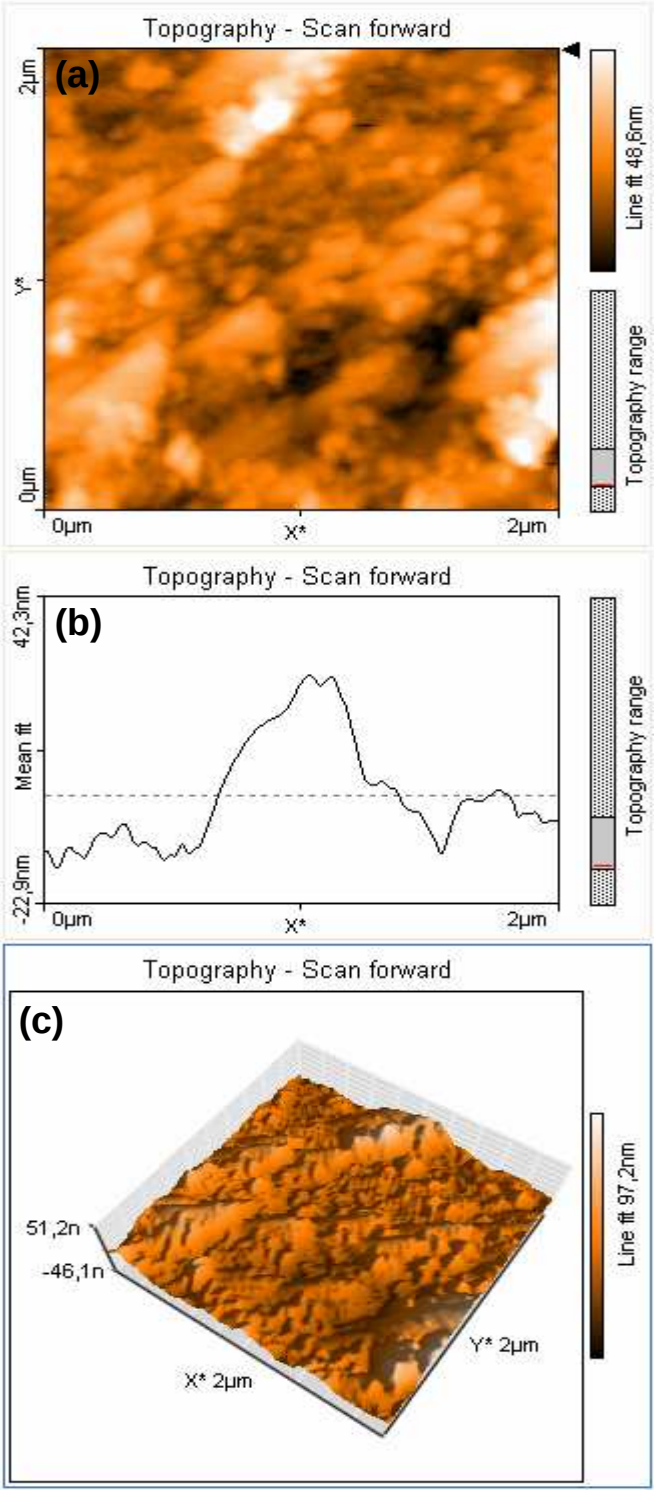
Yüzey	PNIPA-S3	PNIPA-S3-Biyotin	PNIPA-S3-Biyotin-Streptavidin	PNIPA-S3-Biyotin-Streptavidin-Biyotinlenmiş Protein A	PNIPA-S3-Biyotin-Streptavidin-Biyotinlenmiş Protein A-IgG
Kalınlık (nm)	77,20	78,10	87,72	97,06	105,19

Biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş protein A ve IgG-FTIC bağlanmış PNIPA-S3 yüzeylere ait 2-boyutlu yüzey morfolojileri (a), yükseklik dağılım grafikleri (b) ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri (c) görüntüleri sırası ile Şekil 4.44 - Şekil 4.47 ‘de verilmiştir. Elde edilen yüzeylerin 1000 x 1000 nm^2 genişliğindeki alanda belirlenen RMS değerleri sırası ile 5,55, 6,07, 8,83 ve 4,94 nm olarak ölçülmüştür.

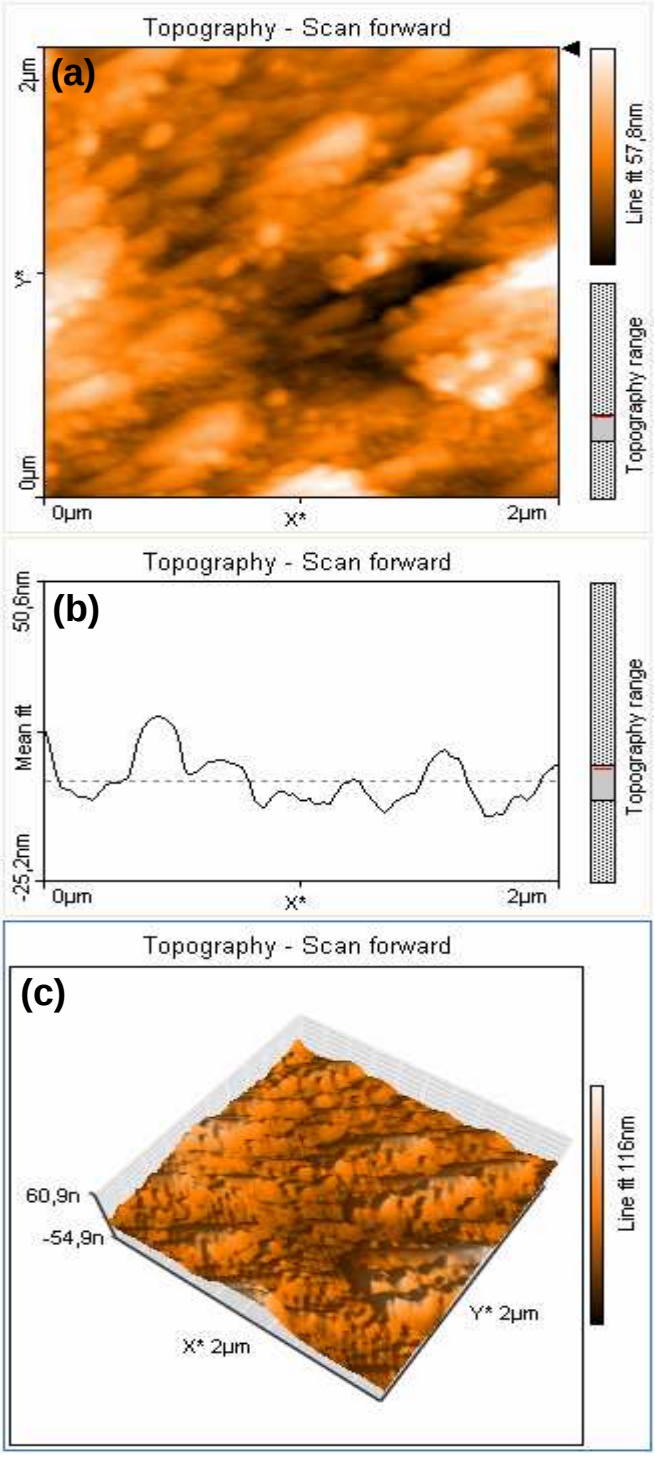
Yüzeye biyomolekül bağlandıkça yüzey kalınlıklarında artma gözlenmiştir. Aynı zamanda yüzeye biyotin, streptavidin ve biyotinlenmiş protein A bağlandığında RMS değerlerinde artma gözlenmiş, dolayısıyla yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Yüzeye en son aşamada IgG bağlandığında ise RMS değerinde önemli bir azalış meydana gelmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir: Protein A molekülü IgG molekülünün substrat yüzeyine düzgün yönlendirilmiş olarak tutuklanmasını sağlamış, dolayısıyla yüzey pürüzlülüğü azalmıştır.



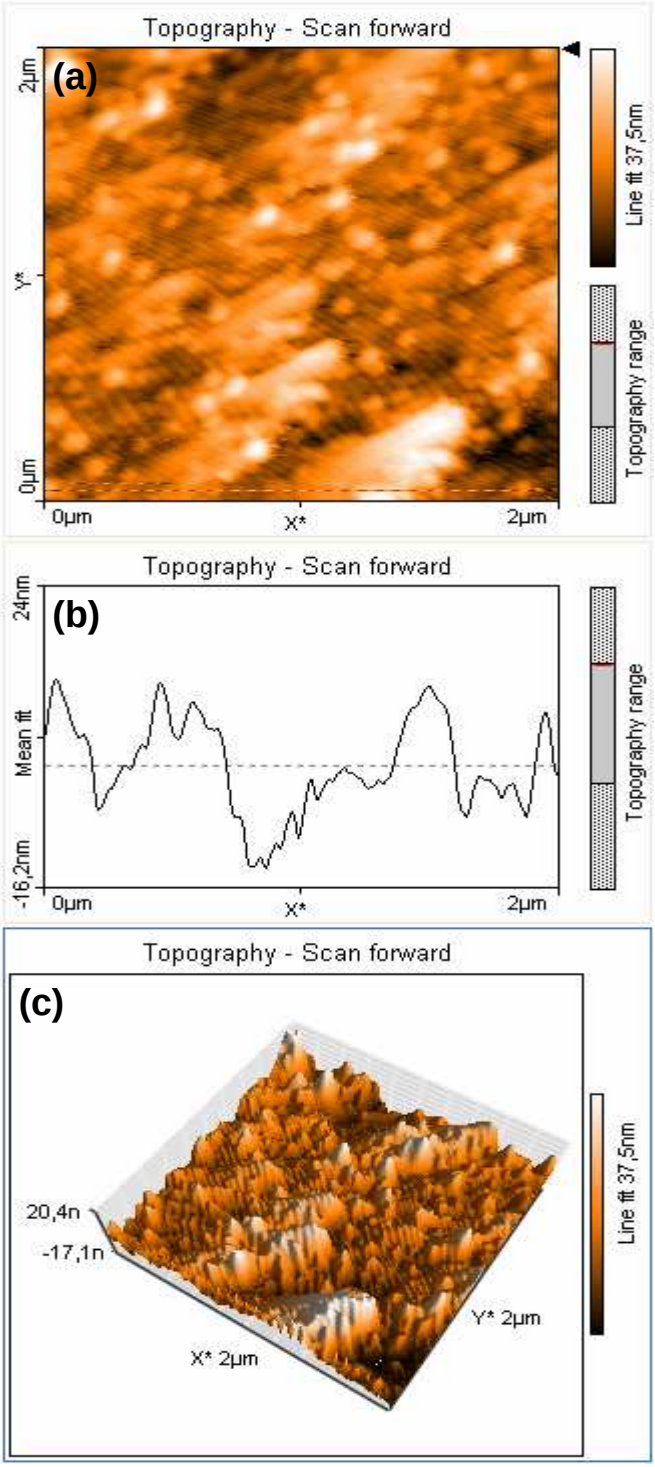
Şekil 4.44. Biyotin bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.45. Sırasıyla biyotin ve streptavidin bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.46. Sırasıyla biyotin, streptavidin ve biyotinlenmiş ProteinA bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.



Şekil 4.47. Sırasıyla biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş Protein A ve IgG bağlanmış PNIPA-S3 fırça için (a) iki boyutlu yüzey morfolojisi, (b) yükseklik dağılım grafiği ve (c) üç boyutlu yüzey morfolojisi görüntüleri.

5. SONUÇLAR

- 2-merkaptoetanol, 3-merkaptopropiyonik asit ve sistamin kullanılarak Si(100) yüzeyine kovalent bağlı hidroksil, karboksilik asit ve amino uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) fırçalar elde edilmiştir. Üç farklı zincir aktarım maddesi üç farklı oranda polimerizasyon ortamına ilave edilerek polimerizasyon kontrol altında tutulmuş ve farklı film kalınlıklarına sahip polimerik fırçalar elde edilmiştir.

- Si(100) yüzeyler üzerine bimoleküler azo başlatıcının bağlandığı ATR-FTIR analizi sonucunda belirlenmiştir. Yüzeye bağlanmadan önce ve yüzeye bağlandıktan sonra alınan spektrumlarda gözlenen karakteristik farklılıklar başlatıcının yüzeye bağlandığını gösteren kanıt niteliğindedir.

- Hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin su değme açıları sırasıyla $8{,}00^{o} \pm 0{,}02$ ve $80{,}82^{o} \pm 0{,}13$ olarak belirlenmiştir. Bimoleküler azo başlatıcı sahip olduğu metoksi grupları nedeniyle hidrofobik karakter göstermektedir.

- Elipsometrik ölçümler sonucunda hidroksillenmiş ve bimoleküler azo başlatıcı bağlı yüzeylerin kalınlıkları sırasıyla 3,66 ve 7,72 nm olarak belirlenmiştir.

- Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla zincir aktarım maddesi olarak 2-merkaptoetanol kullanılmıştır. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. 2-merkaptoetanol miktarının arttırılmasıyla OH gerilmesine karşılık gelen bant alanlarının arttığı gözlenmiştir. Bant alanlarındaki artış, 2-merkaptoetanol miktarının artmasıyla yüzeyde sonlanmış hidroksil uç gruplu polimer yoğunluğunun arttığını göstermiştir.

- PNIPA fırçanın su değme açısı değeri $89,72^{o} \pm 0,35$ olarak belirlenmiştir. PNIPA sahip olduğu metil grupları nedeniyle hidrofobik karakter göstermektedir. Hidrofobik karakterinden dolayı da değme açısı değeri yüksek çıkmıştır.

- Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri $69,90^{o} \pm 0,56$, $58,50^{o} \pm 0,40$ ve $51,91^{o} \pm 1,80$ olarak belirlenmiştir. Hidroksil uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları hidroksil grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış hidroksil uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

- Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA, PNIPA-E1, PNIPA-E2 ve PNIPA-E3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 168,54, 135,56, 99,79 ve 87,85 nm olarak belirlenmiştir.

- PNIPA-SP, PNIPA-E1-SP, PNIPA-E2-SP ve PNIPA-E3-SP polimerlerinin mol kütleleri sırasıyla 1610, 1044, 901 ve 760 g mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Heterojenlik indeksleri ise 1,02, 1,03, 1,16 ve 1,10 olarak bulunmuştur. Heterojenlik indekslerinin 1'e yakın olması, elde edilen polimerlerin dar mol kütlesi dağılımında ve yüzeydeki fırçaların hemen hemen eşit boyutta olduğunu göstermektedir.

- Hidroksil uç gruplu polimerik fırçaların AFM ile belirlenen yüzey topolojilerinde hidroksillenmiş yüzeylere göre çok sayıda adacık içerdiği görülmüştür. ZAM derişiminin arttırılmasıyla RMS değerlerinin azaldığı, dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlenmiştir.

- Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla zincir aktarım maddesi olarak 3-merkaptopropiyonik asit kullanılmıştır. Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. 3-merkaptopropiyonik asit miktarının arttırılmasıyla CO gerilmesine karşılık gelen bant alanlarının arttığı gözlenmiştir. Bant alanlarındaki artış, 3-merkaptopropiyonik asit miktarının artmasıyla yüzeyde sonlanmış karboksilik asit uç gruplu polimer yoğunluğunun arttığını göstermiştir.

- Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri $51,70^{o}$ ±1,76, $43,95^{o}$ ± 1,51 ve $33,20^{o}$ ± 0,02 olarak belirlenmiştir. Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları karboksilik asit grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış karboksilik asit uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

- Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA-P1, PNIPA-P2 ve PNIPA-P3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 116,41, 100,75 ve 77,20 nm olarak belirlenmiştir.

- PNIPA-P1-SP, PNIPA-P2-SP ve PNIPA-P3-SP polimerlerinin mol kütleleri sırasıyla 1305, 1285 ve 984 g mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Heterojenlik indeksleri ise 1,22, 1,01 ve 1,18 olarak bulunmuştur. Heterojenlik indekslerinin 1'e yakın olması elde edilen polimerlerin dar mol kütlesi dağılımında ve yüzeydeki fırçaların hemen hemen eşit boyutta olduğunu göstermektedir.

- Karboksilik asit uç gruplu polimerik fırçaların AFM ile belirlenen yüzey topolojilerinde hidroksillenmiş yüzeylere göre çok sayıda adacık içerdiği görülmüştür. ZAM derişiminin arttırılmasıyla RMS değerlerinin azaldığı, dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlenmiştir.

- Amino uç gruplu polimerik fırçaların elde edilmesi amacıyla zincir aktarım maddesi olarak sistamin kullanılmıştır. Amino uç gruplu polimerik fırçaların yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir. Sistamin miktarının arttırılmasıyla NH_2 gerilmesine karşılık gelen bant alanlarının arttığı gözlenmiştir. Bant alanlarındaki artış, sistamin miktarının artmasıyla yüzeyde sonlanmış amino uç gruplu polimer yoğunluğunun arttığını göstermiştir.

- Amino uç gruplu polimerik fırçaların su değme açısı değerleri $76,60^o \pm 2,71$, $69,41^o \pm 0,99$ ve $65,20^o \pm 2,54$ olarak belirlenmiştir. Amino uç gruplu polimerik fırçalar sahip oldukları amino grubu nedeniyle hidrofilik karakter göstermektedirler. Zincir aktarım maddesinin miktarının arttırılması ile yüzeyde sonlanmış amino uç gruplu polimer yoğunluğu artacağından yüzeyin hidrofilik karakteri de artmıştır.

- Elipsometrik ölçümler sonucunda PNIPA-S1, PNIPA-S2 ve PNIPA-S3 fırçalarının kalınlıkları sırasıyla 113,47, 97,85 ve 74,92 nm olarak belirlenmiştir.

- PNIPA-S1-SP, PNIPA-S2-SP ve PNIPA-S3-SP polimerlerinin mol kütleleri sırasıyla 1299, 1100 ve 845 $gmol^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Heterojenlik indeksleri ise 1,07, 1,23 ve 1,05 olarak bulunmuştur. Heterojenlik indekslerinin 1'e yakın olması, elde edilen polimerlerin dar mol kütlesi dağılımında ve yüzeydeki fırçaların hemen hemen eşit boyutta olduğunu göstermektedir.

- Amino uç gruplu polimerik fırçaların AFM ile belirlenen yüzey topolojilerinde hidroksillenmiş yüzeylere göre çok sayıda adacık içerdiği görülmüştür. ZAM derişiminin arttırılmasıyla RMS değerlerinin azaldığı, dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlenmiştir.

- Amino uç gruplu polimerik fırçanın biyokimyasal aktivite göstermesi için sırasıyla biyotin, streptavidin, biyotinlenmiş protein A ve floresans etiketli IgG molekülleri bağlanmıştır. Yüzey desenlerini incelemek için Floresans mikroskobu kullanılmıştır. Hidroksillenmiş yüzey üzerinde floresans sinyali görülmezken, IgG tutuklandırılmış yüzeyin floresans görüntülerinde kuvvetli floresans sinyalleri gözlenmiştir.

- Elipsometrik ölçümler sonucunda, amino uç gruplu polimer fırça yüzeyi üzerine biyomolekül bağlandıkça yüzeydeki film kalınlığında artış olduğu belirlenmiştir.

- Amino uç gruplu polimerik fırçaya biyomolekül bağlandıkça yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişiklikler AFM ile incelenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Poole, C. P., Owens, F. J., “Introduction to Nanotechnology”, ***John Wiley & Sons, Inc***., United State, 1-8 (2003).

2. Niemeyer, C. M., Mirkin, C. A., “Nanobiotechnology”, ***Wiley-VCH***, Germany, 5-15 (2004).

3. Wilber, J. L., Whitesides, G. M., “Nanotechnology”, ***Springer-Verlag***, Germany, 26-28 (1999).

4. Ramsay, S., “Commercial Biosensors Application to Clinical Bioprocess and Enviromental Samples”, ***John & Wiley Sons Inc***., Virginid, 88-101 (1998).

5. Zhang, F., Srinivasan, M. P., “Self-assembled molecular films of aminosilanes monolayers on a SiO_2 surface formed by chemical vapor deposition”, ***Journal of Vacuum Science and Technology A.***, 19: 1812-1816 (2001).

6. Maboudian, R., “Surface processes in MEMS technology”, ***Surface Science Reports***, 30: 207-270 (1998).

7. Major, R. C., Zhu, X. Y., “Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface”, ***Langmuir***, 17: 5576-5580 (2001).

8. Wang, J., Du, J., Zhu, J., Wilkie, C. A., “An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites”, ***Polymer Degradation and Stability,*** 77: 249-253, (2002).

9. Netzer, L., Savig, J., “A new approach to construction of artificial monolayers assemblies”, ***Journal of American Chemical Society***, 105: 674-676 (1983).

10. Boven, G., Oasterling, M. L., Challa, G., Schouten, A. J., “Grafting kinetics of poly(methylmethacrylate) on microparticulate silica”, ***Polymer,*** 31: 2377-2379 (1990).

11. Verlaan, J. P. J., Bootsma, J. P. C., Challa, G., “Immobilization of a homogeneous macromolecular copper catalyst for the oxidative coupling of phenols”, ***Journal of Molecular Catalysis,*** 211: 120-133 (1982).

12. Raphael, E., Gennes, P. G., “Adsorption of bifunctional organic disülfides on gold surfaces”, ***Journal of Physical Chemistry,*** 96: 4002-4011, (1992).

13. Müler, W., Ringsdorf, H., Rump, E., Wildburg, G., Zhang, X., Angermaier, L., Knol, W., Liley, M., Spinke, J., “Attempts to mimic docking processes of the immune system:recognation-induced formation of protein multiplayers”, ***Science***, 262: 1706-1708 (1993).

14. Amiji, M., Park, K. J., ”Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates”, ***Journal of Biomaterials Science,*** 4: 217-222 (1993).

15. Van Zanten, J. H., “Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface”, ***Macromolecules,*** 27: 6796-6801 (1994).

16. Linford, M. R., Chidsey, C. D. E., “Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces”, ***Journal of American Society***, 115: 12631-12632 (1993).

17. Hooper, A. E., Werho, D., Hopson, T., Palmer, O., “Evaluation of amine- and amide-terminated self assembled monolayers as molecular glues for Au and SiO_2 substrates”, ***Surface and Interface Analysis***, 31: 809-814 (2001).

18. Smith, K. R., Lewis, A. P., Weiss, S. P., “Patterning self-assembled monolayers”, ***Progress in Surface Science***, 75: 1-65 (2004).

19. Tiller, J. C., Lee, S. B., Lewis, K., Klibanov, A. M., “Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-*N*-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria”, ***Biotechnology and Bioengineering***, 79: 465-471 (2002).

20. Sakellariou, G., Park, M., Advincula, R., Mays, J. W., Hadjichristidis, N., “Homopolymer and block copolymer brushes on gold by living anionic surface-initiated polymerization in a polar solvent”, ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,*** 44: 769-782 (2006).

21. Ryu, D. Y., Shin, K., Drockenmuller, E., Hawker, C. J., Russell, T. P., “A generalized approach to the modification of solid surfaces”, ***Science,*** 308: 236-239 (2005).

22. Barner, L., Li, C., Hao, X., Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Davis, T., ”Synthesis of core-shell poly(divinylbenzene) microspheres via reversible addition fragmentation chain transfer graft polymerization of styrene”, ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,*** 42: 5067-5076 (2004).

23. Advincula, R. C., Brittain, W. J., Caster, K. C., Rühe, J., “Polymer Brushes”, ***Wiley-VCH***, Germany, 15-77 (2004).

24. Boyes, S., Granville, M., Baum, M., Akgun, B., Mirous, B. K., Brittain, J., “Polymer brushes-surface immobilized polymers”, ***Surface Science,*** 570: 1-12 (2004).

25. Lott, R. J., “Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from TiO_2 nanoparticles”, Doktora Tezi, ***Rochester Institue of Technology***, New York, 55-62 (2006).

26. Boyes, S., Brittain, W. J., Granville, A. M., Baum, M., Mirous, B. K., Akgun, B., Zhao, B., Blickle, C., Foster, M. D., “Surface rearrangement of diblock copolymer brushes-stimuli responsive films”, ***Advances of Polymer Science,*** 198: 125-147 (2006).

27. Ejaz, M., Yamamoto, S., Tsujii, Y., Fukuda, T., ”Controlled graft polymerization of methyl methacrylate on silicon substrate by the combined use of the Langmuir-Blodgett and atom transfer radical polymerization techniques”, ***Macromolecules,*** 31: 5934-5936 (1998).

28. Tsujii, Y., Ohno, K., Fukuda, T., Yamamoto, S., Goto, A., “Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization”, ***Advances of Polymer Science,*** 197: 1-45 (2006).

29. Mirous, B. K., “Synthesis and presumptive crosslinking of stimuli-responsive diblock polymer brushes”, Doktora Tezi, ***Akron University,*** Akron, 1-19 (2006).

30. Ohno, K., Koh, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., “Fabrication of Ordered Arrays of Gold Nanoparticles Coated with High-Density Polymer Brushes”, ***Angewandte Chemie International Edition,*** 42: 2751-2754 (2003).

31. Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth E., “New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations”, ***Chemical Reviews***, 101: 3661-3688 (2001).

32. Perrier, S., Takolpuckdee, P., “Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization”, ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,*** 43: 5347-5393 (2005).

33. Yuan, K., Li, Z. F., Lü, L. L., Shi, X. N., “Synthesis and characterization of well-defined polymer brushes grafted from silicon surface via surface initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization”, ***Materials Letters,*** 61: 2033-2036 (2007).

34. Ghannam, L., Parvole, J., Larvelle, G., Francois, J., Billon, L., “Surface initiated nitroxide mediated polymerization: a tool for hybrid inorganic/organic nanocomposites ‘in situ’ synthesis“ ***Polymer International,*** 59: 8190-8103 (2006).

35. Parvole, J., Billon, L., Montfort, J. P., “Formation of polyacrylate brushes on silica surfaces”, ***Polymer International***, 51: 1111-1116 (2002).

36. Studer, A., Schulte, T., “Nitroxide-mediated radical polymerization”, ***The Chemical Record***, 5: 27-35 (2005).

37. Kim, J., Bruening, M. L., Baker, G. L., “Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Gold at Ambient Temperature”, ***Journal of American Chemical Society***, 122: 7616 -7617 (2000).

38. Devaux, C., Beyou, E., Chapel, J. P., Chaumont, P., “Controlled structure and density of living polystyrene brushes on flat silica surfaces”, ***European Physical Journal,*** 7: 345-352 (2002).

39. Laurelle, G., Parvole, J., Francois, J., Billon, L., “Block copolymer grafted-silica particles: a core/double shell hybrid inorganic/organic material”, ***Polymer***, 45: 5013-5020 (2004).

40. Inoubli, R., Dagreou, S., Roby, F., Khoukh, A., Peyrelasse, J., Billon, L., “Graft from polymerization on colloidal silica particles: elaboration of alkoxyamine grafted surface by in situ trapping of carbon radicals”, ***Polymer***, 46: 2486-2496 (2005).

41. Prucker, O., Rühe, J., “Polymer layers through self-assembled monolayers of initiators”, ***Langmuir,*** 14: 6893-6898 (1998).

42. Cowie, J. M. G., Yazdani-Pedram, M., “Properties of $(BA)_n$-B type block copolymers of butadiene and dimethyl itaconate prepared using macroazonitrile initiators”, ***British Polymer Journal,*** 16:127-133 (1984).

43. Smith, D., “The thermal decomposition of azonitrile polymers”, ***Die Makromolekulare Chemie***, 103: 301-303 (1967).

44. Solomons, G., Fryhle, C., "Organic Chemistry 7th ed.", **John Wiley & Sons Inc**, New York, 825-826 (2002).

45. Zhang, F., Srinivasan, M. P., "Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities", ***Langmuir,*** 20: 2309-2314 (2004).

46. Yuan, W., Oouji, W. J. V., "Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates", ***Journal of Colloid and Interface Science,*** 185: 197-200 (1997).

47. Demirel, G., "Si(100) yüzeyler üzerine kendiliğinden düzenlenen biyolojik aktiviteye sahip tabakaların tasarımı", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 9-25 (2006).

48. Tu, H., Heitzman, C. E., Braun, P. V., "Patterned poly (N-isopropylacrylamide brushes on silica surfaces by microcontact printing followed by surface-initiated polymerization", ***Langmuir,*** 20: 8313-8320 (2000).

49. Ramakrishnan, R., Dhamodharan, R., Rühe, J., "Controlled growth of PMMA brushes on silicon surfaces at room temperature", ***Macromolecular Rapid Communications***, 23: 612-616 (2002).

50. Parvole, J., Laruelle, G., Guimon, C., Francois, J., Billon, L., "Initiator-grafted silica particles for controlled free radical polymerization: influence of the initiator structure on the grafting density", ***Macromolecular Rapid Communications***, 24: 1074-1078 (2003).

51. Inoubli, R., Dagreou, S., Delville, M. H., Lapp, A., Peyrelasse, J., Billon, L., "In situ thermo-dependant trapping of carbon radicals: a versatile route to well-defined polymer-grafted silica nanoparticles", ***Soft Matter***, 3: 1014-1023 (2007).

52. Advincula, R., "Polymer brushes by anionic and cationic surface-initiated polymerization (SIP)", ***Advances in Polymer Science***, 197: 107-136 (2006).

53. Parvole, J., Laruelle, G., Khoakh, A., Billon, L., "Surface-initiated polymerization of poly(butylacrylate) by nitroxide mediated polymerization: first comparative polymerization of a bimolecular and a unimolecular initiator-grafted silica particles", ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 206: 372-382 (2005).

54. Bartholome, C., Beyou, E., Lami, E., Chaumont, P., Zydowicz, N., “Nitroxide-mediated polymerization of styrene initiated from the surface of fumed silica : comparison of two synthetic routes”, ***Polymer***, 46: 8502-8510 (2005).

55. Ghannam, L., Bacou, M., Garay, H., Shanahan, M., François, J., Billon, L., “Elastomer monolayers adsorbed on mica surfaces by nitroxide-mediated polymerization”, ***Polymer***, 45: 7035-7045 (2004).

56. Xu, C., Wu, T., Mei, Y., Drain, M. C., Batteas, J. D., Beers, K. L., “Synthesis and characterization of tapered copolymer brushes via surface-initiated atom transfer radical copolymerization”, ***Langmuir***, 21: 11136-11140 (2005).

57. Aspnes, D. E., “Handbook of Optical Constants of Solids”, ***Academic Press***, Orlando, 89-90 (1985).

58. Tsukruk, V. V., Bliznyuk, V. N., “Adhesive and friction forces between chemically modified silicon and silicon nitride surfaces”, ***Langmuir***, 14: 446-455 (1998).

59. Rakhmatullina, E., Braun, T., Kaufmann, T., Spillmann, H., Malinova, V., Meier, W., “Functionalization of gold and silicon surfaces by copolymer brushes using surface-initiated ATRP, ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 208: 1283-1293 (2007).

60. Hou, S., Li, S., Li, Q., Liu, Z. F., “Poly(methylmetacrylate) nanobrushes on silicon based on localized surface-initiated polymerization”, ***Applied Surface Science***, 221: 338-349 (2004).

61. Zheng, G., Stöver, H. D. H., “Living/controlled grafting from polymer microspheres”, ***Chinese Journal of Polymer Science***, 21: 639-651 (2003).

62. Biesalski, M., Johannsmann, D., Rühe, J., “Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush”, ***Journal of Chemical Physics***, 117: 4988-4990 (2002).

63. Zhou, F., Huck, W. T. S., “Surface grafted polymer brushes as ideal building blocks for smart surfaces”, ***Physical Chemistry Chemical Physics,*** 8: 3815-3823 (2006).

64. Fujiki, K., Motoji, N., Tsuchida, H., Tsubokawa, N., “Branched polymer-grafted silica : cationic postgrafting from pendant acylium perchlorate groups of grafted polymer chains on ultrafine silica surface”, ***Polymer Journal***, 26: 271-278 (1994).

65. Xu, H., Norsten, T. B., Uzun, O., Jeoung, E., Rotello, V. M., “Stimuli responsive surfaces through recognition-mediated polymer modification”, ***Chemical Communications***, 10: 5157-5159 (2005).

66. Li, J., Chen, X., Chang, Y. C., “Preparation of end-grafted polymer brushes by nitroxide mediated free radical polymerization of vaporized vinyl monomers”, ***Langmuir***, 21: 9562-9567 (2005).

67. Hawker, C. J., “Molecular weight control by a living free radical polymerization process”, ***Journal of American Chemical Society***, 116: 11185-11186 (1994).

68. Timmons, C. O., Zismon, W. A., “The effect of liquid structure on contact angle hysteresis“, ***Journal of Colloid Interface Science***, 2: 165-171 (1966).

69. Edmondson, S., Osborne, V. L., Huck, W. T. S., “Polymer brushes via surface-initiated polymerization”, ***Chemical Society Reviews***, 33: 14-22 (2004).

70. Brittain, W. J., Minko, S., “A structural definition of polymer brushes”, ***Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry***, 45: 3505-3512 (2007).

71. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, ***Gazi Kitabevi***, Ankara, 173-179 (2004).

72. Bilalis, P., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., “Controlled nitroxide mediated and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of N-vinylpyrrolidone:synthesis of block copolymers with styrene and 2-vinylpyridine”, ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,*** 44: 659-665 (2006).

73. Dinçer, S., Tuncel, A., Pişkin, E., “A potential gene delivery vector:N-isopropylacrylmaide-ethyleneimine block copolymers”, ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 203: 1460-1465 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇİMEN, Dilek
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.06.1984 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (542) 286 85 32
E-mail : dilekcimen@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2006
Lise	Aydınlıkevler Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	TÜBİTAK-ATAL	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Senyuva, H., Ozcan, S., **Cimen, D.**, Gilbert, J., "Determination of Fumonisins B1 and B2 in Corn by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry with Immunoaffinity Column Cleanup: Single-Laboratory Method Validation", ***Journal of AOAC International***, 91(3): 598-606 (2008).