



**ARAYÜZEY VASITALI RAFT POLİMERİZASYONU İLE
POLİ(4-AKRİLOİL MORFOLİN) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK
ANALİZİ**

Esmâ KILIÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2014

Esma KILIÇER tarafından hazırlanan “ARAYÜZEY VASITALI RAFT POLİMERİZASYONU İLE POLİ(4-AKRİLOİL MORFOLİN) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK ANALİZİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi

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

Başkan : Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi

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

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 30/12/2014

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

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Esmâ KILIÇER

30/12/2014

ARAYÜZEY VASITALI RAFT POLİMERİZASYONU İLE
POLİ (4-AKRİLOİL MORFOLİN) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KİNETİK
ANALİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Esmâ KILIÇER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2014

ÖZET

Bu çalışmada, bis-2-(propiyonik asit) tritiyokarbonat tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) ajanı silisyum (111) yüzeyinde bulunan 1,2-epoksi-9-deken molekülüne halka açılması reaksiyonu ile bağlandı. RAFT ajanı bağlı silisyum yüzey, 4-akriloil morfolin'in arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşmesinde yapısal olarak iyi tanımlanmış poli(4-akriloil morfolin) [poli(ACMO)] fırçaların sentezi için kullanıldı. Yüzey modifikasyonu ve diğer özellikler grazing angle aksesuarlı Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, elipsometri, atomik kuvvet mikroskopu ve su değme açısı ölçümleri ile takip edildi. Kinetik çalışmada polimerleşme süresi ile poli(ACMO) film kalınlığının doğrusal artması, yüzeyde büyüyen polimer zincirlerinin kontrolü süreçle gerçekleştiğini işaret ediyor. İyi kontrollü arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşmesi için kanıt, monomer dönüşümü ile nükleer manyetik rezonans (NMR) ölçümlerinden belirlenen sayıca ortalama mol kütlelerinin ($\bar{M}_{n,NMR}$) doğrusal artışından da görüldü. Gözlenen hız sabiti (k_p^{app}) değeri $2,9 \times 10^{-2}$ saat⁻¹ olarak bulundu. Aşılma yoğunluğu (σ) ve yüzeye bağlı polimer zincirleri arasındaki uzaklık (D) sırasıyla $0,58$ zincir/nm² ve $1,5$ nm olarak hesaplandı. Bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değerinin jirasyon yarıçapın iki katına oranının ($D/2R_g < 1$) 1'den küçük olması, yüzeyde oluşan polimer zincirlerinin "fırça" konformasyonunda olduğu işaret etmektedir.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Polimerik fırça, poli(4-akriloil morfolin), Arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşmesi

Sayfa Adedi : 68

Danışman : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

SYNTHESIS AND KINETIC ANALYSIS OF
POLY(4-ACRYLOYLMORPHOLINE) BRUSHES VIA INTERFACE
MEDIATED RAFT POLYMERIZATION
(M.Sc.Thesis)

Esma KILIÇER

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2014

ABSTRACT

In this study, a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent was directly anchored onto silicon (111) surface in a simple procedure using a ring opening reaction bis-2-(propionic acid) trityl carbonate with 1,2-epoxy-9-decene initially present on the silicon surface. The RAFT agent-functionalized silicon substrate was then used for the interface-mediated RAFT polymerization of *N*-acryloylmorpholine to fabricate structurally well-defined poly(*N*-acryloylmorpholine) [poly(ACMO)] brushes. The surface modification and other properties were followed by grazing angle accessories fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ellipsometry, atomic force microscopy and water contact angle measurements. Kinetic studies revealed a linear increase in poly(ACMO) film thickness with polymerization time, indicating that the chain growth from the surface is a controlled process. Evidence of a well-controlled surface-mediated RAFT polymerization was also gained from a linear increase of number-average molecular weight ($\bar{M}_{n,NMR}$) determined by nuclear magnetic resonance (NMR) measurements with overall monomer conversions. The apparent propagation rate constant (k_p^{app}) was found to be $2,9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. The grafting density (σ) and the average distance between grafting points (D) were estimated to be 0,58 chains/nm² and 1,5 nm, respectively. Since D is twice the radius of gyration (R_g) of the corresponding free polymer chains, does not exceed 1 for the anchored polymer chains, i.e. ($D/2R_g < 1$), all grafted poly(ACMO) films were in the “brush regime”.

Science Code	: 201.1.117
Key Words	: Polymer brushes, poly(4-acryloyl morpholine), Interface-Mediated RAFT polymerization
Page Number	: 68
Supervisor	: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardımlarını benden esirgemeyen, tecrübelerini benimle paylaşan Prof. Dr. Tuncer Çaykara, Uzman Dilek Çimen, Uzman Ertan Yıldırım ve Adem Zengin'e, laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli aileme, arkadaşlarıma ve Uğur Mutlutürk'e, bu çalışmanın gerçekleşmesi için 113Z242 kodlu Destek Projesi ile desteğini esirgemeyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	5
2.1. Polimer Fırçalar.....	5
2.2. Polimer Fırçaların Sentezlenmesi	6
2.2.1. Kontrollü yaşayan polimerleşme teknikleri ile polimer fırça sentezi	8
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	15
3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	15
3.1.1. Statik (Temaslı) mod AFM.....	16
3.1.2. Dinamik (tıklamalı) mod AFM.....	16
3.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	17
3.3. Elipsometre	18
4. DENEYSEL KISIM	19
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
4.1.1. Silisyum yüzeylerin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi için kullanılan kimyasal maddeler	19
4.1.2. Silisyum yüzeylere organik moleküllerin bağlanması ve polimer fırça eldesi için kullanılan kimyasal maddeler	19
4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi ve Hidrojen Sonlu Yüzeyler Hazırlanması	21

	Sayfa
4.3. Hidrojen Sonlu Yüzeylere ED Molekülünün Kovalent Bağlanması	22
4.3.1. ED molekülünün bağlanmasına ışınlama süresine etkisi.....	22
4.4. RAFT Ajanı Sentezi	23
4.5. Si-ED Yüzeylere BPAT Bağlanması	24
4.5.1. BPAT bağlanmasında en uygun tepkime süresinin belirlenmesi	24
4.6. Si-BPAT Yüzeylerde Polimer Fırça Sentezi.....	24
4.6.1. Polimerleşme kinetiği	25
4.7. Karakterizasyon Sırasında Kullanılan Cihazlar	25
4.7.1. ^1H ve ^{13}C -nükleer manyetik rezonans spektroskopisi.....	25
4.7.2. Kütle spektroskopisi	26
4.7.3. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (GA-FTIR)	26
4.7.4. Su değme açısı ölçümleri.....	26
4.7.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	26
4.7.6. Elipsometre	26
4.7.7. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	26
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
5.1. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması	27
5.2. Si-ED Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	28
5.2.1. ED molekülünün bağlanmasına ışınlama süresinin etkisi	28
5.2.3. Si-ED yüzeylerin karakterizasyonu	29
5.3. BPAT Karakterizasyonu	33
5.4. Si-BPAT Yüzeylerin Karakterizasyonu	35
5.4.1. BPAT bağlanmasında uygun tepkime süresinin belirlenmesi	35
5.4.2. Si-BPAT yüzeylerin karakterizasyonu	37
5.5. Polimer Fırçaların Karakterizasyonu ve Tepkime Süresinin İncelenmesi	41

	Sayfa
5.6. Arayüzey Vasıtalı RAFT Polimerleşme Kinetiği	47
6. SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	65
EK-1. 8 saatlik polimer numunesine ait mol kütlesi hesabı.....	66
ÖZGEÇMİŞ	68

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Karakterizasyon yöntemleri ve elde edilebilecek bilgiler	15
Çizelge 5.1. Si-ED yüzeylerin bağlanma enerjileri ve atomik bileşimleri	30
Çizelge 5.2. Si-BPAT yüzeylere ait bağlanma enerjileri ve atomik bileşimleri.....	38
Çizelge 5.3. Farklı sürelerde elde edilen polimerik fırçalara ait bağlanma enerjileri ve atomik derişimleri	43
Çizelge 5.4. Polimer fırçalara ait film kalınlıkları ve su değme açısı ölçümleri	45
Çizelge 5.5. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimerler için monomer dönüşümü ve mol kütleleri.....	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kovalent bağlı organik tabakaların hazırlanması	2
Şekil 1.2. Başlatıcı ya da RAFT ajanı ile modifiye edilmiş substrat yüzey: (A) Bir adımda olması durumu; (B) birden fazla adımda olması durumu.....	3
Şekil 2.1. Polimer fırça içeren sistem örnekleri	5
Şekil 2.2. Polimer fırçaların sentez yöntemleri.....	6
Şekil 2.3. RAFT ajanı genel gösterimi.....	9
Şekil 2.4. RAFT polimerleşmesi mekanizması.....	10
Şekil 2.5. ATRP mekanizması şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. NMP mekanizması genel gösterimi.....	13
Şekil 3.1. (a) AFM'nin temel çalışma prensibi, (b) Statik mod AFM, (c) Dinamik mod AFM	16
Şekil 3.2. XPS çalışma prensibi şematik gösterimi	18
Şekil 3.3. Elipsometre çalışma prensibi şematik gösterimi	18
Şekil 4.1. ED molekül yapısı	19
Şekil 4.2. Karbondisülfür, 2-bromo propiyonikasit, etilasetat, bis-2-(propiyonik asit) tritiyokarbonat ve toluenin molekül yapıları	20
Şekil 4.3. NAM, AIBN, dioksan, trioksan ve BPAT molekül yapıları.....	21
Şekil 4.4. Silisyum yüzeyin temizlenmesi ve Si-H yüzeylerin eldesi şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.5. Si-ED yüzeylerin eldesi şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.6. BPAT sentez tepkimesi şematik gösterimi	23
Şekil 4.7. Si-BPAT yüzeylerin eldesi	24
Şekil 4.8. Polimer fırçaların eldesi.....	25
Şekil 5.1. Si-H yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	27
Şekil 5.2. Si-H yüzeyine ait su değme açısı görüntüsü.....	27
Şekil 5.3. Işınlama süresinin ED molekülünün bağlanmasına etkisi (ışınlama süresi ile yüzeydeki film kalınlığı ve su değme açısını değişimi)	28

Şekil	Sayfa
Şekil 5.4. A) Si-ED yüzeyine ve B) saf ED molekülüne ait IR spektrumu	29
Şekil 5.5. Si-ED yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumu	30
Şekil 5.6. Si-ED yüzeylerin C 1s ve O 1s kısmi tarama XPS spektrumları.....	31
Şekil 5.7. Si-ED yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	31
Şekil 5.8. Si-ED yüzeyine ait su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü	32
Şekil 5.9. Si-ED yüzeylerin teorik yüzey kalınlığı	32
Şekil 5.10. BPAT molekülüne ait ¹ H-NMRspektrumu.....	33
Şekil 5.11. BPAT molekülüne ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	34
Şekil 5.12. BPAT molekülüne ait IR spektrumu	34
Şekil 5.13. BPAT molekülüne ait TOF-MS spektrumu.....	35
Şekil 5.14. BPAT molekülünün bağlanmasında tepkime süresinin etkisi(ışınlama süresi ile yüzeydeki film kalınlığı ve su değme açısını değişimi)	36
Şekil 5.15. Farklı tepkime sürelerinde hazırlanan Si-BPAT yüzeylere ait GA-FTIR spektrumları	36
Şekil 5.16. 3 günlük tepkime süresinde hazırlanan Si-BPAT sonlu yüzeye ait IR spektrumu.....	37
Şekil 5.17. Si-BPAT yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumu	38
Şekil 5.18. Si-BPAT yüzeylerin C 1s, O 1s ve S2p kısmi tarama XPS spektrumları.....	39
Şekil 5.19. BPAT sonlu yüzeylere ait AFM görüntüleri	40
Şekil 5.20. Si-BPAT yüzeylere ait su değme açısı ölçümleri	40
Şekil 5.21. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimer fırçalara ait IR spektrumları	41
Şekil 5.22. Polimer fırçalara ait XPS genel tarama spektrumu.....	42
Şekil 5.23. Polimer fırçalara ait C 1s, O 1s, N 1s ve S 2p kısmi tarama XPS spektrumları	44
Şekil 5.24. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimer fırçalara ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	46
Şekil 5.25. Polimere ait mol kütlesinin polimerleşme süresi ile değişimi	49

Şekil	Sayfa
Şekil 5.26. Monomer dönüşümün polimerleşme süresi ile değişimi	50
Şekil 5.27. Polimer fırçalara ait film kalınlığının polimerleşme süresi ile değişimi	51
Şekil 5.28. Çözeltide ortamında sentezlenen polimere ait kinetik eğrisi	52
Şekil 5.29. Polimer fırçalara ait mol kütlesinin film kalınlığı ile değişimi.....	53
Şekil 5.30. Fırça konformasyonu ve mantar konformasyonu polimer fırçalar	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
°	Derece
°C	Derece Selsius
b	zincir uzunluğu, nm
D	bağlanma noktaları arasındaki uzaklıklar, nm
DP_n	Sayıca ortalama polimerleşme derecesi
eV	Elektrovolt
h	Yüzey kalınlığı, nm
M	Kütle
M_tⁿ	Geçiş metal kompleksi
N_A	Avogadro sayısı, 6,02x10 ²³
nm	Nanometre
R_g	Jirasyon yarıçapı, nm
V	Hacim
ρ	Yoğunluk, g/cm ³
σ	Bağlanma yoğunluğu, zincir sayısı/nm ²
Kısaltmalar	Açıklamalar
¹³C-NMR	¹³ C nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹H-NMR	¹ H nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AIBN	2,2'-azobisisobütironitril
ATRP	Atom transfer radikal polimerleşmesi
BPAT	Bis-2-(propiyonikasit) tritiyokarbonat
ED	1,2- epoksi- 9 deken
GA-FTIR	Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
MS	Kütle spektroskopisi

Kısaltmalar	Açıklamalar
NMP	Azot oksit vasıtalı polimerleşme
RAFT	Tersinir katılma-ayrılma zincir transferi
RMS	Root mean square
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil
UV	Ultraviyole
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

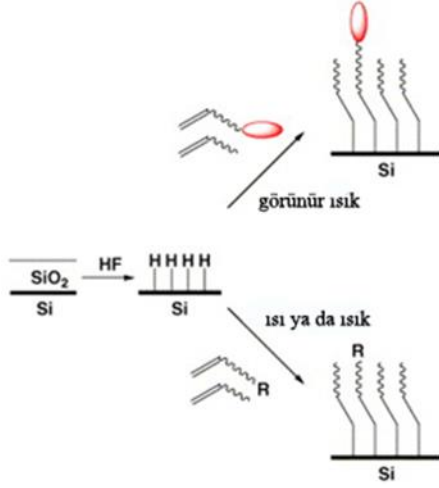
1. GİRİŞ

İnorganik yüzeylerin organik moleküllerle kontrollü bir şekilde fonksiyonlaştırılması (sübstite edilmesi) yeni hibrid malzemelerin eldesi için oldukça önemlidir (Hitzky, 2003). Bu amaçla nanopartiküllerin sübstite edilmesi, organik bileşiklerin silanol uçlu yüzeylerde trialkoksisilan (Biernat, Koniecka, Tarbet, Biernat, Bradshaw ve Izatt, 1994) veya halojen sonlu yüzeylerde Grignard bileşikleri ile reaksiyona sokulması gibi yöntemler kullanılmaktadır (Kim ve Laibinis, 1998; Buriak, 2002). Fakat bu yöntemlerle çalışıldığında etkin bir karakterizasyona engel olan yüzeyin katalizör ile kirlenmesi gibi problemler meydana gelmektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak hidrojen sonlu silisyum yüzeylere organik moleküllerin bağlanması tercih edilmektedir (Langner ve diğerleri, 2005).

Son on yıl içerisinde oksit içermeyen kovalent bağlı organik tek tabakalı silisyum yüzeylerin hazırlanması için çeşitli hidrojenleme (hidrosililleme) yöntemleri geliştirilmiştir (Wayner ve Wolkow 2002; Sieval, Linke, Zuilhof ve Suho, 2000). Bu yöntemlere göre temel olarak iki yaklaşım vardır: Molekül yüzeye doğrudan bağlanabilir ya da yüzeye organik molekülle tepkime verebilecek ara molekül olarak kullanılan bir molekül bağlandıktan sonra organik molekülün bağlanması sağlanabilir. İlk yöntem görünür ışık kaynağı yardımıyla ikinci yöntem ise ısı veya UV ışık yardımıyla gerçekleştirilebilir (Şekil 1.1) (Sieval ve diğerleri, 1998; Liu ve Navasero, 2004). Isı ile organik molekül bağlamada tepkime için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulurken, ışık yardımı ile organik molekül bağlamada oda sıcaklığında çalışılabilir (Zharnikov, Küller, Shaporenko ve Eck, 2003). Işık ile molekül bağlanma yönteminde UV ışık kullanılarak alken molekülünde radikal grup oluşturulur ve silisyum yüzeyinde hidrojene bağlanması sağlanır (Buriak, 2002).

Yüzeylerin modifiye edilmesi aşamasında temel olarak azid ve alkin grupları tercih edilir. Yapılan çalışmalar azid grupları kullanıldığında yüzeylerin aktifliğinin ve tepkime veriminin daha fazla olduğunu göstermiştir. Fakat yüzeylerin bu gruplar ile modifiye edilmesi için 49 saatlik bir tepkime süresi gerekmektedir. Bu nedenle genellikle daha avantajlı olan ve halka açılması tepkimesi veren alkin türevi epoksi grupları tercih edilir (Lummerstorfer ve Hoffman, 2004; Sun, Stabler, Cazalis ve Chaikof, 2006; Evan, 2007).

Bu çalışmada ara bağlayıcı molekül olarak kullanılan 1,2-epoksi-9-deken oda sıcaklığında ışık yardımıyla yüzeye bağlandıktan sonra yüzey modifiye edilmiştir.



Şekil 1.1. Kovalent bağlı organik tabakaların hazırlanması (Wojtyk, Morin ve Boukherroub, 2002)

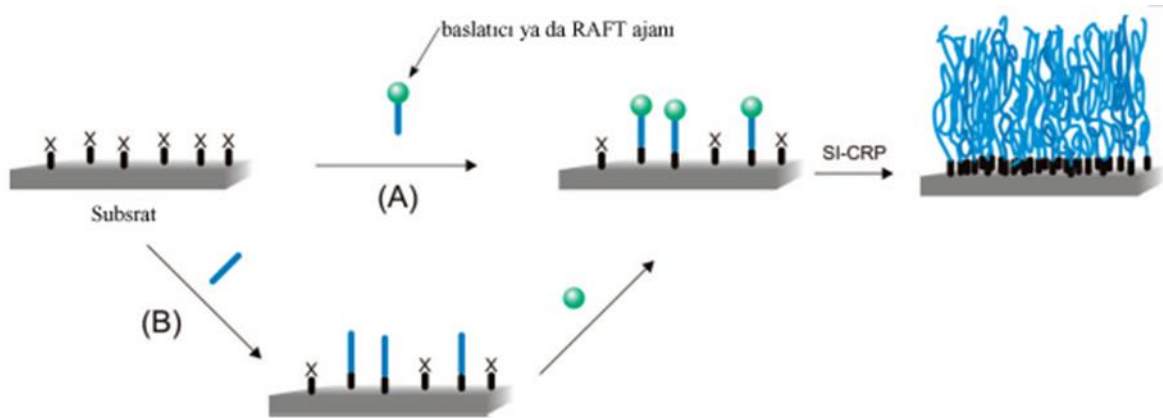
Yapılan bir çalışmada gözenekli silisyum yüzeyler hazırlanarak iminodiasetik asit (IDA) sonlu yüzeyler hazırlanmıştır. Bu amaçla IDA'nın bazik ortamdaki çözeltisine 1,2-epoksi-9-deken eklenerek IDA-ED bileşiği oluşturulmuştur. Yüzeylere, hazırlanan bileşik damlatıldıktan sonra civa lambası altında 4 saat bekletilmiştir (Xu, Zhou, Pan, Zhang ve Li, 2006).

Jeanquartier ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada esteraz molekülünün yüzeye bağlanması için 1,2-epoksi-9-deken molekülü ara bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla silisyum yüzeyler temizlenerek hidroflorik asit çözeltisinde bekletilmiş ve hidrojen sonlu yüzeyler elde edilmiştir. Epoksi molekülünün sikloheksanda çözeltisi hazırlanarak yüzeye damlatılmış ve 2 saat boyunca civa buhar lambalı UV ışığına maruz bırakılmıştır (Jeanquartier ve diğerleri, 2008).

Smet ve arkadaşları tarafından (2005) yapılan başka bir çalışmada hekzadesil sonlu yüzeylerin hazırlanması için silisyum yüzeyler hidrojenlendikten sonra metisilen çözeltisindeki 1-hekzadeken, oda sıcaklığında 15 saat boyunca 447 nm dalga boyunda ışığa maruz bırakılmıştır (Smet ve diğerleri, 2005).

Mabel, Campos, Paulusse ve Zuilhof (2010) yaptıkları bir çalışmada ise tiyol-en sonlu silisyum yüzeyleri ısı ile bağlama yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu amaçla silisyum yüzeyler üzerinde oksit tabakası olmayan hidrojen sonlu yüzeyler hazırlanmıştır. Si-H yüzeyler argon atmosferinde, 80⁰C sıcaklıkta ve 1,13-tetradekadien çözeltisinde tepkimeye sokularak tiyol-en sonlu silisyum yüzeyler elde edilmişlerdir (Mabel, Campos, Paulusse ve Zuilhof, 2010).

Polimer fırçalar, son derece ince ve genellikle zincir ucundan katı olan bir arayüzeye bağlı olan yapılardır. Polimer fırçaların eldesinde yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri çoğunlukla tercih edilir. Çünkü yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleriyle elde edilen polimer fırçaların yüzey kalınlıklarının yanı sıra molekül geometrileri de kontrol edilebilir. Silisyum, silisyum oksit, polimer yüzeyi, metal oksit, yarı iletkenler gibi çok sayıda substrat kullanılarak polimer fırça elde edilebilir (Edmonson, Osborne ve Huck, 2004; Tsujii, Ohno, Yamamoto, Goto ve Fukuda, 2006). Silisyum substrat ile polimer fırça sentezi oldukça etkileyicidir, çünkü polimer zincirleri yüzeye sağlam Si-C bağı ile bağlanırlar (Barbey ve diğerleri, 2009). Bu yöntemde oksit tabakasından temizlenmiş silisyum yüzeyler seyreltik hidroflorik asit çözeltisi ile muamele edilir ve hidrojen sonlu yüzeyler elde edilir (Buriak, 2002). Hidrojen sonlu yüzeyler bir ya da birkaç adımdan oluşan işlem sonucunda uygun bir başlatıcı ya da RAFT ajanı kullanılarak modifiye edilirler ve yüzeyler üzerinde polimer zincirleri oluşturulur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Başlatıcı ya da RAFT ajanı ile modifiye edilmiş substrat yüzey: (A) Bir adımda olması durumu; (B) birden fazla adımda olması durumu (Edmonson, Osborne ve Huck, 2004; Tsujii, Ohno, Yamamoto, Goto ve Fukuda, 2006).

Yapılan bir çalışmada poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAm) zincir transfer ajanı olarak ditiyobenzoat kullanılarak RAFT polimerleşmesi yöntemi ile sentezlenmiştir. Sonrasında

ise cam yüzeye bağlanarak zincirleri kontrol edilebilen ve sıcaklık duyarlı polimer fırça elde edilmiştir. Elde edilen polimer fırçanın aktif ditiyobenzoat grubu içermesi sayesinde sonraki aşamada yüzeye poli(4-akriloil morfolin) bağlanarak cam yüzey üzerinde poli(N-izopropilakrilamit)-b-poli(4-akriloil morfolin) (PIPAAm-b-PAcMo) blok kopolimerler elde edilmiştir (Takahashi, Nakayama, Itoga, Yamato ve Okano, 2011).

Başka bir çalışmada, benzilklorür ve stiren monomerinin toluendeki çözeltisi RAFT polimerleşmesi ile polimerleştirilerek poli(stiren-vinilklorür) kopolimeri sentezlenmiştir. RAFT ajanı sentezi için çıkış maddelerinden oluşan çözelti karışımı hazırlanmış bu karışıma kopolimer çözeltisi eklenerek tepkime ortamında RAFT ajanı bağlı kopolimer filmi elde edilmiştir. Filmler üzerinde yüzeyde aşılma yöntemi ile akrilamit monomerinin polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir (Ameringer ve diğerleri, 2013).

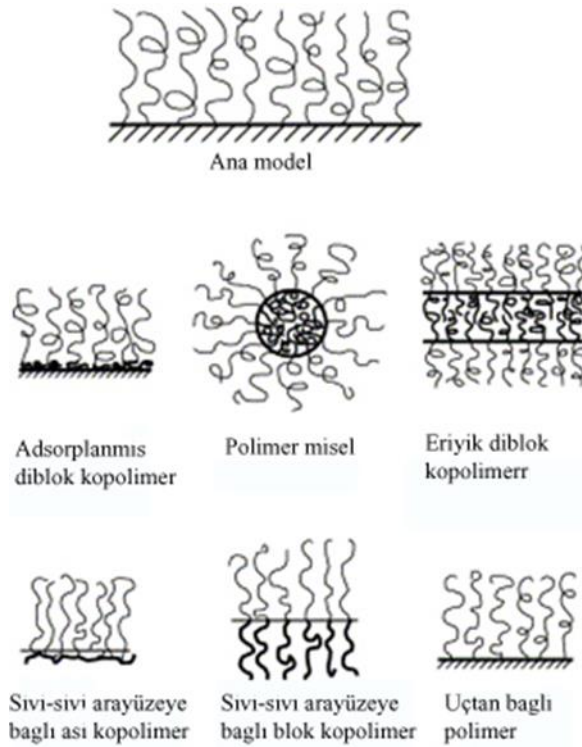
Rowe-Konopacki ve Boyes (2007) yaptığı bir çalışmada silisyum yüzeylere RAFT ajanı bağlandıktan sonra RAFT polimerleşmesi ile yüzeyler üzerinde diblok poli(metil metakrilat)-poli(2 (dimetilamino) etil metakrilat), poli(metil metakrilat)-poli(stiren) ve poli(stiren)-poli(metil akrilat) fırçalar sentezlenmiştir (Rowe-Konopacki ve Boyes, 2007).

Bu çalışmada arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşmesi ile biyouyumlu poli(4-akriloil morfolin) fırçaların sentezi ve kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. RAFT ajanı olarak bis-2-(propiyonikasetit) tritiyokarbonat sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Hidrojen sonlu silisyum yüzeylere bir arabağlayıcı molekül (1,2-epoksi-9-deken) yardımıyla RAFT ajanı bağlanmış ve elde edilen yüzeyler GA-FTIR, AFM, XPS, su değme açısı ve elipsometre ölçümleri ile karakterize edilmiştir. RAFT ajanı sonlu yüzeyler üzerinde biyouyumlu 4-akriloil morfolin monomeri polimerleştirilerek polimer fırçalar elde edilmiştir. Polimer fırçaların mol kütlesi $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiş, yüzeyin karakterizasyonu ise GA-FTIR, AFM, XPS, elipsometre ve su değme açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Literatürde daha önce yüzeyde poli(4-akriloil morfolin) fırçaların sentezine rastlanmamış olması ve fırçaların geliştirilerek biyolojik sistemlerde kullanılabilecek olması çalışmayı özgün kılmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimer Fırçalar

Polimer fırçalar bir ucundan yüzeye veya arayüzeye bağlı olan polimer zincirleridir (Milner, 1991; Szelofer ve Carignano 1996). Yüzeye bağlı olan yoğun polimer zincirleri yüzeye bağlı olmayan zincirlerin aksine çoğunlukla gergindir ve örtüşmeyi önleyecek şekildedir. Bu gergin yapı denge durumundadır ve belirli bir geometriye sahiptir. Bu özelliğinden dolayı çözeltideki rastgele yönlenmiş polimer zincirlerinden oldukça farklıdır. Polimer fırçalar miseller, sıvı-sıvı ara yüzü blok polimerler, katı bir yüzeye bağlı polimerler ve sıvı-sıvı arayüzeye bağlı polimerler şeklinde sentezlenebilir. Tüm bu sistemler Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Polimer fırça içeren sistem örnekleri (Zhao ve Brittain, 2000).

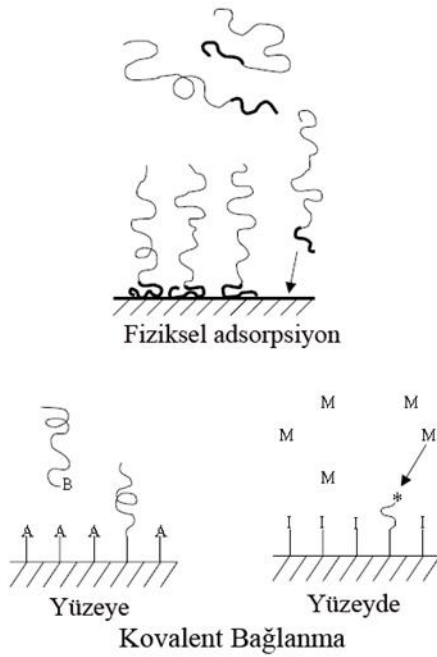
Polimer fırçalar içinde çözücü molekülleri hapsedilebilir. İyi bir çözücü varlığında polimer zincirleri çözücü molekülleri ile teması artırabilmek için birbirleri ile temastan kaçınırlar. Gergin polimer fırçalar için arayüzey olarak katı substratlar kullanılabilir. Zincirlerin yüzeye bağlanması tersinir veya tersinmez olabilir. Katı substratlarda polimer zincirlerinin yüzeye kimyasal olarak bağlanması veya absorbe olması gerekmektedir (Zhao ve Brittain,

2000).

1950’li yıllarda dikkat çeken polimer fırçaların (Waarden ve Colloid, 1952) kolloidal parçacıklara bağlanmasının moleküler flokülasyonu önlemede çok etkili olduğu yani polimer zincirlerinin örtüşmeye karşı dirençli, kolloidal olarak kararlı olduğu görülmüştür. Bu özellikleri sayesinde polimer fırçalar yeni yapışkan maddelerin, protein dirençli biyoyüzeylerin, yağlayıcıların, polimer yüzeyaktif maddelerin elde edilmesinde kullanılabilirler (Amiji, Park ve Biomater, 1993).

2.2. Polimer Fırçaların Sentezlenmesi

Polimer fırçaların sentezinde genellikle fiziksel adsorpsiyon ve kovalent bağlanma olmak üzere iki yöntem kullanılır (Zhao ve Brittain, 2000). Bu yöntemler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Polimer fırçaların sentez yöntemleri (Zhao ve Brittain, 2000).

Fiziksel absorpsiyonda polimer blokları uygun bir yüzeye adsorbsiyon yöntemi ile tutunur (Bug, Cates, Safran ve Witten, 1987), bu bağlanma tersinirdir ve yüzey ile polimer arasındaki etkileşim zayıf olduğu için oluşan yapı kararsızdır (Zhao ve Brittain, 2000). Kovalent bağlanma ise “yüzeye aşılama” ve “yüzeyde aşılama” olmak üzere iki yöntemle yapılır. Yüzeye aşılama yönteminde önceden hazırlanmış fonksiyonel uç gruplu polimer,

polimer fırça oluşturmak üzere uygun bir substrat tersinmez olarak tepkimeye girer. Polimer zincirlerinin sentezi için anyonik, katyonik, serbest radikal, halka açılma tepkimesi gibi farklı teknikler kullanılabilir. Bu yöntemde sıklıkla düşük bağlanma yoğunluğu ve düşük film tabakasına sahip fırçalar elde edilir. Yüzeyde aşılama yönteminde ise yüzeye aşılama yönteminde gözlenen yüzey kalınlığı arttıkça sterik engelin artması problemi giderilerek yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip polimer fırçalar elde edilebilir (Luzinov, Noronov ve Minko, 1996; Uchida ve Ikada, 1997). Bu yöntemde yüzey üzerinde kendiliğinden düzenlenen tekli tabaka veya plazma yöntemi ile yüzey üzerine başlatıcı bağlanır ve yüzey üzerinde polimerleşme gerçekleştirilir (Prucker ve Rühe, 1998). Yüzeyde aşılama yöntemi ile yüzeyler modifiye edilerek ısıl olarak kararlı, elastik özellikte, polimerler elde edilebilir (Edmonson, Osbomo ve Huck, 2004; Boyes ve diğerleri, 2004). Polimerleşme koşulları değiştirilerek istenen bağlanma yoğunluğu ve mol kütlesine sahip polimer fırçalar elde edilebilir. Polimerleşme yöntemine bağlı olarak kullanılan başlatıcı serbest radikal, iyonik veya kontrollü radikal olabilir. Kontrollü yaşayan polimerleşme yöntemi ile mol kütlesi kontrol edilen, düşük mol kütlesi dağılımına sahip polimerler elde edilebilir (Biesalski, Rühe ve Johannamann, 1999).

Polimer fırçaların bağlanma noktaları arasındaki uzaklık küçük ise yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip polimerler elde edilirler. Bağlanma yoğunluğu yüksek ise polimerler fırça tipi, düşük bağlanma yoğunluğuna sahip polimerler ise mantar veya kek konformasyonunda polimerler elde edilir (Halperin, Tirell ve Lodge, 1992; Brittain ve Minko, 2007).

Yapılan bir çalışmada polidopamin bağlı silisyumdioksit (SiO_2) yüzeylerde RAFT polimerleşmesi ile yüzeye aşılama ve yüzeyde aşılama yöntemi kullanılarak polistiren fırçalar elde edilmiştir. Yüzeye aşılama yöntemi ile ($0,17 \text{ zincir/nm}^2$) yüzeyde aşılama yöntemine göre ($0,30 \text{ zincir/nm}^2$) daha yüksek bağlanma yoğunluğu elde edilmiştir (Masurier, Perrier ve Granville, 2014).

Polimerleşme boyunca moleküler düzeyde bakıldığında tepkimenin homojen bir şekilde olmadığı gözlenir. Bu nedenle farklı şekil ve mol kütlelerinde polimerler sentezlenebilir ve buna bağlı olarak özellikleri farklı olan polimerler elde edilir. Bu açıdan polimerlerin mol kütlesi dağılımının bir ölçüsü olan polidispersite değeri polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir (Rogosic, Mencer ve Gomzi, 1995).

2.2.1. Kontrollü yaşayan polimerleşme teknikleri ile polimer fırça sentezi

Polimer fırça sentezinde yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ve serbest polimerleşme teknikleri kullanılabilir. Yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ile polimerleşme hızı ve polimerlerin mol kütlesi kontrol edilebilirken serbest polimerleşme tekniklerinde kontrol edilemez (Bamford, Barb, Jenkins ve Onyon, 1958; Bagdasarian, 1959). Yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ile elde edilen polimer sentezinde reaksiyon sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar meydana gelmez. Polimer zincirlerinin oluşumu sürekli olarak büyüyen zincir uçları sürekli aktiftir, monomer bitmesi durumunda ortama monomer ilavesiyle tepkime devam eder ve birinci dereceden tepkime kinetiğine uyar (Hansen, Jankova ve Hvilsted, 2007). Mol kütlesi kontrol edilebilen polimer fırçaların sentezinde genellikle yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri tercih edilir (Nakayama ve Matsuda, 1996).

Kontrollü radikal polimerleşme mekanizmalarında zincirlerin büyümesi eş zamanlı olarak gerçekleşir (Matyjaszewski, 2007). Tepkime sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Bu sayede dar mol kütlesi dağılımına sahip, molekül geometrisi iyi tanımlanmış polimerler elde edilebilir. Yöntem emülsiyon ve süspansiyon sistemlerine de uygulanabilir ve çok farklı geometrilere sahip polimerler elde edilebilir (Levenson, Viswanathan ve Simpson, 1982).

Polimerleşme süresi ile $\ln([M]_0/[M]_t)$ (M_0 : monomerin başlangıç derişimi, M_t monomerin t anındaki derişimi) doğrusal olarak artar (Wu, Zhang, Wang ve Liu, 2008). Yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ile sentezlenen polimer fırçalarda ise polimerleşme süresi arttıkça çözeltideki polimerin mol kütlesi ve buna bağlı olarak da yüzey kalınlığı artar (Matyjaszewski, Gaynor ve Wang, 1995). Yüzeydeki film kalınlığı polimerin mol kütlesine karşı grafiğe alındığında doğrusal bir artış gözlenir (Dao, Barclay ve Hawker, 1996).

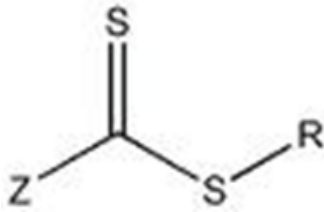
Kontrollü yaşayan polimerleşme teknikleri temel olarak,

1. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT)
2. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)

3. Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme (NMP) olmak üzere üç gruba ayrılır (Lansalot, Davis ve Heuts, 2002; M. Davis, T.P. and Heuts J.P.A. 2002).

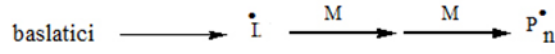
Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT)

Tersinir katılma-ayrılma polimerleşmesi ile dar mol kütesine sahip yüksek mol kütleli polimerler elde edilebilir (Greszta, Mardare ve Matyjaszewski, 1994). Çok sayıda monomere uygulanabilmesi, ılıman tepkime koşullarında gerçekleşebilmesi, fonksiyonel gruplara karşı (COOH, OH, NR₂, CONR₂ vb.) toleranslı olması açısından tercih edilmektedir (Moad, Rizzardo ve Thang, 1998). Ayrıca RAFT polimerleşmesi ile zincir uzunluğu kontrol edilebilen polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilir (Gregory ve Stenzel, 2012). RAFT tekniğinde başlatıcı, monomer ve zincir aktarım maddeleri (RAFT ajanı) kullanılır ve RAFT ajanları sayesinde kontrol sağlanır. Teknik oldukça basittir ve geleneksel serbest polimerleşme tekniklerine ditiyoester (Gredza, Mardare ve Matyjaszewski, 1994), ditiyokarbamat (Lai ve Shea, 2006) ve tritiyokarbonat (Liu, Hong ve Pan, 2004) gibi zincir aktarım maddelerinin eklenmesiyle de gerçekleştirilebilir. Zincir aktarım maddelerinin (Şekil 2.3) kimyasal yapısı gereği kopolimer zinciri hem fonksiyonel grubundan hem de Z fonksiyonel grubundan eklenebilir (Laus, Papa, Spamacci, Alberti, Macciantelli, 2001).

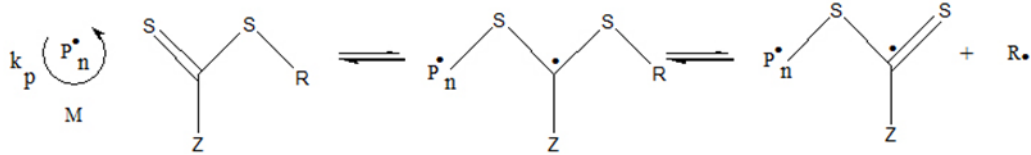


Şekil 2.3. RAFT ajanı genel gösterimi (Le, Moad, Rizzardo ve Thang, 1998).

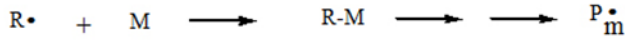
Bir seri zincir transfer tepkimesinden oluşan RAFT mekanizması Şekil 2.4'teki gibidir.



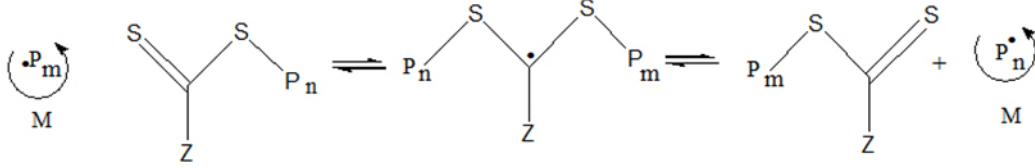
Zincir aktarımı



Tekrar başlama



Denge tepkimesi



Sonlanma



Şekil 2.4. RAFT polimerleşmesi mekanizması (Lansalot, Davis ve Heuts 2002)

RAFT mekanizmasında ilk basamakta başlatıcı parçalanarak serbest radikaller üretir ve bu radikaller monomer ile tepkime vererek aktif polimer zinciri oluşturur. Başlatıcılar genellikle yüksek sıcaklık aralığında kullanılabilen 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) ya da 4,4'-azobis (4-siyanovaleik asit)'tir (Francis ve Ajayaghosh, 2000). Zincir aktarım basamağında aktif polimer zinciri, zincir aktarım maddesi ile tepkime verirken RAFT ajanının kolay ayrılan (R) grubu yapıdan ayrılır. Bu basamakta yüksek zincir transfer hız sabiti olması durumunda serbest radikal zincir aktarım maddesi ile tepkime verebilir. Zincir transfer tepkimesinin tersinir olması sayesinde veya doğru zincir aktarım maddesi seçimi ile bu durum giderilebilir (Hawker, Bosman ve Harth, 2001). Tekrar başlama basamağında radikal olarak ayrılan (R) grubu ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Dengelenme

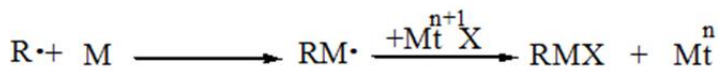
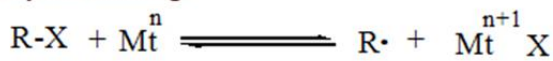
tepkimesi basamağında aktif radikal grupları ile durağan zincir aktarım maddeleri tepkime verir. Bu sistemde sonlanmanın olabilmesi için radikal derişimini azaltma, aktif grupların izole edilmesi gibi dışarıdan müdahale gerekmektedir (Lowe ve McMormick, 2007).

Literatürde silisyum yüzeyler üzerinde yüzeyde başlatılan RAFT polimerleşmesi ile polistiren ve poli(metil metakrilat) fırçalar hazırlamıştır (Baum ve Brittain, 2002). Yüzeylere azo başlatıcı bağladıktan sonra yüzey RAFT ajanı olarak kullanılan 2-fenil-2-il ditiyobenzoat içeren monomer-çözücü karışımına eklenerek belirli tepkime süresinde polimer fırçalar elde edilmiştir. Çalışmada ortama serbest başlatıcı eklenmiş ve bu fırçalar için en uygun RAFT ajanı/başlatıcı mol oranı 1/ 0,5 ve 1/ 0,25 olarak tespit edilmiştir.

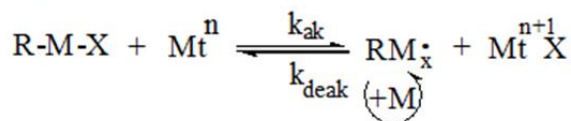
Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)

Atom transfer radikal polimerleşmesinde katalizör olarak geçiş metalleri, başlatıcı olarak ise alkil halojenürler kullanılır (Kato, Kamigatio, Sawamoto, 1995). Kullanılan özel metal katalizör bileşikleri sayesinde farklı monomerler büyüyen polimer zincirine eklenebilir ve yeni kopolimerler elde edilebilir (Matyjaszewski, Davis, Patten ve Wei, 1997). RAFT mekanizmasında tekrar başlama basamağı sayesinde tekdüze polimer zincirleri elde edilirken ATRP mekanizmasında bu durum büyüme basamağında gerçekleşen atom transferi sayesinde sağlanır. Bu yaşayan polimerleşme, sıcaklık gibi tepkime parametrelerinin kontrolü ile kolayca durdurulup yeniden başlatılabilir (Matyjaszewski ve Xia 2001). ATRP için tepkime mekanizması Şekil 2.5'teki gibidir (Zhao, Wang ve Yu, 2010).

Başlama basamağı



Büyüme basamağı



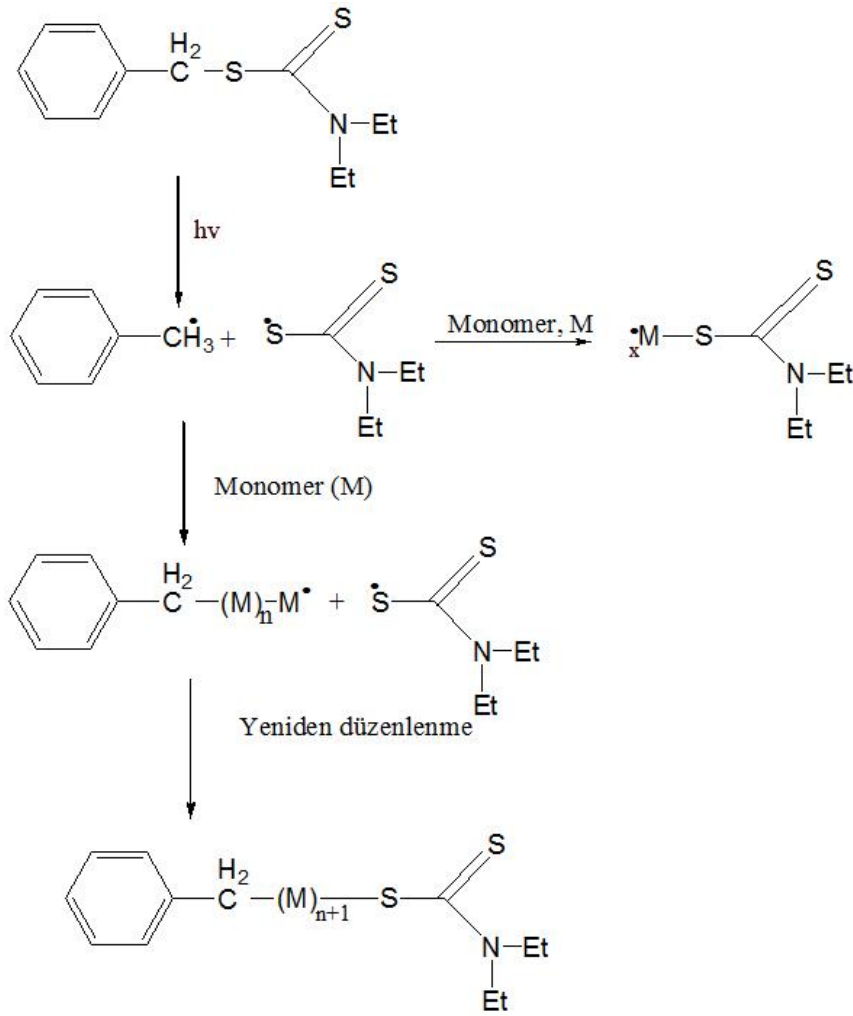
Şekil 2.5. ATRP mekanizması şematik gösterimi (Liou, Rademacher, Malaba, Pallack ve Brittain, 2000).

ATRP ile polimer sentezinin gerçekleşebilmesi için monomer, transfer edilebilen halojen taşıyan başlatıcı, geçiş metaline uygun bir liganattan meydana gelen kompleks gereklidir. İlk olarak başlatıcı geçiş metal kompleksleriyle (M_t^n) katalizlenen redoks tepkimeleriyle parçalanarak aktif türler oluşturur ve metal kompleksi bir üst yükseltgenme basamağına yükseltgenir (M_t^{n+1}). Başlama basamağında aktif türler monomerlerle tepkimeye girerek polimerleşmeyi gerçekleştirir. Polimer zinciri metal kompleksi ile tepkimeye girerse durağan hale geçer. Aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitlerinin oranına bağlı olarak bir süre sonra büyüyen zincir yine aktif hale gelir ve bu sayede kontrollü büyüme sağlanır (Fischer, 1999). ATRP yöntemi polar grup içeren fonksiyonel grupların ve çok sayıda monomerin polimerleşmesinde kullanılabilir (Li, Zhu, Pelton ve Spafford, 1999).

Literatürde silisyum yüzeyler üzerinde ATRP ile poli(glisidil metakrilat) (PGMA) fırçalar sentezlenmiştir (Edmondson ve Huck, 2004). Bu amaçla silisyum yüzeyler temizlendikten sonra yüzeye başlatıcı bağlanmıştır. Hazırlanan başlatıcı sonlu yüzeyler bakır (I) klorür ve bakır (II) bromür katalizörlerini içeren monomer-çözücü karışımına konmuş, farklı tepkime sürelerinde bekletilerek polimer fırçalar hazırlanmıştır.

Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme (NMP)

Azot oksit vasıtalı polimerleşmede başlatıcı olarak uygun nitroksit radikaller ve tepkimenin kontrollü olarak büyümesi için alkoksiaminler, nitroksitler kullanılır (Levenson, Viswanathan ve Simpson, 1982). Stiren ve nitroksit türevi monomerlerin kontrollü bir şekilde polimerleşmesi için en fazla kullanılan bileşik 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil (TEMPO)'dur (Benoit, Chaplinski, Braslau ve Hawker, 1999). TEMPO bileşiği akrilat ve türevlerinin sentezi için uygun değildir, bu nedenle akrilat ve sübstitute akrilamit türevlerinin sentezi için halkasal nitroksitler kullanılır (Chrleux, Nicolas ve Guerret, 2005). NMP mekanizması Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6. NMP mekanizması genel gösterimi (Salomon, Beckwith, Bowrt, O'Leary ve Rizzardo, 1986).

NMP mekanizmasında başlatıcı ısı ve ışık gibi yollarla parçalanarak serbest radikaller meydana getirir ve oluşan radikaller monomerlerle tepkimeye girerek polimerleşmeyi gerçekleştirir. Kontrol bileşiği, radikale her eklenen monomerden sonra aktif radikale bağlanarak polimerleşmenin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini sağlar ve ortamda monomer olduğu sürece tepkime devam eder. Polimerleşmenin sonlanması ortam sıcaklığı düşürülerek aktif grupların durağan hale gelmesiyle gerçekleştirilebilir (Hawker, Bosman ve Harth, 2001). Yöntemde polimerleşme için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması (125-145°C) ve uzun tepkime süresinin gerekmesi gibi dezavantajları vardır (Dao, Barclay ve Hawker, 1996).

Poli(4-akriloil morfolin) serbest radikal polimerleşmesi ile de sentezlenebilir, fakat son yıllarda bu polimerin yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ile sentezi oldukça

artmıştır. Yaşayan kontrollü polimerleşme teknikleri ile ılımlı tepkime koşullarında yüksek dönüşümler ve yaklaşık olarak aynı zincir uzunluğuna sahip polimerler elde edilebilir. Yaşayan kontrollü polimerleşme tekniklerinden RAFT polimerleşmesi bu monomer için en uygundur çünkü ATRP ile yapılan polimerleşmede dönüşüm düşüktür ve elde edilen polimerlerin zincir uzunlukları oldukça farklıdır (Jo ve diğerleri 2008). Literatür incelendiğinde akrilamit grubu polimerlerin sentezinde tritiyokarbonat grubu RAFT ajanlarının kullanımının, zincir transfer maddesi olarak ise bis-2-(propiyonikasit) tritiyokarbonat molekülünün kullanımının uygun olduğu bulunmuştur (Thomas ve diğerleri, 2004).

Literatürde çözelti ortamında 4-akriloil morfolin monomerinin polimerleşmesinde çözücü olarak dötro su (D_2O) kullanılarak sıcaklık, RAFT ajanı ve monomer derişiminin polimerleşme kinetiğine etkisi incelenmiştir (Albertin, Wolking, Ghadban ve Dubreuil, 2012). Ancak, 4-akriloil morfolin monomerinin arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşmesi ile polimerik fırçaların hazırlanması ve kinetik analizi üzerine literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır.

3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler yüzeyleri ve arayüzeyleri polimerlerin özellikleri ile uygulamaları hakkında bilgi edinmek için önemli bir rol oynar. Polimer yüzeylerinin analizi oldukça özel teknikler gerektirir ve analizler farklı teknikler bir arada kullanılarak gerçekleştirilebilir. Çizelge 3.1’de yaygın olarak kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve yöntemler ile elde edilebilecek bilgiler verilmiştir (Stamm, 2007).

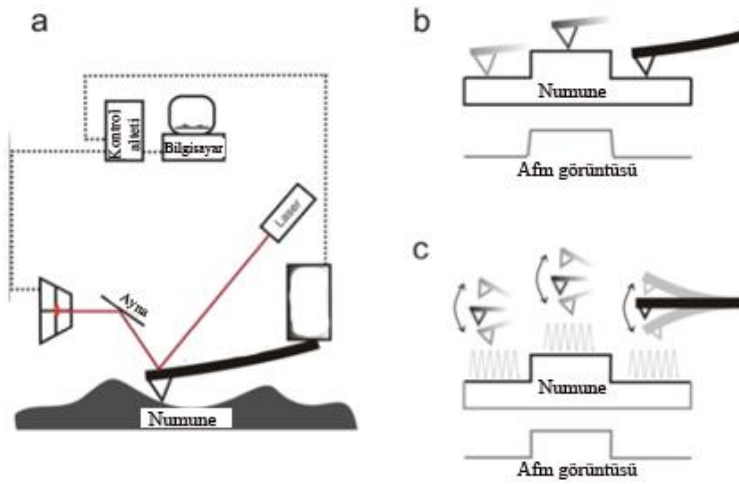
Çizelge 3.1. Karakterizasyon yöntemleri ve elde edilebilecek bilgiler

Teknik	Kullanılan etken made	En küçük bilgi derinliği/genişliği (nm)	Alınabilecek Bilgi	Yorum
Değme Açısı	Sıvı Damla	0.1/1000	Yüzey Enerjisi	Kullanımı kolay, moleküler bilgi almak zor
X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	X Işınları elektronları	5/3000	Kimyasal kompozisyon, bağlanma durumu	Miktar tayini, vakum teknik
Elipsometre	Polarize ışık	0.1/500	Yüzey kalınlığı	Moleküler yorumlama zor
İkincil İyon Kütle Spektroskopisi	İyon	0.1/1000	Yüzey kompozisyonu	Vakum tekniği
Taramalı Elektron Spektroskopisi	Elektron	2/1	Yüzey topografisi	Vakum tekniği

3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM yüzeyin topografik yapısı hakkında bilgi edinmeye yarar. Bu yöntemde esnek manivelaya bağlı ince bir iğne ucu örnek yüzeyini tarar. Sivri iğne ucu yüksek çözünürlük sağlarken, manivelanın yay sabitinin düşük olması iğne ucu ile yüzey arasındaki etkileşimlerden meydana gelen kuvvetlerin hassas kontrolüne izin verir. Bu kuvvetler tarama sırasında manivelanın eğilip bükülmesine sebep olur. Maniveladaki bükülme, manivelanın arka tarafının en uç noktasına odaklanmıştır ve burdan hassas bir fotodedektöre yansıtılan lazer ile gözlenir. Fotodetektördeki lazerin hareketi elektrik sinyalinde değişikliğe sebep olur ve bu değişiklikte AFM iğne ucuna uygulanan kuvvetin sabit tutulması için geri bildirim olarak kullanılır. Geri bildirim kapsamında, iğne ucunu ya da örneği aşağı yukarı hareket ettiren piezoelektrik tarayıcısına voltaj uygulanır. Piezonun bu dikey hareketleri, bilgisayarda bir program tarafından işlenerek, taranan yüzeyin topografik haritası üretilir (Şekil 3.1) (Güven ve diğerleri, 2010). Elde edilen görüntü

yardımla bulunan RMS (Root Mean Square) değeri polimer yüzeylerin nanometre boyutlarında düzensizlikleri hakkında bilgi edinmeye yarar (Miller, Veeramasuneni, Drelich ve Yalamanchili, 1996). Genel olarak yüzey pürüzlülüğünün artması yüzeye bağlanmanın artmasına bağlı olarak artmaktadır. Görüntülenecek örneğe ve deneysel gereksinimlere göre statik (Temaslı-Contact) ve dinamik (Temassız-Dynamic) olmak üzere iki farklı modda AFM taraması yapılabilir (Güven ve diğerleri, 2010).



Şekil 3.1. (a) AFM'nin temel çalışma prensibi, (b) Statik mod AFM, (c) Dinamik mod AFM

3.1.1. Statik (Temaslı) mod AFM

Temaslı modda, iğne ucu sürekli olarak örnek yüzeyi ile temas halinde tutulur (Şekil 3.1.b). Yüzeyin topografyasındaki değişikliklerden dolayı, tarama sırasında uç ile yüzey arasında oluşan kuvvetler farklılık gösterir ve bu da manivelanın bükülmesine sebep olur. Bükülmeden oluşan bu sinyal, geri bildirim tarafından sabit tutulur ve böylece tarama boyunca örnek üzerine uygulanan kuvvet sabit tutulur. Temaslı mod ile yapılan AFM görüntülenmesinde dikey çözünürlüğün 0,1 nm'den düşük, yatay çözünürlüğün ise yaklaşık 0,2 nm olarak elde edildiği literatürde belirtilmiştir (Güven ve diğerleri, 2010).

3.1.2. Dinamik (tıklamalı) mod AFM

Tıklamalı AFM modunda, AFM iğnesi bir piezo düzeneği yardımı ile kendi rezonans frekansında salınım yapar. Yüzey taraması sırasında, salınımın aşağı hareketinin en uç noktasında örnek yüzeyine kesikli bir şekilde temas eder (Şekil 3.1c). Bu temas sonucunda

iğnenin salınım büyüklüğünde bir azalma olur. Örnek yüzeyine sabit bir kuvvet uygulamak için, temas sırasında meydana gelen bu salınım büyüklüğündeki azalma geribildirim düzeneğinde sabit tutulur. İğne ucu sadece manivelanın aşağıya doğru hareketinin en uç noktasında yüzeyle temas ettiği için, örnek üzerine uygulanan yansal kuvvetler en aza indirilerek hassas örneklerle çok daha az zarar verilir. Tıklamalı AFM modu ile biyolojik örneklerde bile yüksek çözünürlükte görüntü almak mümkün olmuştur (Güven ve diğerleri, 2010).

3.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi 1960'lı yıllarda bulunmuştur ve kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılır. XPS vakum ortamında yüzey atomlarının iç kabuktaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay ile uyarılması mantığına dayanır. Uyarılma ile oluşan fotoelektronların kinetik enerjileri analizör yardımıyla ölçülür. Einstein prensibince bağlanma enerjileri hesaplanarak spektrumlar elde edilir.

$$h\nu = BE + KE + \phi \quad (\text{Einstein Prensibi})$$

h ; Plank sabiti

ν ; Gönderilen X-ışınının frekansı

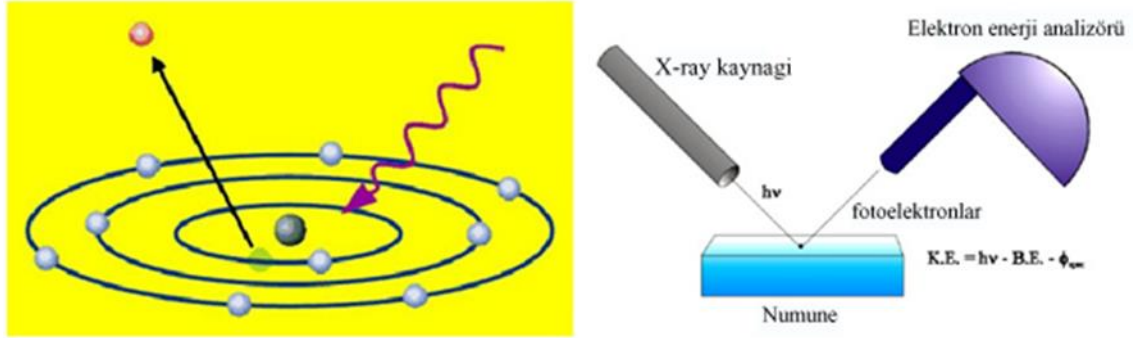
BE ; Atomun bağlanma enerjisi

KE ; Uyarılan elektronun kinetik enerjisi

Φ ; İş fonksiyonu

XPS ölçümleri ile bağlanma enerjisinin çevresel etkenlere ve karakteristik özelliklere göre farklılık göstermesinden yararlanılarak numunenin yüzeyi hakkında nitel bilgiler, elde edilen piklerin integral alanı kullanılarak nicel bilgiler elde edilebilir.

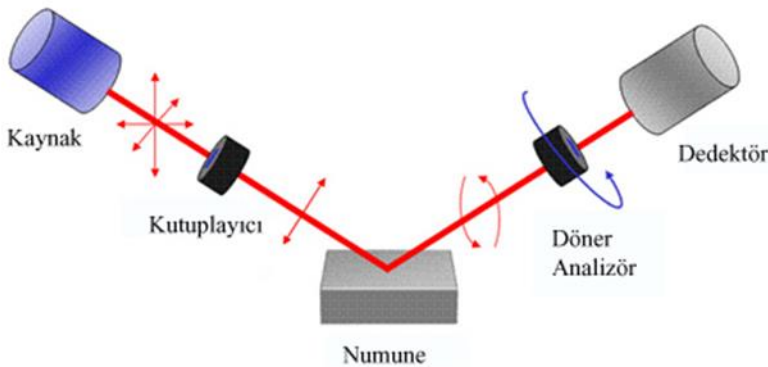
XPS analizlerinde kullanılan ışının enerjisi tüm elektronların bağlanma enerjilerinden yüksek olmalıdır. Genellikle Mg K α (1253,6eV), Al K α (1486,6 eV) ya da monokromatik Al K α (1486,7 eV) X ışınları kullanılır. Bu ışınlar ile katının 1-10 mikrometre düzeylerinde analizi yapılabilir (Moulder, Stickle, Sobol ve Bomben, 1995; Swartz, 1973).



Şekil 3.2. XPS çalışma prensibi şematik gösterimi

3.3. Elipsometre

Spektroskopik elipsometre ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansıması sırasında kutuplanmasında (polarizasyon) oluşan değişiklik ölçülerek malzemelerin kalınlığını ve optik sabitlerini (n, k) bulmaya yarayan yöntemdir. Elipsometrede ölçüm alınacak yüzeye doğrusal kutuplanmış ışık gönderilir ve yansıyan ışığın kutuplanması ölçülür. Buradan yola çıkılarak ışığın yansımasından sonra yatay ve dikey bileşenlerdeki değişiklik ve faz farkı değişimi bulunabilir. Elde edilen veriler her malzemenin optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Böylece elipsometre film kalınlığı tayininde ve malzemelerin optik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılabilir (Fujiwara ve Hiroyuki, 2007).



Şekil 3.3. Elipsometre çalışma prensibi şematik gösterimi

4. DENEYSEL KISIM

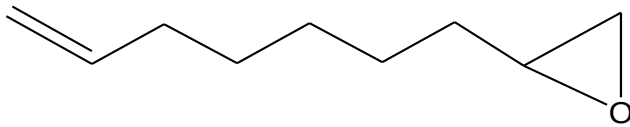
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.1.1. Silisyum yüzeylerin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi için kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda katı substrat olarak silisyum (111) diskler kullanılmıştır. Yüzeyleri kullanılmadan önce temizlemek için Aldrich firmasından temin edilen hidrojen peroksit (H_2O_2) (% 30 v/v), sülfürik asit (H_2SO_4) ve aktifleştirmek için hidroflorik asit (HF) kullanılmıştır.

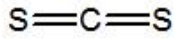
4.1.2. Silisyum yüzeylere organik moleküllerin bağlanması ve polimer fırça eldesi için kullanılan kimyasal maddeler

Silisyum yüzeylere bağlanacak ara bağlayıcı molekül olarak Aldrich firmasından temin edilen 1,2-epoksi-9-deken (Şekil 4.1) kullanılmıştır.

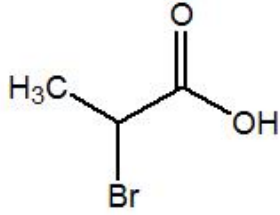


Şekil 4.1. ED molekül yapısı

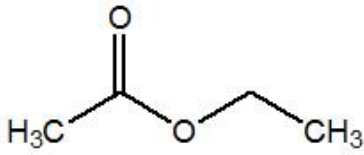
RAFT polimerleşmesi için gerekli olan RAFT ajanının sentezi, saflaştırılması ve epoksi sonlu yüzeye bağlanması için Aldrich firmasından temin edilen potasyum hidroksit (KOH) (%85 m/m), karbondisülfür (CS_2) (%99,9 v/v), 2-bromo propiyonik asit ($CH_3CHBrCOOH$) (%99,9 v/v), hidroklorik asit (HCl) (%37 v/v), etil asetat ($CH_3COOC_2H_5$) (%99,7 m/v), diklorometan (CH_2Cl_2) (%99,8 m/v), magnezyum sülfat ($MgSO_4$) (susuz, %99,5) ve toluen ($C_6H_5CH_3$) (% 99,9 v/v) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Şekil 4.2’de verilmiştir.



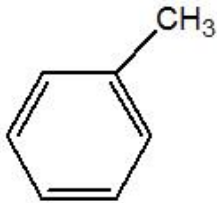
Karbondisülfür
Mol Kütlesi: 76,14 g/mol
Yoğunluk : 1,539 g/ml



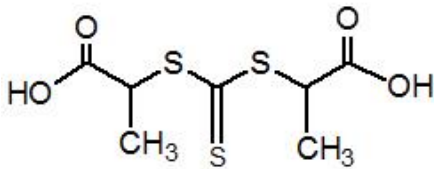
2-bromo propiyonikasit
Mol Kütlesi : 152,97 g/mol
Yoğunluk : 1,7 g/ml



Etilasetat
Mol Kütlesi : 88,11 g/mol
Yoğunluk : 0,902 g/ml



Toluen
Mol Kütlesi : 92,14 g/mol
Yoğunluk : 0,866 g/ml

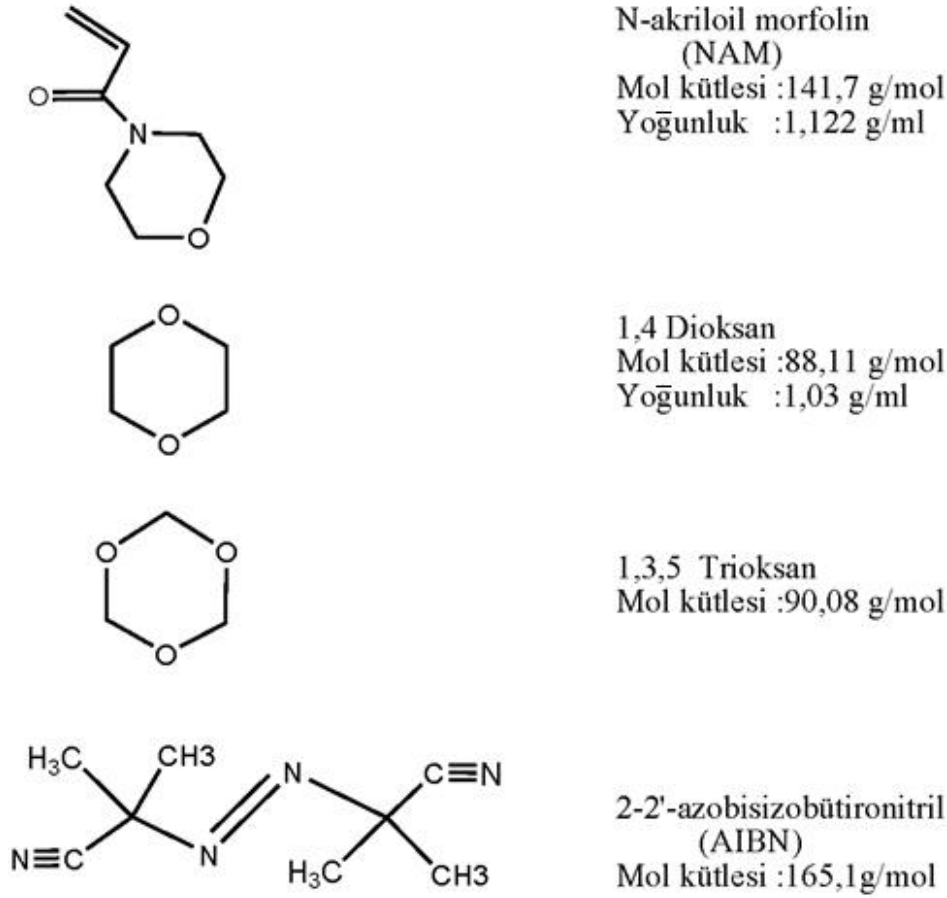


bis-2-(propiyonikasit)tritiyokarbonat
(BPAT)

Mol Kütlesi : 254 g/mol

Şekil 4.2. Karbondisülfür, 2-bromo propiyonikasit, etilasetat, bis-2-(propiyonik asit) tritiyokarbonat ve toluenin molekül yapıları

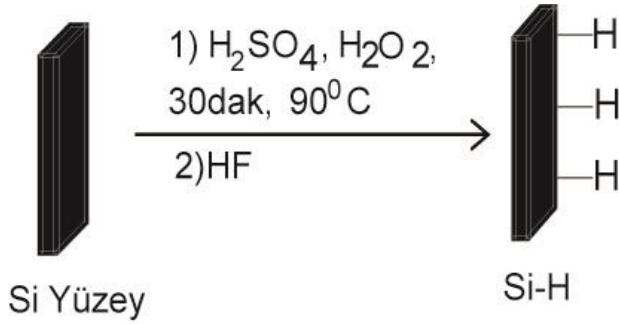
Yüzeyde monomerin polimerleşmesi ile polimer fırçaların eldesi için Aldrich firmasından temin edilen 4-akriloil morfolin (NAM) (%97 m/v), 1,4-dioksan (C₄H₈O₂) (susuz, %99,8 v/v), 1,3,5-trioksan (C₃H₆O₃) (%99,0 m/m) ve 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmıştır.



Şekil 4.3. NAM, AIBN, dioksan, trioksan ve BPAT molekül yapıları

4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi ve Hidrojen Sonlu Yüzeyler Hazırlanması

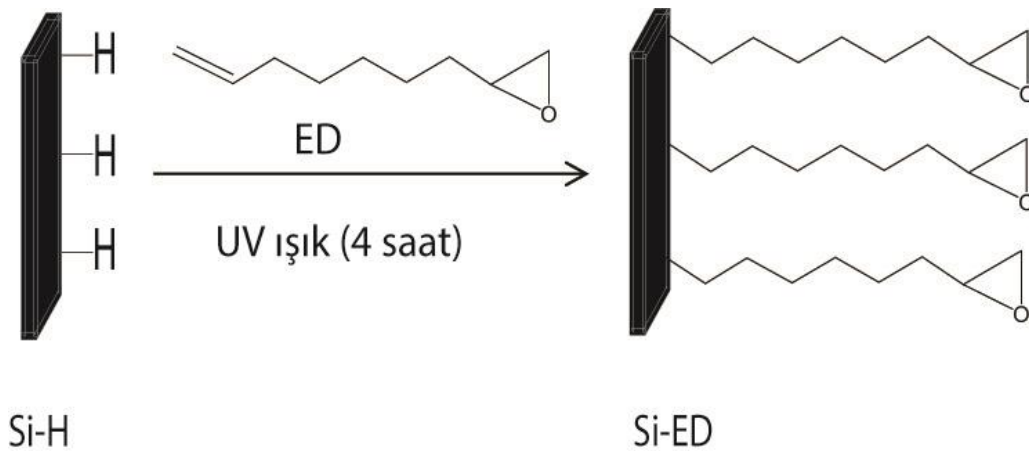
Silisyum yüzeyleri temizlemek amacıyla, kuru bir beherde 6:2 (v/v) ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$) oranında hazırlanmış olan pirana çözeltisinde (pirana çözeltisi kuvvetli oksitleyici ve asittir, dikkat edilmesi gerekir.) 90°C sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Başka bir beherde HF 'nin damıtık suda % 10'luk çözeltisi hazırlanmış ve çözeltideki oksijenin uzaklaşmasını sağlamak amacıyla yarım saat boyunca azot gazı geçmesi sağlanmıştır. Temizlenmiş olan silisyum yüzeyler damıtık su ile yıkanarak hidrojen sonlu yüzeyler elde etmek amacıyla içerisinde azot gazı geçirilmiş olan HF çözeltisi içerisinde eldivenli kabinde (glovebox) 10 dakika bekletilmiştir (Oberhansl ve diğerleri, 2012). Oksijen gazının uzaklaştırılmasıyla silisyum yüzeylerde Si-O bağının oluşması engellenmiş, yüzeyin tamamen Si-H bağı yapması sağlanarak hidrojen sonlu yüzeyler (Si-H) elde edilmiştir. Si-H sonlu yüzeylerin eldesi Şekil 4.4'te şematize edilmiştir.



Şekil 4.4. Silisyum yüzeyin temizlenmesi ve Si-H yüzeylerin eldesi şematik gösterimi

4.3. Hidrojen Sonlu Yüzeylere ED Molekülünün Kovalent Bağlanması

Eldivenli kabin içerisinde hazırlanan hidrojen sonlu silisyum yüzeyler azot gazı ile kurutularak üzerine 40 μL ED damlatılmıştır. Yüzey 4 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmış ve ED molekülünün Si-H yüzeylere kovalent olarak bağlanması sağlanmıştır (Şekil 4.5). ED sonlu yüzeyler (Si-ED) ışınlama sonrasında sikloheksan ile yıkanmış, azot gazı ile kurutulmuş ve azot atmosferinde muhafaza edilmiştir (Biesalski, Rühe ve Johannmann, 1999).



Şekil 4.5. Si-ED yüzeylerin eldesi şematik gösterimi

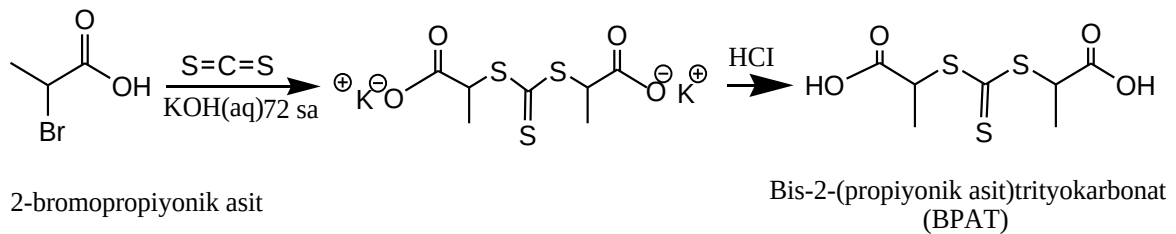
4.3.1. ED molekülünün bağlanmasına ışınlama süresine etkisi

Silisyum yüzeylere ED molekülünün bağlanması için en uygun sürenin bulunması amacıyla hazırlanmış olan hidrojen sonlu yüzeyler 6 farklı sürede (1, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat)

UV ışığına maruz bırakılmıştır. Her bir yüzey için kalınlık değerleri ve su değme açıları ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmiş elde edilen grafik yardımıyla uygun ışınlama süresi bulunmuştur.

4.4. RAFT Ajanı Sentezi

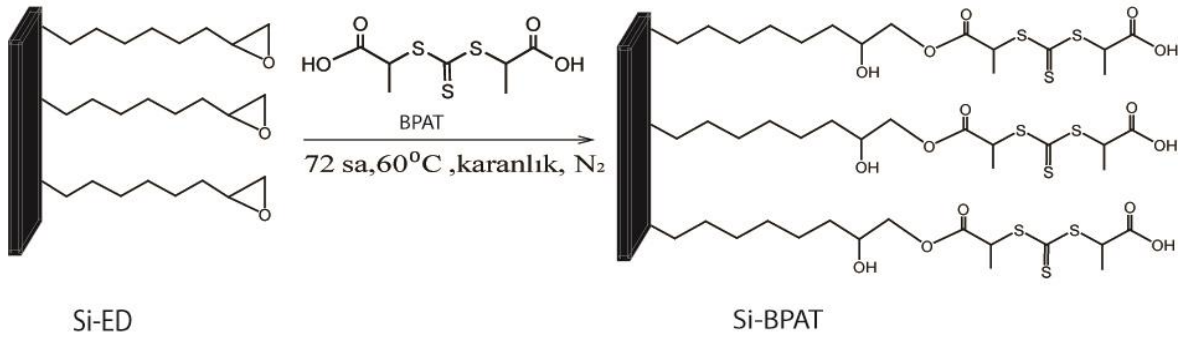
Polimerleşme aşamasında kullanılacak RAFT ajanı (BPAT) sentezinde çıkış maddesi olarak 2-bromo propiyonik asit kullanılmıştır. Öncelikle bir balon içerisinde 4,6 g KOH'ın 90 mL damıtık suda çözünmesiyle hazırlanan bazik ortama 3,6 mL CS₂ (zehirli ve uçucu) eklenmiştir. Balon içine manyetik karıştırıcı konarak kapağı kapatılmış ve 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hafif rengi sararan çözelti içerisine 2,8 mL 2-bromo propiyonik asit damla damla eklenerek 72 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 72 saat sonunda elde edilen çözelti 10 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilmiştir. Alttaki faz ayrılarak ekstraksiyon 4 kez tekrarlanmış, son olarak elde edilen üst faz bir behere alınmıştır. Ekstraksiyon sonunda beherde toplanan üst faza 200 mL derişik HCl eklenerek ürünün potasyum tuzu halinde çökmesi sağlanmıştır. Çökelek başka bir ekstraksiyon balonuna konarak CH₃COOC₂H₅ ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sırasında üst faz ayrılarak bir beherde toplanmış alt faz için ekstraksiyon 4 kez tekrar edilmiştir. Beherde toplanan üst faz içerisinde oluşabilecek suyu uzaklaştırmak için susuz MgSO₄ eklenerek 24 saat bekletilmiştir. Sürenin sonunda çözelti süzülerek süzöntüdeki CH₃COOC₂H₅'i uzaklaştırmak için vakum buharlaştırıcıya konulmuştur. Elde edilen sarı renkli üründe olabilecek safsızlıkları gidermek için ürüne 10 mL toluen eklenerek 90⁰C'da çözünmüş ve 1 gün sonunda çöken katı süzölmüştür. Kuruması için 80⁰C etüvde 2 gün bekletilmiş ve sarı renkli toz ürün elde edilmiştir (Harrisson ve Wooley, 2005).



Şekil 4.6. BPAT sentez tepkimesi şematik gösterimi

4.5. Si-ED Yüzeylere BPAT Bağlanması

Silisyum yüzeylere karboksilik asit uç gruplu RAFT ajanının bağlanması için Si-ED yüzey, karıştırıcı balık ve 1 gram BPAT iki boyunlu balona konarak geri soğucuya bağlanmıştır. Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için sistemden yarım saat boyunca azot gazı geçirilmiştir. Çözücü olarak kullanılacak olan etil asetat azot atmosferinde damıtılmış ve bu çözeltiden 15 mL alınarak RAFT ajanı ve yüzey bulunan balon üzerine eklenmiştir. 60°C’da 3 gün boyunca tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda yüzeyler balondan alınarak etil asetatla yıkanmıştır. Elde edilen BPAT sonlu yüzeyler (Si-BPAT) azot atmosferinde kurutulmuş ve azot atmosferinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.7. Si-BPAT yüzeylerin eldesi

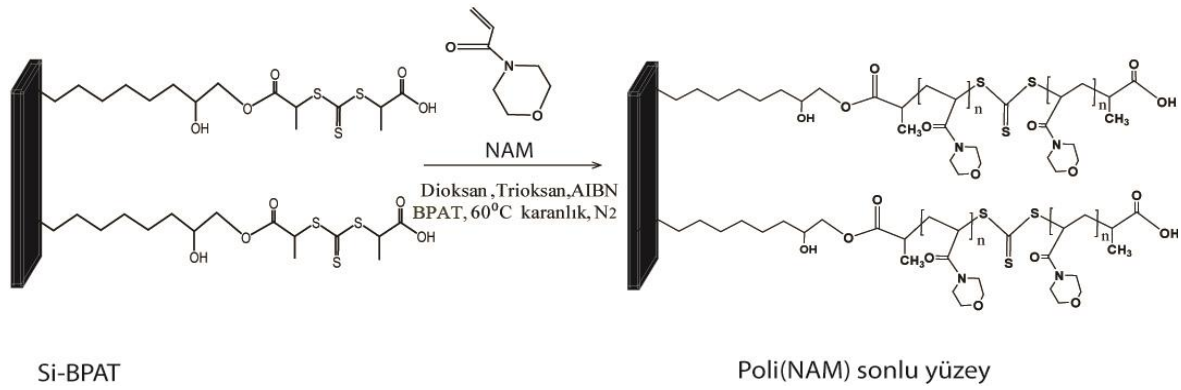
4.5.1. BPAT bağlanmasında en uygun tepkime süresinin belirlenmesi

Si-ED yüzeylere BPAT bağlanması aşamasında en uygun tepkime süresini belirlemek amacıyla 4 farklı tepkime süresinde (24, 48, 72 ve 96 saat) yüzeyler hazırlanmıştır. Her bir yüzeyin kalınlık ve su değme açısı değerleri ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafik yardımıyla BPAT molekülünün bağlanması için uygun tepkime süresi belirlenmiştir.

4.6. Si-BPAT Yüzeylerde Polimer Fırça Sentezi

Si-BPAT yüzeyler üzerinde NAM monomerinin polimerleştirilmesi aşamasında monomer içindeki inhibitörü uzaklaştırmak için alümina dolgulu kolondan geçirilmiş (Rungta ve diğerleri, 2012) sonrasında NAM/RAFT ajanı/AIBN 125/1/0,2 mol oranında alınarak dioksan içinde çözülmüştür ve karışıma iç standart olarak trioksan eklenmiştir. Hazırlanan

Si-BPAT yüzeyler bu karışıma konarak çözeltiden yarım saat boyunca azot gazı geçirilmiş ve 60°C yağ banyosunda farklı sürelerde polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Her polimerleşme sonrasında elde edilen polimer dolapta bir süre bekletildikten sonra polimerin çökmesi için 15 mL hekzan eklenmiş ve 15 dakika beklenmiştir. Çöktürücü uzaklaştırıldıktan sonra polimer dioksan ile çözülmüştür ve çözücünün uzaklaşması için yaklaşık 3 gün bekletilmiştir (Demirci ve Caykara, 2012). Yüzeyler ise dioksan ile yıkanarak azot ile kurutulmuş ve azot atmosferinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.8. Polimer fırçaların eldesi

4.6.1. Polimerleşme kinetiği

Polimer fırçaların hazırlanmasında 4 farklı polimerleşme süresinde (2, 4, 6, 8 saat) polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Her bir tepkime sonrası elde edilen yığın polimerin karakterizasyonu ^1H -NMR yardımıyla yüzeylerin karakterizasyonu ise XPS, GA-FTIR, su değme açısı ve elipsometre ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.7. Karakterizasyon Sırasında Kullanılan Cihazlar

4.7.1. ^1H ve ^{13}C -nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

RAFT ajanının yapısal karakterizasyonu Gazi Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Bruker Ultrashield 300 MHz NMR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

4.7.2. Kütle spektroskopisi

BPAT molekülünün yapısal olarak karakterize etmek amacıyla RAFT ajanına ait kütle spektrum ölçümleri Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde maddenin metanol içerisindeki çözeltisinden pozitif iyon (ESI+) ve negatif iyon (ESI-) elektrosprey iyonizasyon teknikleri ile Waters LCT Premier XE UPLC/MS-TOF sistemi ile MassLynx 4,1 yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

4.7.3. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (GA-FTIR)

Si-ED, Si-BPAT yüzeyler ile elde edilen polimerik fırçaların karakterizasyonu için Thermo marka FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır.

4.7.4. Su değme açısı ölçümleri

Değme açıları ile yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakterini belirlemek üzere Krüss DSA-100 marka su değme açısı ölçüm cihazı ve 5 µL hacminde saf su kullanılmıştır.

4.7.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Yüzey morfolojilerin belirlenmesi için Park System XE 100 marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler iğne sensörler aracılığıyla temassız modda, 0,6 Hz tarama hızında ve 5 µm-5 µm boyutunda gerçekleştirilmiştir.

4.7.6. Elipsometre

Yüzeylere bağlanan moleküllerin kalınlıklarını ölçmek için DRE model EL X20C cihaz ile 72°C değme açısı ve 632 nm ışık kaynağı yardımıyla elipsometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

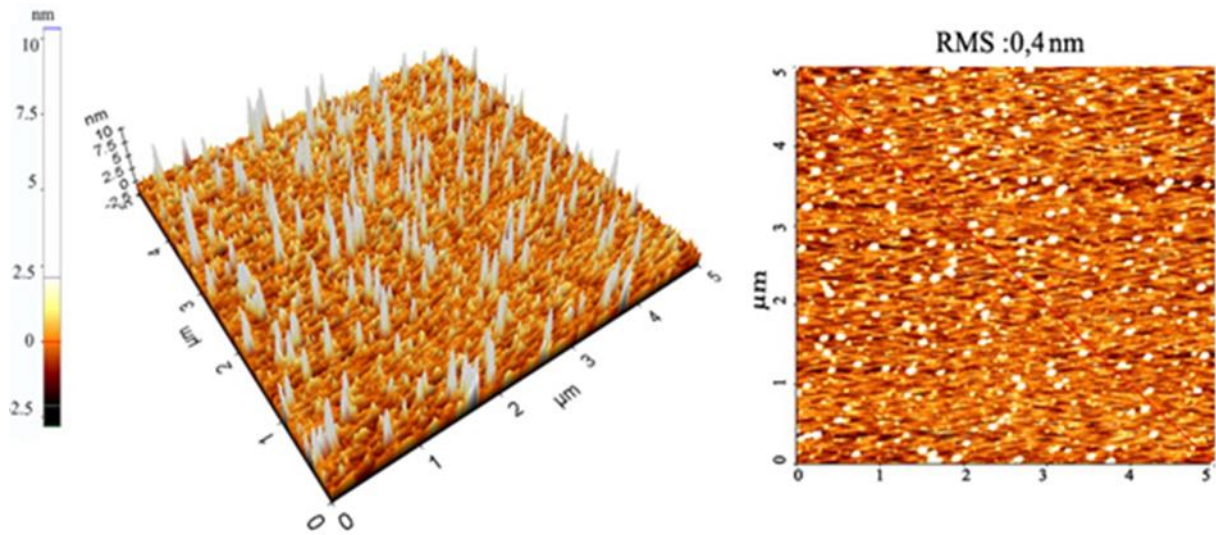
4.7.7. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Yüzeylerin kimyasal bileşimlerini belirlemek amacıyla Mg K α X-ışını kaynaklı SPECS marka XPS sistemi kullanılmıştır. Ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması

Silisyum yüzeylerin HF çözeltisi içerisinde bekletilmesiyle elde edilen hidrojen sonlu yüzeylerin morfolojik yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla elde edilen 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri Şekil 5.1’de verilmektedir. AFM sonuçlarına göre rms değeri 0,4 nm olarak bulunmuştur. Caykara ve Demirci yaptığı bir çalışmada Si-H sonlu yüzeyler hazırlanmış ve rms değeri 0,4 nm olarak bulunmuştur (Caykara ve Demirci, 2013).



Şekil 5.1. Si-H yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

Hidrojen sonlu yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri hakkında bilgi edinmek amacıyla alınan su değme açısı ölçümleri sonucu bulunan değer $89,0 \pm 0,1^\circ$ ’dir (Şekil 5.2). Yapılan bir çalışmada hidrojen sonlu silisyum yüzeyler için su değme açısı 99° olarak bulunmuştur (Capia Campos , Paulusse ve Zuilhof, 2010).

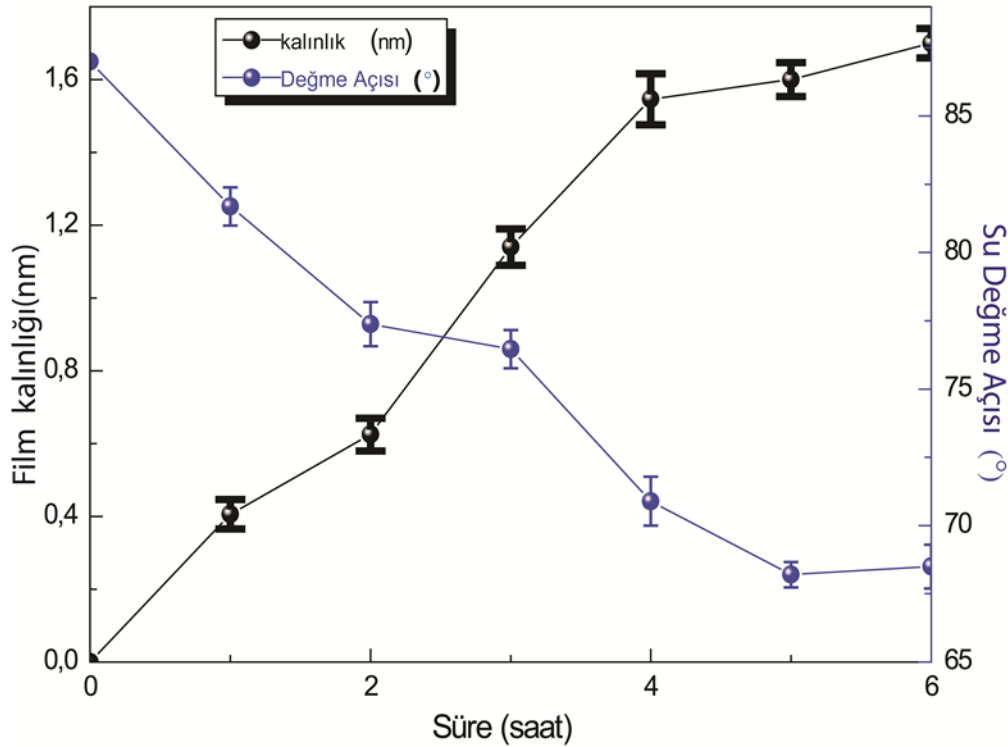


Şekil 5.2. Si-H yüzeyine ait su değme açısı görüntüsü

5.2. Si-ED Yüzeylerin Karakterizasyonu

5.2.1. ED molekülünün bağlanmasına ışınlama süresinin etkisi

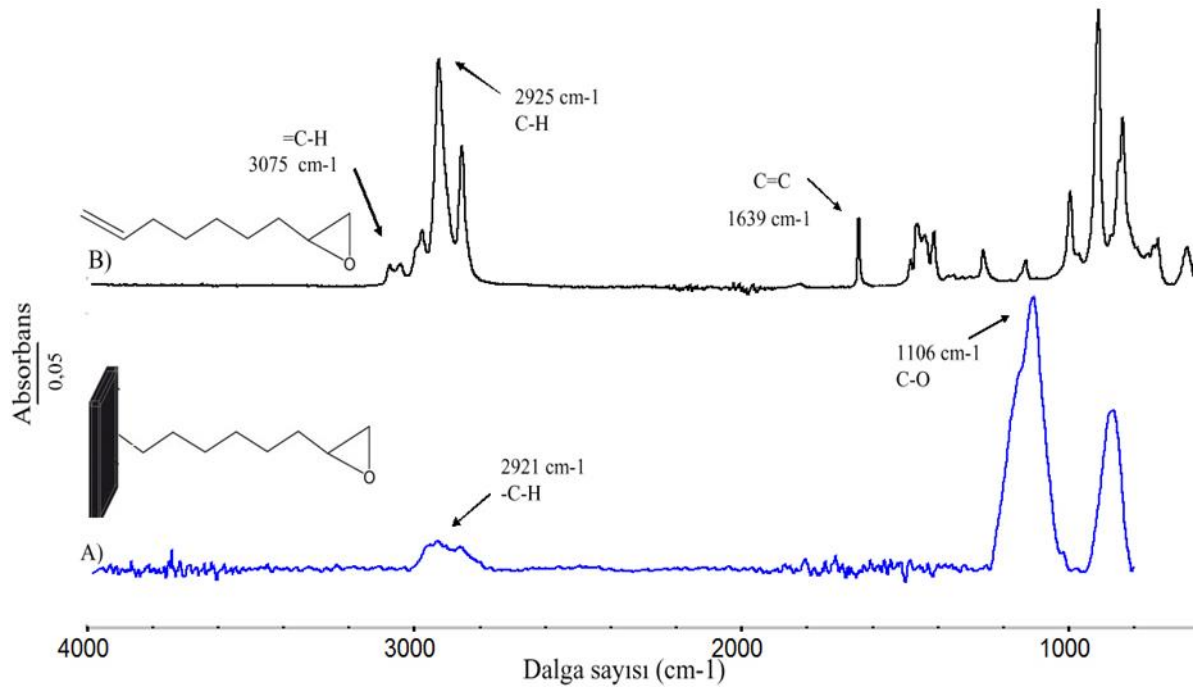
Hidrojen sonlu yüzeylere ED molekülünün bağlanması aşamasında en uygun sürenin bulunması için farklı ışınlama sürelerine maruz bırakılan yüzeylerin kalınlık ve su değme açısı ölçümleri alınmıştır. Işınlama süresi arttıkça yüzeyde bağlanmanın artması ve 4 saatlik ışınlama süresinden sonra yüzey kalınlığının yaklaşık olarak aynı değerde sabit kalması bu sürede yüzeye bağlanmanın tamamlandığını ve sürenin artmasının bağlanma yoğunluğunu arttırmadığını göstermektedir. Yüzeylerin su değme açıları ölçüldüğünde süre arttıkça yüzeyin hidrofiliği artmaktadır ve 4 saatlik süre sonunda $70,9 \pm 0,9^\circ$ 'de (Şekil 5.3) sabit kalmaktadır. 4 saatlik süre sonrasında ışınlama süresi arttırılsa da film kalınlığı ve su değme açısı hemen hemen sabit kaldığı için ED molekülünün yüzeye bağlanmasında uygun ışınlama süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. Işınlama süresinin ED molekülünün bağlanmasına etkisi (ışınlama süresi ile yüzeydeki film kalınlığı ve su değme açısını değişimi)

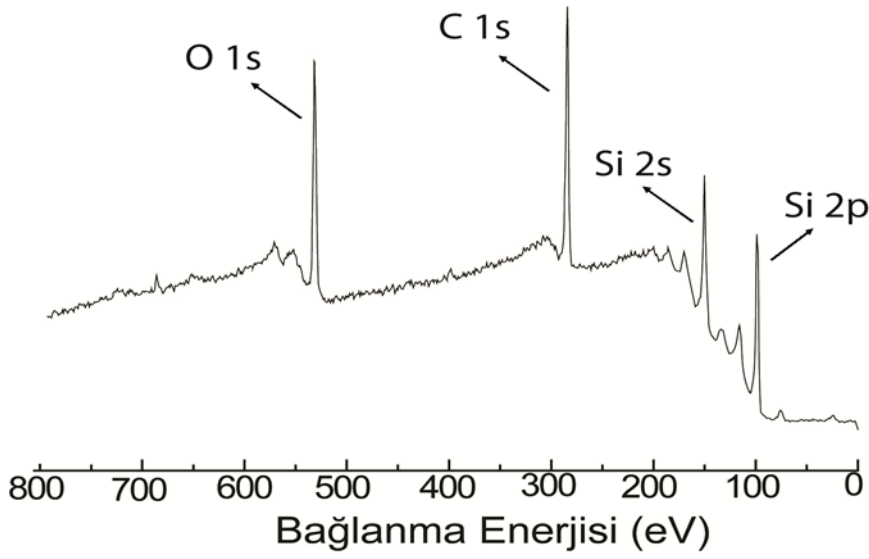
5.2.3. Si-ED yüzeylerin karakterizasyonu

Hazırlanmış olan hidrojen sonlu yüzeylere UV ışık yardımıyla ED molekülünün bağlanması ile elde edilen yüzeye ve saf haldeki ED molekülüne ait IR spektrumu Şekil 5.4'te verilmiştir. 2916 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilmesine, 1106 cm^{-1} 'deki pik ise C-O gerilmesine aittir. Saf haldeki molekül ile yüzeydeki moleküle ait spektrumlar karşılaştırıldığında saf haldeki molekülde 3075 cm^{-1} 'de =C-H gerilmesi ve 1639 cm^{-1} 'de C=C gerilmesine ait piklerin, yüzeye bağlı molekülün spektrumunda gözlenmemesi moleküldeki çift bağın açılarak yüzeye bağlanmanın gerçekleştiğinin göstergesidir.



Şekil 5.4. A) Si-ED yüzeyine ve B) saf ED molekülüne ait IR spektrumu

Si-ED yüzeylerin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla alınan XPS genel tarama spekturumu Şekil 5.5'te verilmektedir. 535 eV civarındaki pik O 1s atomuna, 285 eV civarındaki pik ise C1s atomuna aittir. Si-ED yüzeyler için 4 saatlik ışınlama süresinde elde edilen filmlerin kalınlığı 10 nm'den küçük olduğu için silisyum piki gözlenmektedir (Caykara ve Zengin, 2012). Teorik olarak yüzeyin tamamen epoksi bileşiği ile kaplandığı düşünülmektedir. Yüzeyin kimyasal bileşimi incelendiğinde (Çizelge 5.1) atom yüzdelерinin epoksi bileşiğinin kimyasal bileşimine yakın olması bu durumu destekler niteliktedir.

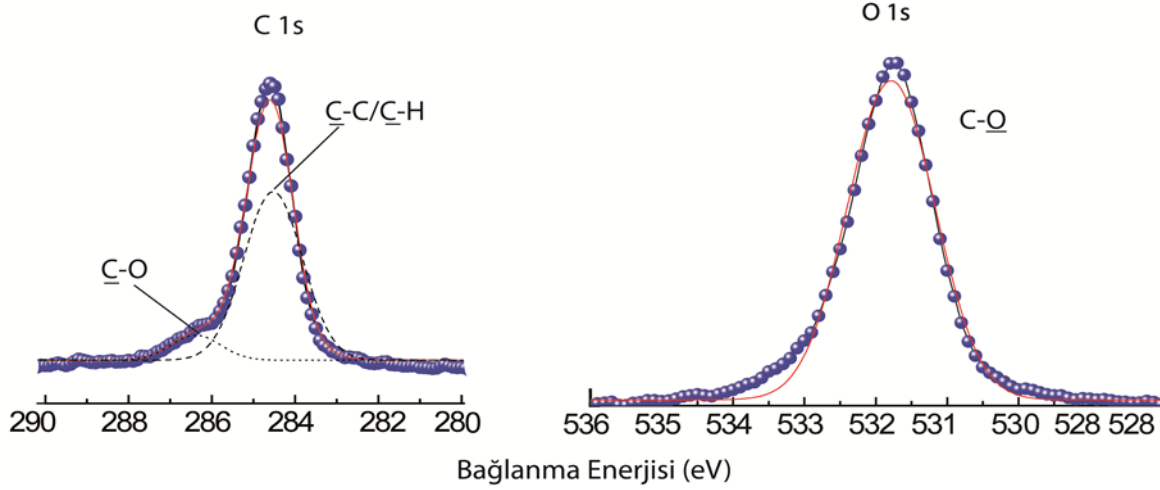


Şekil 5.5. Si-ED yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumu

Çizelge 5.1. Si-ED yüzeylerin bağlanma enerjileri ve atomik bileşimleri

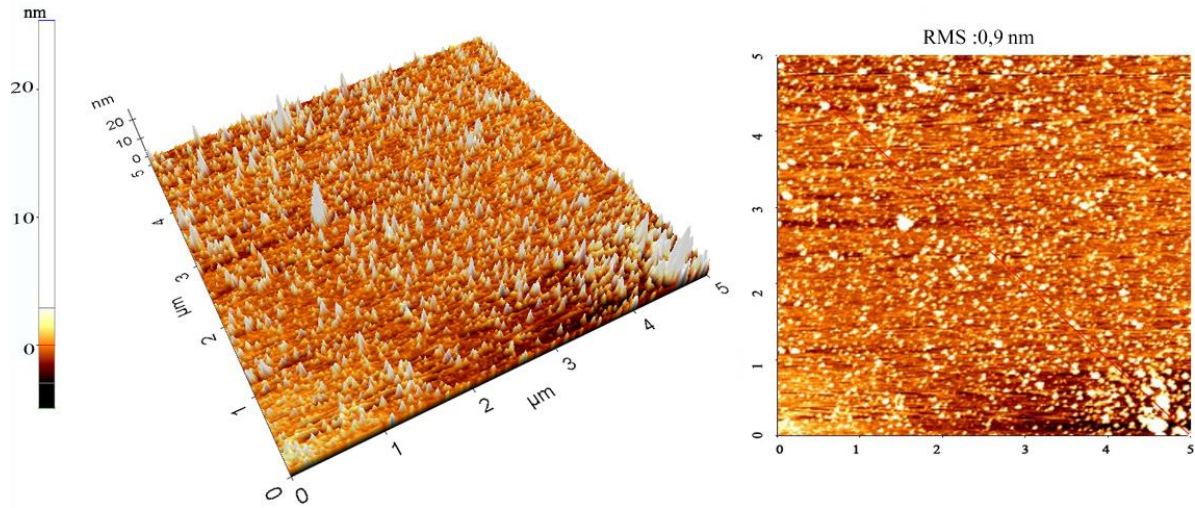
Yüzey	O1s	C1s		Si 2p
	C-O	C-O	C-C/C-H	Si
Si-ED yüzey				
Enerji(eV)	532,0	286,3	285,0	108,0
Derişim(%)	25,2	60,2		11,5

Si-ED yüzeyde C 1s ve O 1s atomlarına ait XPS kısmi tarama spektrumları Şekil 5.6'da verilmektedir. ED molekülü yapısında iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomu ve bir tane kimyasal çevrede oksijen atomu bulunmaktadır. C 1s atomuna ait XPS spektrumunda C-C/C-H bağına ait bağlanma enerjisi 285,0 eV, C-O bağına ait bağlanma enerjisi 286,3 eV olarak bulunmuştur. O 1s atomuna ait XPS spektrumunda ise C-O bağına ait bağlanma enerjisi 532,0 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler literatür ile uyum içindedir (Caykara ve Demirci, 2013).



Şekil 5.6. Si-ED yüzeylerin C 1s ve O 1s kısmi tarama XPS spektrumları

Si-ED yüzeylerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi almak için alınan 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri Şekil 5.7’de verilmiştir. AFM görüntülerine göre rms değeri 0,9 nm olarak bulunmuştur. Hidrojen sonlu yüzeyin rms değeri 0,4 nm iken Si-ED yüzeyin rms değerinin 0,9 nm olması yüzey pürüzlülüğünün arttığının dolayısıyla yüzeye ED molekülünün bağlandığının bir göstergesidir.



Şekil 5.7. Si-ED yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

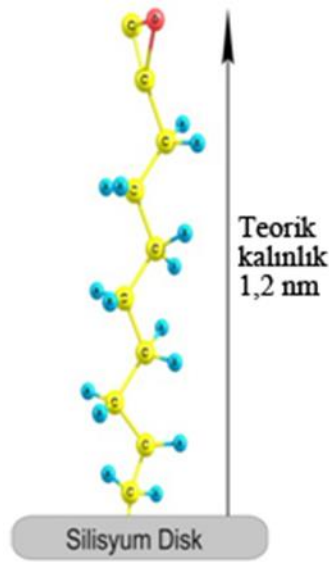
Si-ED yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri hakkında bilgi almak üzere alınan su değme açısı değeri ve su damlacığına ait görüntü Şekil 5.8’de verilmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre Si-ED yüzeyler için su değme açısı $70,9 \pm 0,9^\circ$ olarak bulunmuştur. Nguyen, Baggerman, Paulusse, Rijn ve Zuilhof (2011) yaptığı bir çalışmada Si-ED

yüzeyine ait su değme açısı $71 \pm 1^\circ$ olarak bulunmuştur (Nguyen, Baggerman, Paulusse, Rijn ve Zuilhof, 2011). Hidrojen sonlu yüzeylerin su değme açısı 89° iken Si-ED yüzeylere ait su değme açısının $70,9 \pm 0,9^\circ$ olarak bulunması yüzeyin hidrofilik karakterinin arttığını, hidrojen sonlu yüzeylere ED moleküllerinin bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.8. Si-ED yüzeyine ait su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü

Si-ED yüzeylerin DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan teorik yüzey kalınlığı $1,2 \text{ nm}$ 'dir (Şekil 5.9). Elipsometre cihazı ile alınan ölçüm sonuçlarına göre bulunan deneysel yüzey kalınlığı $1,7 \text{ nm}$ 'dir. Tahir ve diğerlerinin (2014) yaptığı bir çalışmada Si-ED yüzeyine ait yüzey kalınlığı $1,1 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur (Tahir ve diğerleri, 2014). Burada deneysel olarak bulunan yüzey kalınlığı değerinin, teorik olarak hesaplanan yüzey kalınlığı değerinin iki katından küçük olması moleküllerin yüzeye tek tabaka halinde bağlandığının kanıtıdır.

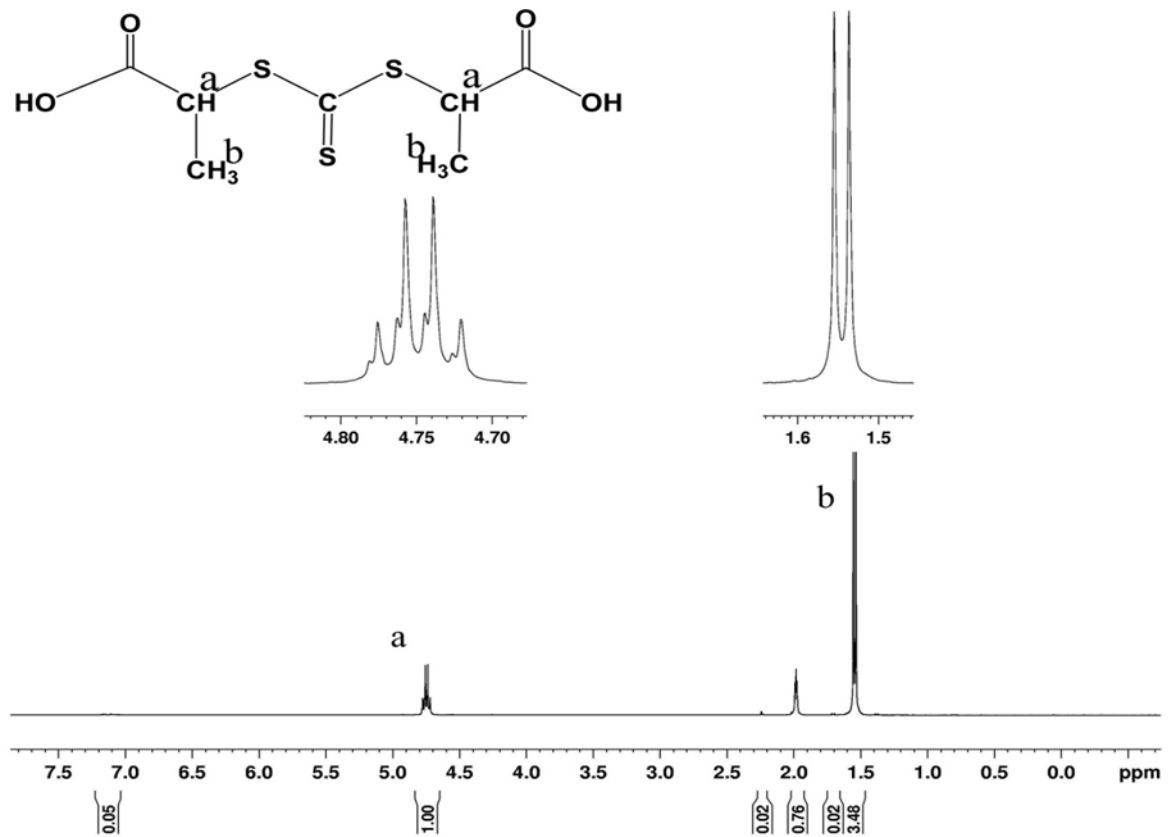


Şekil 5.9. Si-ED yüzeylerin teorik yüzey kalınlığı

5.3. BPAT Karakterizasyonu

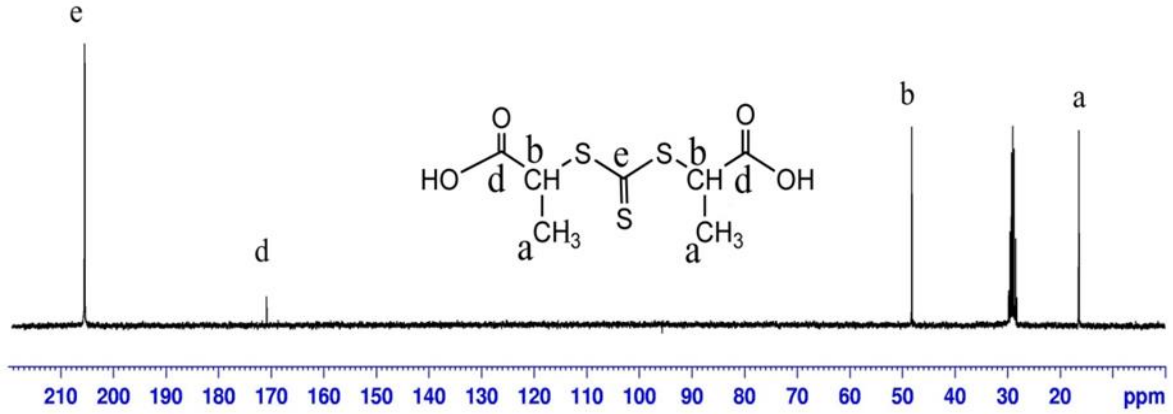
Biyouyumlu bir monomer olan 4-akrilil morfolinin RAFT ile polimerleştirilmesi için gerekli olan RAFT ajanının sentezi ve karakterizasyonu oldukça önemlidir. İki ucundan karboksilik asit grubuna sahip simetrik bis-2-(propiyonik asit) tritiyokarbonat molekülü her iki zincir ucundan polimerleşmenin gerçekleştirilebilmesi açısından avantajlıdır. Sentezlenmiş olan RAFT ajanı GA-FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve TOF-MS teknikleri ile karakterize edilmiştir.

BPAT molekülü CDCl_3 içerisinde çözülerek ^1H -NMR ölçümleri alınmıştır. Şekil 5.10'da verilen ^1H -NMR spektrumuna göre 1,5 ppm'deki pik metil protonlarına aittir ve komşu karbon atomuna bağlı 1 tane hidrojen olduğu için pik ikiye yarılmış olarak gözlenmektedir. 4,8 ppm'deki pik karbonil karbona komşu -CH protonuna aittir. Komşu karbon atomuna bağlı 3 tane eşdeğer proton olduğu için pik dörde yarılmıştır. Karboksilik asit grubuna ait proton 10-12 ppm arasında pik verdiği için spektrumda gözlenmemektedir.



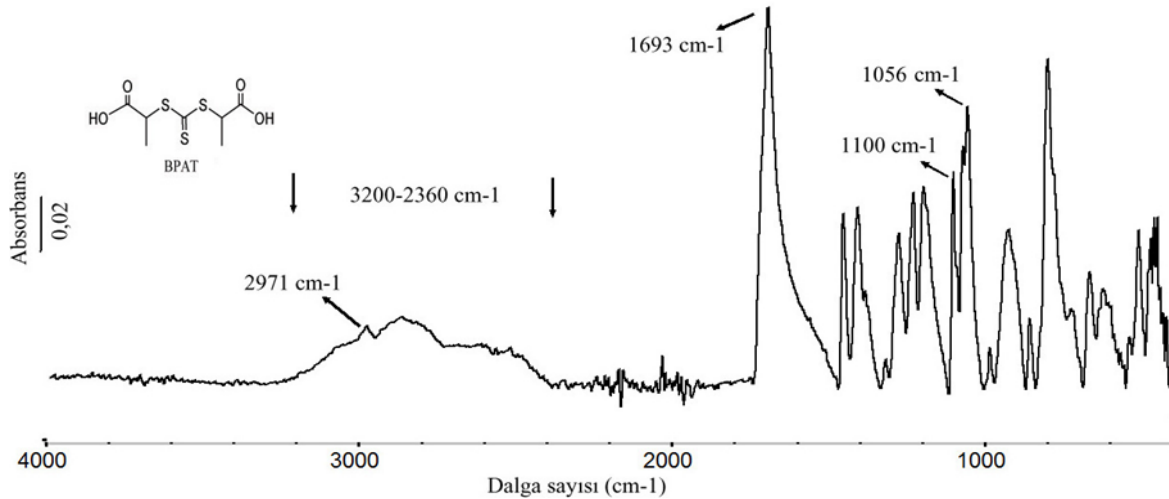
Şekil 5.10. BPAT molekülüne ait ^1H -NMRspektrumu

Şekil 5.11’de verilen ^{13}C -NMR spektrumunda molekülde 4 farklı çevreye sahip karbon atomu olmasına bağlı olarak spektrumda 4 farklı pik gözlenmektedir. 17 ppm civarındaki pik metil karbonuna, 50 ppm civarındaki pik karbonil karbonuna komşu -C-H karbonuna aittir. 170 ppm civarındaki pik karbonil karbonuna ve 205 ppm civarındaki pik ise kükürt atomuna çift bağla bağlı karbon atomuna (S=C) aittir.



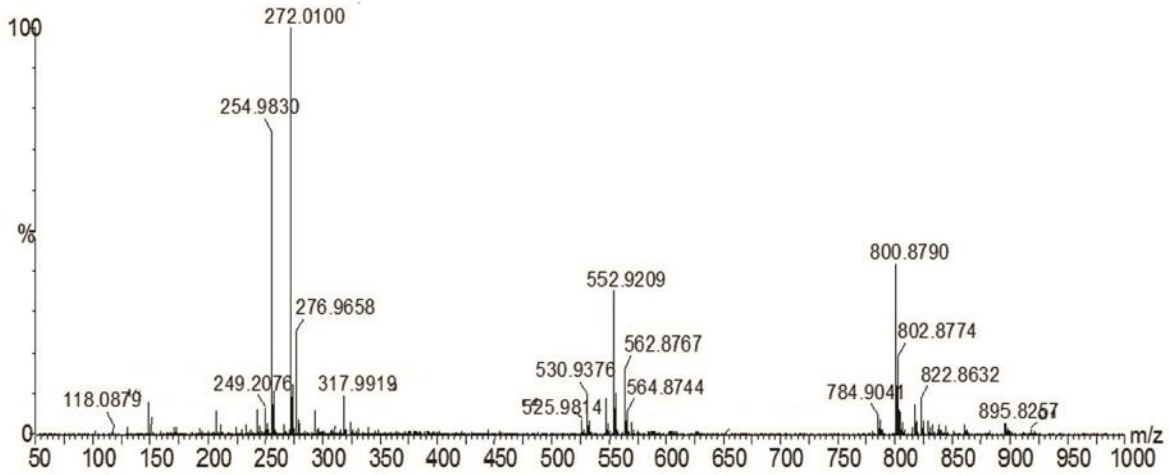
Şekil 5.11. BPAT molekülüne ait ^{13}C -NMR spektrumu

IR spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel grupların tayin edilebilmesi açısından oldukça önemlidir. Sentezlenen RAFT ajanına ait IR spektrumu Şekil 5.12’de verilmiştir. Spektrumda 2971 cm^{-1} ’deki bant metil grubuna ait C-H gerilmesine, $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş bant karboksilik asit grubuna ait O-H gerilmesine aittir. 1693 cm^{-1} ’deki şiddetli bant gerilmesi karbonil grubu ait C=O gerilmesinden, 1056 cm^{-1} ’deki bant S=C gerilmesinden, 1100 cm^{-1} ’deki bant ise C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.12. BPAT molekülüne ait IR spektrumu

BPAT molekülüne ait TOF-MS spektrumu Şekil 5.13'te verilmektedir. Spektrumda 254,9 m/z değerindeki pik BPAT molekülünün mol kütesini vermektedir. Spektrumda şiddeti en yüksek olan pik ile moleküler iyon piki arasında 18 m/z birimlik bir fark bulunmaktadır. Bu fark ölçüm alınırken ortamdan gelen nemden kaynaklanmaktadır.



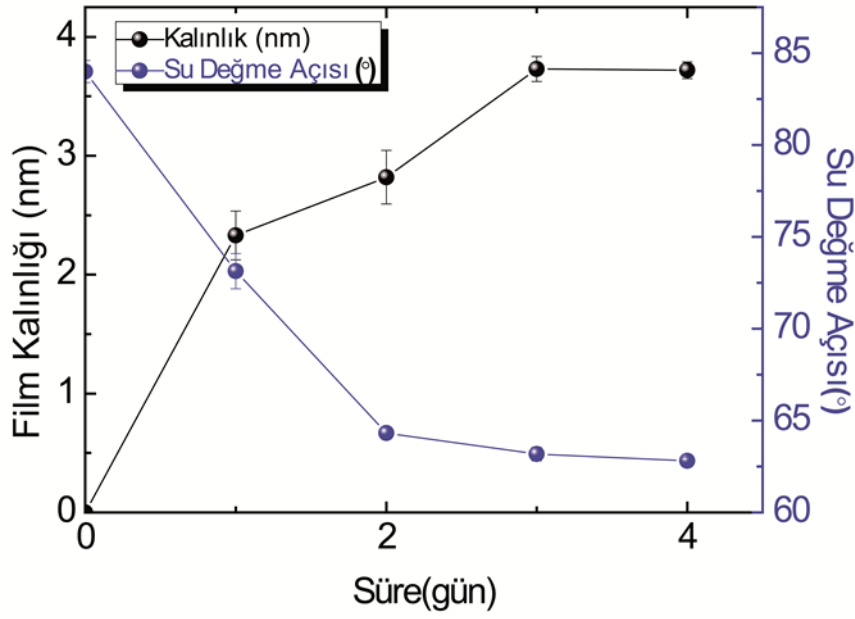
Şekil 5.13. BPAT molekülüne ait TOF-MS spektrumu

Saf maddelerin erime noktaları erime boyunca sabittir. BPAT molekülü için erime noktası 152°C olarak bulunmuştur ve erime boyunca sıcaklığın sabit kalması maddenin saf olarak elde edildiğini göstermektedir.

5.4. Si-BPAT Yüzeylerin Karakterizasyonu

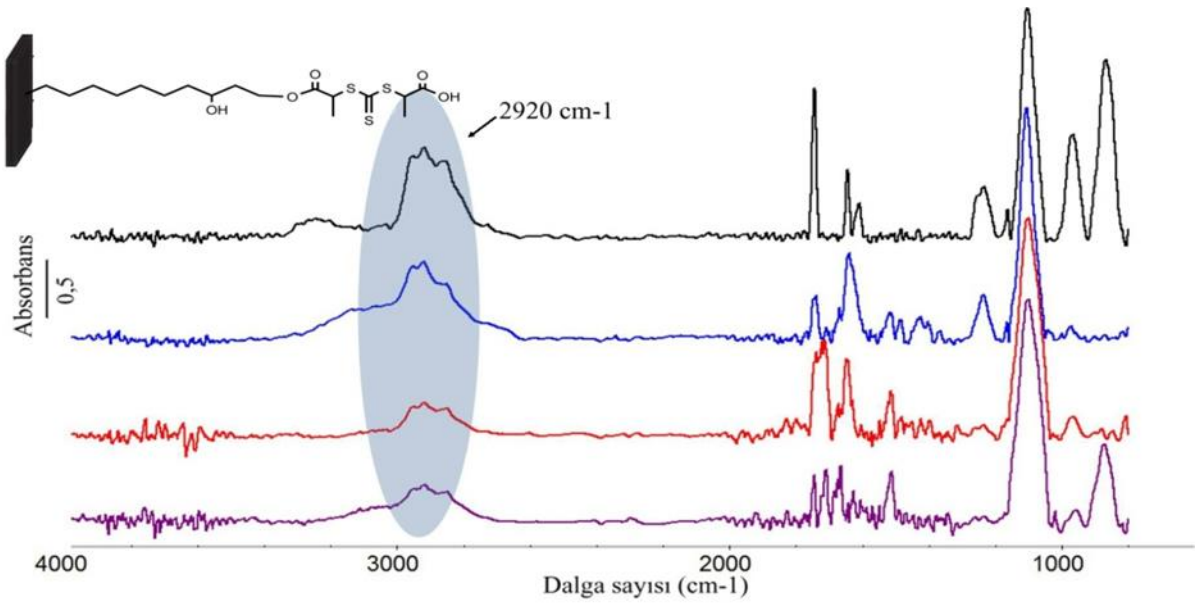
5.4.1. BPAT bağlanmasında uygun tepkime süresinin belirlenmesi

Si-ED yüzeylerin hazırlanması ve karakterizasyonu sonrası bu yüzeylere RAFT ajanı bağlanması aşamasında en uygun tepkime süresini bulmak amacıyla tepkime koşulları aynı tutularak 4 farklı sürede (1, 2, 3 ve 4 gün) yüzeyler hazırlanmıştır. Her bir yüzey için kalınlık ve su değme açıları ölçülerek tepkime süresine karşı grafiğe alındığında (Şekil 5.14) tepkime süresi arttıkça 3 günlük tepkime süresine kadar film kalınlığının arttığı, su değme açısının ise azaldığı gözlenmiştir. 3 günlük tepkime süresinden itibaren tepkime süresi artsa da film kalınlığı ve değme açısında belirgin bir değişim olmamıştır. Bu nedenle BPAT molekülünün bağlanması aşamasında uygun tepkime süresi 3 gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.14. BPAT molekülünün bağlanmasında tepkime süresinin etkisi (ışınlama süresi ile yüzeydeki film kalınlığı ve su değme açısını değişimi)

Si-BPAT yüzeylerin hazırlanmasında en uygun sürenin bulunması amacıyla hazırlanan her bir yüzeyin GA-FTIR spektrumu alındığında (Şekil 5.15), alifatik C-H gerilmelerine ait bant şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum tepkime süresinin artmasıyla birlikte yüzeydeki moleküllerde metil gruplarının sayısının ve dolayısıyla yüzeye bağlanan BPAT molekülünün arttığının kanıtıdır.

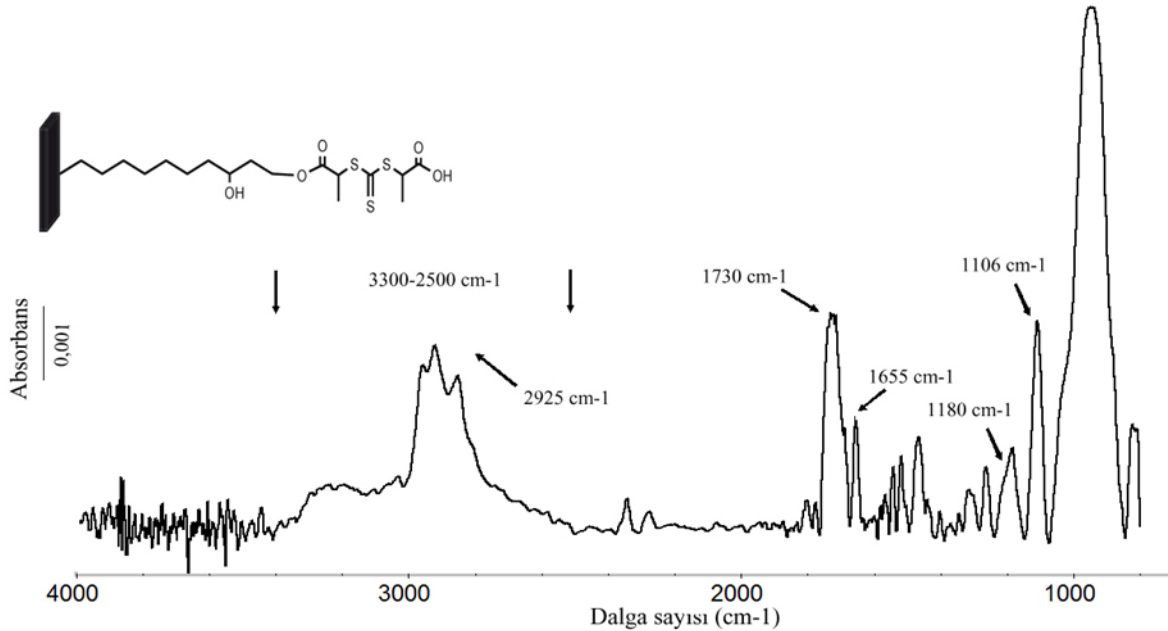


Şekil 5.15. Farklı tepkime sürelerinde hazırlanan Si-BPAT yüzeylere ait GA-FTIR spektrumları

5.4.2. Si-BPAT yüzeylerin karakterizasyonu

Si-ED yüzeyler üzerine BPAT molekülünün bağlanması amacıyla yapılan çalışmada uygun tepkime süresi 3 gün olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sonraki basamaklar için 3 günlük tepkime süresi kullanılarak BPAT bağlı yüzeyler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

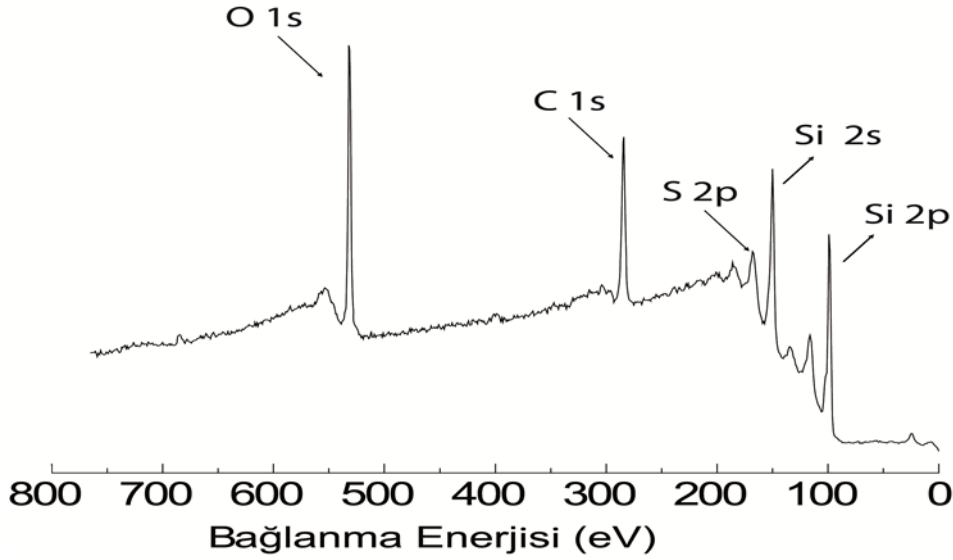
Si-BPAT yüzeylerin karakterizasyonu, yüzeydeki moleküllere ait fonksiyonel gruplar hakkında bilgi almak amacıyla GA-FTIR ölçümleri alınmıştır (Şekil 5.16). Elde edilen IR spektrumunda 2925 cm^{-1} 'deki bant alifatik C-H gerilmesine, $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ deki yayvan bant karboksilik asit grubuna ait O-H gerilmesine ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$), 1730 cm^{-1} 'deki bant ester grubuna ait C=O gerilmesine, 1655 cm^{-1} deki pik karboksilik asit grubun ait C=O gerilmesine, 1180 cm^{-1} 'deki bant C=S gerilmesine ve 1106 cm^{-1} 'deki bant ise C-O gerilmesine aittir. Si-ED yüzeylere ait IR spektrumundan farklı olarak Si-BPAT yüzeylerin IR spektrumlarında gözlenen karboksilik asit grubuna ait C=O ve O-H gerilmelerine ait bantların ve S=C grubuna ait gerilmelerin gözlenmesi yüzeye BPAT molekülünün bağlandığını göstermektedir.



Şekil 5.16. 3 günlük tepkime süresinde hazırlanan Si-BPAT sonlu yüzeye ait IR spektrumu

Si-BPAT yüzeyine ait genel tarama XPS spektrumunda (Şekil 5.17) 535 eV civarındaki pik O 1s, 285 eV civarındaki pik C 1s ve 165 eV civarındaki pik ise S 2p atomundan

kaynaklanmaktadır. Bu karakteristik piklerin varlığı yüzeye BPAT molekülünün bağlandığını kanıtlar niteliktedir. 3 günlük tepkime süresinde elde edilen Si-BPAT yüzeylerin film kalınlığı 10 nm'den küçük olduğu için XPS spektrumunda 110 eV civarına Si piki gözlenmektedir. Yüzeyin kimyasal bileşimi incelendiğinde yüzeyin ED-BPAT molekülüyle tamamen kaplandığı düşüncesini yüzde atomik bileşim desteklemektedir.



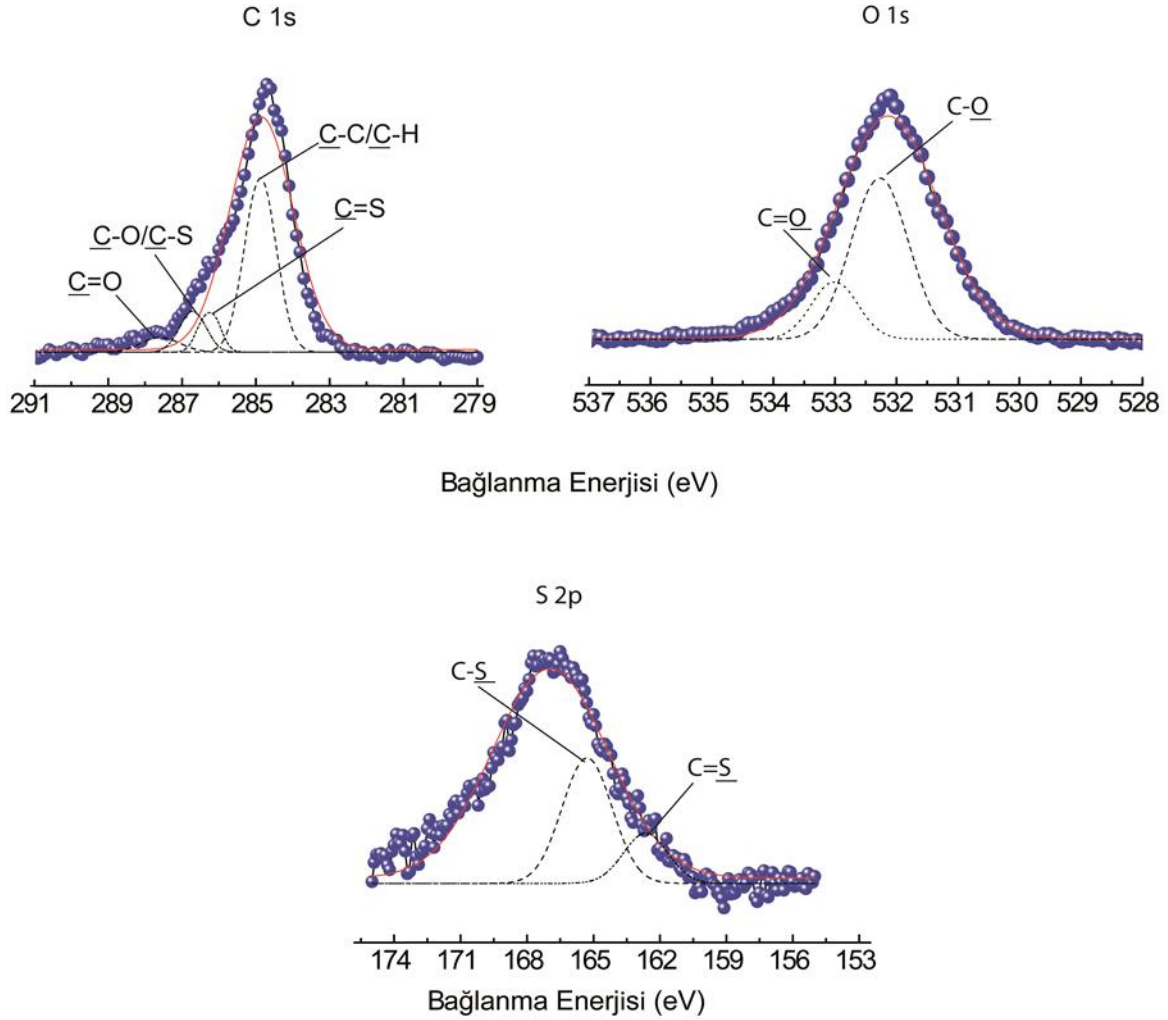
Şekil 5.17. Si-BPAT yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumu

Çizelge 5.2. Si-BPAT yüzeylere ait bağlanma enerjileri ve atomik bileşimleri

	O 1s		C 1s			S 2p		Si 2p
Yüzey	C=O	C-O	C=O	C-O/C-S	C-C/C-H	S-C	S=C	Si
Si-ED yüzey								
Enerji(Ev)	533,0	532,0	288,0	287,0	285,0	164,3	164,0	108,0
Derişim(%)	20,7		53,9			12,7		12,6

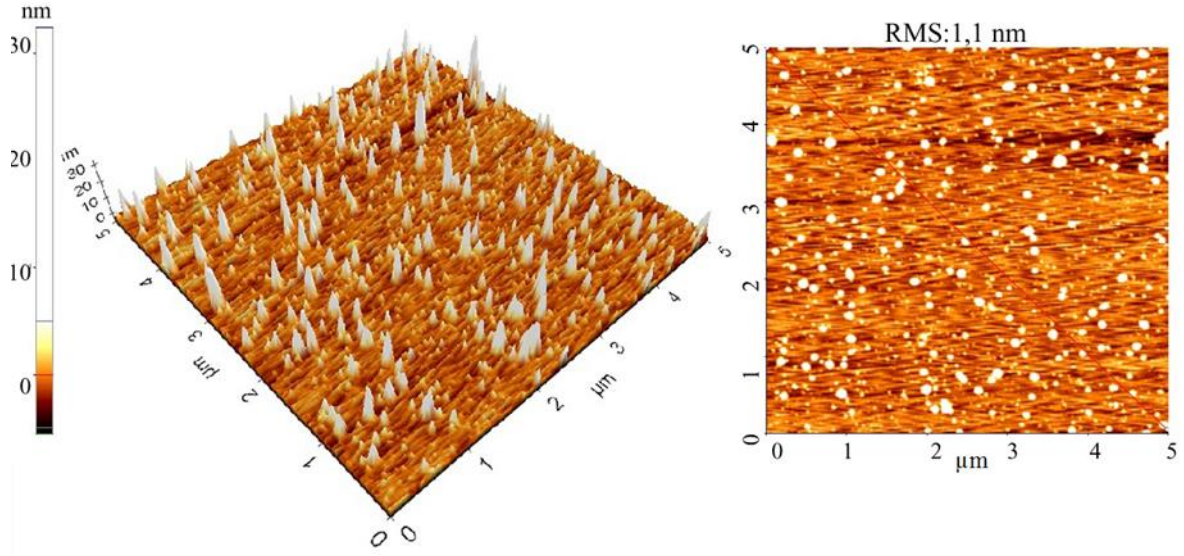
Şekil 5.18'de Si-BPAT yüzeydeki C 1s, O 1s ve S 2p atomlarına ait kısmi tarama XPS spektrumları verilmiştir. Si-BPAT yüzeylerde üç farklı çevreye sahip olan karbon atomu, iki farklı çevreye sahip oksijen atomu ve iki farklı çevreye sahip kükürt atomu bulunmaktadır. Spektrumlarda her bir farklı çevreye sahip atoma ait pikler gözlenmektedir. C 1s atomu için C=O bağına ait pik 288,0 eV, C-O/C-S bağına ait pik 287,0 eV, C-C/C-H bağına ait pik 285,0 eV, C=S bağına ait pik ise 286,5 eV'da gözlemlenmektedir. O 1s atomu için C=O bağına ait pik 533,0 eV, C-O bağına ait pik 532,0 eV'da gözlemlenmektedir. S 2p atomu için S-C bağına ait pik 165,0 eV, S=C bağına ait pik ise

162,3 eV’da gözlemlenmektedir. Bu değerler incelendiğinde literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir (Caykara ve Demirci, 2013).



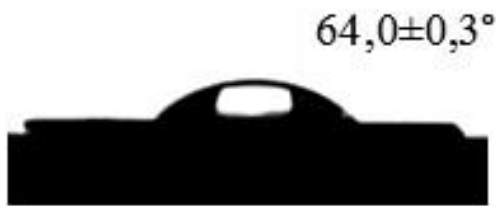
Şekil 5.18. Si-BPAT yüzeylerin C 1s, O 1s ve S 2p kısmi tarama XPS spektrumları

Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyin topografyası hakkında bilgi almak üzere alınan 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri Şekil 5.19’da verilmektedir. AFM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde topaklanmış görüntülerin olmaması yüzeye bağlanmanın homojen olduğunu göstermektedir. Si-ED yüzeylerin rms değeri 0,9 nm iken Si-BPAT yüzeyi için rms değeri 1,1 nm olarak bulunmuştur. Rms değerinin artması yüzey pürüzlülüğünün arttığının, dolayısıyla BPAT molekülünün yüzeye bağlandığının bir göstergesidir.



Şekil 5.19. BPAT sonlu yüzeylere ait AFM görüntüleri

RAFT ajanı sonlu yüzeylerin uç grubu karboksilik asit grubudur ve yüzeylere ait su değme açısı Şekil 5.20’de verildiği gibi $64,0 \pm 0,3^\circ$ olarak bulunmuştur. Caykara ve Zengin yaptığı bir çalışmada karboksilik asit uçlu yüzeyler için su değme açısı $35,2 \pm 0,2^\circ$ olarak bulunmuştur (Caykara ve Zengin, 2012). Si-ED yüzeylerin değme açısı 71° iken Si-BPAT yüzeylerin değme açısının 64° ’ye düşmesi yüzeye bağlanmaların olduğunu göstermektedir. Bu değerın literatürdeki değerden daha yüksek çıkması BPAT molekülünde bulunan hidrofob grupların yüzeyin hidrofob karakterini arttırmasından kaynaklanmaktadır.

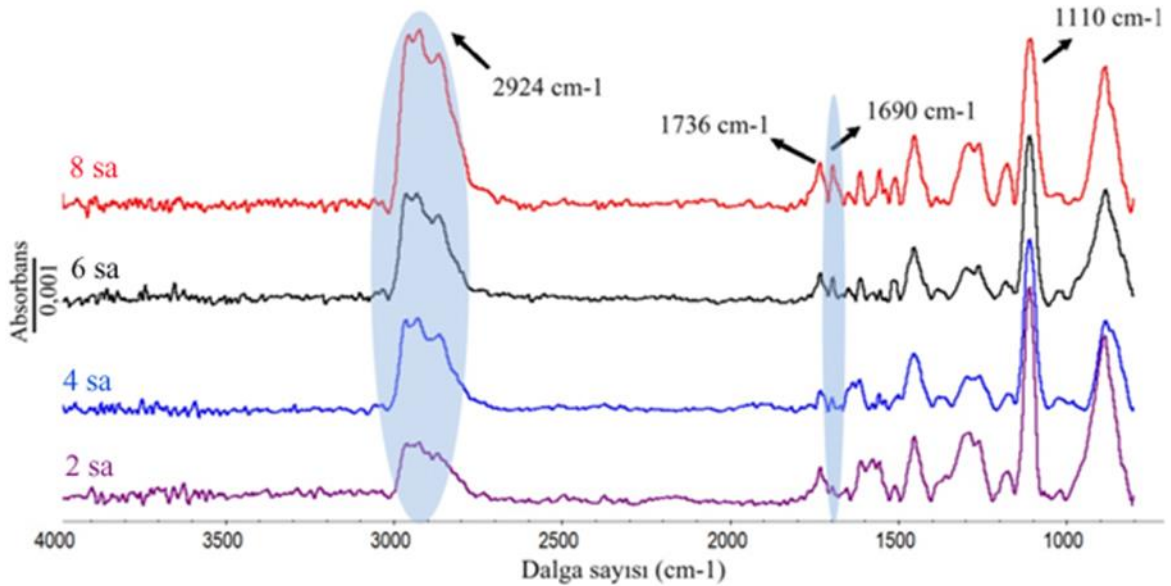


Şekil 5.20. Si-BPAT yüzeylere ait su değme açısı ölçümleri

Si-BPAT yüzeylerin DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan teorik yüzey kalınlığı 2,1 nm olarak bulunmuştur. Elipsometre cihazı ile alınan ölçüm sonuçlarına göre bulunan deneysel yüzey kalınlığı ise 3,7 nm’dir. Deneysel olarak bulunan yüzey kalınlığı değerinin teorik olarak hesaplanan yüzey kalınlığının iki katından küçük olması moleküllerin yüzeye tek tabaka halinde bağlandığının göstergesidir.

5.5. Polimer Fırçaların Karakterizasyonu ve Tepkime Süresinin İncelenmesi

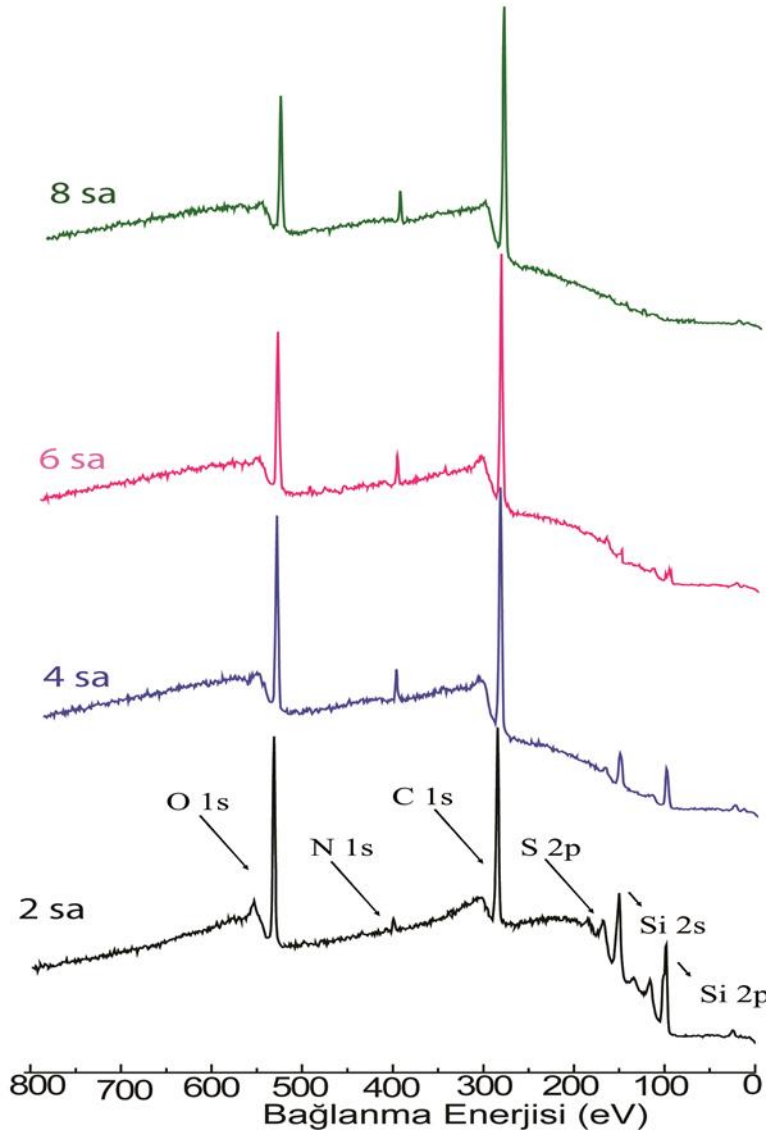
Tepkime süresinin polimer fırça eldesine etkisini incelemek amacıyla 4 farklı sürede polimer fırçalar hazırlanmış ve her bir polimer fırçanın IR spektrumu alınmıştır (Şekil 5.21). Spektrumda 2924 cm^{-1} 'deki bant alifatik -C-H gerilmesine, 1736 cm^{-1} 'deki bant karboksilik asit karboniline 1690 cm^{-1} 'deki bant amit grubuna ait C=O gerilmesine, 1110 cm^{-1} 'deki bant ise C-O gerilmesine aittir. Tepkime süresi arttıkça polimer zincirinin uzunluğunun artmasına bağlı olarak yüzeydeki alifatik gruplar artmaktadır. Spektrumda polimer zincirindeki alifatik grupların varlığına bağlı olarak 2924 cm^{-1} 'deki C-H ve amit grubunun varlığına bağlı olarak 1690 cm^{-1} 'deki amit karboniline ait pik şiddetinin artması, tepkime süresi arttıkça yüzeye bağlanmanın arttığını destekler niteliktedir.



Şekil 5.21. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimer fırçalara ait IR spektrumları

Polimer fırçaların elde edilmesi aşamasında farklı polimerleşme sürelerinde elde edilen polimer fırçaların her biri için XPS genel tarama ölçümleri Şekil 5.22'de verilmiştir. Elde edilen spektrumda 535 eV civarındaki pik O 1s atomuna, 400 eV civarındaki pik monomer yapısındaki halkada bulunan N 1s atomuna, 285 eV civarındaki pik C 1s atomuna, 165 eV civarındaki pik S 2p atomuna ve 110 eV civarındaki pik ise Si atomuna aittir. Si-BPAT sonlu yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumunda azot atomuna ait pik gözlenmezken polimer fırçaların XPS genel tarama spektrumunda azot atomuna ait pik gözlenmesi yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğini göstergesidir. Genel olarak polimerleşme süresi

arttıkça kimyasal bileşim yüzdelerinde azot yüzdesinin artması, kükürt ve silisyum yüzdesinin azalması ayrıca film kalınlığının 10 nm'yi geçtiğinde ise Si pikinin gözlenmemesi gerekmektedir. Çünkü XPS ölçümlerinde film kalınlığı 10 nm'yi geçerse X-ışınlarının giriciliğinin azalması sebebiyle Si piki gözlemlenemez (Caykara ve Zengin, 2012). Polimer fırçaların eldesinde tepkime süresi ile atomik bileşimlerin değişimine ait değişim (Çizelge 5.3) incelendiğinde polimerleşme süresi arttıkça azot yüzdesinin arttığı, kükürt ve silisyum yüzdelerinin azaldığı, polimer fırçaların kimyasal kompozisyonunun monomerin kimyasal kompozisyonuna yaklaştığı görülmektedir. Tepkime süresi 6 saat olduğunda yüzey kalınlığı 10 nm'yi geçtiği için Si piki gözlemlenmemektedir.

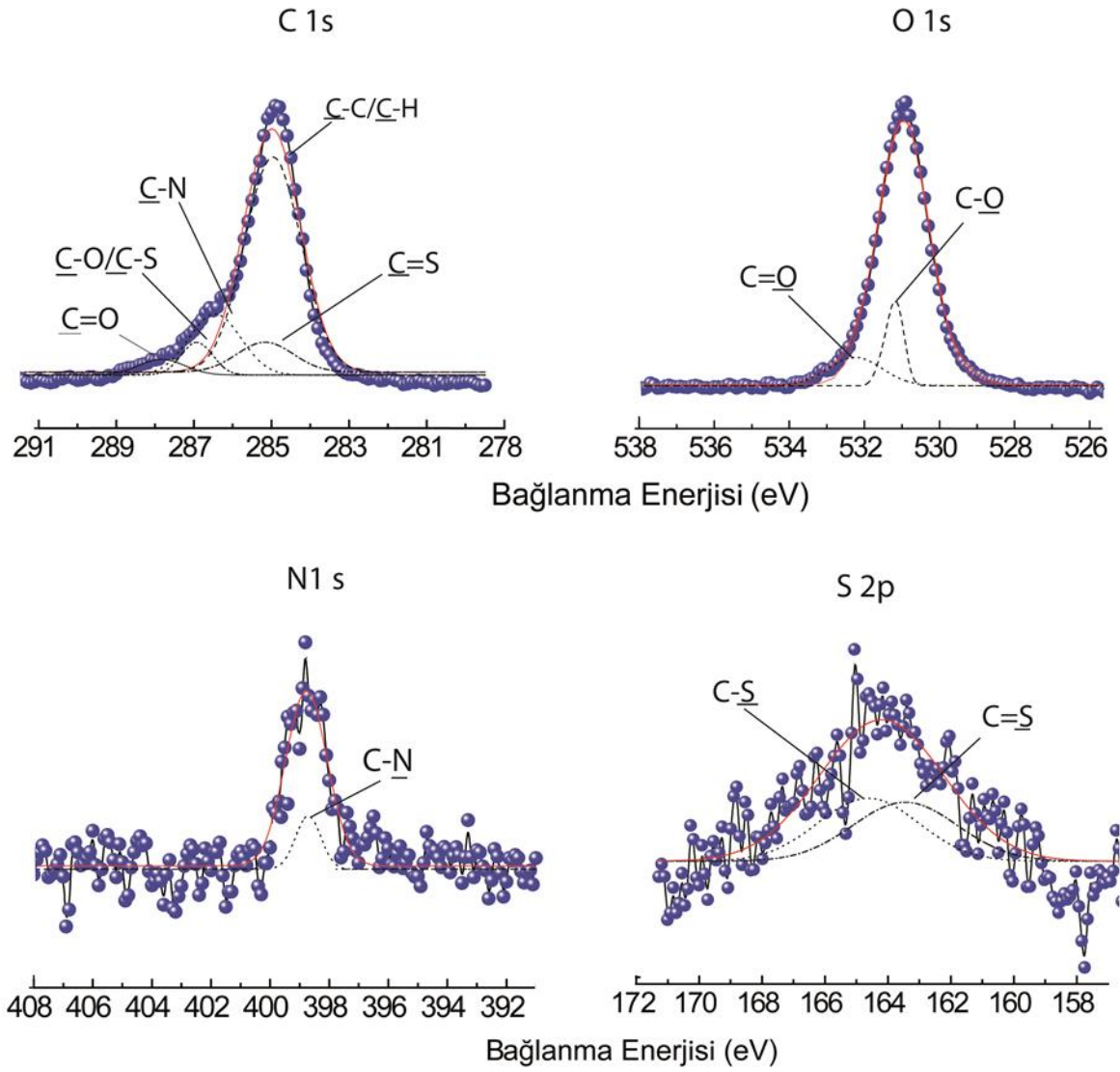


Şekil 5.22. Polimer fırçalara ait XPS genel tarama spektrumu

Çizelge 5.3. Farklı sürelerde elde edilen polimerik fırçalara ait bağlanma enerjileri ve atomik derişimleri

	O1s		N1s		C1sS			S2p		Si2p
Yüzey	C= <u>O</u>	C- <u>O</u>	C- <u>N</u>	<u>C</u> =O	<u>C</u> -O/C-S	<u>C</u> -N	<u>C</u> -C/C-H	<u>S</u> -C	<u>S</u> =C	Si
Süre, 2 sa										
Enerji (Ev)	533,8	535,4	399,8	288,0	286,0	286,5	285,0	164,2	164,0	108,0
Derişim(%)	25,2		2,5		58,7			3		10,7
Süre, 4 sa										
Enerji (Ev)	533,8	535,4	399,8	288,0	286,0	286,5	285,0	164,2	164,0	108,0
Derişim(%)	21,0		4,0		66,1			1,5		1,5
Süre, 6 sa										
Enerji (Ev)	533,8	535,4	399,8	288,0	286,0	286,5	285,0	164,2	164,0	108,0
Derişim(%)	18,5		7,2		71,5			1,2		--
Süre, 8 sa										
Enerji (Ev)	533,8	535,4	399,8	288,0	286,0	286,5	285,0	164,2	164,0	108,0
Derişim(%)	18,0		7,4		74,6			--		--

Yüzeyde polimerleşme ile elde edilen polimer fırçalar için 4 saatlik polimer fırçaya ait XPS kısmi tarama spektrumları Şekil 5.23'te verilmektedir. Polimer fırçalarda dört farklı kimyasal çevreye sahip olan karbon atomu, iki farklı kimyasal çevreye sahip oksijen atomu, iki farklı kimyasal çevreye sahip kükürt atomu ve azot atomu bulunmaktadır. Spektrumlarda her bir farklı kimyasal çevreye sahip atoma ait pikler gözlenmiştir. C 1s atomu için C=O bağına ait pik 288,0 eV, C-O/C-S bağına ait pik 286,0 eV, C-N bağına ait pik 286,5 eV ve C-C/C-H bağına ait pik 285,0 eV 'da gözlemlenmektedir. O 1s atomu için C=O bağına ait pik 533,8 eV, C-O bağına ait pik 532,4 eV'da gözlemlenmektedir. N 1s atomu için C-N bağına ait pik 399 eV, S 2p atomu için S-C bağına ait pik 164,2 eV, S=C bağına ait pik ise 164,0 eV'da gözlemlenmektedir. Bu değerler incelendiğinde literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir.



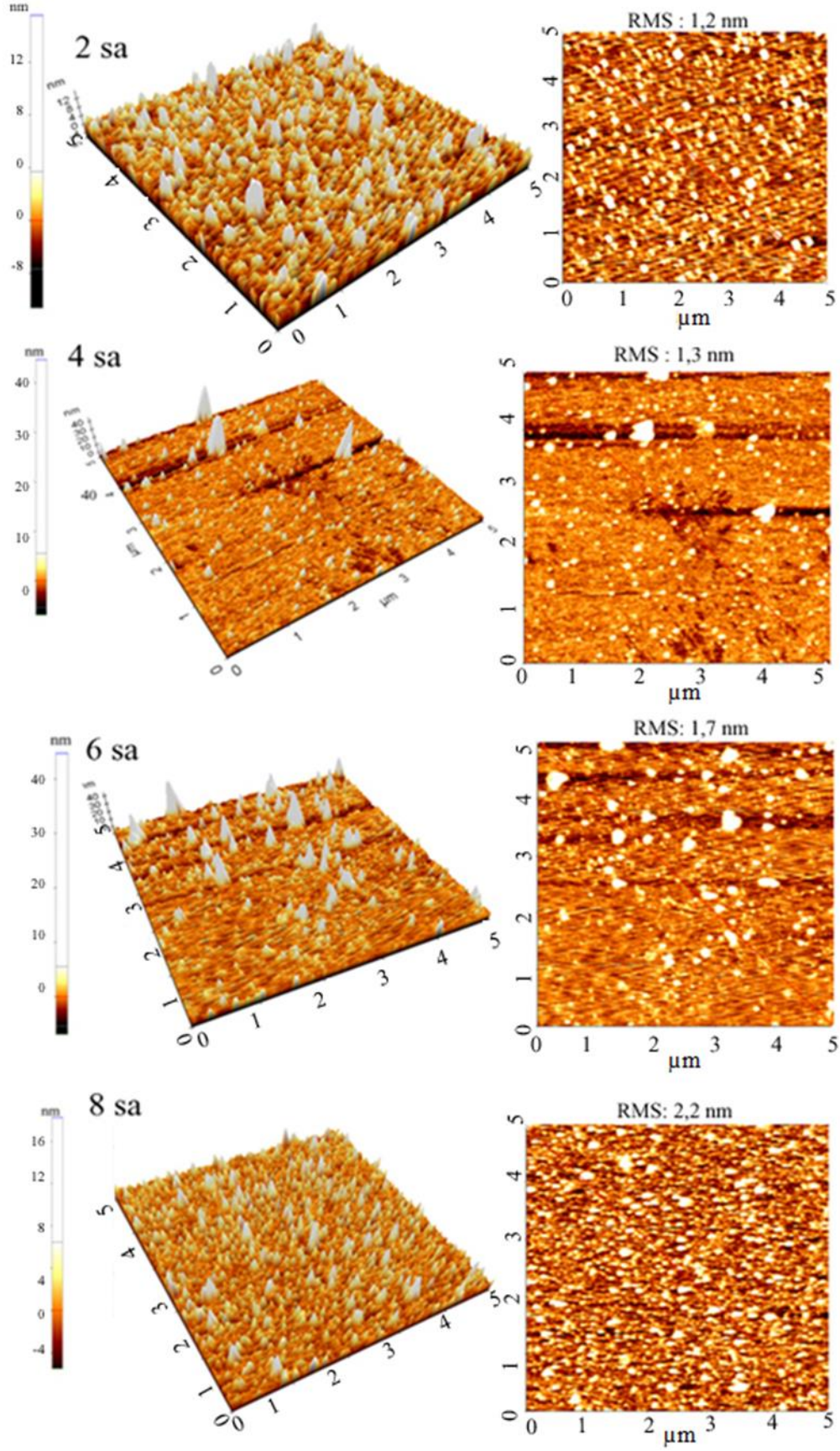
Şekil 5.23. Polimer fırçalara ait C 1s, O 1s, N 1s ve S 2p kısmi tarama XPS spektrumları

Farklı polimerleşme sürelerinde elde edilen her bir polimer fırça için kalınlık ve su değme açısı ölçümleri Çizelge 5.4'te verilmektedir. RAFT ajanı sonlu yüzeylere ait su değme açısı (64°) ile kıyaslandığında polimer yapısında alifatik grupların varlığına bağlı olarak polimer yüzeylerin hidrofobik karakterinin arttığı ve polimerleşme süresi arttıkça hidrofob karakterin artmaya devam ettiği gözlenmiştir. Aynı şekilde polimerleşme süresinin artmasına bağlı olarak yüzeydeki polimer zincirinin uzunluğu arttığı için film kalınlığının değeri artmıştır. Her bir yüzey için çözeltideki polimerin mol kütlesi değerinin artıyor olması da bu durumu destekler niteliktedir.

Çizelge 5.4. Polimer fırçalara ait film kalınlıkları ve su değme açısı ölçümleri

Tepkime süresi(sa)	Su değme Açısı (°)	Film kalınlığı(nm)
2 saat	82,1±0,1° 	4,1±0,1
4saat	89,1±0,8° 	9,8±0,1
6 saat	91,5±0,9° 	16,5±0,1
8 saat	103,4±0,5° 	23,1±0,1

Polimer fırçalara ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.24) tepkime süresinin artmasıyla birlikte yüzeye bağlanan polimer zincirlerin artmasına bağlı olarak yüzeyin pürüzlülüğünün bir ölçütü olan rms değeri artmıştır.



Şekil 5.24. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimer fırçalara ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

5.6. Arayüzey Vasıtalı RAFT Polimerleşme Kinetiği

Polimer fırçaların elde edilmesi aşamasında NAM, AIBN, BPAT, trioksan ve dioksan bulunan ortama RAFT ajanı sonlu yüzeyler konarak çözeltide ve yüzey üzerinde polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Burada ortama RAFT ajanı konmasının nedeni çözeltide meydana gelen polimerleşmenin de kontrollü bir şekilde gerçekleşmesinin sağlanmasıdır. Her bir polimerleşme süresinde hazırlanan çözeltideki polimerin mol kütlesi $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiştir ve ayrıca teorik mol kütleleri de hesaplanmıştır. Polimer fırçaların karakterizasyonu ve kinetik analizi aşamasında yüzeyler üzerindeki polimerlerin mol kütlelerinin çözeltideki polimerlerin mol kütlelerine eşit olduğu kabul edilmiştir (Zengin, Karakose ve Çaykara, 2013).

^1H -NMR ile mol kütlesi hesabı: Elde edilen her bir polimer numunesi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmıştır. Spektrumlarda polimer zincirinde halkada bulunan C-H protonlarına ait pikin integral alanı kullanılarak her polimerleşme süresindeki polimerin mol kütlesi hesaplanmıştır (Favier, Cahrreyre ve Pichot, 2004).

Teorik mol kütlesi hesabı (Matyjaszewski, 2000).

Teorik mol kütlesi Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$M_n = \frac{[\text{NAM}]_0}{[\text{CTA}]} x M_{\text{NAM}} x \text{Dönüşüm} + M_{\text{CTA}} \quad (5.1)$$

M_{NAM} = Monomerin mol kütlesi, g/mol

$[\text{NAM}]$ = Monomerin başlangıç derişimi, mol/L

$[\text{CTA}]$ = RAFT ajanının başlangıç derişimi, mol/L

M_{CTA} = RAFT ajanının mol kütlesi, g/mol

Teorik mol kütlesi hesabı için gerekli olan dönüşüm değeri Eş. 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Dönüşüm = 1 - \frac{\left(\frac{H_{NAM}}{H_{TRİOKSAN}}\right)_t}{\left(\frac{H_{NAM}}{H_{TRİOKSAN}}\right)_{t_0}} \quad (5.2)$$

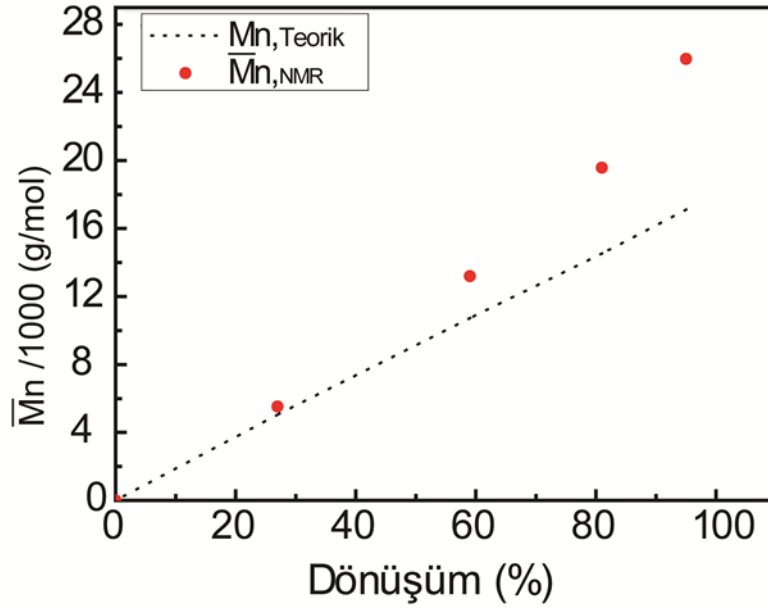
(D'Agosto, Charreyre, Veron, Llauro ve Pichoti, 2011).

Her bir polimer numunesi için teorik mol kütlesi ve deneysel $\overline{M}_{n,NMR}$ kütlesi hesaplanmış ve elde edilen veriler Çizelge 5.5'te verilmiştir. 8 saatlik polimer numunesine ait örnek mol kütlesi hesabı EK-1' verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan polimerler için monomer dönüşümü ve mol kütleleri

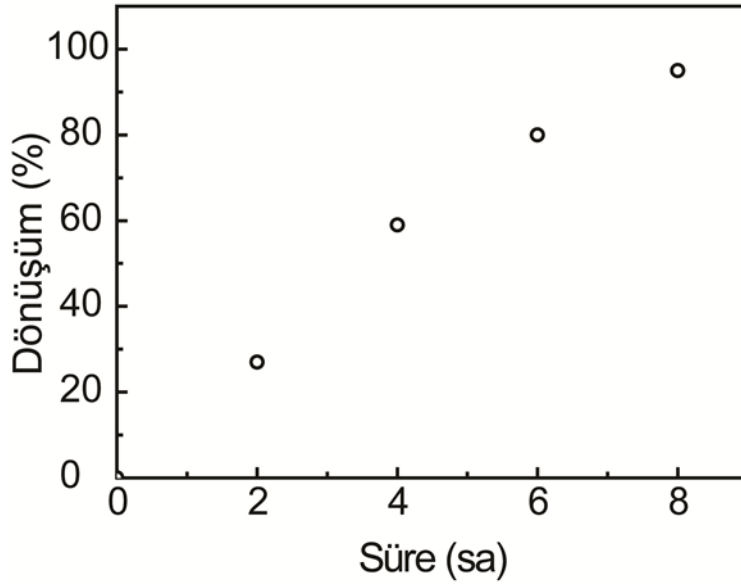
Polimerleşme süresi (saat)	Dönüşüm (%)	¹ H-NMR mol kütlesi (g/mol)	Teorik mol kütlesi (g/mol)
2	27	55194	5046
4	59	13194	10726
6	83	19577	14519
8	95	25964	17119

¹H-NMR ile elde edilen mol kütlesi değerleri ve teorik olarak hesaplanan mol kütlesi değerleri yüzde dönüşümlere karşı grafiğe alınmıştır (Şekil 5.25). Yaşayan kontrollü polimerleşme tekniklerinde tepkime kontrol edilebildiği için mol kütlesi monomer dönüşümü ile doğrusal olarak artar (Bamford, Barb, Jenkins ve Onyon, 1958; Bagdasarian, 1959). Grafikte $M_{n,teo}$ mol kütlesi tepkime süresi ile doğrusal olarak artarken yüksek tepkime sürelerinde $M_{n,NMR}$ mol kütlesi doğrusallıktan sapmıştır. Bu durumun nedeni zincir transferinin yavaş olmasından kaynaklanıyor olabilir (Thomas ve diğerleri, 2004).



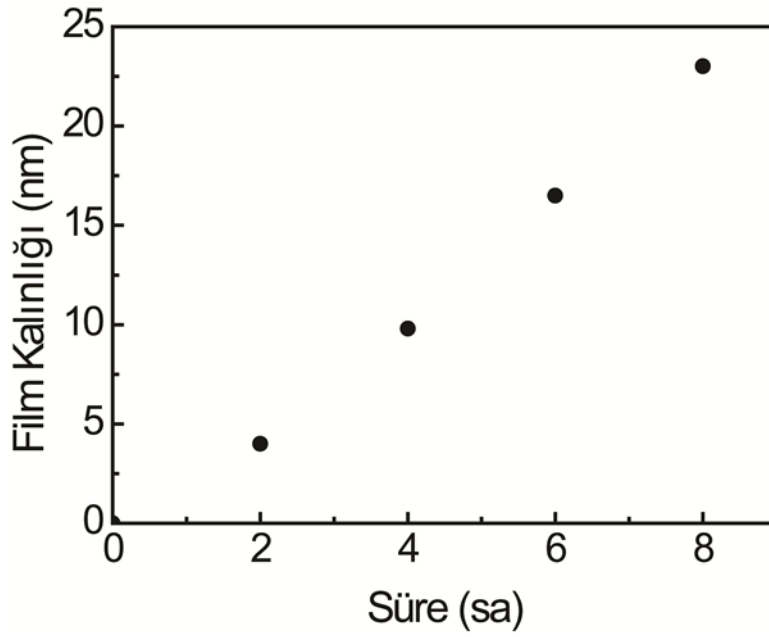
Şekil 5.25. Polimere ait mol kütlesinin polimerleşme süresi ile değişimi

Hazırlanan polimer fırçaların ^1H -NMR ile hesaplanan yüzde dönüşüm değerleri polimerleşme süresine karşı grafiğe alınmıştır. Elde edilen grafikte ilk 6 saat içerisinde polimerleşme süresinin monomer dönüşümü ile doğrusal olarak arttığı bu süreden sonra doğrusallıktan saparak sabitlenmeye gittiği görülmüştür. Bu durum ilk 6 saat içerisinde yaşanan polimerleşme davranışı gözlenirken 6 saat sonrasında serbest radikal tepkime söz konusudur. Bu durum yüksek dönüşümlerde meydana gelen sonlanmalarla ortamda ölü polimer bulunmasından kaynaklanmıştır (Pejman, 2013).



Şekil 5.26. Monomer dönüşümün polimerleşme süresi ile değişimi

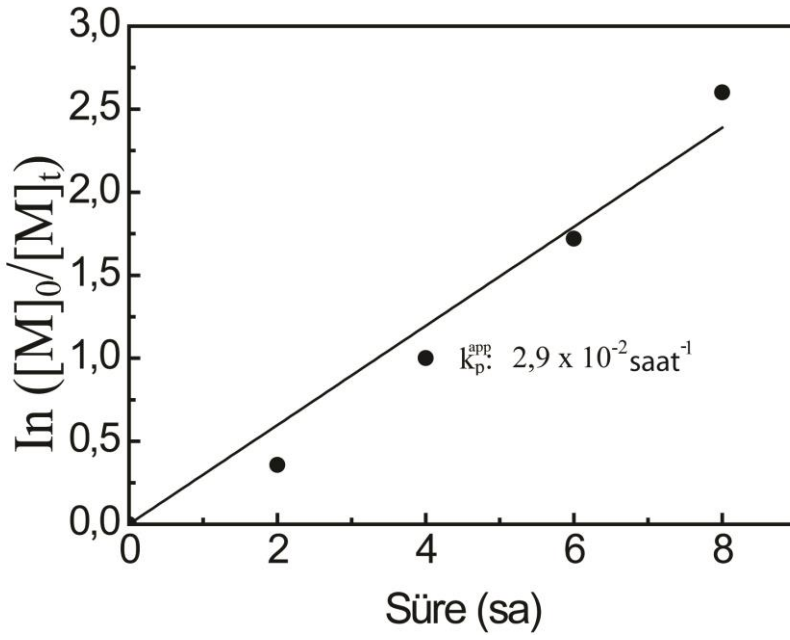
Farklı polimerleşme sürelerinde hazırlanan her bir polimer fırça için elipsometrik kalınlık değerleri ölçülerek polimerleşme süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.27). Kinetik çalışmalara göre yüzey kalınlığının polimerleşme süresi ile doğrusal bir artış göstermesi zincir büyümesinin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Elde edilen grafikte Şekil 5.26' dakine benzer olarak ilk 6 saatlik polimerleşme süresinde kalınlık süre ile doğrusal olarak artarken bu süreden sonra doğrusallıktan sapma vardır. Bu durumun nedeni ilerleyen tepkime sürelerinde sonlanma tepkimlerinin varlığına bağlı olarak film kalınlığındaki artış hızının azalmasıdır (Zhou, Mastan ve Zhu, 2012). Yapılan bir çalışmada silisyum yüzeyler üzerinde ATRP ile sentezlenen metakrilat polimer fırçalara ait film kalınlığı monomer dönüşümüne karşı grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir artış gözlenmiştir (Husseman ve diğerleri, 1999).



Şekil 5.27. Polimer fırçalara ait film kalınlığının polimerleşme süresi ile değişimi

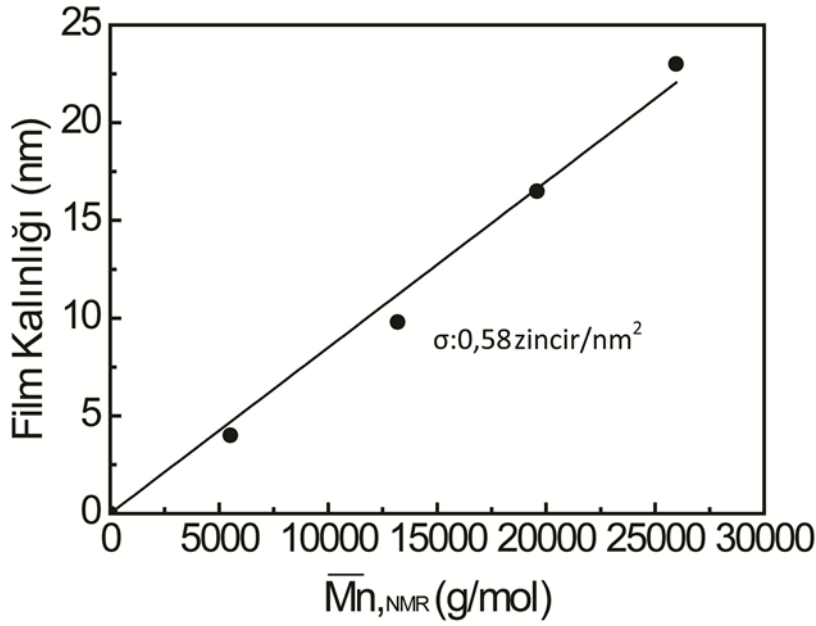
$\ln([M]_0/[M]_t)$ değerinin polimerleşme süresine karşı grafiğe alınmasıyla doğrusal olarak artan bir grafik elde edilmesi (Şekil 5.27) tepkimenin yalancı birinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğunu göstermektedir (Kitano ve diğerleri, 2012). Burada $[M]_0$ başlangıç anındaki monomer derişimini, $[M]_t$ ise t anında ortamda bulunan monomer derişimini ifade etmektedir. Tepkime derecesinin yalancı birinci dereceden olması yaşayan kontrollü polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir (Demirci ve Caykara, 2012). Elde edilen doğrunun eğiminden tepkime için gözlenen hız sabiti $2,9 \times 10^{-2} \text{ saat}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Literatürde silika nanopartikül yüzeyinde poli(N-izopropilakrilamit) polimer fırçalar sentezlenmiştir. Polimer fırçalar için $\ln([M]_0/[M]_t)$ değerleri polimerleşme süresine karşı grafiğe alındığında doğrusal bir artış gözlenmiştir (Wu, Zhang, Wang ve Liu, 2008).



Şekil 5.28. Çözeltide ortamında sentezlenen polimere ait kinetik eğrisi

Polimer fırçaların kalınlık değerleri mol kütlesi değerlerine karşı grafiğe alınarak (Şekil 5.29) elde edilen grafiğin eğimi Eş. 5.3'te yerine konarak bağlama yoğunluğu 0,58 zincir/nm² olarak hesaplanmıştır (Demirci ve Caykara, 2012). Burada farklı polimerleşme süreleri için ortalama bir bağlanma yoğunluğu değerinin alınmasının nedeni, epoksi sonlu yüzeylerin ve RAFT ajanı sonlu yüzeylerin eldesinde aynı tepkime koşulları kullanılmış olmasına bağlı olarak yüzeye bağlanan zincir sayısının yaklaşık olarak aynı olmasıdır. Polimerleşme süresinin artmasıyla yüzeye bağlı zincir sayısı aynı kalmış, sadece zincir uzunluğu/mol kütlesi artmıştır.



Şekil 5.29. Polimer fırçalara ait mol kütlelerinin film kalınlığı ile değişimi

$$\sigma = \frac{h\rho N_A}{M_n \times 10^{21}} \quad (5.3)$$

σ : bağlanma yoğunluğu; zincir sayısı/nm²

h : yüzey kalınlığı; nm

ρ : polimerin yoğunluğu ; 1,074g/cm³

N_A : Avagadro sayısı ; 6,02x10²³

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

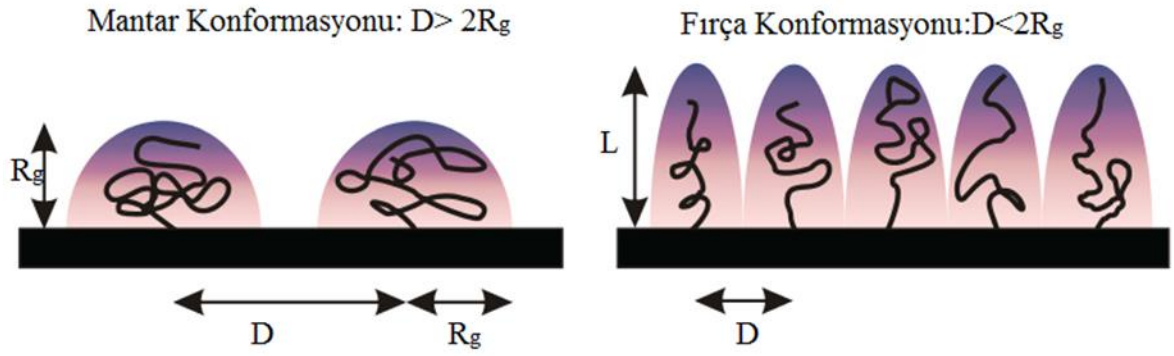
Bağlanma yoğunluğu değeri Eş. 5.4'te yerine konarak bağlanma noktaları arasındaki uzaklık 1,5 nm olarak hesaplanmıştır. Son olarak ¹H-NMR ile hesaplanan polimerleşme derecesi ve segment uzunluğu değeri Eş. 5.5 kullanılarak polimer fırçaya ait jirasyon yarıçapı 3,4 nm olarak hesaplanmıştır (Demirci ve Caykara, 2012). Bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değerlerinin jirasyon yarıçapının iki katından küçük olması elde edilen polimerlerin fırça yapısında olduğunun göstergesidir (Backmann ve diğerleri, 2010).

$$D = 2(\sigma\pi)^{-0,5} \quad D: \text{bağlanma noktaları arasındaki uzaklıklar, nm} \quad (5.4)$$

$$R_g = b \left(\frac{DP_n}{6} \right)^{0,5} \quad R_g: \text{jirasyon yarıçapı, nm} \quad (5.5)$$

b : zincir uzunluğu, nm

DP_n : polimerleşme derecesi



Şekil 5.30. Fırça konformasyonu ve mantar konformasyonu polimer fırçalar

Sonuçlar incelendiğinde silisyum yüzeyler üzerinde mol kütlesi kontrol edilebilen biyouyumlu NAM polimer fırçaların elde edildiği görülmektedir. Elde edilen fırçalar tekrar değiştirilerek geliştirilebilir, biyolojik sistemlerde kullanılabilir.

6. SONUÇLAR

- ED molekülünün UV ışık kullanılarak silisyum yüzeyler üzerine kovalent bağlanması aşamasında farklı ışınlama sürelerinde elde edilen yüzeylerin su değme açıları ve film kalınlıklarının zamana karşı grafiğe alınmasıyla uygun ışınlama süresi 4 saat olarak bulunmuştur. Elde edilen yüzeyler için deneysel film kalınlığı 1,7 nm, teorik film kalınlığı 1,2 nm, su değme açısı $70,9 \pm 0,9^\circ$ ve rms değeri 0,9 nm olarak belirlenmiştir.
- Si-ED yüzeylerin deneysel film kalınlığının teorik film kalınlığının iki katından küçük olması ED molekülünün Si yüzeye tek tabaka halinde bağlandığının göstergesidir.
- BPAT molekülü sentezlenerek ED sonlu yüzeylere bağlanmış ve BPAT molekülünün bağlanmasında uygun tepkime süresi 3 gün olarak belirlenmiştir. Si-BPAT yüzeyleri için deneysel film kalınlığı 3,7 nm, teorik film kalınlığı 2,1 nm, su değme açısı $64,0 \pm 0,3^\circ$ ve rms değeri 1,1 nm olarak bulunmuştur. Si-ED yüzeylere kıyasla film kalınlığının ve rms değerinin artması, bağlanan grupların hidrofilik karakterde olmasına bağlı olarak yüzeyin hidrofilikliğinin artması yüzeylere BPAT molekülünün bağlandığını kanıtlar niteliktedir.
- Si-BPAT yüzeylerin deneysel film kalınlığının teorik film kalınlığının iki katından küçük olması BPAT molekülünün silisyum yüzeye tek tabaka halinde bağlandığının göstergesidir.
- Yüzeylerin kimyasal bileşimi XPS ile belirlenmiştir. Si-ED yüzeyine ait XPS spektrumunda kükürt atomuna ait pik gözlenmemiş, Si-BPAT yüzeylerde iki farklı çevreye sahip kükürt atomu gözlenmektedir ve Si-ED yüzeylere BPAT bağlandığının göstergesidir. Si-BPAT yüzeylerine ait XPS spektrumunda azot atomuna ait pik gözlenmezken polimer fırçalara ait spektrumda azot atomuna ait pik gözlenmesi BPAT yüzeyler üzerinde polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.
- $^1\text{H-NMR}$ ile elde edilen mol kütlesi değerleri ve teorik olarak hesaplanan mol kütlesi değerlerinin yaklaşık olarak aynı çıkması polimerlerin yaşayan kontrollü polimerleşme ile sentezlendiğinin bir göstergesidir.

- $\ln([M_0]/[M]_t)$ değerinin polimerleşme süresine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafiğin eğiminden tepkime için gözlenen hız sabiti $2,9 \times 10^{-2} \text{ saat}^{-1}$ olarak bulunmuştur.
- Si-BPAT yüzeyler üzerinde arayüzey vasıtalı RAFT polimerleşme ile elde edilen polimer fırçalar için bağlanma yoğunluğu $0,58 \text{ zincir/nm}^2$ ve zincirlerin bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değeri $1,5 \text{ nm}$ ve jirasyon yarıçapı $3,4 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur. Bağlanma noktaları arasındaki uzaklık değerinin jirasyon yarıçapının iki katından küçük olması elde edilen filmlerin fırça yapısında olduğunun göstergesidir.

KAYNAKLAR

- Albertin, L., Wolnik, A., Ghadban, A. and Dubreuil, F. (2012). Aqueous RAFT polymerization of *N*-Acryloylmorpholine, synthesis of an ABA triblock glycopolymer and study of its self-association behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213, 1768–1782.
- Ameringer, T., Ercoles, F., Tsang, K. M., Coad, B. R., Hou, X., Rodda, A., Nisbetz, D. R., Thissen, H., Evans, R. A., Meagher, L. and Forsythe, J. S. (2013). Surface grafting of electrospun fibers using ATRP and RAFT for the control of biointerfacial interactions. *Biointerphases*, 8(1), 16.
- Amiji, M., Park, K. J. (1993). Surface modification of polymeric biomaterials with poly (Ethylene Oxide), Albumin, and Heparin for Reduced Thrombogenicity. *Biomaterials Science Polymer Edition*, 4, 217.
- Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. URL: <http://www.google.com.tr/books?id=tMn0NKcpjsC&printsec=frontcover&hl=tr#v=onepage&q&f=false>.<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.google.com.tr%2Fbooks%3Fid%3DtMn0NKcpjsC%26printsec%3Dfrontcover%26hl%3Dtr%23v%3Donepage%26q%26f%3Dfalse&dat>. adresinden 23 Ekim 2014'te alınmıştır.
- Backmann, N., Kappeler N., Braun T., Francois, H., Lang H. P., Gerber, C. and Lim, R. Y. H. (2010). Sensing surface PEGylation with microcantilevers. *Nanotechnology*, 1, 3-13.
- Bagdasarian, H. S. (1959). *Theory of radical polymerization*. Moscow: Izd. Akademii Nauk.
- Bamford, C. H., Barb, W. G., Jenkins, A. D., Onyon, P. F. (1958). *The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms*. New York: Academic Press.
- Barbey, R., Lavanant L., Paripovic, D., Schuwer, N., Sunaux, C., Tugulu, S. and Klok, H.-A. (2009). Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5437–5527.
- Baum, M., Brittain, W. J. (2002). Synthesis of Polymer Brushes on Silicate Substrates via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Technique. *Macromolecules*, 35, 610-615.
- Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. and Hawker, C. J. (1999). Development of universal alkoxyamine for 'living' free radical polymerizations, *Journal of American Chemical Society*, 121, 3904.
- Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. and Hawker, C. J. (1999). Development of universal alkoxyamine for 'living' free radical polymerizations, *Journal of American Chemical Society*, 121, 3904.

- Bertoldo, M., Zampano, G., Terra, F. L., Villari, V. and Castelvetro, V. (2010). Amphiphilic amylose-g-poly (meth) acrylate copolymers through “Click” onto grafting method. *Biomacromolecules*, 12(2), 388-398.
- Biernat, J. F., Konieecka, P., Tarbet, B. J., Bradshaw, J. S. and Izatt, R. M. (1994). *Separation and Purification Methods*, 23.
- Biesalski, M., Rühe, J., and Johannsmann, D. J. (1999). Segment density profiles of polyelectrolyte brushes determined by Fourier transform ellipsometry. *Chemical Physics*, 111, 7029-7037.
- Boyes, S. G., Granville, A. M., Baum, M., Akgun, B., Mirous, B. K. and Brittain W. J. (2004). Polymer brushes surface immobilized polymers. *Surface Science*, 570, 1–12.
- Bug, A. L. R., Cates, M. E., Safran, S. A. and Witten, T. A. (1987). Theory of size distribution of associating polymer aggregates. I. Spherical aggregates. *Chemical Physics*, 87, 1824.
- Buriak, J. M. (2002). Buriak, J. M. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chemical Reviews*, 102, 1271-1308.
- Buriak, J. M. (2002). Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chemical Reviews*, 102, 1271-1308.
- Capia Campos, M. A., Paulusse, J. M. S. and Zuilhof, H. (2010). Functional monolayers on oxide-free silicon surfaces via thiol–ene click chemistry. *Chemistry Communication*, 46, 5512–5514.
- Capia, M. A., Paulusse, J. M. J. and Zuilhof, H. (2010). Functional Monolayers on Oxide-free Silicon Surfaces via Thiol–ene Click Chemistry. *Chemical Chemistry*, 46, 5512–5514.
- Chrleux, B., Nicolas, J. and Guerret, O. (2005). Theoretical Expression of the Average Activation-Deactivation Equilibrium Constant in Controlled/Living Free-Radical Copolymerization Operating via Reversible Termination. Application to a Strongly Improved Control in Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, 38, 5485-5492
- D’Agosto, F., Charreyre, M. T., Veron L., Llauro, M. F. and Pichoti, C. (2011). Kinetic Study of Free-Radical Solution Copolymerization of N-Acryloylmorpholine with an Activated Ester-Type Monomer, N-Acryloxysuccinimide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (9), 1689-1699.
- Dao, J., Barclay, G. G. and Hawker, C. J. (1996). Radical crossover in nitroxide mediated “Living” free radical polymerizations. *Journal of American Society*, 118, 11467.
- De Smet, L. C. P. M., Pukin, V. A., Sun, Q. Y., Eves B. J., Lopinski, G. P., Visser, G. M., Zuilhof, H. and Sudh  lter, E. J. R. (2005). Visible-light attachment of Si–C linked functionalized organic monolayers on silicon surfaces. *Applied Surface Science*, 52, 24-30.

- Demirci, S., Caykara, T. (2012). High density cationic polymer brushes from combined “Clickchemistry” and RAFT-mediated polymerization. *Polymer Science*, 50, 2999–300.
- Demirci, S., Caykara, T. (2013). RAFT-mediated synthesis of cationic poly[(ar-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] brushes for quantitative DNA immobilization. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 111-120.
- Demirci, S., Çaykara, T. (2012). Controlled grafting of cationic poly[(ar-vinylbenzyl)trimethylammoniumchloride] on hydrogen-terminated silicon substrate by surface-initiated RAFT polymerization. *Reactive and Functional Polymers*, 72, 588-595.
- Edmondson, S., Huck W. T. S. (2004). Controlled growth and subsequent chemical modification of poly(glycidyl methacrylate) brushes on silicon wafers. *Materials Chemistry*, 14, 730–734.
- Edmondson, S., Osborne, V. L. and Huck, W. T. S. (2004). Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*, 33, 14.
- Evans, R. A. (2007). The rise of azide–alkyne 1, 3-dipolar'click'cycloaddition and its application to polymer science and surface modification. *Australian Journal of Chemistry*, 60(6), 384-395.
- Favier, A., Cahrreyre, M. and Pichot, C. (2004). A detailed kinetic study of the RAFT olymerization of a bi-substituted acrylamide derivative: influence of experimental parameters. *Polymer*, 45, 8661–8674.
- Fischer, H. (1999). comments on “living polymerization: rationale for uniform terminology. *Journal Polymer Science , Part A: Polymer Chemistry*, 37, 1885.
- Francis, R., Ajayaghosh A. (2003). Minimization of homopolymer formation and control of dispersity in free radical induced graft polymerization using xanthate derived macro-photoinitiators. *Macromolecules*, 33, 4699–704.
- Ganjeh-Anzabi, P., Haddadi-Asl, V., Salami-Kalajahi, M. and Abdollahi, M. (2013). Kinetic investigation of the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of 1,3-butadiene. *Journal of Polymer Research*, 20, 248.
- Gregory, A., Stenzel, H. (2012). Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature’s building blocks. *Progress in Polymer Science*, 37, 38– 10.
- Greszta, D., Mardare, D. and Matyjaszewski, K. (1994). Living Radical Polymerization. I. Possibilities and Limitations. *Macromolecules*, 27, 638.
- Güven, E. Ö., Şam, M., Çırak, T., Byram, C., Erdal, E., Karahaliloğlu, Z., Bozdoğan Pala, B., Çakmak, S., Göktürk, I., Şener, G., Vural, T. ve Pala, F. K. (2010, Ocak). Atomik kuvvet mikroskobu ve spektroskopisi. *Nanobülten*, s.12.
- Halperin, A., Tirrell, M. and Lodge, T. P. (1992). Tethered chains in polymer microstructures. *Advanced Polymer Science*, 100, 31.

- Hansen, N. M. L., Jankova, K. and Hvilsted, S. (2007). Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations. *European Polymer Journal*, 43, 255–293.
- Harrisson, S. and Wooley, K. L. (2005). Shell-crosslinked micelles from amphiphilic AB and ABA block copolymers of styrenealt-(maleic anhydride) and styrene: polymerization, assembly and stabilization in one pot. *Chemistry Communication*., 3259-3261.
- Hawker, C. J., Bosman, A. W. and Harth, E. (2001). New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12), 3661-3688.
- Hawker, C. J., Elce, E., Dao, J., Volksen, W., Russell, T. P. and Barclay, G. G. (1996). Well-Defined Random Copolymers by a “Living” Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, 29, 4167.
- Husseman, M., Malmstrom, E. E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreys, D., Benoit, D. G., Hedrick, J. L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T. P. and Hawker, C. J. (1999). Controlled Synthesis of Polymer Brushes by “Living” Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules*, 32, 1424-143.
- Jeanquartier, C., Schider, G., Feichtenhofer, S., Schwab, H., Schennach, R., Stettner, J., Winkler, A., Gruber-Woelfler, H., Schitter, G., Eder, R. J. P. and Khinast J. G. (2008). Two-Step Method to Covalently Bind Biomolecules to Group-IV Semiconductors: Si(111)/1,2- Epoxy-9-decene/Esterase. *Langmuir*, 24(24), 13957-13961.
- Jo, Y. S., Vlis, A. J., Gantz, J., Antonijevic, S., Demurtas, D., Velluto, D. AndHubbell, J. A. (2008). RAFT Homo- and Copolymerization of *N*-Acryloyl-morpholine, Piperidine and Azocane and Their Self-Assembled Structures. *Macromolecules*, 41(4), 1140-1150.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T. (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5), 1721-1723.
- Kim, N. Y. and Laibinis, P. E. J. (1998). Derivatization of porous silicon by grignard reagents at room temperature. *American Chemical Society*, 120, 4516-4517.
- Kitano, H., Liu, Y., Tokuwa, K., Li, L., Iwanaga, S., Nakamura, M., Kanayama, N., Ohno, K. and Saruwatari, Y. (2012). Polymer brush with pendent glucosylurea groups constructed on a glass substrate by RAFT polymerization. *European Polymer Journal*, 48, 1875–188.
- Lai, J. T., Shea, R. (2006). Controlled radical polymerization by carboxyl- and hydroxyl-terminated dithiocarbamates and xanthates. *Journal of Polymer*, 44, 4298–316.
- Langner, A., Panarello, A., Rivillon, S., Vassylev, O., Khinast, J. G. and Chabal, Y. J. (2005). Controlled Silicon Surface Functionalization by Alkene Hydrosilylation. *Jacs Communication*, 127, 12798-12799.

- Lansalot, M., Davis, T. P. and Heuts, J. P. A. (2002). RAFT Miniemulsion Polymerization: Influence of the Structure of the RAFT Agent. *Macromolecules*, 35(20), 7582-7591.
- Laus, M., Papa, R., Sparnacci, K., Alberti, A., Benaglia, M. and Macciantelli, D. (2001). Controlled radical polymerization of styrene with phosphoryl- and (thiophosphoryl)-dithioformates as RAFT agents. *Macromolecules*, 34, 7269–75.
- Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S. H. (1998). Inventors; polymerization with living characteristics. WO 98/01478.
- Levenson, M. D., Viswanathan, N. S. and Simpson, R. A. (1982). Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask. *Ieee Transactions on Electron Devices*, 29(12), 1826-1836.
- Li, D., Zhu, S., Pelton, R. H. and Spafford, M. (1999). Flocculation of dilute titanium dioxide suspension by graft cationic polyof electrolytes, *Colloid Polymer Science*, 277, 108.
- Liou, S., Rademacher, J. T., Malaba, D., Pallack, M. E. and Brittain, W. J. (2000). Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with polyethylene-functionalized ligands. *Macromolecules*, 33, 4295–6.
- Liu, J., Hong, C. Y. and Pan, C. Y. (2004). Dihydroxyl-terminated telechelic polymers prepared by RAFT polymerization using functional trithiocarbonates as chain transfer agent. *Polymer*, 45:4413–21.
- Liu, X., Zheng, H. N., Ma, Y. Z., Yan, Q. and Xiao, S. J. (2011). Microwave irradiated click reaction on silicon surfaces via derivatization of covalently grafted poly(PEGMA) brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358, 116.
- Liu, Y. J., Navasero, N. M. and Yu, H. Z. (2004). Structure and reactivity of mixed ω -carboxyalkyl / alkyl monolayers on silicon: ATR-FTIR spectroscopy and contact angle titration. *Langmuir*, 20, 4039–4050.
- Lowe, A., McCormick, C. L. (2007). Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. *Progress in Polymer Science*, 32, 283-351.
- Lummerstorfer, T., Hoffmann H. J. (2004). 1,3-dipolar cycloaddition reactions of azide-terminated monolayers on silica. *Physical Chemistry*, 108, 3963.
- Luzinov, I. A., Voronov, S. A. and Minko, S. S. (1996). Encapsulation of fillers with grafted polymers for model composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(7), 1101.
- Masurier, S. P. L., Perrier, S. and Granville, M. (2014). One-pot Polymer Brush Synthesis via Simultaneous Isocyanate Coupling Chemistry and “grafting from” RAFT Polymerization. *Polymer Chemistry*, 5, 2816.
- Matyjaszewski, K. (2000). *Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP, and RAFT*. Washington, DC: American Chemical Society.

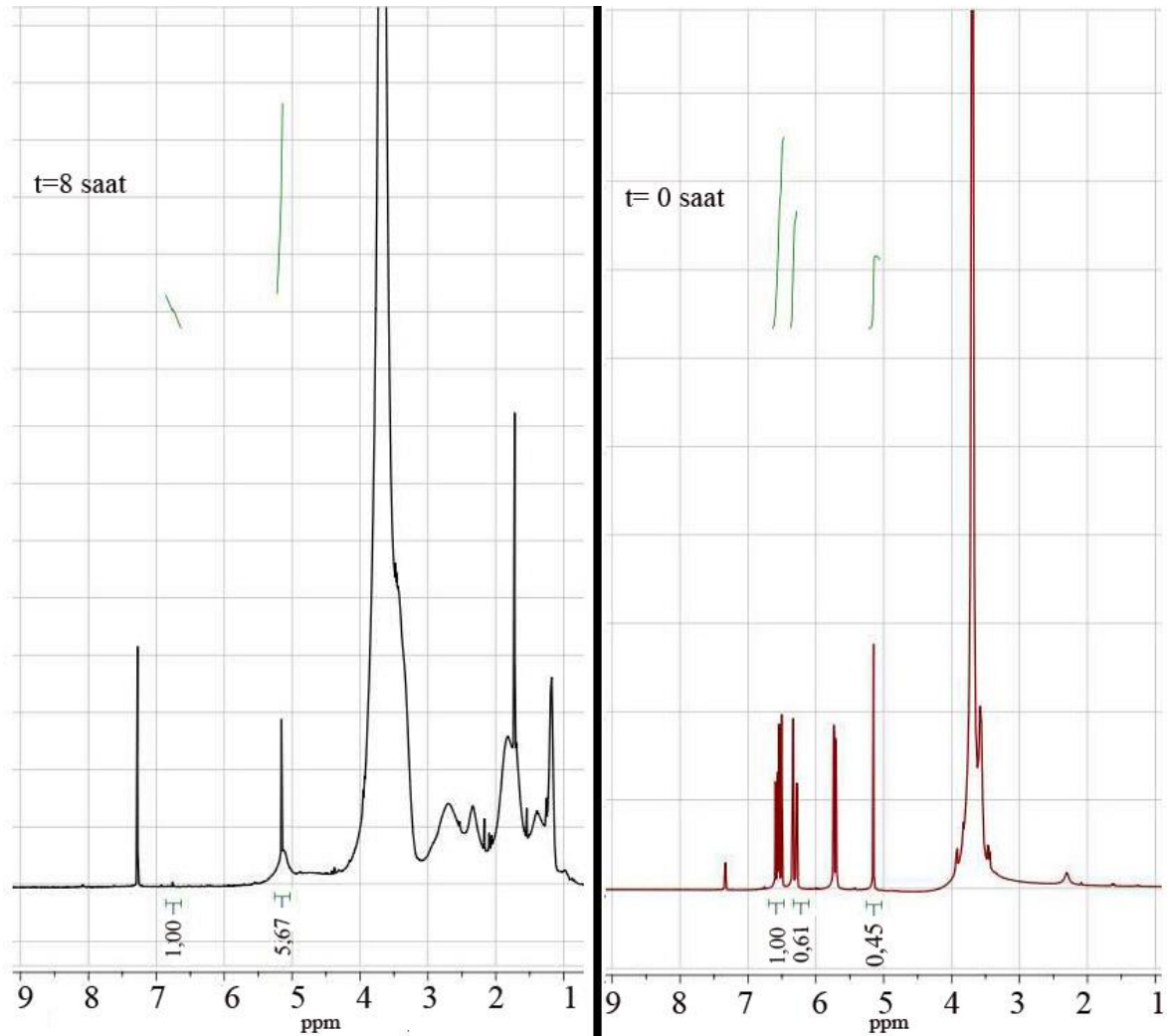
- Matyjaszewski, K., Xia, J. (2001). Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, 101(9), 2921-2990.
- Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T. and Wei, M. (1997). Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Tetrahedron*, 53, 1532.
- Matyjaszewski, K., Gaynor, S., and Wang, J. S. (1995). Controlled radical polymerizations: The use of alkyl iodides in degenerative transfer. *Macromolecules*, 28.
- Matyjaszewski, W. A. B. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32, 93-146.
- Miller, J. D., Veeramasuneni, S., Drelich, J. and Yalamanchili, M. R. (1996). Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. *Polymer Engineering and Science*, 36(14), 1840-1855.
- Milner, S. T. (1991). Polymer Brushes. *Science*, 251, 905.
- Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S. H. (2005). Living Radical Polymerization by The Raft Process. *CSRIO Publishing*, 58, 379- 410.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D. (1995). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (1995). United States of America: Physical Electronics USA. 9-13.
- Nakayama, Y. and Matsuda, T. (1996). Surface macromolecular architectural designs using photo-graft copolymerization based on photochemistry of benzyl N, N-diethyldithiocarbamate. *Macromolecules*, 29(27), 8622.
- Nandivada, H., Chen, H.-Y., Bondarenko, L. and Lahann, J. (2006). Reactive polymer coatings that "click". *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3360.
- Nguyen, A. T., Baggerman, J., Paulusse, J. M. J., Rijn, C. J. M. and Zuilhof, H. (2011). Stable Protein-Repellent Zwitter ionic Polymer Brushes Grafted from Silicon Nitride. *Langmuir*, 27, 2587–2594.
- Oberhansl, S., Hirtz, M., Lagunas, A., Eritja, R., Martinez, E., Fuchs, H. and Samitier, J. (2012). Facile Modification of Silica Substrates Provides a Platform for Direct-Writing Surface Click Chemistry. *Small*, 8(4), 541-545.
- Prucker, O., Rühe, J. (1998). Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. *Macromolecules*, 31, 592
- Rogosic, M., Mencer, H. J. and Gomzi, Z., (1995). Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers. *Pergamon*, 32(2), 1337-1344.
- Rowe-Konopacki, M. D. and Boyes, S. G. (2007). Synthesis of Surface Initiated Diblock Copolymer Brushes from Flat Silicon Substrates Utilizing the RAFT Polymerization Technique. *Macromolecules*, 40(4), 879–888.

- Ruiz-Hitzky, E. (2003). Functionalizing Inorganic Solids: Towards Organic–Inorganic Nanostructured Materials for Intelligent and Bioinspired Systems *Chemical Record*, 3, 88-100.
- Rungta, A., Natarajan, B., Neely, T., Dukes, D., Schadler, L. S. and Benicewicz, B. C. (2012). Grafting bimodal polymer brushes on nanoparticles using controlled radical polymerization. *Macromolecules*, 45(23), 9303-9311.
- Salomon, D. H., Beckwith, A. L. J., Bowry, V. W., O’Leary, M., Moad, G. and Rizzardo, E. (1986). Kinetic data for coupling of primary alkyl radicals with a stable nitroxide, *Journal of Chemical Society, Chemical Community*, 32(13), 1003.
- Sieval, A. B., Demirel, A. L., Nissink, J. W. M., Linford, M. R., van der Maas, J. H. , de Jeu, W. H., Zuilhof, H. and Sudholter, E. J. R. (1998). Highly Stable Si–C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface. *Langmuir*, 14, 1759–1768.
- Sieval, A. B., Linke, R., Zuilhof, H. and Sudholter, E. J. R. (2000). High-Quality Alkyl Monolayers on Silicon Surfaces. *Advanced Materials*, 12, 1457–1460.
- Stamm, M. (2007). *Polymer Surfaces and Interfaces Characterization, Modification and Applications*. Germany: Springer, 1-16.
- Sun, X. L., Stabler, C. L., Cazalis, C. S. and Chaikof, E. L. (2006). Carbohydrate and protein immobilization onto solid surfaces by sequential Diels-Alder and azide-alkyne cycloadditions. *Bioconjugate Chemistry*, 17(1), 52.
- Swartz, W. E. (1973, August). X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 45(9), 788-799.
- Szleof, I. and Carignano, M. A. (1996). Tethered polymer layers. *Advanced Chemistry Physical*, 94, 165.
- Tahir, N. M., Jeong, D., Kim, H., Yu, J. H., Cho, E. and Jung, S. (2013). Antimicrobial Properties of Glass Surface Functionalized with Silver-doped Terminal-alkynyl Monolayers. *Bull. Korean Chemistry Society*, 35(1), 39-43
- Takahashi, H., Nakayama, M., Itoga, K., Yamato, M. and Okano, T. (2011). Micropatterned Thermoresponsive Polymer Brush Surfaces for Fabricating Cell Sheets with Well-Controlled Orientational Structures. *Biomacromolecules*, 12, 1414–1418.
- Thomas, D. B., Convertine, A. J., Myrick, L. J., Scales, C. W., Smith, A. E., Lowe, A. B., Vasilieva, Y. A., Ayres, N. and McCormick, C. L. (2004). Kinetics and molecular weight control of the polymerization of acrylamide via RAFT. *Macromolecules*, 37, 8941.
- Tsujii, Y., Ohno, K., Yamamoto, S., Goto, A. and Fukuda, T. (2006). Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization. *Advances Polymer Science*, 197, 1.
- Uchida, E., Ikada, Y. (1997). Topography of polymer chains grafted on a polymer surface. *Macromolecules*, 30, 5464.

- Van der Waarden, M. J. (1951). Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in Nonaromatic Media on Carbon Black. *Colloid Science*, 6, 443.
- Wayner, D. D. M. and Wolkow, R. A. (2002). Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces. *Chemical Society*, 2, 23–34.
- Wojtyk, J. T. C., Morin, K. A., Boukherroub, R. and Wayner, D. D. M. (2002). Modification of porous silicon surfaces with activated ester monolayers. *Langmuir*, 18(16), 6081–6087.
- Wu, T., Zhang, Y., Wang, X. and Liu, S. (2008). Fabrication of Hybrid Silica Nanoparticles Densely Grafted with Thermoresponsive Poly(*N*-isopropylacrylamide) Brushes of Controlled Thickness via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemistry Materials*, 20, 101–10.
- Xu, S., Zhou, H., Pan, C., Fu, Y., Zhang, Y., Li, X., Ye, M. and Zou, H. (2006). Iminodiacetic acid derivatized porous silicon as a matrix support for sample pretreatment and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20, 1769–1775
- Zengin, A., Karakose, G. and Çaykara, T. (2013). Poly (2-(dimethylamino) ethylmethacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to pH. *European Polymer Journal*, 49 (10), 3350-3358.
- Zhao, Y., Wang, L. and Yu, H. (2010). The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP. *Progress in Polymer Science*, 35, 1195–1216.
- Zhao, B. and Brittain, W. J. (2000, February). Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25, 677–710.
- Zharnikov, M., Kuller, A., Shaporenko, A. and Schmidt, E. (2003). Aromatic self-assembled monolayers on hydrogenated silicon. *Langmuir*, 19, 4682–4687.
- Zhou, D., Mastan, E. and Zhu, S. (2012). Termination of Surface Radicals and Kinetic Analysis of Surface-Initiated RAFT Polymerization on Flat Surfaces. *Macromolecules Theory and Simulations*, 21, 602-614.

EKLER

EK-1. 8 saatlik polimer numunesine ait mol kütlesi hesabı



Şekil 1.1. Başlangıç anında ($t=0$) ve 8 saatlik polimerleşme süresinde polimer çözeltisine ait ^1H -NMR spektrumu

Dönüşüm değerinin hesaplanabilmesi için başlangıç anında polimerleşme çözeltisi için alınan ^1H -NMR spektrumunda monomerdeki vinilik protonlara ait pikin integral alanı değeri (1,61), trioksan molekülüne ait proton pikinin integral alanı değerine oranlanmıştır (0,36). Aynı şekilde 8 saatlik polimer çözeltisine ait ^1H -NMR spektrumunda monomerdeki vinilik protonlara ait integral alanı değeri (1,00), trioksan molekülüne ait proton pikinin integral alanı değerine (5,67) oranlanmıştır. Başlangıç anında ve mol kütlesi hesaplanacak polimer için hesaplanan değerlerin oranlanarak birden çıkarılması ile dönüşüm hesaplanmıştır (Eş. 5). Dönüşüm değeri Eş. 4'te yerine konarak mol kütlesi hesaplanmıştır.

EK-1. (devam) 8 saatlik polimer numunesine ait mol kütlesi hesabı

$$Dönüşüm = 1 - \frac{\left(\frac{H_{NAM}}{H_{TRİOKSAN}}\right)_t}{\left(\frac{H_{NAM}}{H_{TRİOKSAN}}\right)_{t_0}} \quad (2)$$

$$Dönüşüm = 1 - \frac{\left(\frac{1}{5,67}\right)_8}{\left(\frac{1,61}{0,45}\right)_0}$$

$$=0,95$$

Teorik molekül ağırlığı

$$M_n = \frac{[NAM]_0}{[CTA]} x M_{NAM} x Dönüşüm + M_{CTA} \quad (1)$$

$$M_n = 125 x 141,7 x 0,95 + 254$$

$$M_n = 17116 \text{ g/mol}$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KILIÇER, Esmâ
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.03.1990, İstanbul
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0(534)961 04 32
e-mail : esmakilicer@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yükseklisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	2012
Lise	Küçükçekmece Anadolu Lisesi	2008

YabancıDil

İngilizce



GAZİ GELECEKTİR...