

**YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-AYRILMA ZİNCİR  
TRANSFER POLİMERLEŞMESİ İLE SİLİSYUM DİSK YÜZEYİNDE  
pH DUYARLI POLİ(N,N'-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT)  
FİRÇALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Gamze KARAKÖSE KEÇİLİOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2014**

Gamze KARAKÖSE KEÇİLİOĞLU tarafından hazırlanan “YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-AYRILMA ZİNCİR TRANSFER POLİMERLEŞMESİ İLE SİLİSYUM DİSK YÜZEYİNDE pH DUYARLI POLİ(N,N-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

**Başkan:** Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 18/06/2014

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.

Gamze KARAKÖSE KEÇİLİOĞLU

...../...../.....



YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-AYRILMA ZİNCİR TRANSFER  
POLİMERLEŞMESİ İLE SİLİSYUM DİSK YÜZEYİNDE  
pH DUYARLI POLİ(N,N'-DİMETİLAMİNOETİL METAKRİLAT) FIRÇALARIN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU  
(Yüksek Lisans Tezi)

Gamze KARAKÖSE KEÇİLİOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2014

ÖZET

Bu tez çalışmasında RAFT ajanı ve yüzeyde başlatılan RAFT polimerleşmesinin kendinden düzenlenen tek tabakanın birleşmesiyle iyi tanımlanmış yüksek yoğunluklu P(DMAEMA) fırçaları hazırlanmıştır. Si(100) yüzey üzerinde 3-Aminopropiltrioksilan (APTES) ile hidroksil grupların silanlanması ve ardından 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit esterinin, ester grupları vasıtasıyla APTES'in amin grubuyla reaksiyonu sonucu amit bağının oluşması ile yüzey üzerine RAFT ajanı kovalent bağlanmıştır. Ardından başlatıcı (4,4'-azobis-4-siyanopentanoikasit) ve serbest RAFT ajanı [4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit] kullanılarak N,N'-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerinin RAFT polimerleşmesi hazırlanmıştır. P(DMAEMA)'nın tüm üretim prosesi; grazing angle aksesuarlı FTIR (GA-FTIR), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve su değme açısı ölçümleriyle takip edilmiştir. Kinetik çalışmalar polimerleşme süresiyle P(DMAEMA) film kalınlığı değişiminde lineer bir artış elde edilmiştir. Bu da yüzeyden zincir büyümesini kontrollü bir şekilde yapıldığını göstermektedir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenen sayıca ortalama mol kütlesi,  $M_n$ , ve elipsometre ile ölçülen kalınlık, h değerlerinden aşılama parametrelerinin hesaplanması, yoğun bir şekilde bağlanan P(DMAEMA) filmlerinin sentezini göstermiş ve polimerleşme süresince zincirlerin fırça tipi konformasyonunun oluşumunu tahmin etmeyi sağlamıştır. pH çözeltisi değişimi üzerine tersinir protonlama/deprotonlamadan dolayı pH duyarlı P(DMAEMA) fırçaları daha fazla araştırılmış ve sonuçlar P(DMAEMA) zincirlerinin fırça ve mantar tipi konformasyonunu doğrulamıştır.

Bilim Kodu : 201.1.117  
Anahtar Kelimeler : Polimerik fırça, pH-duyarlı yüzey, DMAEMA, yüzeyde başlatılan RAFT polimerleşmesi  
Sayfa Adedi : 83  
Danışman : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF pH RESPONSIVE  
POLY[2-(DIMETHYLAMINO)ETHYL METHACRYLATE] BRUSHES ON SILICON  
DISC BY SURFACE-INITIATED REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION  
CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION

(M. Sc. Thesis)

Gamze KARAKÖSE KEÇİLİOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2014

ABSTRACT

In this study, well-defined, high density poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) [poly(DMAEMA)] brushes were synthesized by the combination of the self-assembly of monolayer of RAFT agent and surface-mediated RAFT polymerization. The RAFT agent-immobilized substrate was prepared by the silanization of hydroxyl groups on silicon wafer with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and by the amide reaction of amine groups of APTS with ester groups of 4-cyano-4-((thiobenzoyl) sulfanyl) pentanoic succinimide ester (CPSE); followed by the RAFT polymerization of DMAPMA using a “free” RAFT agent, that is, 4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate (CPAD) and an initiator, that is, 4,4-azobis-4-cyanopentanoic acid (CPA). The whole synthesized process of the poly(DMAEMA) was followed by water contact angles, grazing angle-Fourier transform infrared spectroscopy (GA-FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy (AFM). Kinetic studies revealed a linear increase in poly(DMAEMA) film thickness with polymerization time, indicating that the chain growth from the surface was a controlled process. The calculation of grafting parameters from the number-average molecular weight,  $M_n$ , and ellipsometric thickness,  $h$  values, were measured by gel permeation chromatography and ellipsometry, indicated the synthesis of densely grafted poly(DMAEMA) films and allowed us to predict a polymerization time for forming a “brush-like” conformation for the chains. The pH response of the poly(DMAEMA) brushes was further investigated and the results verified the “brush-like” to “mushroom-like” transition of the poly(DMAEMA) chains due to the reversible protonation/deprotonation upon changing the solution pH.

Science Code : 201.1.117  
Key Words : Polymer brushes, pH-responsive surfaces,  
DMAEMA, surface-mediated RAFT polymerization  
Page Number : 83  
Supervisor : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca, bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren ve yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya, gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bilgilerini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen hocam Dr. Adem ZENGİN'e bu teze yaptığı katkılarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarım, Yrd. Doç. Dr. Gökçen BİRLİK DEMİREL, Dr. Eylem TURAN, Uzman Dilek ÇİMEN ve Uzman Ertan YILDIRIM'a çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışma arkadaşım Tuğçe ULUSAN'a teşekkür ederim. 110T715 nolu proje kapsamında çalışmalarımı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca daima yanımda olan, bana inanan ve beni destekleyen canım ailem; annem Aynur KARAKÖSE, kardeşlerim Hande ve Özge KARAKÖSE, eşim Murat KEÇİLİOĞLU'na sonsuz kez teşekkür ederim. Son olarak tezimi, bugünümü görmeyi en çok isteyen, canım babam Şehit Mehmet KARAKÖSE'nin anısına ithaf ettiğimi söylemek isterim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMER FIRÇALAR.....	3
2.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	3
2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	4
2.2.1. Yüzeğe aşılama yaklaşımı (Grafting to) .....	4
2.2.2. Yüzeyden aşılama yaklaşımı (Grafting from).....	5
2.2.3. Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı (Grafting through) .....	5
3. YÜZEYDE BAŞLATILAN POLİMERLEŞME .....	9
4. KONTROLLÜ/YAŞAYAN ZİNCİR POLİMERLEŞMESİ .....	11
4.1. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP).....	15
4.2. Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme (NMP) .....	16
4.3. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT) .....	19
4.3.1. Tiyokarboniltiyo RAFT ajanları .....	22
4.3.2. RAFT polimerleşmesinde kullanılan monomerler.....	23
4.3.3. RAFT mekanizması .....	24



	<b>Sayfa</b>
4.3.4. RAFT kinetiği .....	25
4.3.5. RAFT polimerleşmesinin üstünlükleri.....	27
4.3.6. Literatürde RAFT.....	27
<b>5. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>31</b>
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	31
5.2. RAFT Ajanı 4-Siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) Sülfanil Pentanoik Asitin Sentezi .....	33
5.3. Silisyum Yüzeylerinin Temizlenmesi ve Silanol Gruplarının Oluşturulması .....	35
5.4. Temizlenmiş Yüzeyle Organik Moleküllerin Bağlanması.....	35
5.4.1. Silisyum disk yüzeyine 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) bağlanması .....	35
5.4.2. 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit ajanının aktifleştirilmesi .....	36
5.4.3. APTES bağlı olan yüzeylere 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) pentanoik süksinimit esterinin modifiye edilmesi .....	37
5.4.4. Poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) P(DMAEMA) fırçalarının sentezi .....	38
5.5. Yüzeylerin Karakterizasyonu .....	39
5.5.1. UV-Ozone Cleaner.....	39
5.5.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrokopisi .....	39
5.5.3. Elipsometre .....	39
5.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) .....	39
5.5.5. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	40
5.5.6. Su değme açısı ölçümleri .....	40
5.5.7. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK).....	40

**Sayfa**

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	41
6.1. APTES ve RAFT Ajanı Bağlı Yüzeylerin Karakterizasyonu .....	41
6.1.1. Yüzeyinyapısal karakterizasyonu.....	41
6.1.2. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	42
6.1.3. Yüzey ıslanabilirliği .....	49
6.2. Yüzeyden Sentezlenen P(DMAEMA) Fırçalarının Karakterizasyonu .....	51
6.2.1. Yüzeyinyapısal karakterizasyonu.....	54
6.2.2. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	55
6.2.3. RAFT polimerleşmesi ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarının mol kütlesi .....	59
6.2.4. RAFT yöntemi ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçaların “yüzeyden” parametreleri .....	60
6.2.5. RAFT ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçaların ıslanabilirliği.....	63
6.2.6. Yüzeyde başlatılan RAFT kinetiği.....	64
6.2.7. Çözeltide RAFT kinetiği .....	65
6.2.8. pH duyarlı P(DMAEMA) fırçalarının davranışı .....	68
7. SONUÇLAR.....	73
KAYNAKLAR .....	77
ÖZGEÇMİŞ .....	83

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri.....	44
Çizelge 6.2. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri .....	46
Çizelge 6.3. Hazırlanan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri .....	48
Çizelge 6.4. Hidroksillenmiş, APTES, APTES ve CDSP bağlanmış silisyum disk yüzeyleri için elde edilen su değme açısı değerleri ve görüntüleri.....	50
Çizelge 6.5. Farklı polimerleşme sürelerine ait polimer fırçaların bağlanma enerjileri ve elementel bileşimleri (Tüm bağlanma enerjileri C 1s C-C/C-H bağlanma enerjisi olan 285,0 eV'a göre kalibre edilmiştir).....	58

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Polimer fırçanın şematik gösterimi .....	3
Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi .....	4
Şekil 2.3. Yüzeğe aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması .....	5
Şekil 2.4. Yüzeğden aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması .....	5
Şekil 2.5. Yüzeğ boyunca aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması .....	6
Şekil 2.6. a) Yüzeğe bağılı polimerlerin mantar konformasyonu ve b) Yüzeğe bağılı polimerlerin fırça konformasyonu .....	7
Şekil 3.1. Yüzeğde başlatılan polimerleşme ile polimer fırçaların hazırlanması .....	9
Şekil 4.1. Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin genel mekanizması .....	11
Şekil 4.2. Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin yarı-logaritmik kinetik eğrisi .....	12
Şekil 4.3. Sayıca ortalama mol kütesinin monomer derişimine karşı grafiğı .....	13
Şekil 4.4. Atom Transfer Radikal Polimerleşme (ATRP) mekanizması .....	15
Şekil 4.5. NMP yönteminde kullanılan başlatıcının şematik gösterimi .....	16
Şekil 4.6. Parvole (a) ve Bartholome (b) tarafından kullanılan NMP başlatıcıları .....	17
Şekil 4.7. Bimoleküler NMP 'de kullanılan bir azo başlatıcı .....	18
Şekil 4.8. Bimoleküler ve unimoleküler NMP mekanizması .....	18
Şekil 4.9. Zincir transfer ajanlarının katılma-ayrılma mekanizması .....	19
Şekil 4.10. Tersinir katılma-ayrılma mekanizması .....	20
Şekil 4.11. Tersinir homolitik süstitüent zincir transferi .....	21
Şekil 4.12. Tersinir eşleşme-ayrılma mekanizması .....	21
Şekil 4.13. RAFT ajanının yapısı .....	22
Şekil 4.14. RAFT ajanlarının genel yapıları .....	23

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.15. Çeşitli polimerleşmeler için RAFT ajanların seçimi .....	24
Şekil 4.16. RAFT mekanizması .....	25
Şekil 4.17. Tersinir zincir transferi .....	26
Şekil 4.18. 2-Fenilpropil ditiyobenzoat zincir transfer ajanı kullanılarak RAFT'ın genel prosesi.....	28
Şekil 4.19. RAFT ile stirenin kontrollü polimerleşme.....	29
Şekil 4.20. P-Si-BDPM kullanılarak silikat yüzeyinde MMA'ın RAFT polimerleşmesi.....	30
Şekil 5.1. APTES, DMAEMA, AIBN, NHS, DCC ve ACPA'nın molekül yapıları.....	33
Şekil 5.2. Zincir transfer ajanının sentez tepkimesi .....	34
Şekil 5.3. Silisyum disk yüzeylerinin temizlenmesi .....	35
Şekil 5.4. Silisyum disk yüzeyine APTES'in bağlanması .....	35
Şekil 5.5. 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester'in sentez tepkimesi .....	36
Şekil 5.6. Zincir transfer ajanının APTES bağlı olan yüzeye bağlanması.....	37
Şekil 5.7. Silisyum disk yüzeyinde elde edilen poli(dimetilaminoetil metakrilat) fırça yapısı .....	38
Şekil 6.1. (A) Si-OH, (B) Si-APTES, (C) Si-APTES-zincir transfer ajanı FTIR spektrumları .....	41
Şekil 6.2. A) APTES bağlı yüzeyin, B) APTES - RAFT ajanı bağlı yüzeyin XPS spektrumları .....	43
Şekil 6.3. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları.....	44
Şekil 6.4. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumları.....	46
Şekil 6.5. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü S2p XPS spektrumları.....	48
Şekil 6.6. P(DMAEMA) fırçalarının sentezi .....	51

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.7. Silisyum disk yüzeyinde ve çözeltide P(DMAEMA) zincirlerinin büyümesi .....	53
Şekil 6.8. Farklı reaksiyon zamanlarında sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının FTIR spektrumları.....	54
Şekil 6.9. Si-P(DMAEMA) yüzeyinin XPS spektrumu .....	55
Şekil 6.10. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının XPS spektrum görüntüsü.....	56
Şekil 6.11. 24 saat boyunca sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının O 1s, N 1s, C1s ve S 2p XPS spektrumları.....	57
Şekil 6.12. Farklı sürelerdeki çözeltide serbest P(DMAEMA)'nın GPC kromatogramları.....	59
Şekil 6.13. Tabaka kalınlığının polimerin mol kütlesi ile değişimi .....	61
Şekil 6.14. P(DMAEMA) fırçaların su değme açısı görüntüsü .....	63
Şekil 6.15. P(DMAEMA) fırça kalınlığının polimerleşme süresi ile değişimi.....	64
Şekil 6.16. DMAEMA % dönüşümünün polimerleşme süresi ile değişimi .....	65
Şekil 6.17. DMAEMA monomerinin çözeltide gerçekleşen dönüşümün bir fonksiyonu olarak $M_n$ ve PDI grafiği .....	66
Şekil 6.18. DMAEMA monomerinin çözeltide gerçekleşen RAFT için yarı-logaritmik kinetik eğrisi .....	67
Şekil 6.19. (A) P(DMAEMA) fırçalarının pH-su değme açısı eğrisi .....	69
Şekil 6.20. P(DMAEMA) fırçalarının pH 2 ve pH 12'deki çözeltilerinde su değme açıları .....	70
Şekil 6.21. $pK_a$ altındaki ve üstündeki pH larda yüzeylerin 2D, 3D yüzey morfolojileri ile yükseklik dağılım eğrileri.....	71
Şekil 6.22. pH ile tersinir (a) Su değme açısının, (b) RMS değerinin değişimi .....	72

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

Simgeler	Açıklama
$\Gamma$	Yüzey derişimi
$\sigma$	Bağlanma yoğunluğu
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalamamol kütlesi
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama mol kütlesi

### Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ACPA	4,4'-Azobis-4-Siyanopentanoik asit
AIBN	Azobisizobütironitril
APTES	3-Aminopropiltrioksilan
ATRP	Atom transfer radikal polimerleşmesi
BAK	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
CRP	Kontrollü yaşayan radikal polimerleşmesi
CPAD	4-Siyanopentanoik asit ditiyobenzoat
CTA	Zincir transfer ajanı
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimit
DMAEMA	N,N'-dimetilaminoetil metakrilat
DMF	N,N'-Dimetilformamit
FTIR	Kızılötesi (infrared) spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
NHS	N-hidroksi süksinimit
NMP	Nitroksit vasıtalı polimerleşme
P(DMAEMA)	Poli(N,N'-dimetilaminoetil metakrilat)
RAFT	Tersinir katılma-ayırılma zincir transfer polimerleşmesi
RMS	Yüzey pürüzlülük değeri

**Kısaltmalar****Açıklama****THF**

Tetrahidrofüran

**XPS**

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi





## 1. GİRİŞ

Polielektrolit fırçalarının üretiminin kontrollü ve istenilen şekilde değiştirilebilmesi ile birlikte çok çeşitli potansiyel uygulamalarından dolayı bilim topluluğunun ilgisini çekmiştir. Bu uygulamalar: enzim immobilizasyonu, biyoayırma, hücre yapışması, sensör gelişimi ve kendi kendini temizleyen yüzeylerdir. İyonik ve pH mukavemetini içeren çeşitli çevresel etkileri kontrol etmek için polielektrolit fırçaların konfigurasyonu, ince filmlerin belirgin bir şekilde duyarlı özelliği olduğunu göstermiştir. Bu fırçalar pH ve iyonik mukavemete karşılık olarak fırçaların hidrofobik/hidrofilikliğini tersinir olarak değiştirebilir.

Polimer zincir konformasyonunun tersinir değişimi ve zayıf asidik polimer fırçaların duyarlı yüzey özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Zayıf asidik polimer fırçaları üzerine detaylı çalışmalar olmasına rağmen düşük pH'larda pozitif yükü yüklenmiş polimer zincirlerini içeren zayıf bazik polimer fırçalarının üzerine birkaç çalışma mevcuttur.

Bu çalışma kapsamında yüksek pH'ta hidrofobik ve düşük pH'ta hidrofilik olarak tersinir değiştirilebilen polimer fonksiyonu pH duyarlı yüzeyleri geliştirmek için silisyum disk yüzeyleri kullanılmıştır. Şimdiye kadar altın, silisyum ve cam gibi katı yüzeylerin üzerinde bulunan düşük pH'ta hidrofobik, anyonik ve yüksek pH'ta hidrofilik olan polimerler hazırlanmış olup, bu durum bazı uygulamalar için belirli sınırlamalar getirmiştir. Örneğin, anyonik polimer fırçaları; DNA, enzim ve anyonik polimer ilaçları ile etkileşime giremezler. Diğer taraftan, katı yüzey üzerine bağlanan P(DMAEMA)'dan oluşan katyonik polimer fırçalarının çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Bu uygulamalar; biyomoleküllerin ayrılması, antibakteriyel yüzeyler, biyosensörler, gen dağılımı, kontrol edilebilir protein yüzeyi, nano cihazlar ve nano reaktörlerdir.

Yapılan bu çalışmada, kontrol edilebilen yapılı, önceden tahmin edilebilen mol kütleli ve düşük mol kütleli dağılımına sahip polimerlerin sentezi için önemli bir teknik olan kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme tekniği kullanılmıştır. Çünkü malzeme biliminin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle, polimerik malzemelerin kullanımı oldukça gelişmiştir ve bu yüzden gerekli polimerik malzemelerin moleküler seviyede dizaynı önemli hale gelmiştir.

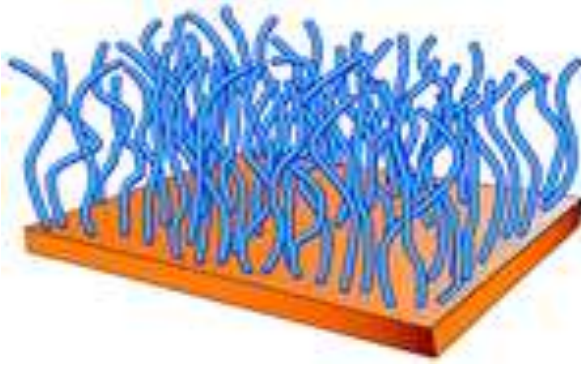
Yaşayan kontrollü radikal polimerleşmesi, dar mol kütlesi dağılımlı ve önceden tahmin edilebilir mol kütleli kontrol edilebilen polimer yapılarının sentezinde oldukça geniş bir alan açmıştır.

Kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme teknikleri içinde, Azot Oksit Vasıtalı Radikal Polimerleşme (NMRP), Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP) ve Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT) en önemli olanlarıdır ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. RAFT, kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerleşmesi teknikleri arasında en son denenen, en yakın geçmişe sahip tekniktir. RAFT tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerleşme koşullarına ve geniş bir monomer aralığına sahiptir.

Bu tez çalışmasında, silisyum disk yüzeyine kovalent bağlı, pH duyarlı poli(N,N'-dimetilaminoetil metakrilat) P(DMAEMA) polimer fırçaları yüzeyde başlatılan tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi tekniği ile hazırlanmıştır. Polimerin pH-duyarlı özelliğinden yararlanarak çalışmaya bu yönde ağırlık verilmiştir. Farklı pH'larda hazırlanan yüzeylerin topolojisi; atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeylerin hidrofilik-hidrofobik karakteri; değme açısı ölçüm cihazı (contact angle), yüzeylerin kalınlığı; elipsometre, yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu; X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve yüzeylerin yapısal karakterizasyonu ise FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

## 2. POLİMER FIRÇALAR

Bir yüzey veya ara yüzeye yoğun biçimde aşılınmış polimer zincirleri topluluğuna “polimer fırça” denir. Bu zincirler Şekil 2.1 ‘deki gibi yüzeyden dışarı doğru uzayıp, fırça görünümü almışlardır. Polimer fırça ya homojen ya da heterojen olarak düzenlenebilir. Fırçalar, çoklu karbon nanotüpler ya da partiküller gibi üç boyutlu yapılar ve düz yüzeyler üzerine kurulabilir [1].



Şekil 2.1. Polimer fırçanın şematik gösterimi

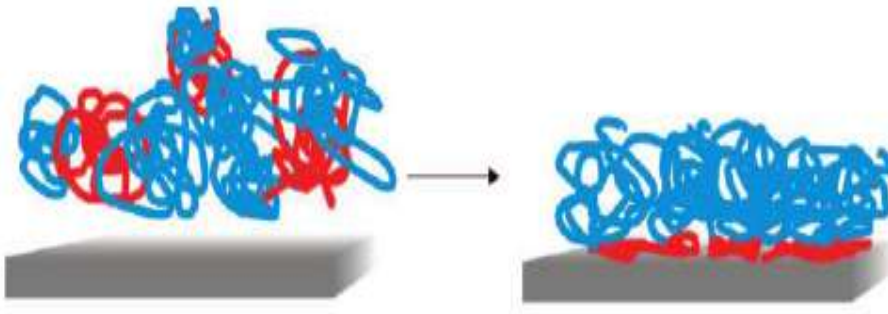
Yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerleşmenin kullanımı, fırça kalınlığının kontrolü ve polimer fırçaların çeşitli yapıların sağlanmasına olanak sağlar. Blok kopolimer, rastgele kopolimer, çapraz bağlı polimer, serbest polimer, süper-dallanmış polimer, düşük molekül ağırlıklı polimer, yüksek dallanmış polimer, kimyasal bileşimi farklı polimer, farklı bağlanma yoğunluklu polimer, standart ikili karma polimer ve Y-şeklindeki ikili karma polimer fırçaları hazırlamak için yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerleşme başarılı şekilde kullanılır [2].

Polimer fırçalar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sentezlenir.

### 2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bu yöntem ile substrat yüzeyine hidrofilik–hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle tutunabilen işlevsel uç gruplu polimer fırçalar hazırlanabilir. Genellikle polimer fırçalar, bir bölümünün güçlü bir şekilde ara yüzeye yapışır ve ikinci bölümün polimer tabakası oluşturmak için uzandığı iki bileşenli

polimer zincirinden oluşan fiziksel adsorpsiyon yaklaşımı kullanılarak sentezlenir [3]. Bir fonksiyonel polimer zincir ya da bir diblok kopolimer zinciri olması halinde bu bağlanma noktası, tek bir nokta olabilir. Bağlanma noktalarının fiziksel doğasından dolayı, kararsız ısıya ve çözücüye neden olan fırça tabakaları ve zayıf bağlanma yoğunluğu kontrolüne sahiptir. Basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olmasına karşın, zincirlerin düşük yoğunluklu olması ve yüzeyde sabit bulunmayışları gibi dezavantajlara sahiptir [4].



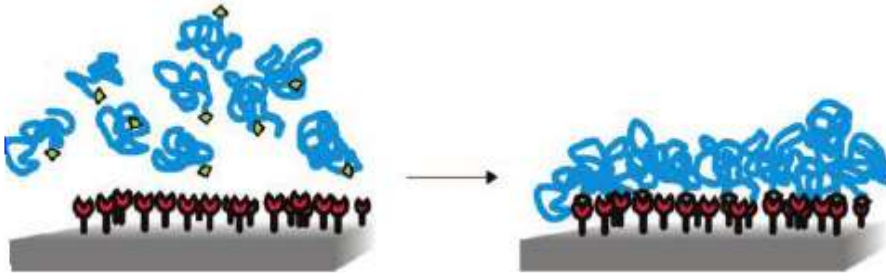
Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi [2]

## 2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonla üç şekilde polimer fırçaları hazırlanabilir. Bunlar yüzeye aşılama, yüzeyden aşılama ve yüzey boyunca aşılama yaklaşımlarıdır.

### 2.2.1. Yüzeye aşılama yaklaşımı (Grafting to)

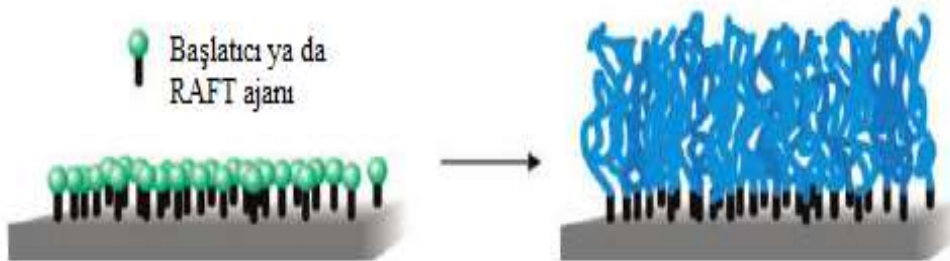
Bu yöntemde, önceden sentezlenen ucu fonksiyonelleştirilmiş polimer zincirlerinin uygun koşullar altında uygun bir yüzeye kimyasal olarak bağlanmasını içerir. Fırça tabakası termal ve çözücü kararlılığı göstermesine rağmen, fırça tabakası yüzeyde düşük aşılama yoğunluğu ve film kalınlığına sahiptir. “Yüzeye aşılama” yöntemleri kendinden sınırlıdır. Çünkü aşılama zincirleri ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engeller [5-6].



Şekil 2.3. Yüze aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması [2]

### 2.2.2. Yüzeiden aşılama yaklaşımı (Grafting from)

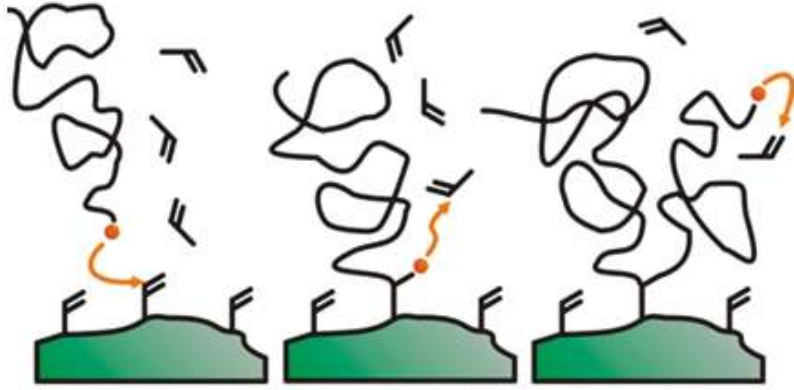
Yüzeiden aşılama yaklaşımında, polimer fırça tabakası uygun bir yüze kovalent olarak bağlanmış başlatıcıdan oluşturulur [7]. Uygun başlatıcılarla kontrollü polimerleşme, mol kütlesi kontrolü üzerinden ayarlanabilen fırça kalınlıkları, tekdüze fırça tabakasına neden olabilir. Yüzeide tek tabakahalinde dizilmiş başlatıcılar kullanılmak suretiyle zincirlerin yüzeiden dışarıya doğru büyümeleri sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen polimerlerde ise oldukça yüksek zincir yoğunluklarına ulaşmak mümkündür [4].



Şekil 2.4. Yüzeiden aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması [2]

### 2.2.3. Yüze boyunca aşılama yaklaşımı (Grafting through)

Bu yöntemde, yüzeide kolaylıkla polimerleşebilen monomerik birim içeren bir molekül (genelde ikili bağ içeren bir molekül) bağlanır. Ardından çözelti ortamındaki radikalik bir başlatıcı molekül yüzeideki monomerik birime atak yaparak polimerleşmesini başlatır. Yüzeide bağlı monomerdeki diradikal oluşumu nedeniyle yüze üzerinde Y şeklinde polimer fırçalar elde edilir.



Şekil 2.5. Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması [67]

Yüzeyle aşılama yaklaşımıyla sentezlenen fırçalarda yapılan tüm araştırmalara rağmen bu proseste doğuştan dezavantajlar vardır. Bu prosesin aşılama yoğunluğu substrat üzerindeki reaktif kısımlara geniş polimer zincirlerinin difüzyonu tarafından sınırlandırılır. Eş. 2.1’de verildiği gibi, daha düşük fırça kalınlığında ( $h$ , nm), yüzeyin polimer filmiyle kaplanan miktarı ( $\Gamma$ ,  $\text{mg m}^{-2}$ ) düşer [8]. Eşitlikte polimer yoğunluğu  $\rho$  ile gösterilir.

$$\Gamma = h \times \rho \quad (2.1)$$

$$h = \sigma M_n / \rho N_A 10^{-21} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2’ye göre bağlanma yoğunluğu ( $\sigma$ , zincir/ $\text{nm}^2$ ) yüzeyin kaplanan miktarından hesaplanır [9], bu yüzden sabit bir  $\Gamma$  için adsorplanan zincirin sayıca ortalama molekül kütlesi ( $\bar{M}_n$ , g/mol) arttıkça bağlanma yoğunluğu azalır. Eşitlikteki  $N_A$ , avagadro sayısını gösterir. Yüzeyden aşılama (grafting from) yaklaşımı kullanılarak polimer fırçalar oluşturulur. Bu yüzden, büyük miktardaki polimer zincirler reaktif bir kısma difüzlemek yerine monomer birimler polimer fırça tabakası büyümesine göç eder. Daha yoğun ve daha kalın polimer fırça tabakalarıyla sonuçlanır.

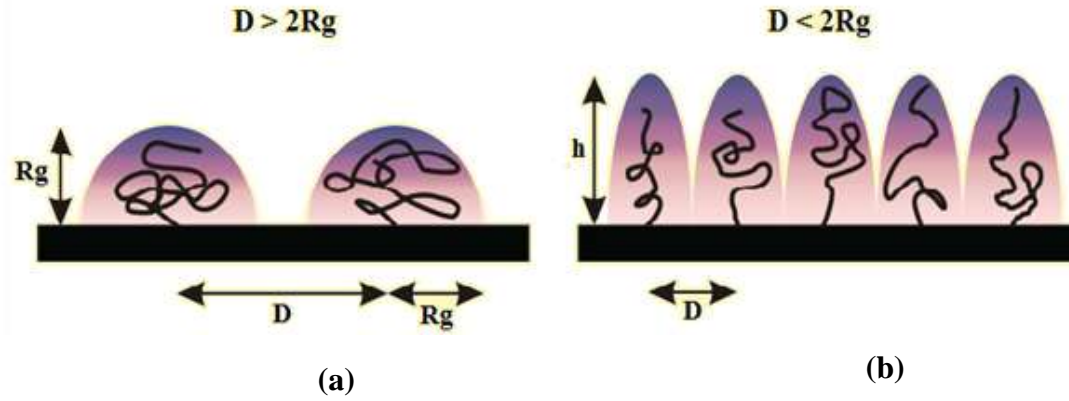
Polimer zincirlerinin bağlanma noktaları arasındaki ortalama uzaklık,  $D$  (nm), Eş. 2.3’te verilmiştir.

$$D = (4 / \pi \sigma)^{1/2} \quad (2.3)$$

Jirasyon yarıçapı,  $R_g$ , ise Eş. 2.4'teki gibi hesaplanır.

$$R_g = h/\sqrt{6} \quad (2.4)$$

Polimer zincirlerinin bağlanma noktaları arasındaki ortalama uzaklık ( $D$ ), jirasyon yarıçapının ( $R_g$ ) iki katından büyükse polimer zincirleri çeşitli boylarda yüzeye bağlanarak mantar konformasyonu (Şekil 2.6.a), eğer polimer zincirlerinin bağlanma noktaları arasındaki ortalama uzaklık, jirasyon yarıçapının iki katından küçükse polimer fırça konformasyonu şeklini alırlar (Şekil 2.6.b). Bu durumda, polimer zincirleri arasındaki etkileşim azalacağı için bağlandıkları noktalarda gerilerek birbirlerinden uzaklaşırlar [10].



Şekil 2.6. a) Yüzeğe bağlı polimerlerin mantar konformasyonu ve b) Yüzeğe bağlı polimerlerin fırça konformasyonu [66]

Polimer fırçalar birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- İlaç salımı için ilaç taşıyıcılarda,
- Katalizör immobilizasyonunda,
- Gözenekli zarlarda,
- Biyomateryal taşıyıcılarda,
- Çevreye duyarlı akıllı materyallerde,
- Optik ve kimyasal sensörlerde,
- Yüzeylerin modifikasyonlarında ve yüzey kayganlaştırıcılarda,
- Karbon nanotüplerin modifiyesinde,
- Doku ve sistem mühendisliğinde kullanılır [11-14].

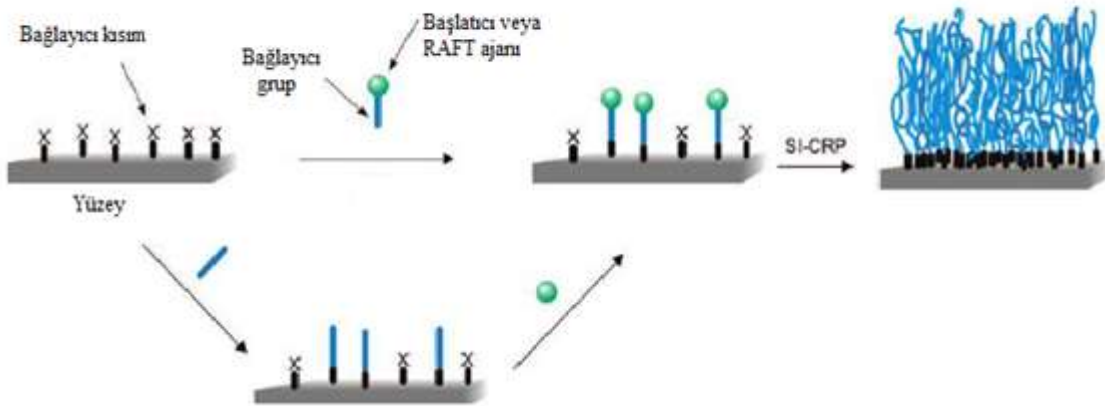




### 3. YÜZEYDE BAŞLATILAN POLİMERLEŞME

Farklı kontrollü/yaşayan polimerleşme teknikleri arasında, radikal temelli durumlar çok sıklıkla kullanılır. Kontrollü/yaşayan polimerleşme yöntemleri olan yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerleşme (SI-CRP) teknikleri kullanılarak farklı polimer fırçaları hazırlanır. Şekil 3.1.'de görüldüğü üzere polimer fırça aşağıda sırayla belirtilen maddeler şeklinde hazırlanır.

1. Başlatıcı yüzeye bağlanır,
2. Başlatıcının aktif hale gelmesi için uygun şartlar sağlanır,
3. Monomerlerin yüzeye difüzyonu ile polimerleşme başlar,
4. Polimer zincirleri yüzeyde büyür.



Şekil 3.1. Yüzeyde başlatılan polimerleşme ile polimer fırçaların hazırlanması [2]

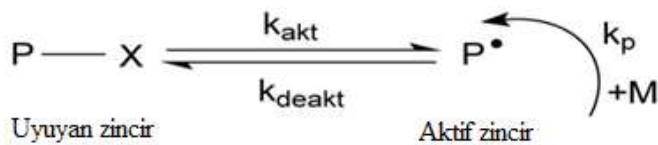


## 4. KONTROLLÜ/YAŞAYAN ZİNCİR POLİMERLEŞMESİ

Kontrollü/yaşayan polimerleşme, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerleşmesidir. Bu tür polimerleşmelerde, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi, ekstra monomer ilaveleleriyle de devam etmektedir. Bu yaşayan özellik, mükemmel yapılı kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber tahmin edilebilir mol kütlesi ve dar mol kütlesi dağılımlı polimerler elde edilebilmektedir [15].

### Birinci derece kinetik davranış

Kontrollü/yaşayan radikal polimerleşme, birinci derece kinetik davranış gösterir. Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin genel mekanizması Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin genel mekanizması [16]

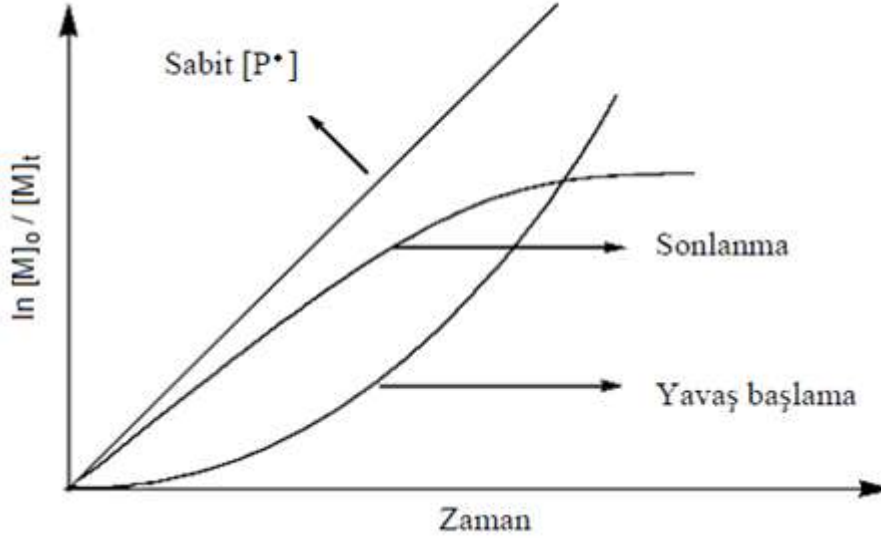
Şekil 4.1’de gösterilen aktivasyon hız sabiti,  $k_{\text{akt}}$ , ve deaktivasyon hız sabiti,  $k_{\text{deakt}}$ , yalancı birinci dereceden hız sabiti olarak tanımlanmaktadır ve birimleri  $\text{s}^{-1}$ ’dir.

Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin genel mekanizmasından polimerleşme hız eşitliği Eş. 4.1’de ve yarı-logaritmik hız eşitliği Eş. 4.2’de verilmektedir.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [P\cdot] [M] \quad (4.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P\cdot] t = k_p^{\text{eff}} t \quad (4.2)$$

Polimerleşme oranı ile monomer derişimi zamanın doğrusal bir fonksiyonudur. Sonlanmanın olmaması için aktif büyüyen türün ( $[P^*]$ ) derişimi sabit olmalıdır. Bu durumda çizilen yarı-logaritmik kinetik eğrisi Şekil 4.2'teki gibi olmaktadır.



Şekil 4.2. Kontrollü/yaşayan polimerleşmenin yarı-logaritmik kinetik eğrisi [16]

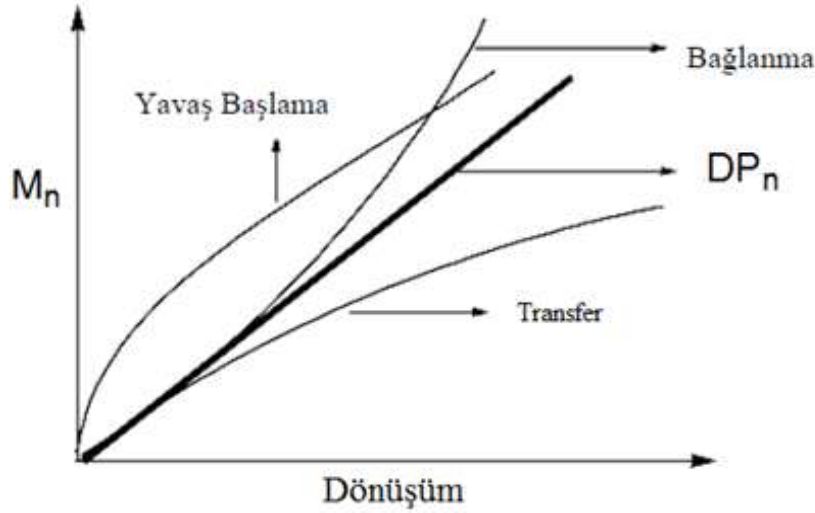
Yarı-logaritmik kinetik eğrisi, aktif büyüyen türlerin derişimindeki değişime karşı çok duyarlıdır. Büyüyen türlerin sabit olması durumunda sonlanma reaksiyonları olmayacağı için polimerleşme hızı zamanla lineer olarak artar. Başlama basamağının yavaş olması veya sonlanmanın olduğu durumlarda  $[P^*]$  sabit kalmamaktadır. Bu da polimerleşme hızının zamanla değişiminin doğrusallıktan sapmasına neden olmaktadır [16].

Önceden belirlenebilen polimerleşme derecesi ( $\overline{DP}_n$ )

Sayıcı ortalama mol kütlesi ( $\overline{M}_n$ ), Eş. 4.3'te görüldüğü üzere monomer dönüşümünün doğrusal bir fonksiyonudur.

$$\overline{DP}_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \% \text{ Dönüşüm} \quad (4.3)$$

Başlama basamağının tüm zincirleri eş zamanlı büyümesini sağlayacak kadar hızlı olması ve zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferinin olmaması polimer süresince zincir sayısının sabit olmasından kaynaklanmaktadır [16]. Önceden belirlenen polimerleşme derecesi Şekil. 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Sayıca ortalama mol kütlesinin monomer derişimine karşı grafiği [16]

#### Dar mol kütlesi dağılımı:

Dar mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer elde etmek için beş farklı koşulun her birinin yerine getirilmesi gerekir:

1. Büyüme oranı ile başlama oranı rekabet halinde olmalıdır. Bu tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesine izin verir.
2. Farklı aktivitedeki türler arasındaki yer değişimi büyümeden daha hızlıdır. Bu koşul düzenli büyüme için monomerle reaksiyona duyarlı bütün aktif zincir uçlarının aynı derecede olmasını sağlar.
3. Zincir transferi ya da sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilir olmalıdır.
4. Sonlanma oranı, büyümeden önemli ölçüde düşük olmalıdır. Bu polimerleşmenin tek yönlülüğünü garanti eder.
5. Sistem yeteri kadar hızlı karışmış ve homojen olmalıdır. Bu nedenle tüm aktif merkezler polimerleşmenin başında ortaya çıkar.

$$PDI = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\overline{DP}_n}{(1 + \overline{DP}_n)^2} = 1 + \frac{1}{\overline{DP}_n} \quad (4.4)$$

Eş. 4.4'e göre polidisperslik (PDI, mol kütlesi dağılımı) ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ), sayıca ortalama mol kütlesi artışıyla azalmaktadır. Sonlanma ve zincir transferi reaksiyonlarının olmadığı yaşayan polimerleşme mekanizmalarında büyüme hızı hemen hemen sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir uzunlukları birbirine çok yakındır. Bu da demek oluyor ki: Monodisperse yakın heterojenlik indeksine ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1,1$ ) sahip bir polimer elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır [15].

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptirler. Kontrollü yaşayan polimerleşmelerin sahip olduğu özellikler aşağıda sıralandığı gibidir [9].

- Birinci derece kinetik davranış gösterir,
- Polimerleşme derecesi önceden belirlenir,
- Tüm monomerler tükense bile üretilen polimer zincirleri aktif uçlar içerir ve monomer ilavesiyle polimerleşme yeniden başlar,
- Mol kütlesi ( $\overline{M}_n$ ), dönüşüm ile doğrusal olarak artar,
- Polimerlerin mol kütlesi kontrol edilebilir,
- Dar mol kütlesi dağılımına sahip uzun yaşayan polimer zincirleri elde edilebilir.

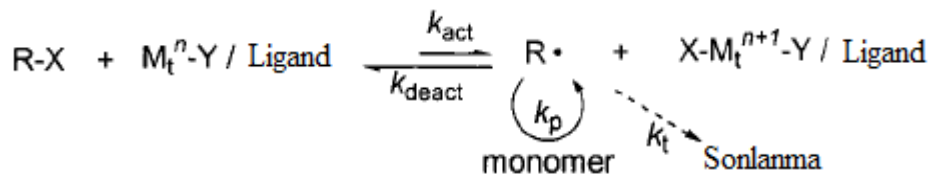
Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerleşme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı kontrollü-yaşayan radikal polimerleşme teknikleri üçe ayrılır:

- 1) Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP),
- 2) Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme (NMP),
- 3) Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT) [17].

#### 4.1. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)

Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi, bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincir sonu arasındaki bir halojen atomunun transferini içeren kontrollü yaşayan polimerleşmesine yeni bir yaklaşımdır.

ATRP, bütün zincirlerin eş zamanlı büyümesine izin veren uyuyan ve aktif kısımlar arasındaki dinamik dengeye dayanan bir yöntemdir [18].



Şekil4.4. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP) mekanizması [18]

ATRP, başlatıcı, düşük ve yüksek oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali (aktivatör/deaktivatör), ligand, monomer ve diğer reaktiflerden oluşur.

Alkil halojenürler (R-X) başlatıcı olarak kullanılır. Alkil halojenürler başlatılmış zincir sayısını belirler. Halojenür olarak Br<sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup> kullanıldığında mol kütlesi dağılım kontrolü çok daha iyi olur.

ATRP'de en önemli bileşen katalizördür. Bu sistem, uyuyan ve aktif türler arasındaki dinamik dengenin anahtarıdır. ATRP'de kullanılan başlatıcılar ancak bir katalizörle etkin hale gelirler. En çok kullanılan geçiş metalleri, Fe, Cu, Ni, Mo, Ru, Pd'dir [19].

Ligandın ATRP'deki ana rolü organik ortamda geçiş metal tuzlarını çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır. Geçiş metali olarak Cu'nun kullanıldığı ATRP'de azotlu ligandlar iyi çalışır.

Monomer olarak stiren türevleri, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamitler, metakrilamitler, akrilonitril türevleri kullanılır.

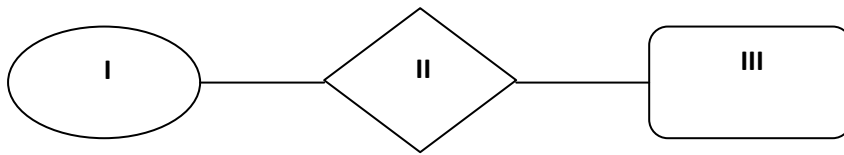


ATRP'nin reaksiyon mekanizmasında,  $M_t^n Y/L$  kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline  $e^-$  vererek bağlandığı için kompleksteki metal yükseltgenerek  $X M_t^{n+1} - Y/L$  kompleksi oluşur. Halojenini kaybeden  $RX$  bileşiğinden bir alkil radikali oluştuğu için bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Bu alkil radikali ortamdaki monomere katılarak polimerleşmeyi başlatır. Birkaç monomer kattıktan sonra bu aktif radikal  $X M_t^{n+1} - Y/L$  kompleksinden tekrar halojenini kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa ise deaktivasyon basamağı denir [20].

Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal önceki  $e^-$ 'unu geri aldığı için tekrar indirgenerek  $M_t^n Y/L$  kompleksine dönüşür. Bu kompleksin halojen sonlu polimer zincir sonundan tekrar halojen koparmasıyla işlem yeniden başlar.

#### 4.2. Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme (NMP)

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



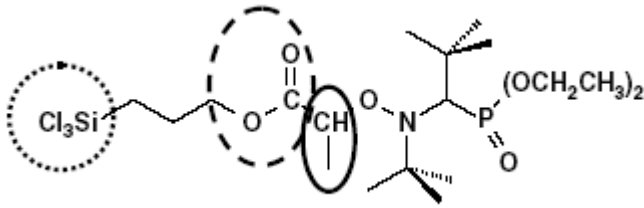
Şekil 4.5. NMP yönteminde kullanılan başlatıcının şematik gösterimi

NMP yöntemi, polimerleşme sırasında kullanılan başlatıcının türüne göre iki ayrı sistem olarak incelenmektedir.

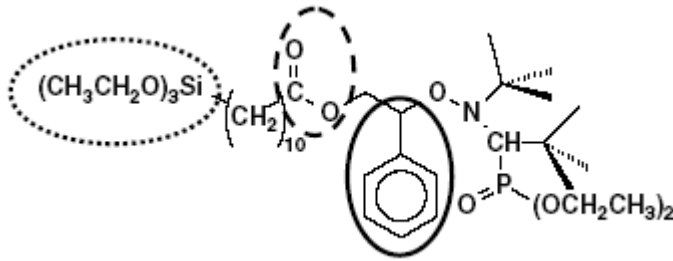
### Unimoleküler Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme

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

a)



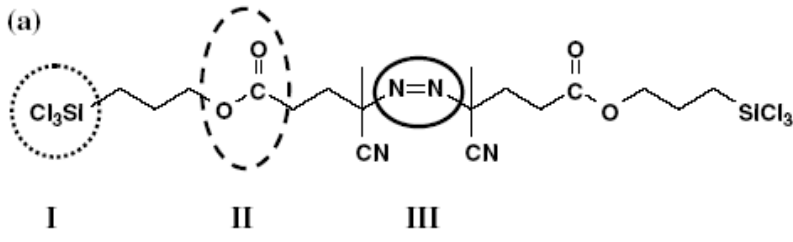
b)



Şekil 4.6. Parvole (a) ve Bartholome (b) tarafından kullanılan NMP başlatıcıları

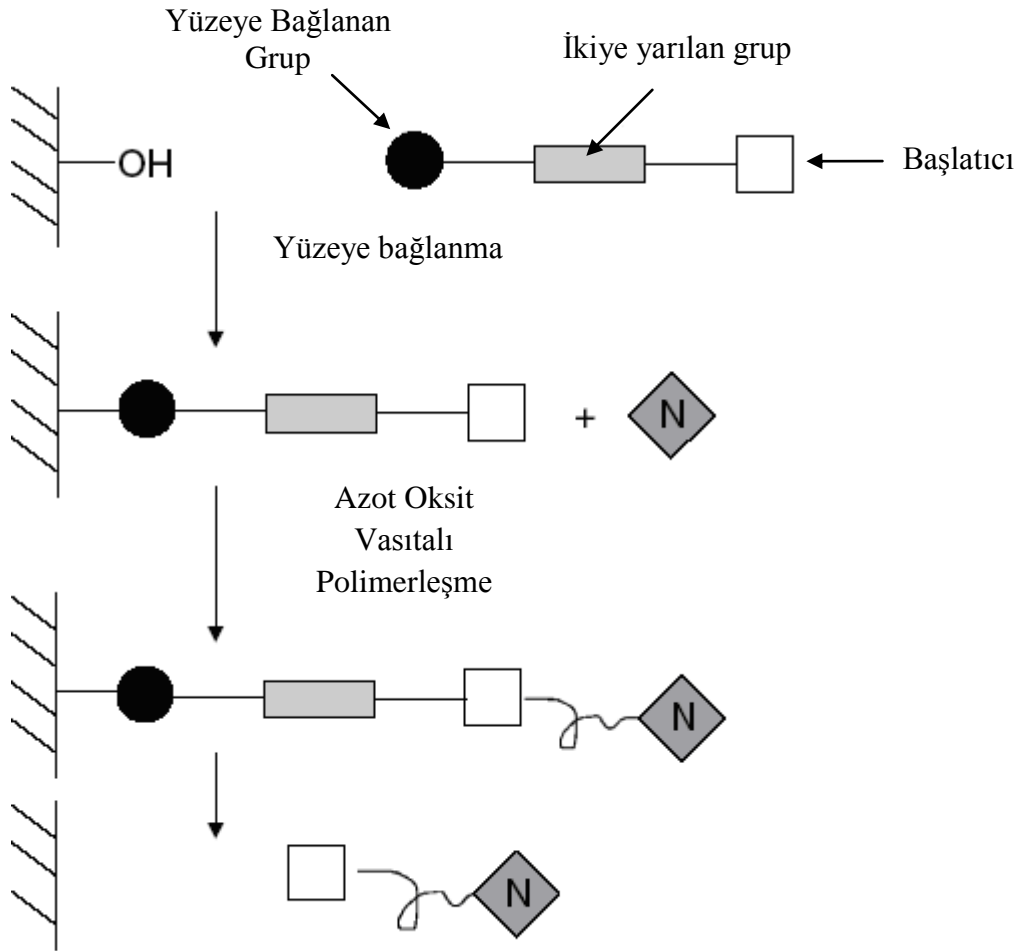
### Bimoleküler Azot Oksit Vasıtalı Polimerleşme

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



Şekil 4.7. Bimoleküler NMP'de kullanılan bir azo başlatıcı

Aşağıda unimoleküler ve bimoleküler azot oksit vasıtalı polimerleşme şeması verilmiştir:

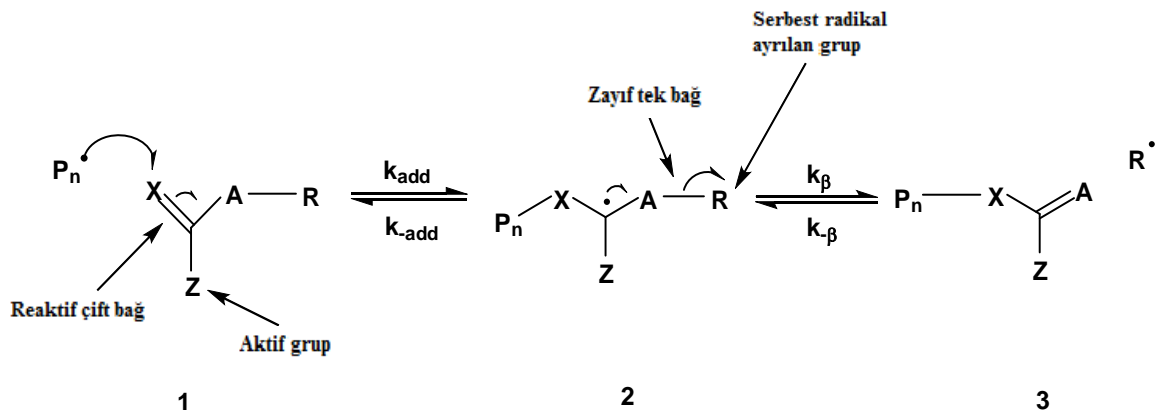


Şekil 4.8. Bimoleküler ve unimoleküler NMP mekanizması [21]

### 4.3. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT)

RAFT, tersinir katılma-ayrılma zincir transferin (reversible addition-fragmentation chain transfer) kısaltılmış halidir. 1970'nin başlarına kadar radikal katılma-ayrılma prosesleri sentetik organik kimyada kullanıldı [22]. Allil transfer reaksiyonları ve ksantanlarla Barton-McCombie deoksijenleme prosesi bunlara sadece iki örnektir. Vinil klorür polimerleşmesinde monomere zincir transfer, katılma-ayrılma zincir transferin ilk bildirilen örneği olarak düşünülebilir. Ancak 1980'nin sonlarında kontrollü polimerleşmesinde ilave edilen katılma-ayrılma ajanlarının kullanımı ilk kez açıklandı [23]. Yaşayan polimerleşmenin özelliklerini gösteren tersinir katılma-ayrılma zincir transferli polimerleşmeler 1995'te ilk olarak açıklandı [24]. Literatürde tiyokarboniltiyo RAFT ajanlarının kullanımı ilk kez anlatıldığında 1998'de RAFT polimerleşme bölümü basılmaya başladı [25].

Şekil 4.9'da gösterildiği gibi (1) ile belirtilen genel yapıdaki doymamış bileşikler iki adımlı katılma-ayrılma mekanizması ile transfer ajanları olarak davranabilir. Yapı (1)'deki, C=X reaktif çift bağıdır (X çoğunlukla metilen ya da kükürttür.). Uygun aktiflikte ve kararlı bir ara ürün (2) ile ilgili transfer ajanı (1) ve (3) vermek için bir Z grubu seçilir. RAFT prosesi tarafından oluşturulan polimerler serbest radikallerin bir kaynağı ve monomerin varlığında verilen zincir büyümesine eğilimlidir. Bu yüzden RAFT'ın esas özelliği zincir transfer ürünü (3) de bir RAFT ajanı olmasıdır. Bu transfer ajanı öncü transfer ajanından (1) daha büyük ya da benzer aktifliğe sahip olmalıdır. Bu yüzden A genellikle metilen ya da kükürt ve X'e benzer olur. Polimerik başlangıç maddeleri ve ürünleri eşdeğer özelliklere sahiptir ve sadece molekül ağırlıkta farklılaştığı için RAFT prosesine dejenere olmuş zincir transferi adı da verilir.

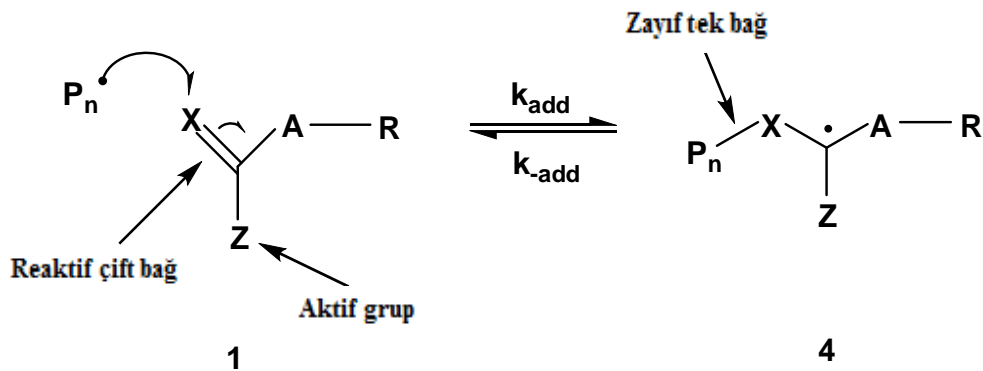


Şekil 4.9. Zincir transfer ajanlarının katılma-ayrılma mekanizması

Şekil 4.9’da R ayrılan radikal gruptur. R grubu zincir transferinde verimli olmak için yeniden başlama polimerleşmesinde etkili olmalıdır ve başlangıç RAFT ajanının R grubu hızlı bir şekilde büyüyen türlere dönüştürülmelidir.

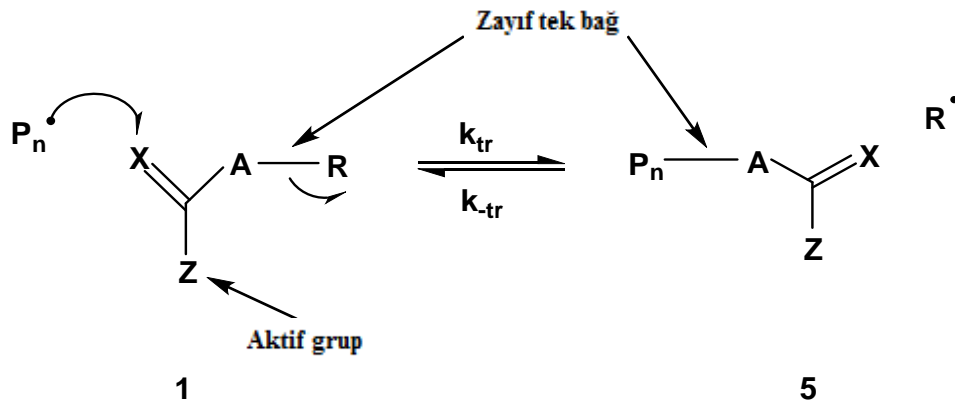
İleri sürülen RAFT mekanizmasında, (1)’le gösterilen genel yapıdaki bileşikler yaşayan özellikleri sağlayabilir. Bu mekanizmalar (a) tersinir katılma-ayrılma, (b) tersinir homolitik süstitüent zincir transferi ve (c) tersinir eşleşmeyi içerir.

Tersinir katılma-ayrılma mekanizması Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Bu proses için bazı geçmiş örneklerde var olan, büyümesi yavaş 1,1-disüstitüent etilen deaktivasyon ajanları olarak davranabilir [26]. Örnekler difeniletilen türevlerini (1, X=CH<sub>2</sub>; Z, A-R=aril) ve belli elektron veren monomerleri (1, X=CH<sub>2</sub>; A-R=S-bütül; Z=CN) içerir [27-31]. Bu örneklerdeki Z ve A-R süstitüentleri radikal katılmadaki çift bağı etkinleştirir ve (4) ile gösterilen radikali kararlı yapar. R grubu zayıf bir homolitik ayrılan gruptur. Reaktif varlığında tersinir katılma-ayrılma azot ortamlı polimerleşme (NMP) kinetiğine benzerlik göstererek deaktivasyonu sağlar. Bu mekanizma tarafından yaşayan özellikleri sağlamak önemlidir. Yüksek konsantrasyonda mekanizmadaki uyuyan türler korunur. Yukarıda söz edilen örneklerde de görüldüğü gibi kararlı radikal (4) tersinir eşleşmeye maruz kalır. Son zamanlarda, belli tiyoketonlar (X=S; A-R, Z=alkil ya da aril) tarafından serbest radikal polimerleşme bir mekanizma üzerinden ilerleyebilmesi önerildi.



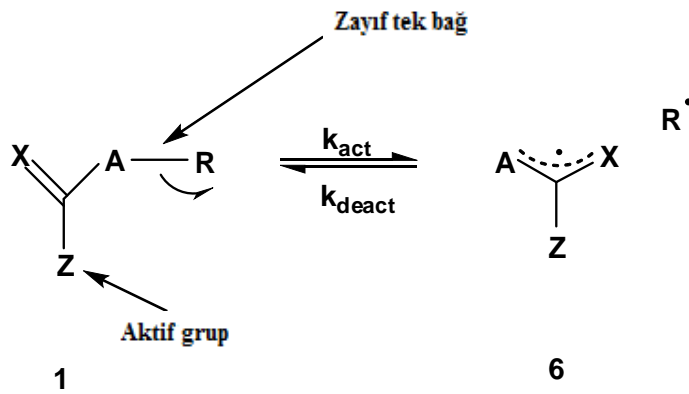
Şekil 4.10. Tersinir katılma-ayrılma mekanizması

Şekil 4.11'deki proses tersinir homolitik süstitüent zincir transferini içerir. Şekil 4.9 ve 4.10'da R ve P<sub>n</sub> her zaman A'ya bağlı, X'e bağlı değildir. Ancak, normalde A ve X benzer olduğu için, bunlar kolaylıkla yerleştirilemez; fakat izotop ya da başka A ve/veya X'in adlandırılması aracılığıyla ortaya çıkarılabilir.



Şekil 4.11. Tersinir homolitik süstitüent zincir transferi

Dördüncü proses tersinir eşleşme-ayrılma olarak değerlendirilir (Şekil 4.12). Ksantan ve ditiyokarbamat tarafından yapılan kontrollü polimerleşmesinde bu temel mekanizma gerekli olduğu düşünülür. Termal kararlı RAFT ajanları olarak değerlendirilen çoğu türler genellikle polimerleşme proseslerinde (<150°C) rastlanılır ve bu yüzden bu mekanizma fazlaca önemsenmeyebilir. Tersiyer ditiyobenzoat [32,33] ve siyanoizopropil 1H-pirol-1-karboditiyo [25] düşük sıcaklıklarda yavaş ayrılmaya uğrar. Buna rağmen prosesin olması muhtemeldir.

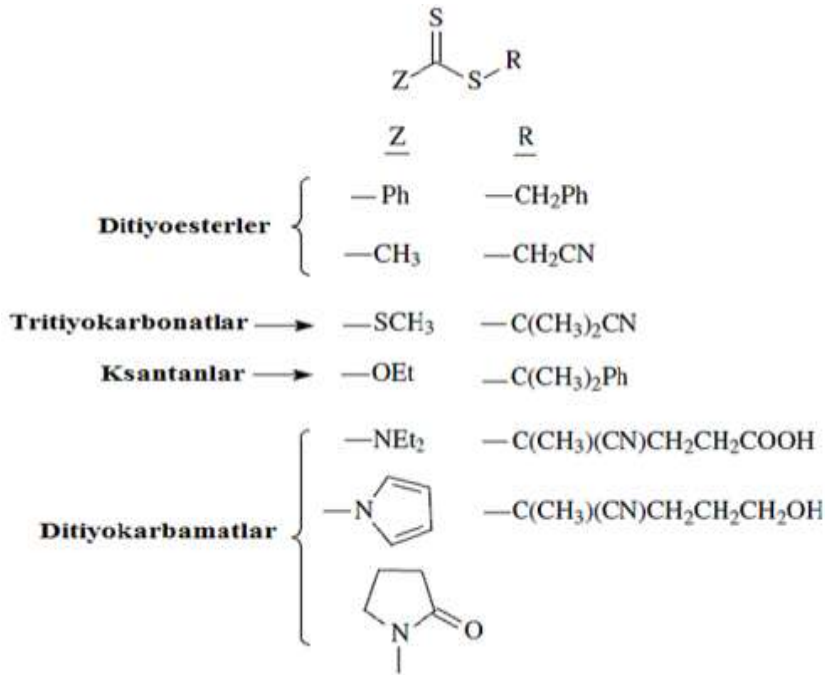


Şekil 4.12. Tersinir eşleşme-ayrılma mekanizması

### 4.3.1. Tiyokarboniltiyoyo RAFT ajanları

Polimerleşmeyi kontrol etmek için tiyokarboniltiyoyo RAFT ajanların kullanımı 1998'de ilk kez ortaya atıldı. Proses, CSIRO tarafından yayımlandı [34].

Polidisperslik, molekül ağırlık kontrolü ve RAFT ajanlarının transfer kabiliyeti bakımından ajanların verimliliği R ve Z gruplarının niteliğine bağlıdır. RAFT ajanındaki yeniden başlama polimerleşme aktivite yeteneğine sahip R grubu, serbest radikal ayrılma grubudur. Z grubu ise bir yandan karbon-kükürt çift bağı diğer yandan ara makro RAFT radikalinin kararlılığını aktive eder [30,31,35]. Monomer aralığının polimerleşme kinetiği üzerine çeşitli Z ve R grup bileşiklerinin etkisi son zamanlarda fazlaca incelenmiştir [36,37]. Yapılan bir çalışma, R grubunun ara makro RAFT radikallerinin kararlılığını da etkilediğini ortaya çıkarmıştır [38].



Şekil 4.13. RAFT ajanının yapısı

RAFT ajanların tiyokarbonil gruplara katılma hız sabitleri kuvvetli bir şekilde Z süstitüente bağlıdır ve genel olarak hız sabitleri makromonomer RAFT ajanların karbon-karbon çift bağlarının hız sabitlerinden daha yüksektir. Sonuç olarak, transfer sabitleri ve tam kontrollü radikal polimerleşme potansiyeli de daha yüksektir. Radikal polimerleşme tarafından çoğu polimerleşebilen monomer ile etkili kontrol sağlanabilir. Kullanılan

tiyokarboniltiyo bileşikler, aromatik (1) ve alifatik ditiyoesterler (3), tritiyokarbonatlar (2), ksantanlar (4) ve ditiyokarbamatlardan (5) oluşur. RAFT ajanlarının katılma hız sabitleri ve transfer sabitleri  $1 > 2 > 3 > 4 > 5$  serisine göre artış gösterir. Aynı zamanda bu seride gecikme potansiyeli azalmaya eğilimlidir [25,39].



Şekil 4.14. RAFT ajanlarının genel yapıları

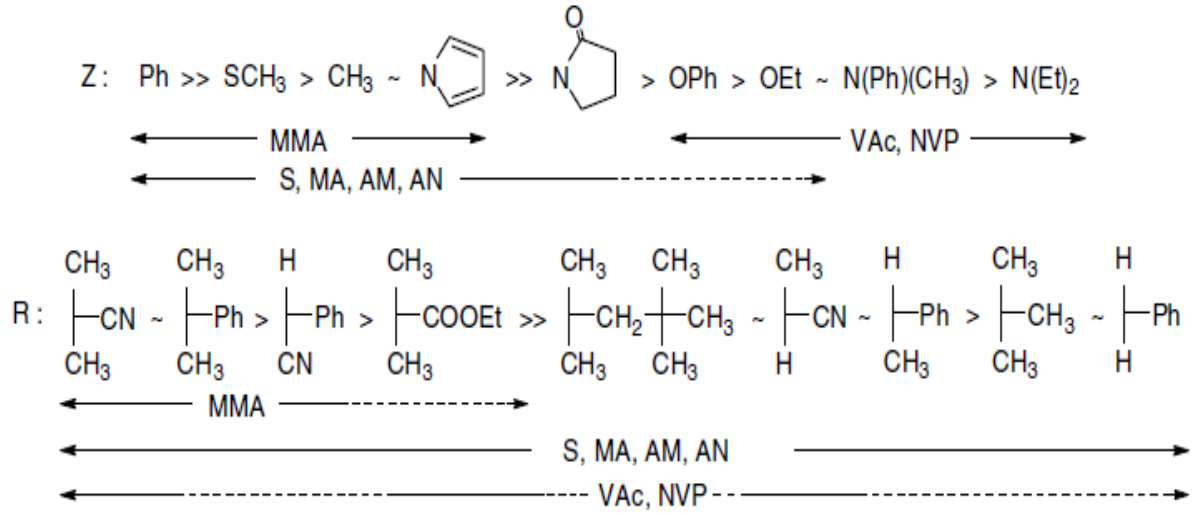
#### 4.3.2. RAFT polimerleşmesinde kullanılan monomerler

Belli bir monomer için uygun RAFT ajanları Şekil 4.15'te belirtilmiştir. Örneğin, (met)akrilat, (met)akrilamit ve stirenin RAFT polimerleşmesinde tersiyer bir siyanoalkil tritiyokarbonat kusursuzkontrol ve gecikmemeyi sağlar. Vinilasetat, vinil pirolidon ve benzer monomerlerin RAFT polimerleşmesinde bir siyanoalkil ditiyokarbamat veya ksantan benzer kontrol yapabilir. Diğer RAFT ajanları spesifik son grup fonksiyoneli sağlamayı veya belirli polimerleşme ortamıyla çözünebilirlik ya da uyumluluk için gerekebilir.

Metakrilik ve stirenik monomerlerin polimerlermesinde en aktif RAFT ajanları arasında ditiyobenzoatlar ve uygun R grubunun seçimiyle genel olarak uygulanabilirliğe sahiptir [24,40]. Ancak, özellikle yüksek konsantrasyonlarda monomerler (düşük molekül ağırlıkta polimerler sağlamak için) ve yüksek  $k_p$ 'li monomerler (akrilat, akrilamit) kullanıldığında, onların kullanımı gecikme verebilir.

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, soldan sağa gidildikçe Z grubunun katılma hızı azalır ve ayrılma hızı artar. R grubunun ayrılma hızı ise azalır.



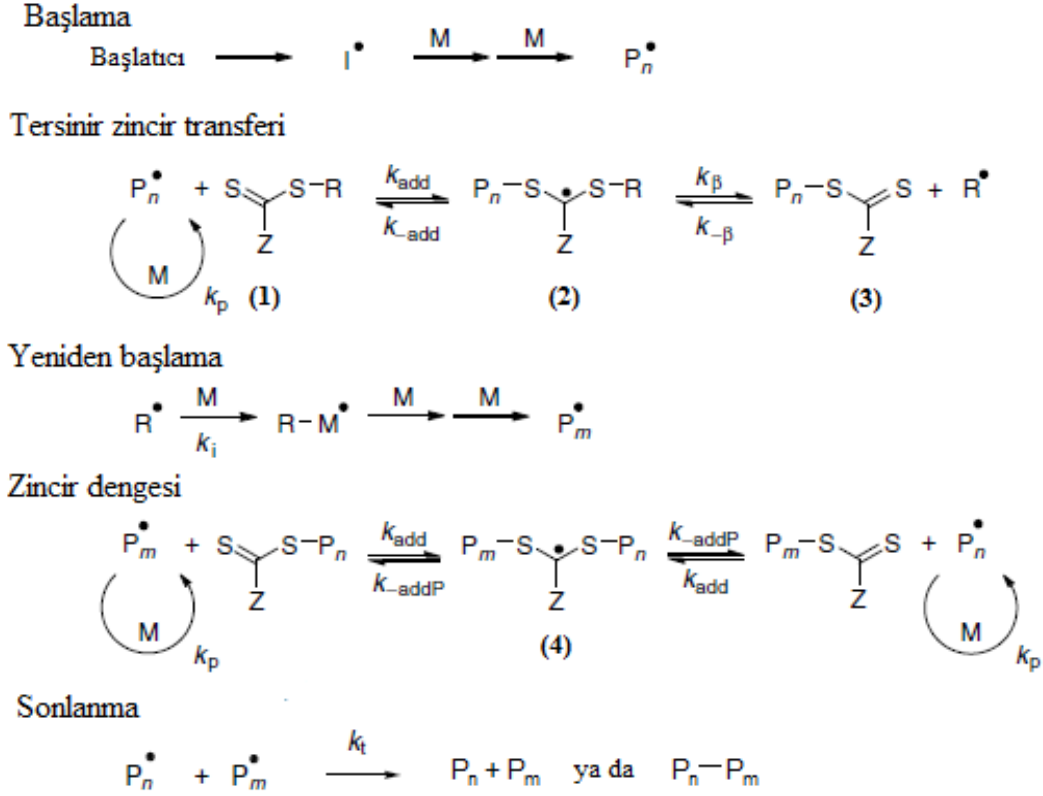


Şekil 4.15. Çeşitli polimerleşmeler için RAFT ajanların seçimi [24]

### 4.3.3. RAFT mekanizması

Şu anda kabul edilen RAFT mekanizması Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Bu proses klasik serbest radikal polimerleşme adımlarının yanında bir seri tersinir katılma-ayrılma adımlarını da içerir. Başlama basamağında başlatıcı( $I^*$ ) ile monomer (M) reaksiyona girerek makro radikal ( $P_n^*$ ) oluşturur. Bu basamağı zincir transfer basamağı takip eder. Zincir transfer basamağında transfer ajanı (1) büyüyen polimer zincirleri ile reaksiyona girerek makro RAFT radikali (2) oluşturur. Bu oluşan ara radikal ya RAFT ajanına (1) geri döner ya da makro RAFT ajanı (3) oluşturmak için ayrılan grup olan R'yi vererek ayrılabilir. Polimerleşmenin önceki adımlarında etkili olacak tek basamaktır. Belli bir zaman sonra zincir transfer hızına ve RAFT ajanının mol oranına bağlı tüm başlangıç RAFT ajanları tüketilecek. Sonra yeniden başlama adımında kısa zincir büyüme hız sabiti  $k_p$  ile yeni bir büyüme radikali oluşturmak için ayrılan grup olan R ve monomer reaksiyona girebilir. Ardından gelen zincir dengeleme basamağı RAFT prosesinin ana basamağını oluşturur. Aktif büyüyen radikaller, makro RAFT radikalleri (4) ve polimerik RAFT ajanı arasında bir denge kurulur. Bu basamaktaki bütün zincirlerin eşit olarak büyümesi dar mol kütle dağılımıyla sonuçlanır. Büyüyen radikaller ve polimerik RAFT ajanı arasındaki verimli transfer, polimerleşmenin kontrolünü sağlamak için gereklidir. En son adım birleşme ve ayrılma olarak bilinen bimoleküler sonlanma reaksiyonlarını içerir. Bu adım RAFT ajanının konsantrasyonunun yükselmesi ile orantılı olarak azaltılabilir [41].

İdeal bir RAFT sisteminde, polimerleşme hızından etkilenmeden zincir transfer ve denge prosesi hızlı ve polimer zincirlerinin paralel büyümesine izin vermelidir. RAFT ajanının konsantrasyonu arttığında polimerleşme hızı önemli bir şekilde azalır [42].



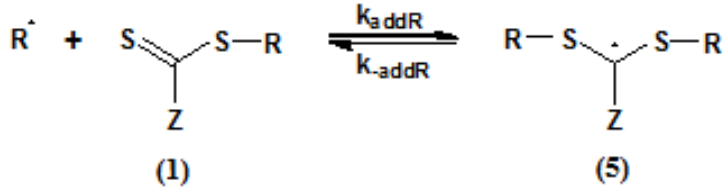
Şekil 4.16. RAFT mekanizması [68]

#### 4.3.4. RAFT kinetiği

##### Denge sabitleri

Verilen bir RAFT polimerleşme mekanizmasında, gerekli dört denge sabiti vardır:

- Zincir transfer basamağındaki dengeyle ilişkili olarak,  $K$  ( $= k_{add}/k_{-add}$ ) ve  $K_\beta = (k_\beta/k_{-\beta})$  (Şekil 4.16),
- Temel denge mekanizmasıyla ilişkili olarak,  $K_p$  ( $= k_{addP}/k_{-addP}$ ) (Şekil 4.16),
- Başlangıç RAFT ajanıyla ayrılan radikalın ( $R^*$ ) reaksiyonu ile ilişkili olarak  $K_R$  ( $= k_{addR}/k_{-addR}$ ) (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Tersinir zincir transferi

Son reaksiyon (Şekil 4.17) dejenere olmuştur ve genellikle varsayıma dikkat edilmez. Bu reaksiyonda ara ürün (5) ihmal edilir. Eğer ayrılma yavaş ya da ara ürün içeren yan reaksiyonlar varsa bu reaksiyon ihmal edilmemelidir.

### Transfer sabitleri

Transfer ajanının harcama hızı iki transfer katsayısına bağlıdır:  $C_{tr} (= k_{tr}/k_p)$  ve  $C_{-tr} (= k_{-tr}/k_i)$ . Sırasıyla büyüme radikalinin ( $P_n^*$ ) reaktivitesini ve ayrılan radikali ( $R^*$ ) tanımlarlar.

Zincir transfer hız sabiti, ayrılmakatsayısı ( $\phi$ ) ve RAFT ajanına katılma hız sabiti ( $k_{add}$ ) bakımından tanımlanabilir. Bunlar başlangıç maddeleri ve ürünleri arasında nasıl ayrılma olduğunu tanımlar (Eş. 4.5).

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_\beta}{k_{-add} + k_\beta} = k_{add}\phi \quad (4.5)$$

Tersinir proses için benzer şekilde  $k_{-tr}$  'yi tanımlayabiliriz (Eş. 4.6).

$$k_{-tr} = k_\beta \frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_\beta} = k_\beta(1-\phi) \quad (4.6)$$

Ayrılan radikalın yeteri kadar uzun bir büyüme zinciri olduğu yerde bunlar benzer olacak. Bu yüzden,  $C_{tr} = C_{-tr}$ ,  $k_{tr} = k_{-tr}$ ,  $k_{add} = k_\beta$  ve ayrılmakatsayısı 0,5 olacaktır.

Çoğu transfer sabitleri,  $C_{tr}$ ,  $k_{tr}$ ,  $k_\beta$  tahmini olarak sıfırdır ve bu ayrılan radikal, RAFT ajanı (polimerik ya da başlama) ile reaksiyon vermez. Bu reaksiyonların özellikle düşük  $k_p$ 'li monomerlerin (stiren, MMA vb.), yüksek RAFT ajan konsantrasyonu ve daha nükleofilik

ya da daha az reaktif ayrılan radikaller (benzil, kumil radikaller vb.) ile önemli olduğu bilinir. Bu sabitler ( $C_{-tr}$ ,  $k_{-tr}$ ,  $k_{\beta}$ 'nin tahmini olarak sıfır olduğu baz alınmıştır) ve görünür sabitler ( $C_{tr}^{app}$ ,  $k_{tr}^{app}$ ,  $k_{add}^{app}$ ) olarak adlandırılmalıdır [25,39,43].

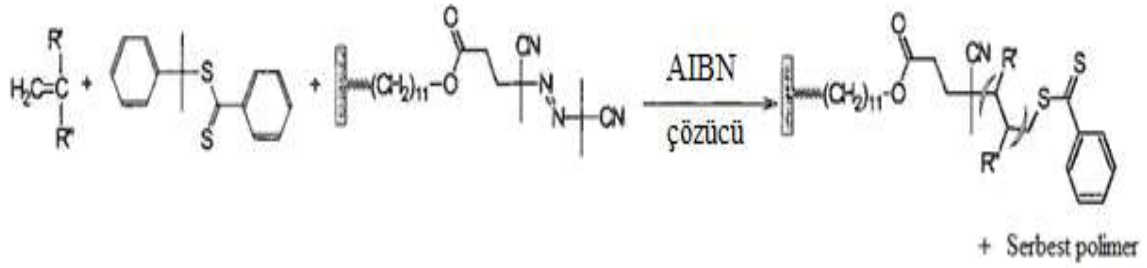
#### 4.3.5. RAFT polimerleşmesinin üstünlükleri

- Hemen hemen bütün monomerlere uygulanabilir.
- Yüksek sıcaklık ve su bazlı sistemlerde çalışabilirler.
- Hazırlanan polimerler geçiş metalleri gibi safsızlıklar içermez.
- Fazla sayıda yeni zincir üretebilir.
- Polimerin uç grubu, istenilen yapıya sahip RAFT ajanının seçilmesiyle önceden dizayn edilebilir.
- Polimerlerin mol kütlesi kontrol edilebilir.
- Dar polidispersliğe sahip polimerler elde edilir.
- Yaşayan radikalik uç içermesi nedeniyle blok, yıldız ve diğer karmaşık kopolimerlerin sentezinde kullanılabilir.

#### 4.3.6. Literatürde RAFT

RAFT tekniği kullanılarak birçok farklı monomere veya zincir transfer ajanına dayalı polimer fırça sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Baum ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yaptığı bir çalışmada, yüzeye immobilize edilmiş azo başlatıcılar ile modifiye edilen silisyum disk yüzeyleri kullanarak 2-Fenilpropil ditiyobenzoat RAFT ajanıyla stiren, metil metakrilat ve N,N-dimetilakrilamit fırçalar hazırlanmıştır. Kontrollü kalınlıklı filmler oluşturulmuştur. Blok-seçici çözücülerle tersinir yüzey özellikleri gösteren PS-b-PDMA ve PDMA-b-PMMA blok kopolimer fırçaları sentezlemek için tersinir katılma-ayrılma zincir transferi kullanılmıştır. Silika jel üzerinde polimer fırçanın miktarını hesap etmek için termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır. Blok kopolimer fırçaların oluşumu elipsometre ve FTIR tarafından doğrulanmıştır. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerleşmesinin genel prosesi Şekil 4.18'de gösterilmiştir [44].



Şekil 4.18. 2-Fenilpropil ditiyobenzoat zincir transfer ajanı kullanılarak RAFT'ın genel Prosesi [44]

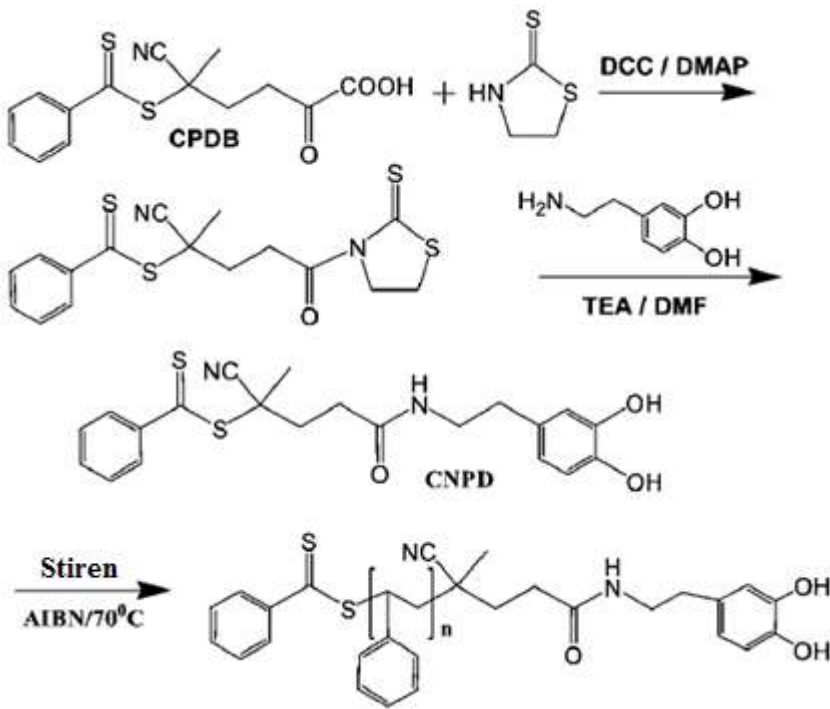
Zhang ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yaptığı bir çalışmada, zincir transfer ajanları olarak 2-siyanopropil-1-ditiyonaftalat (CPDN) ve kumil ditiyonaftanat (CDN) kullanılarak metil metakrilat (MMA)'ın termal polimerleşmesi uygulanmıştır. Özellikle CDN ortamı sistemlerde kinetik çalışma, hız gecikmesi varlığını göstermiştir. Kontrollü yapı ve dar  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 'li PMMA ve PMMA-blok-polistiren kopolimerin daha yüksek mol kütlesi sağlamak için zincir-ekleme reaksiyonları da başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile polimerlerin  $\overline{M}_n$  ve  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 'leri tayin edilmiştir. Polimerlerin  $^1\text{H}$ -Nükleer manyetik rezonans (NMR)ölçümleri ile başarılı spektrumlar alınmıştır [45].

Saricilar ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada, belirli konsantrasyonlar aralığında arbulucu ajanlar olarak kumil ditiyobenzoat (CDB) ve 2-siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB) kullanılmış 3-[tris(trimetilsiloksi)silyl] propil metakrilatın (TRIS) tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi  $60^\circ\text{C}$ 'de uygulanmıştır. Monomer dönüşümü, zaman gelişimi dilatometre ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi üzerinden takip edilmiştir. CPDB ortamı polimerleşme hızı geciktiren ve engelleyici etkilere daha az duyarlı olmasına rağmen CPDB ortamı polimerleşme engelleyen ve hız geciktiren olguya bağlı RAFT ajanı konsantrasyonu göstermiştir. Oluşan RAFT polimerleri monomer dönüşümü ve düşük polidisperslik ile ilgili olarak lineer makromoleküler büyüme gösteren boyut dışlama kromatografisi vasıtasıyla analiz edilmiştir [41].

Liu ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada, metal kompleks kimyası kullanılarak indiyum-kalay oksit (ITO) cam substratların üzerine pH'a bağlı olmayan

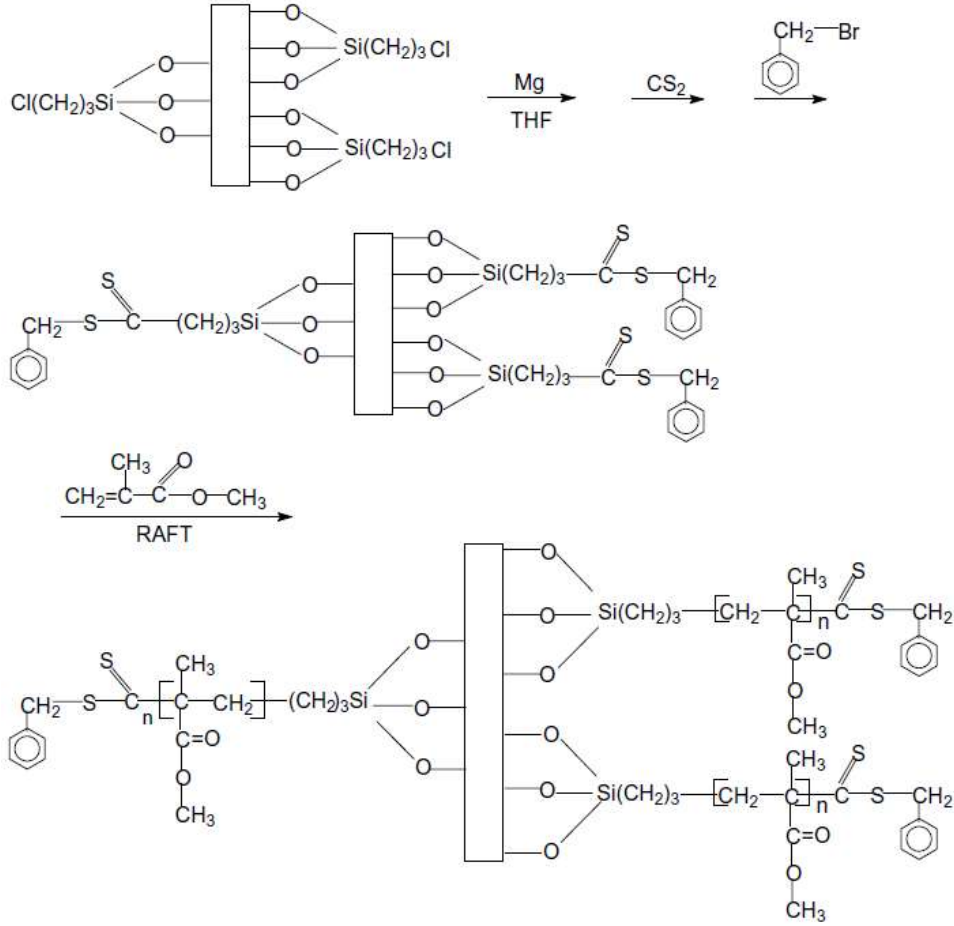
poli(stiren) fırçalar oluşmuş ve tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi tanımlanmıştır. Bu polimerik fırçalar yüzeyden aşılama (grafting from) ve yüzeye aşılama (grafting to) yöntemlerin her ikisini kullanarak oluşturulmuştur. ITO cam yüzeyinin fonksiyonelleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve değme açısı ölçüm cihazı (contact angle) kullanarak başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir. Fırça oluşumu atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile doğrulanmıştır. Siklik voltametre, polimerik fırça yoğunluğu ve RAFT işlevinin yüzeydeki yerini tam olarak hesaplamak için kullanılmıştır. Şekil 4.19’da RAFT polimerleşmesi ile polistiren sentezi gösterilmiştir [46].



Şekil 4.19. RAFT ile stirenin kontrollü polimerleşmesi [46]

Wang ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşme (RAFT) tekniği ile silikat üzerine polimer fırçalar başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Zincir transfer ajanı olarak kullanılan benzil ditiyopropiltrimetoksisilan (P-Si-BDPM) desteğiyle silikat yüzeyi üzerine metil metakrilat (MMA) fırçaları sentezlenmiştir. Çözeltide oluşan serbest polimer için sağlanan dar mol kütlesi dağılımı ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ), dönüşüme karşı mol kütesinin ( $\overline{M}_n$ ) lineer kinetik eğrisi ve lineer eğrileri, yaşayan bir özellik ile silikat yüzey kontrollü bir prosesten zincir büyümesini göstermiştir. Mikro yapılar FTIR, XPS ve görüntüleme probe mikroskopu (SPM) ile çalışılmıştır. Sıcaklık değişimlerinin etkileşimleriyle bağlantılı olarak numune

özelliklerindeki değişimin analiz edilmesi TGA ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.20’de silikat yüzeyine MMA fırçalarının oluşumu gösterilmiştir [47].



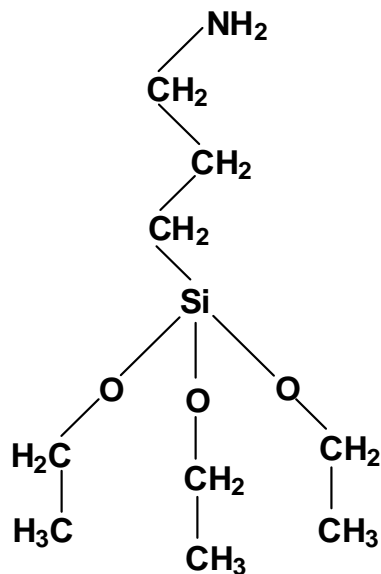
Şekil 4.20. P-Si-BDPM kullanılarak silikat yüzeyinde MMA’ın RAFT Polimerleşmesi [47]

## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarımızda katı substrat olarak silisyum yüzeyler kullanılmıştır. (100) oryantasyonunda düzenlenen çapı 125 mm ve 0,5 mm kalınlığında silisyum yüzeyler Shin-Etsu (Japonya) firmasından alınmıştır. Bu yüzeylerin bir tarafı parlatılmış diğer tarafı da aşındırılmış durumdadır. Bu çalışmamızda monomer olarak kullanılan N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA, 99%) Aldrich firmasından temin edilmiş ve kullanılmadan önce inhibitörleri uzaklaştırmak için indirgenmiş basınç altında damıtılmıştır. 2,2'-Azobis(izobütironitril) (AIBN, 98%) Aldrich firmasından alınmış, Dimetilformamit (DMF) (Aldrich, %99,5), Etilasetat (Aldrich, %99,5), Mutlak Etanol (Aldrich, %99,5), Diklorometan (Aldrich, %99,5), n-Hekzan (Aldrich, %99) çözücüleri kullanılmıştır. Aldrich'ten alınan diklorometan (%99,5) kullanılmadan önce kurutulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan 3-Aminopropiltrioksasilan (APTES), N-hidroksisüksinimit (NHS), N,N'-disikloheksilkarbodiimit (DCC), 4,4'-Azobis-4-siyanopentanoikasit (ACPA) kimyasalları Aldrich firmasından alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan maddelerin bazılarının kimyasal yapıları Şekil 5.1'de verilmiştir.

- Silisyumdisk yüzeyine bağlanan aminosilan molekülü:

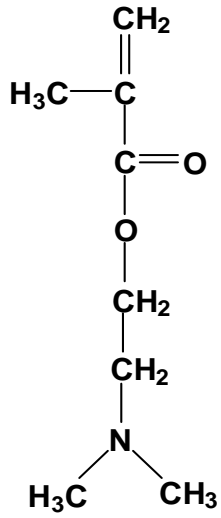


3-Aminopropiltrioksasilan (APTES)

Mol Kütlesi : 221,37 g/mol



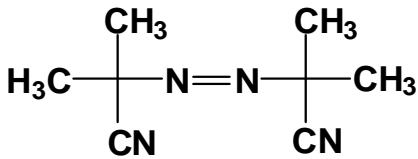
- Monomer:



N,N'-dimetilaminoetil metakrilat  
(DMAEMA)

Mol Kütlesi : 157,22 g/mol

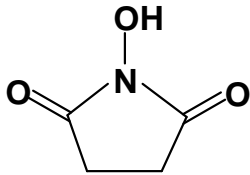
- Başlatıcı:



2,2'-Azobis(izobütironitril) (AIBN)

Mol Kütlesi : 164,21 g/mol

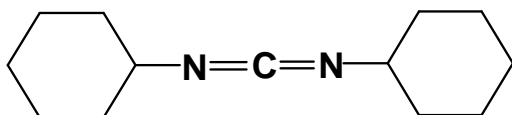
- Amit bağı oluşturu kimyasal:



N-hidroksisüksinimit (NHS)

Mol Kütlesi : 115,09 g/mol

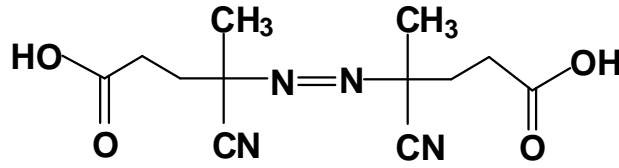
- Amit bağı oluşturu kimyasal:



N,N'-disikloheksilkarbodiimit (DCC)

Mol Kütlesi : 206,33 g/mol

- RAFT polimerleşmesinde kullanılan başlatıcı:



4,4'-Azobis-4-Siyanopentanoikasit

(ACPA)

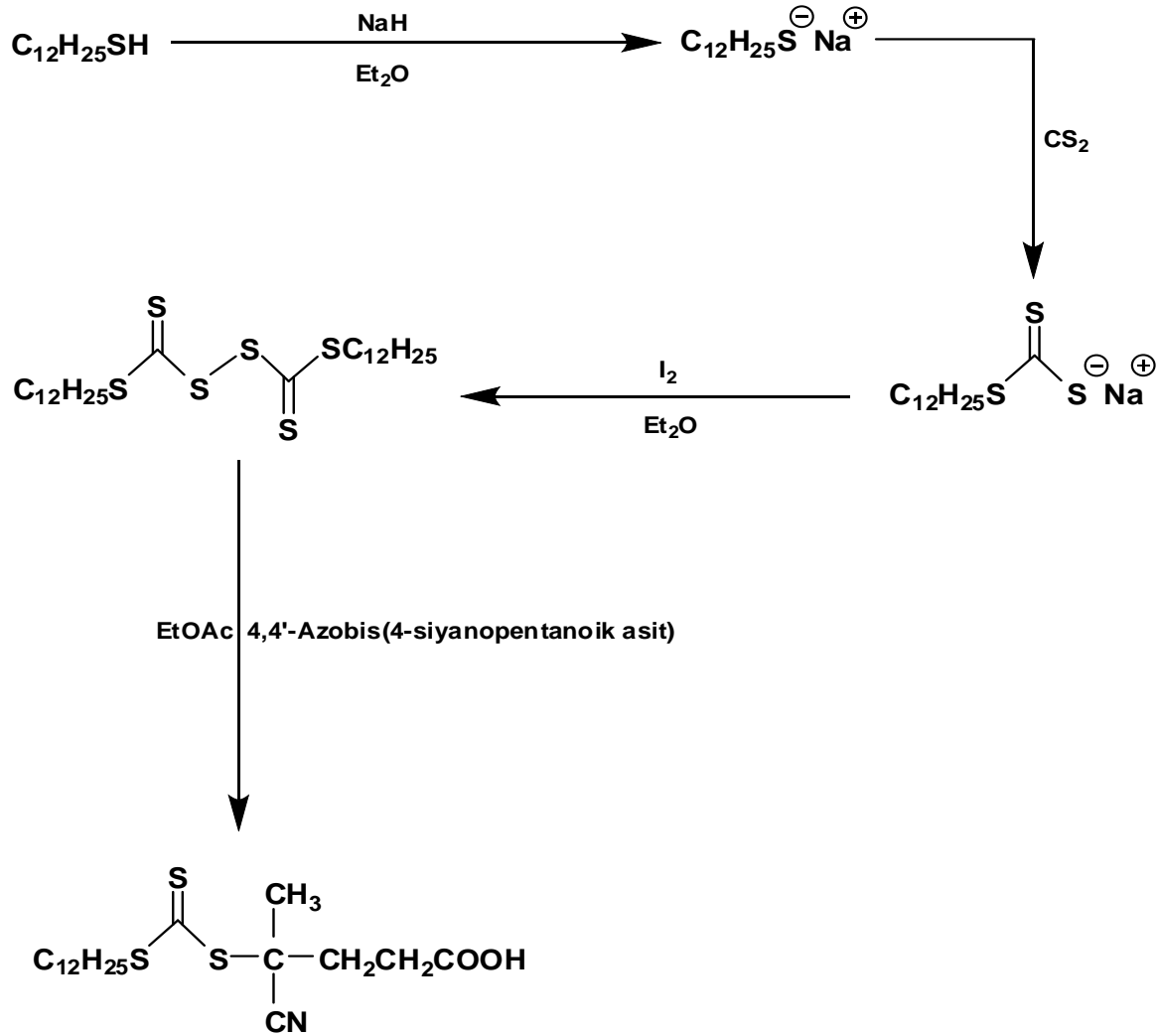
Mol Kütlesi : 280,28 g/mol

Şekil 5.1. APTES, DMAEMA, AIBN, NHS, DCC ve ACPA'nın molekül yapıları

## 5.2. RAFT Ajanı 4-Siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) Sülfanil Pentanoik Asitin Sentezi

75 mL dietil eter bir beherde buz banyosu yardımıyla 0°C'ye kadar soğutuldu. Çözücü 0°C'ye geldikten sonra üzerine 1,575 g %60'lık NaH (yağda) ilave edilip manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ardından karışıma damla damla 9 mL dodesil tiyol eklendi. Bu reaksiyon sonucu beyaz bir çökelek olan sodyum tiyododesilat oluştu. Bir süre karıştıktan sonra reaksiyon karışımı 0°C'ye soğutuldu ve 2,38 mL CS<sub>2</sub> eklendi. 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılan bu karışım sonucu sarı çökelek halinde dodesil tritiyokarbonat elde edildi. Bu süre sonunda karışıma 10 dakika arayla 4 parça halinde sırasıyla 1,5 g, 1,5 g, 1,5 g, 1,8 g olmak üzere toplam 6,3 g I<sub>2</sub> ilave edildi ve 15 saat karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Oluşan koyu kahve karışıma 100 mL saf su ilave edilip karışım ayırma hunisine aktarıldı. İki faza ayrılan karışımda ayırma hunisinin alt tarafında içinde NaI çözünen su fazı, üst tarafında ise eter fazı bulunur. Karışımdaki fazla iyotu uzaklaştırmak için ayrılan eter fazının üzerine sodyum tiyosülfat ve su karışımı eklendi. Birkaç ekstraksiyon işleminden sonra ayırma hunisinin alt tarafında su fazı, üst tarafında eter fazı oluşur. Oluşan turuncu renkteki eter fazı alındı. Bu karışımdaki suyu almak için karışıma bir miktar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi ve bir gün bekletildi. Sonra bu karışım süzülükten sonra alınan süzüntü evaporatörden geçirilip eteri uzaklaştırıldı. Kırmızı viskoz sıvıda kalan çözücüü uzaklaştırmak için vakum etüvde kuruyana kadar bekletildi ve sarı renkte katı disülfid oluştu. Bir reaksiyon balonuna 2,7 g disülfid ve çözücüsü olan 100 mL etil asetat eklendi. Bu karışımın üzerine 4,2 g 4,4'-Azobis-4-siyanopentanoikasit eklenipreaksiyon balonu yağ banyosunda 80°C'ye ısıtıldı ve 18 saat boyunca azot atmosferinde geri soğutucu altında reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon balonunda bulunan karışımdaki etil asetat evaporatörde uzaklaştırıldı. Etil asetatı

uzaklaştırılan karışıma 100 mL saf su eklenip ayırma hunisine aktarıldı. Birkaç ekstraksiyon işleminden sonra ayırma hunisinin üst tarafındaki etil asetat fazı alındı. Bu sarı karışımdaki etil asetatı tekrar uzaklaştırmak için evaporatörden geçirildi. Karışımda bulunan suyu uzaklaştırmak için bir miktar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eklendi. Süzüldükten sonra karışımın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kırmızı çözeltiyi vakum etüve konularak bir süre beklendi. Oluşan sarı renkteki katı n-hekzan ile  $-20^\circ\text{C}$ 'de kristallendirildi. Bir süre sonra kristallenen katıları n-hekzanda kalan safsızlıklardan ayrıldı. Ayrılan kristalleri daha saf hale getirmek için kristallere n-hekzan ilave edip tekrar kristallenme işlemi yapıldı. Sonra süzülerek ayrılan katılar vakum etüve kuruması için bekletildi. Kuruyan sarı renkteki katı ajan  $-20^\circ\text{C}$ 'de saklandı.

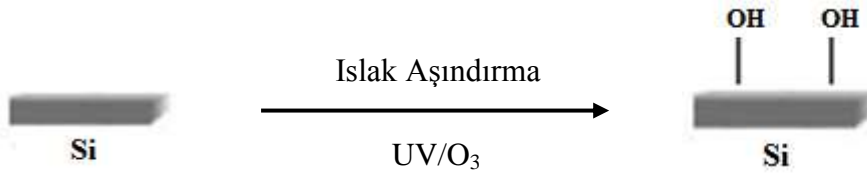


4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)  
sülfanil pentanoik asit

Şekil 5.2. Zincir transfer ajanının sentez tepkimesi

### 5.3. Silisyum Yüzeylerinin Temizlenmesi ve Silanol Gruplarının Oluşturulması

1 cm x1 cm boyutlarında kesilen silisyum disk yüzeyler ultrasonik banyoda 50°C’de saf su ile organik kirliliğin uzaklaştırılması için etil alkol ile 15 dakika yıkandı. Yıkanan yüzeyler azot gazı ile kurutulduktan sonra UV/O<sub>3</sub> cihazında 15 dakika bekletildi. Bu süre sonunda cihazdan alınan yüzeylerde silanol grupları oluşturuldu.

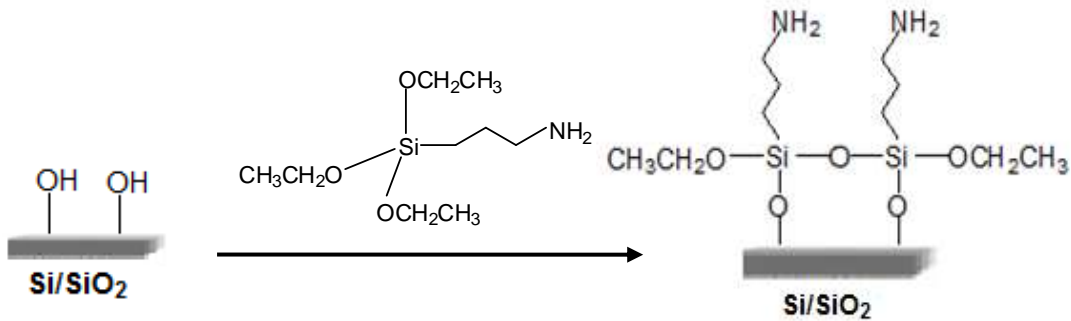


Şekil 5.3. Silisyum disk yüzeylerinin temizlenmesi

### 5.4. Temizlenmiş Yüzeyle Organik Moleküllerin Bağlanması

#### 5.4.1. Silisyum disk yüzeyine 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) bağlanması

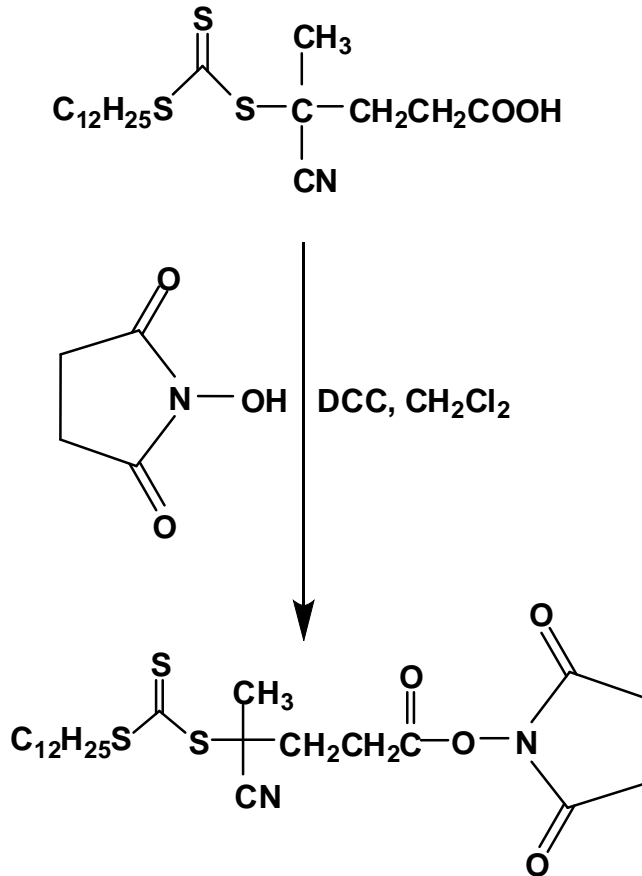
Temizlenen silisyum yüzeyler %1’lik (V/V) hazırlanan 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) çözeltisinde oda sıcaklığında 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda yüzeye kovalent olarak bağlanmayan molekülleri ayırmak için yüzeyler etil alkolle yıkandı ve bu yüzeyler azot gazı ile kurutuldu.



Şekil 5.4. Silisyum disk yüzeyine APTES’in bağlanması

#### 5.4.2. 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit ajanının aktifleştirilmesi

RAFT ajanı olan 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit (CDSP) katısından 4,0 g tartıldı. Bu katının üzerine 50 mL diklorometan eklenip oda sıcaklığında karıştırıcıyla 5-10 dakika karıştırıldı. Sonra karışıma 1,15 g N-hidroksisüksinimit ve 2,0 g disikloheksilkarbodiimit (DCC) ilave edildi. Karışımazot atmosferi altında, karanlık ve oda sıcaklığında karıştırıcıyla 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü. Alınan süzütünün çözücüsü olan diklorometan evaporatörde uzaklaştırıldı. Ardından kalan madde vakumlu etüvde kuruyana kadar bekletildi. Elde edilen sarı renkteki katı aktifleşmiş ajan 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester-20 °C’de muhafaza edildi.

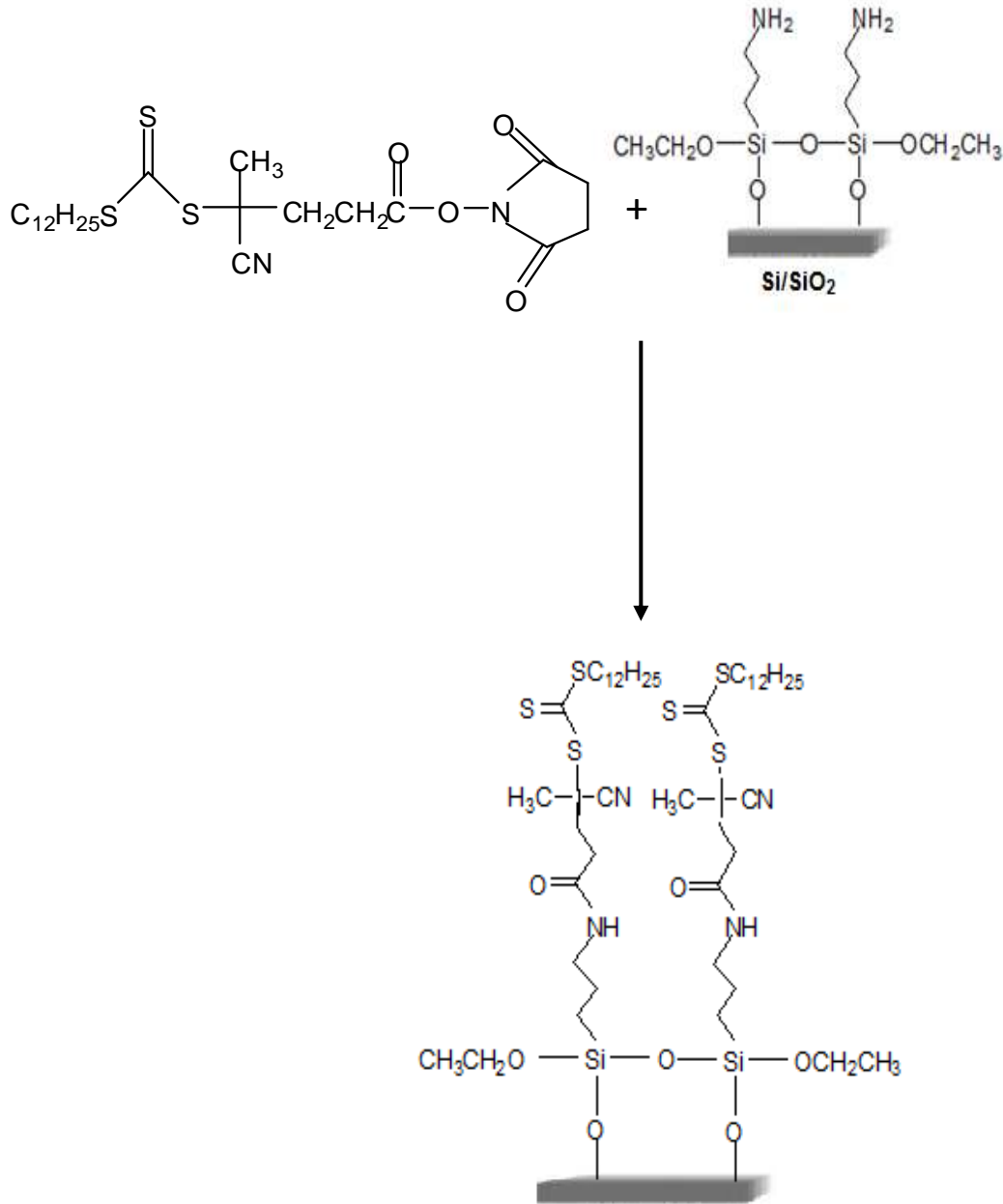


4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester

Şekil 5.5. 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester'in sentez tepkimesi

### 5.4.3. APTES bağı olan yüzeylere 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit esterin modifiye edilmesi

5,0 mg aktifleşmiş ajan olan 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester 10 ml diklorometan çözücüsünde çözüldü. APTES bağı olan yüzeyler bu çözeltide oda sıcaklığında 48 saat bekletildi. Bu süre sonunda çözeltiden alınan yüzeyler diklorometan çözücüsünde yıkanıp azot gazı ile kurutuldu.

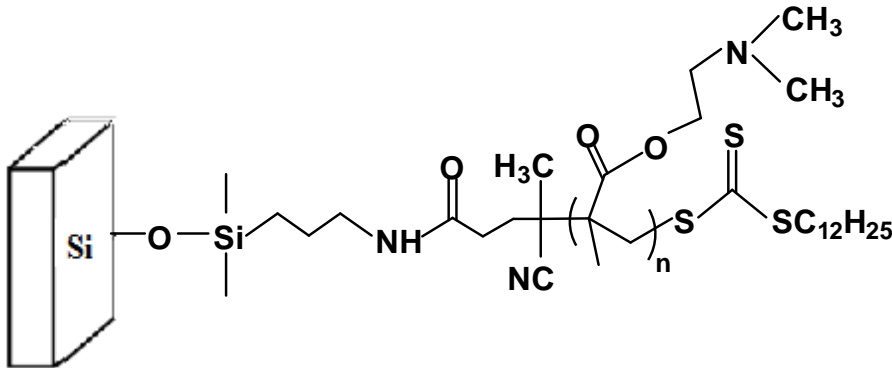


Şekil 5.6. Zincir transfer ajanının APTES bağı olan yüzeye bağlanması

#### 5.4.4. Poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) P(DMAEMA) fırçalarının sentezi

Çözücü olarak kullanılan dimetilformamit (DMF) (25 mL) içerisine N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) (5,7 mL, 5 mmol), Si-APTES-CDSP yüzeyleri, AIBN (19,5 mg, 0,021 mmol) ve serbest RAFT ajanı 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik asit (0,46 g, 0,17 mmol) ilave edildi. Bu çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve çözelti ortamından çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için içerisinde çözelti bulunan reaksiyon balonundan 30 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Ardından polimerleşme işlemi için çözelti azot atmosferi altında 60°C'ye kadar ısıtıldı.

Polimerleşme çözeltisinden belirli zaman aralıklarında hem RAFT ajanı bağlı olan yüzeylerin bulunduğu çözeltilerden hem de polimerleşme çözeltisinden 5'er mL numuneler alındı. Polimerleşme çözeltisinden belirli zaman aralıklarıyla alınan yüzeyler polimerleşmeden kalan monomerleri ayırmak için ultrasonik banyoda DMF ile yıkandı. Yıkanan yüzeyler azot gazı ile kurutuldu. Sonra bu yüzeyler karakterizasyon işlemine tabi tutuldu. Diğer yandan belirli zaman (1, 3, 5, 8, 16 ve 24 saat) aralıklarında alınan çözeltilerden polimer elde etmek için sırasıyla çöktürme ve çözünme işlemleri yapıldı. Polimer çözeltisine önce n-hekzan ilave edip polimer çöktürüldü. Ardından bu çözeltiliye DMF ekleyip çöken polimer çözüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra viskoz bir polimer elde edildi ve bu polimer vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen polimerler <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ve GPC analizlerine tabi tutuldu.



Şekil 5.7. Silisyum disk yüzeyinde elde edilen poli(dimetilaminoetil metakrilat) fırça yapısı

## **5.5. Yüzeylerin Karakterizasyonu**

Hazırlanan yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Silisyum disk yüzeyindeki polimer fırçaların yapısal karakterizasyonunda grazing angle aksesuarlı FTIR kullanılmıştır. Yüzeylerin topolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeylerin hidrofilik-hidrofobik karakteri değme açısı ölçüm cihazı (Contact angle), yüzeylerin kalınlığı ise elipsometre kullanılarak araştırılmıştır.

### **5.5.1. UV-Ozone Cleaner**

Silisyum disklerden organik safsızlıkları uzaklaştırmak ve yüzeyde silanol gruplarını oluşturmak için UV-Ozone Cleaner /Irvine CA: Model 42 cihazı kullanıldı.

### **5.5.2. Fourier Transform Infrared (FT-R) spektroskopisi**

Hazırlanan silisyum disklerin yapısal karakterizasyonu için MCT dedektörlü FTIR spektrometresi (Thermo Nicolet 6700, USA) kullanıldı.

### **5.5.3. Elipsometre**

Silisyum disklerin yüzeyine bağlanan organik moleküllerin kalınlık artışı, değme açısı 70° olacak şekilde değişken açılıDRE, EL X-633 nm laser ışık kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde; Si, SiO<sub>2</sub>, organik katman ve hava modeli kullanıldı.

### **5.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)**

Silisyum disk yüzeylerinin 3- boyutlu yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde Park System XE70 SPM Controller LSF- 100HS AFM cihazı kullanıldı. Ölçümler non-contact modda yapıldı.



### **5.5.5. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)**

Silisyum disk yüzeylerinin kimyasal analizi SPECS ESCA (Berlin, Almanya) marka XPS sistemi ile Mg K $\alpha$  uyarılması ( $h\nu = 1245$  eV) kullanılarak  $10^{-9}$  mmHg yüksek vakumda yapıldı.

### **5.5.6. Su değme açısı ölçümleri**

Silisyum disk yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik karakteri hakkında bilgi veren değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik goniometre ile yapıldı.

### **5.5.7. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK)**

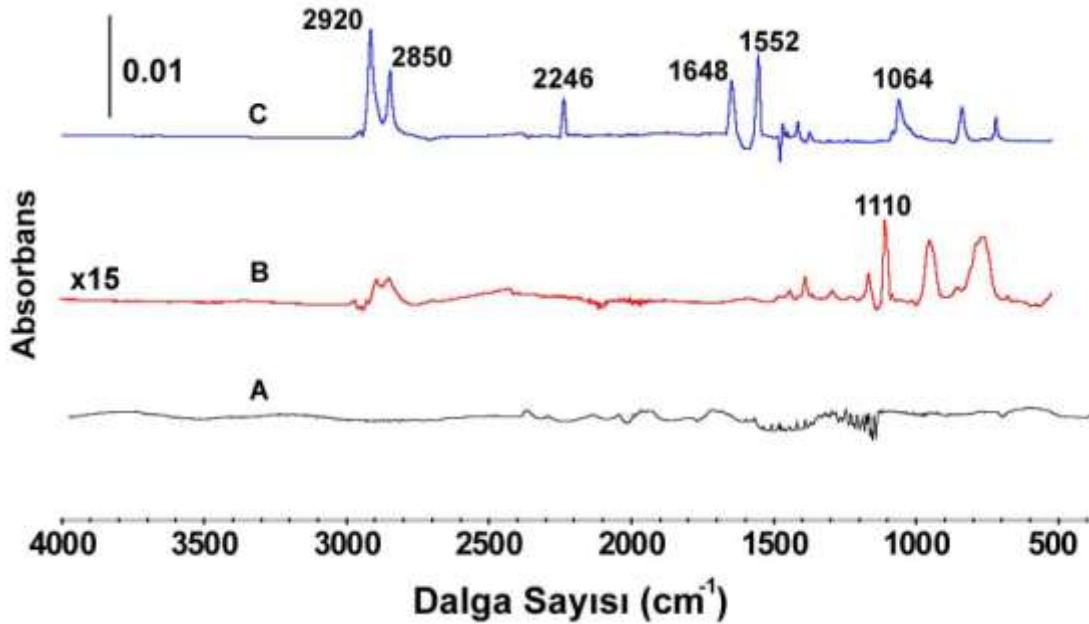
BAK ölçümleri Waters R410 Differansiyel Refraktif indeks dedektör ve ikili HPLC pompa sistemi kullanılarak Styragel kolonlarda THF çözücü sisteminde, 1,0 mL/dakika akış hızında, 25<sup>0</sup>C'de gerçekleştirilmiştir. Mol kütleleri Universal Kalibrasyon ile belirlenmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. APTES ve RAFT Ajanı Bağlı Yüzeylerin Karakterizasyonu

#### 6.1.1. Yüzeinyapısal karakterizasyonu

Silanol grupları oluşturulmuş silisyum disk yüzeyine zincir transfer ajanının kovalent olarak bağlanması iki adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak APTES, NH<sub>2</sub> gruplarına maruz bırakılarak kendinden düzenlenen tek tabakalara bağlanmış gibi davranır. İkinci olarak da 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil) sülfanil pentanoik süksinimit ester moleküllerini bir zincir transfer ajanı tabakası üzerine oluşturmak için APTES'in NH<sub>2</sub> grupları kovalent olarak bağlanır. Her modifikasyon adımlarındaki grup eklentileri FTIR ölçümü ile teyit edilmektedir. Şekil 6.1.B'de zincir transfer ajanına ait FTIR spektrumu yer almaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi silisyum disk yüzeyinde APTES'in varlığını CH<sub>2</sub> gerilmesi ve C-H gerilme titreşimlerinde 2920 ve 2970 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar doğrulamaktadır. Ayrıca Si-O-Si gerilme titreşimi 1110 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.



Şekil 6.1. (A) Si-OH, (B) Si-APTES, (C) Si-APTES-zincir transfer ajanı FTIR spektrumları

4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asitin yüzeye kovalent olarak bağlanması için, 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asitin

karboksilik asit ucu disikloheksilkarbodiimit ve N-Hidroksisüksinimit ile aktive edilerek amino fonksiyonel uç gruplu yüzey ile aralarında amit bağının oluşması sağlanmıştır. Şekil6.1.C’de Si-APTES-zincir transfer ajanı yüzeylerinin FTIR spektrumu görülmektedir. APTES’in  $-NH_2$  grubu ile zincir transfer ajanı olan 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asitin,  $-COOH$  grubu arasında meydana gelen amit bağı nedeniyle  $C=O$  gerilmesi (Amit I)  $1648\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Ayrıca  $1552\text{ cm}^{-1}$ ’de Amit II bandı yer almaktadır.  $-CN$  grubuna ait bant  $2246\text{ cm}^{-1}$ ’de,  $C=S$  gerilmesi  $1064\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir.  $2850-2920\text{ cm}^{-1}$  aralığında ise alifatik C-H gerilmelerine ait bantlar görülmüştür. Bu durum RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

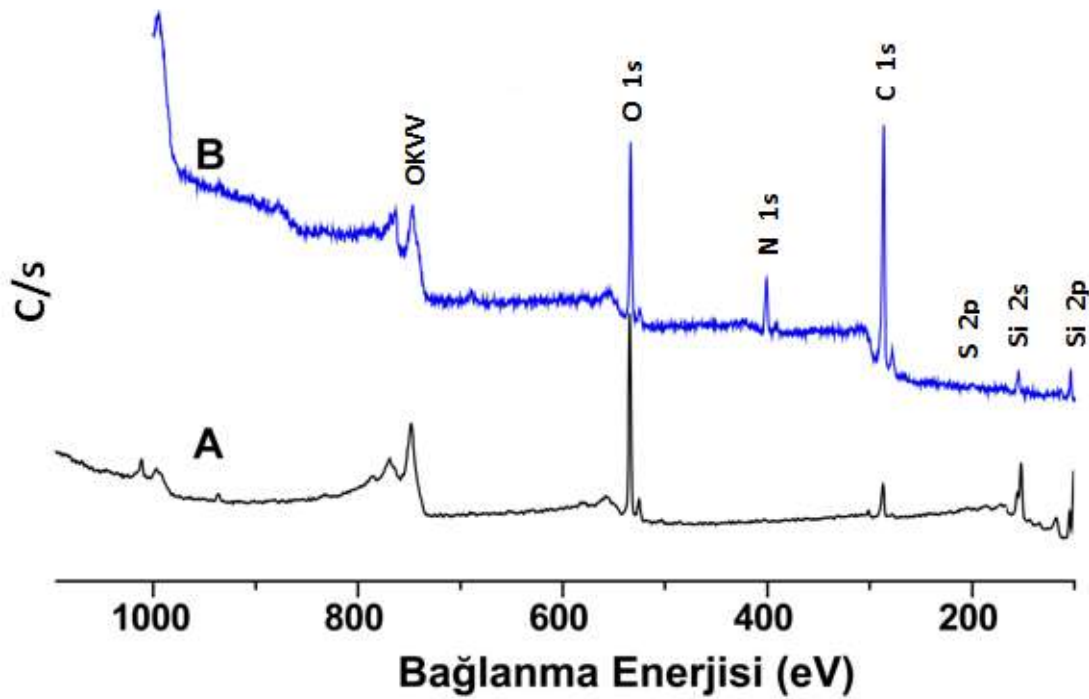
### 6.1.2. Yüzeyin kimyasal bileşimi

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların yüzeyi ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir. Çekirdek seviyelerinin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi verir. Bağlanma enerjisi her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca bağlanma enerjisinin değeri molekülde bulunan elementin bulunduğu kimyasal çevreye de bağlıdır. Böylece bağlanma enerjilerinin ölçümü ile molekülde bulunan belli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgiler elde edilebilir.

APTES ve 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit (CDSP) bağlı silisyum disk yüzeylerin kimyasal bileşimi XPS ile belirlenmiştir. APTES ve RAFT ajanı bağlı silisyum disk yüzeylerin uygun koşullarda elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 6.2’de verilmiştir. Hazırlanan Si-APTES ve Si-APTES-CDSP yüzeylerinin yapılarında bulunan Si 2p, S 2p, C 1s, N 1s ve O 1s elektronlarına ait bağlanma enerjileri sırasıyla  $108,0\text{ eV}$ ;  $167,5\text{ eV}$ ;  $291,8\text{ eV}$ ;  $406,6\text{ eV}$  ve  $539,7\text{ eV}$  olarak bulunmuştur.

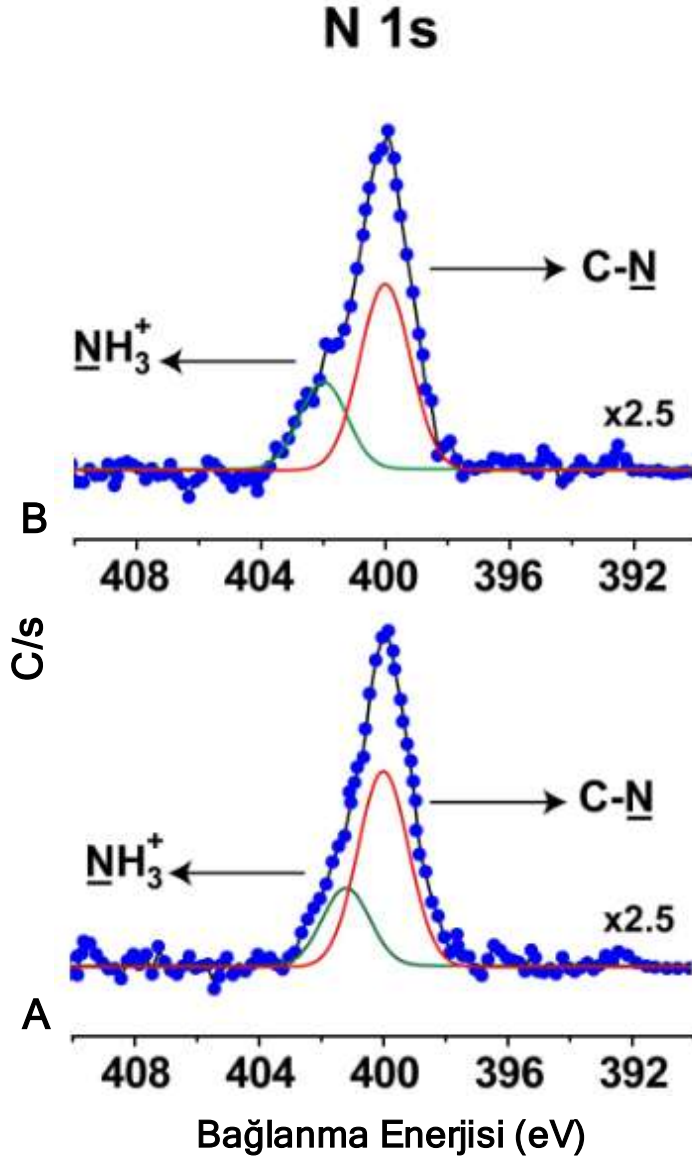
Spektrumlara bakıldığında APTES bağlı yüzeylerin spektrumunda Si 2s, Si 2p, C 1s, N 1s ve O 1s’e ait olmak üzere beş karakteristik pik gözlenirken, APTES-CDSP bağlı yüzeylerin spektrumunda Si 2s, Si 2p, S 2p, C 1s, N 1s ve O 1s ’e ait olmak üzere altı karakteristik pik gözlenmiştir. APTES bağlı silisyum disk yüzeyine ajan bağlı yüzeyde

C1s pik şiddetinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durum yüzeye 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit ajanının bağlanması ve buna bağlı olarak yüzeydeki karbon miktarının artması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca Si2p pik şiddetinin azalması da yüzeye zincir transfer ajanının bağlandığının bir göstergesidir. Diğer bir yandan APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyinde S 2p pikinin varlığı APTES bağlı silisyum disk yüzeyine RAFT ajanı olarak 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asitin immobilize edildiğini göstermektedir.



Şekil 6.2. A) APTES bağlı yüzeyin, B) APTES - RAFT ajanı bağlı yüzeyin XPS spektrumları

XPS tekniği kullanılarak yüzeye kovalent olarak bağlanan atomların hakkında önemli bilgiler verir. Şekil 6.3 ve Çizelge 6.1'de Si-APTES ve Si-APTES-CDSP yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjileri gösterilmiştir. Si-APTES yüzeylerinin N 1s spektrumunda 399,6 eV ve 402,5eV olmak üzere kimyasal çevreleri farklı olan iki pik gözlenmiştir. Bunlar sırasıyla silisyum disk yüzeyine bağlı serbest amino grupları ve diğer APTES molekülleri ile hidrojen bağı yapan azot atomları ya da pozitif yüklü kuarterner azot atomlarına aittir. Bu nedenle N 1s XPS fotoelektron spektrumunda aralarında yaklaşık 2,9 eV'luk bağlanma enerjisi farkı bulunan iki ayrı pik gözlenmiştir.



Şekil 6.3. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları

Çizelge 6.1. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

Hazırlanan Yüzey	N 1s			
	-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C≡N	N-C=O
Si-APTES	399,6	402,5 eV	-	-
Si-APTES-CDSP	-	402,5 eV	400,5 eV	400,5 eV

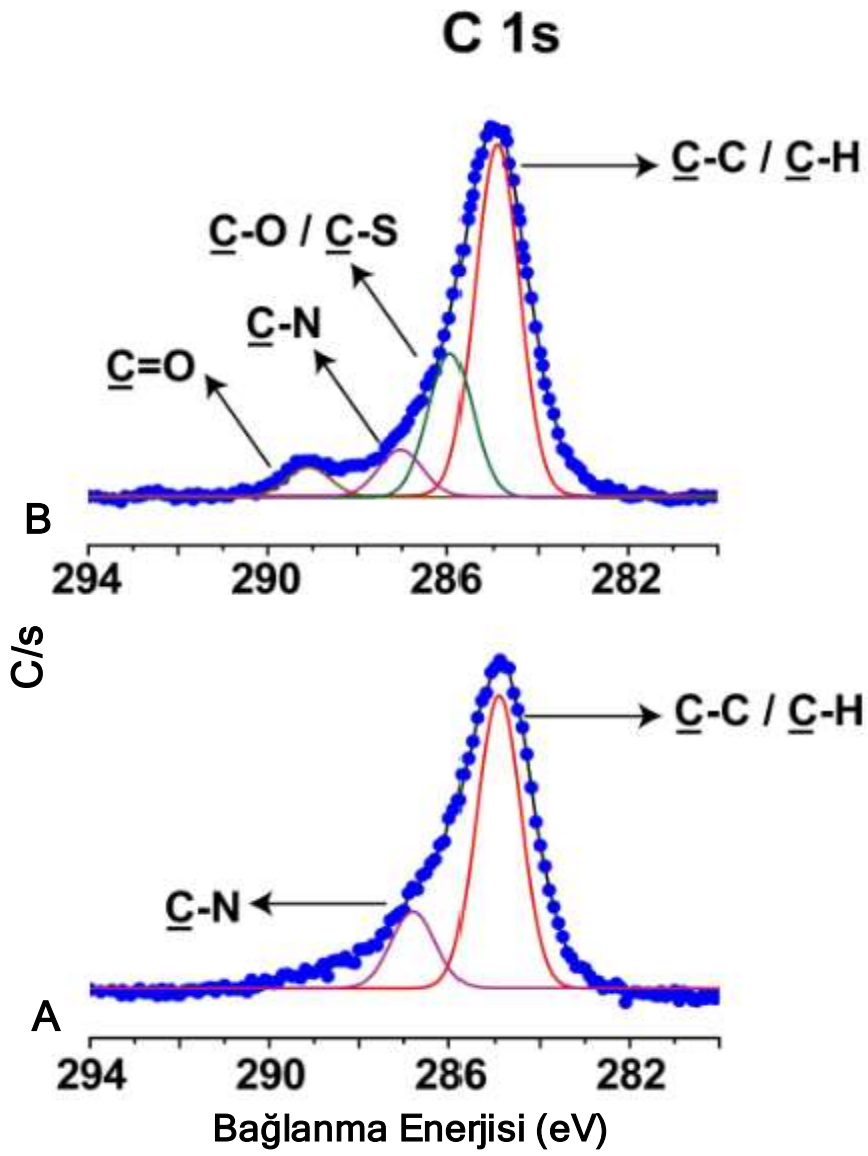
Si-APTES-CDSP yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumunda ise bağlanma enerjileri yaklaşık 402,0 eV ve 400 eV olan sırasıyla  $-NH_3^+$ ,  $C\equiv N$  ve  $N-C=O$  gruplarına ait iki çeşit pik gözlenmiştir. RAFT ajanının yapısından gelen  $C\equiv N$  grubuna ait N 1s pikinin varlığı yüzeye RAFT ajanının kovalent olarak bağlandığı söylenebilir.

Literatürde, Yuan ve çalışma arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada, RAFT polimerleşmesini kullanarak silisyum disk yüzeyine aşılana polimer fırçaları hazırlanmıştır. Polimer fırça tabakaları analizi XPS kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalarında Si-APTES yüzeyinin N 1s spektrumunda 399,2 eV (N-H) olarak gözlenmiştir. Bu da silisyum disk yüzeyine APTES molekülünün bağlandığını göstermiştir [48].

Şekil 6.4 ve Çizelge 6.2’de Si-APTES ve Si-APTES-CDSP yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjileri görülmektedir. APTES bağlı yüzeyde iki farklı kimyasal çevreye sahip C atomunun olduğu belirlenmiştir. Bunlar C-N, C-C/C-H gruplarına ait karbonlardır. Bu karbon atomlarının bağlanma enerjileri sırasıyla 286,7 ve 285,5 eV’dir.

Si-APTES-CDSP yüzeyleri için C 1s spektrumunda silisyum disk yüzeyinde kimyasal çevreleri farklı olan karbon atomlarını simgeleyen dört farklı pik gözlenir: (1)285,5eV’da C-C/C-H, (2) 286,3 eV’da C-O/C-S, (3) 287,0 eV’da  $C\equiv N$  ve (4) 289,2 eV’da C=O.N, O ve S bağlı karbonların alifatik karbon atomlarına göre daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip oldukları görülmektedir. C 1s atomunun bağlanma enerjisindeki artış bu karbona daha elektronegatif atomlarının bağlanmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuçlara göre, XPS spektrumlarında  $C\equiv N$ , C=O ve C-S gruplarına ait piklerin varlığı yüzeye zincir transfer ajanının kovalent bağlandığını kanıtlamıştır.



Şekil 6.4. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları

Çizelge 6.2. Hazırlanan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

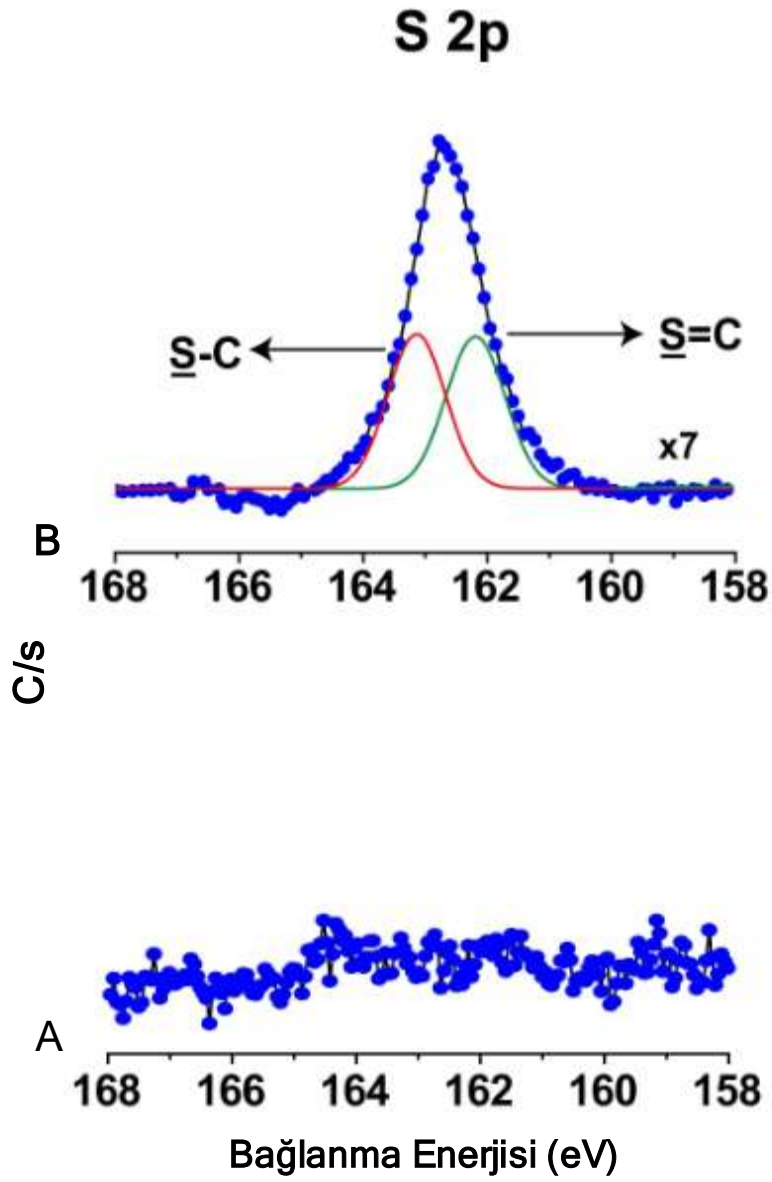
Hazırlanan Yüzey	C 1s				
	C-C/C-H	C-N	C-S/C-O	C≡N	C=O
Si-APTES	285,5 eV	286,7 eV	-	-	-
Si-APTES-CDSP	285,5 eV	-	286,3 eV	287,0 eV	289,2 eV

Zhang ve çalışma arkadaşlarınınca gerçekleştirilen bir çalışmada, silisyum disk yüzeylere APTES bağlanarak elde edilen amino uç gruplu filmlerin kovalent bağlanma kapasiteleri incelenmiştir. Bu çalışmada, APTES için, C 1s XPS spektrumunda 284,6 eV (-C-H) ve 286,2 eV'da (-C-N-) iki ayrı kimyasal çevreye sahip iki ayrı karbon piki gözlemlenmiştir [45].

Yuan ve çalışma arkadaşlarınınca yapılan bir çalışmada ise, RAFT polimerleşmesini kullanarak silisyum disk yüzeyine CPAD zincir transfer ajanının kovalent bağlanması ile PMMA polimer fırçaları hazırlanmıştır. Polimer fırça tabakaları analizi XPS kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalarında Si-APTES-CPAD yüzeyi için C 1s spektrumunda üç farklı karbon piki gözlemlenmiştir: (1) 284,7 eV'de C-H, (2) 287,2 eV'de C≡N, (3) 288,6 eV'de C=O [48].

Şekil 6.5 ve Çizelge 6.3'te Si-APTES ve Si-APTES-CTA yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumu ve bağlanma enerjileri gösterilmiştir. Si-APTES-CTA yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumuna bakıldığında bağlanma enerjileri 162,4 eV ve 163,5 eV olan sırasıyla S=C ve S-C gruplarına ait olan iki ayrı pik gözlemlenmiştir. RAFT ajanının yapısında olan S=C ve S-C gruplarına ait piklerin varlığı yüzeyde RAFT ajanının kovalent olarak bağlandığı söylenebilir.





Şekil 6.5. A) APTES bağlı silisyum disk yüzeyi, B) APTES-CDSP bağlı silisyum disk yüzeyi için yüksek çözünürlüklü S2p XPS spektrumları

Çizelge 6.3. Hazırlanan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

Hazırlanılan Yüzey	S 2p	
	C=S	C-S
Si-APTES	-	-
Si-APTES-CDSP	162,4 eV	163,5 eV

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, etil ksantat zincir transfer ajanıyla modifiye edilen silisyum disk yüzeylerinde RAFT polimerleşmesi ile yüzeyde PMMA fırçaları hazırlanmıştır. Yüzeğe bağlanan RAFT ajanının S 2p XPS spektrumunda bağlanma enerjileri 162,8 eV ve 168,4 eV olan sırasıyla S=C ve S-C piklerini gözlemişlerdir [47].




X-ışınları fotoelektron spektroskopisi sonuçları göz önüne alındığında, APTES ve APTES-CDSP bağlı yüzeyler için elde edilen C 1s, N 1s ve S 2p XPS spektrumları silisyum disk yüzeyinde amino uç gruplu tabakaların oluşturulduğunu ve bu yüzeylerin üzerine RAFT ajanı olarak 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asitin bağlandığını göstermiştir.

### 6.1.3. Yüzeğe ıslanabilirliği

Yüzeylerin hidrofobik-hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi birçok biyokimyasal uygulamada büyük önem taşımaktadır. Yüzeylerin üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hidrofilik-hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yüzeylerin su değme açısı ölçümleri alınmaktadır. Değme açısı, yüzeyin pürüzlülüğüne, hazırlama yöntemine, temizliğine ve kimyasal heterojenliğine bağlıdır [49]. Değme açısı ölçümleri ile yüzey gerilimi ve çeşitli sıvılara karşı yüzeylerin gösterdiği ıslanma davranışları incelenebilir [50]. Değme açısı 0° ile 90° arasında değişen yüzeyler hidrofilik özellik gösterir ve sıvının yüzeyi ıslattığı anlamına gelir.

Hidroksillenmiş, APTES molekülleri bağlanmış ve zincir transfer ajanı (CDSP) immobilize edilmiş yüzeylerin su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıklarının görüntüleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge6.4. Hidroksillenmiş, APTES, APTES ve CDSP bağlanmış silisyum disk yüzeyleri için elde edilen su değme açısı değerleri ve görüntüleri

Yüzey	Su Değme Açısı (°)	
Si-OH	13,0±0,2°	
Si-APTES	31,0±0,8°	
Si-APTES-CDSP	104,0±0,2°	

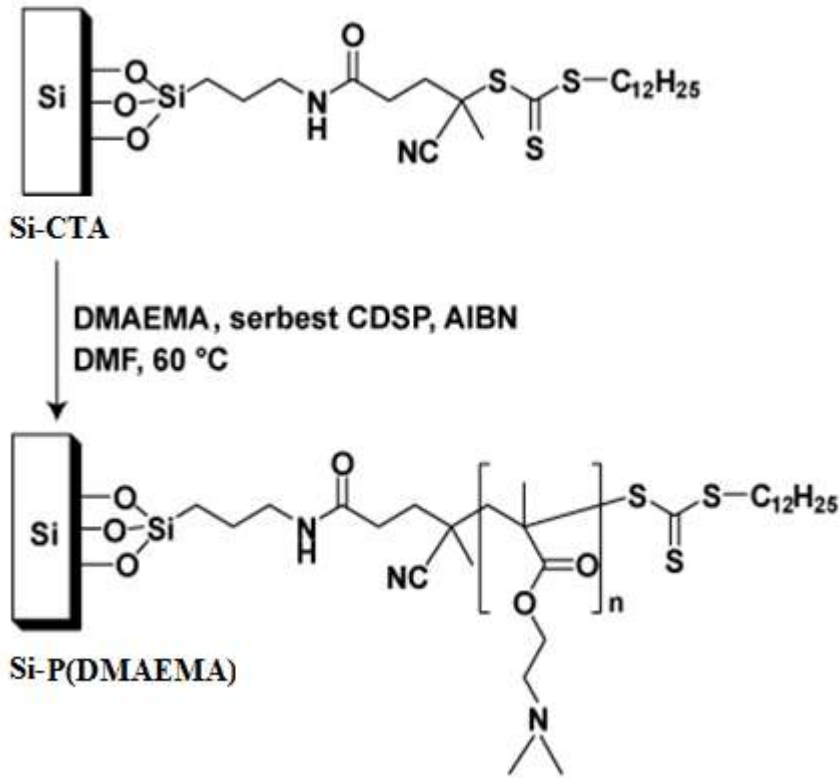
Silanol, APTES ve CDSP bağlı yüzeylerin su değme açıları sırasıyla 13,0°, 31,0° ve 104,0° olarak belirlenmiştir. Hidroksillenmiş yüzeylerin değme açısı sifıra oldukça yakındır. Bunun nedeni ıslak aşındırma-UV/ozon yöntemi sonucunda yüzeyde oluşturulan silanol gruplarının hidrofilik karakterde olmasıdır. Si-APTES yüzeyi propil grubu ve yüksek yoğunluklu amin grupları içermesinden dolayı su değme açısı 35° 'den daha düşüktür. Si-APTES yüzeyine CDSP immobilizasyonu ile değme açısının 31,0° 'den 104,0° 'e yükseldiği gözlenmiştir. Böylece Si-APTES-CDSP yüzeyinin Si-APTES yüzeyine oranla daha hidrofobik olduğu söylenebilir.

Literatürde silanol bağlı yüzeylerin su değme açısı değerleri farklılık göstermektedir. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada yüzeyde oluşturulan silanol grupların su değme açısı 3° olarak belirlenmiştir [51]. Manifar ve arkadaşları ise aynı yüzeyler için su değme açısını 2° olarak ölçmüşlerdir [52].

Literatürde Gurbuz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada silisyum disk yüzeyinde DMAPMA monomerinin yüzeyden başlatılan polimerleşmesi, kontrollü katyonik polimer filmleri oluşturmuştur. APTES bağlı tekli tabakaların su değme açısı  $68,4 \pm 0,4^\circ$  iken CPAD bağlı çoklu tabakaların su değme açısı  $58,9 \pm 0,2^\circ$  olarak ölçülmüştür [53].

## 6.2. Yüzeyden Sentezlenen P(DMAEMA) Fırçalarının Karakterizasyonu

Yüzeyden başlatılan tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşmesi ve kendinden düzenlenen tek tabakalı serbest RAFT ajanı; 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit (CDSP) tarafından yüksek yoğunluklu poli(N,N'-dimetilaminoetil metakrilat) P(DMAEMA) fırçaları hazırlanmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. P(DMAEMA) fırçalarının sentezi

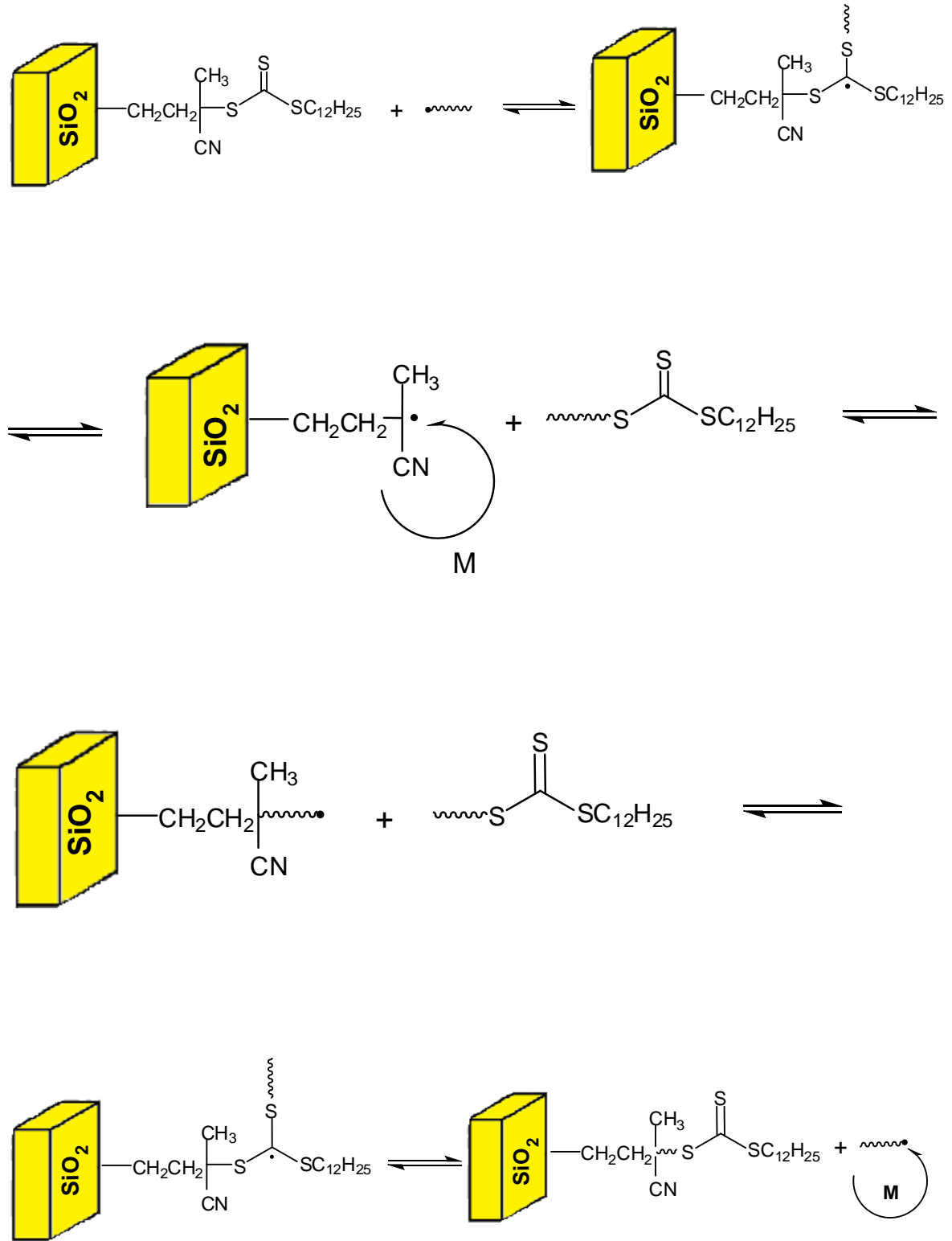
Klasik yaşayan polimerleşmeleri, genellikle sadece bir başlatıcı ve monomer gerektirirken RAFT gibi yaşayan polimerleşme yöntemleri katalizör gibi ekstra bir reaktif gerektirmektedir. Katalizör olarak ortama ilave edilen serbest RAFT ajanı çözeltideki sonlanma reaksiyonlarını önleyerek sistemin yaşayan özelliğinin korunmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte serbest RAFT ajanı polimerin mol kütesini hesaplanmasında kullanılabilir serbest polimerlerin üretilmesini de sağlar.

Zincir transfer ajanı olarak serbest CDSP immobilize edilmiş Si(100) disk yüzeyinde ve çözelti ortamında P(DMAEMA) zincirlerinin büyümesinin Şekil 6.7'de gösterildiği gibi gerçekteşmektedir.

Şekil 6.7'de gösterildiği gibi zincir transfer ajanlı RAFT polimerleşme mekanizması katılma-ayırılma adımlarını kapsamaktadır. Geleneksel serbest radikal polimerleşmeye gelince, ilk adımda başlatıcının bozulması büyüme zincirlerinin oluşmasına neden olmaktadır.

İlk aşamalarda RAFT ajanlarının  $[S=C(Z)SR]$  radikal büyümesinin eklenmesi ve bunu müteakiben arada bulunan radikallerin ayrılması yeni bir radikal ( $R^*$ ) ve polimerik RAFT ajanı meydana getirir.

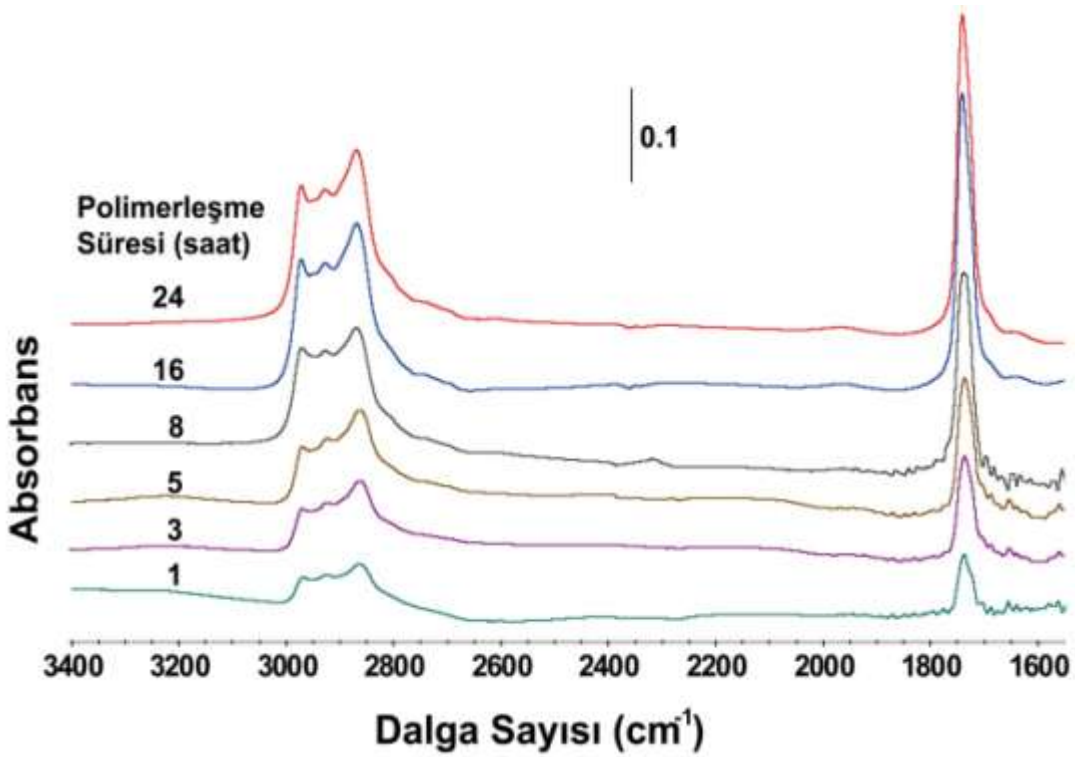
Yeni büyüyen bir radikal oluşturmak için monomerle reaksiyona giren radikal polimerleşmeyi yeniden başlatır. Monomerlerin varlığında, aktif olmayan polimerik RAFT bileşenleri ile aktif büyüyen türler arasındaki denge bütün zincirlerin büyüebilmesine eşit olasılık sağlamaktadır. RAFT prosesinin bu özelliği dar polidispers polimerlerinin oluşumuna neden olur.



Şekil 6.7. Silisyum disk yüzeyinde ve çözeltide P(DMAEMA) zincirlerinin büyümesi

### 6.2.1. Yüzeyin yapısal karakterizasyonu

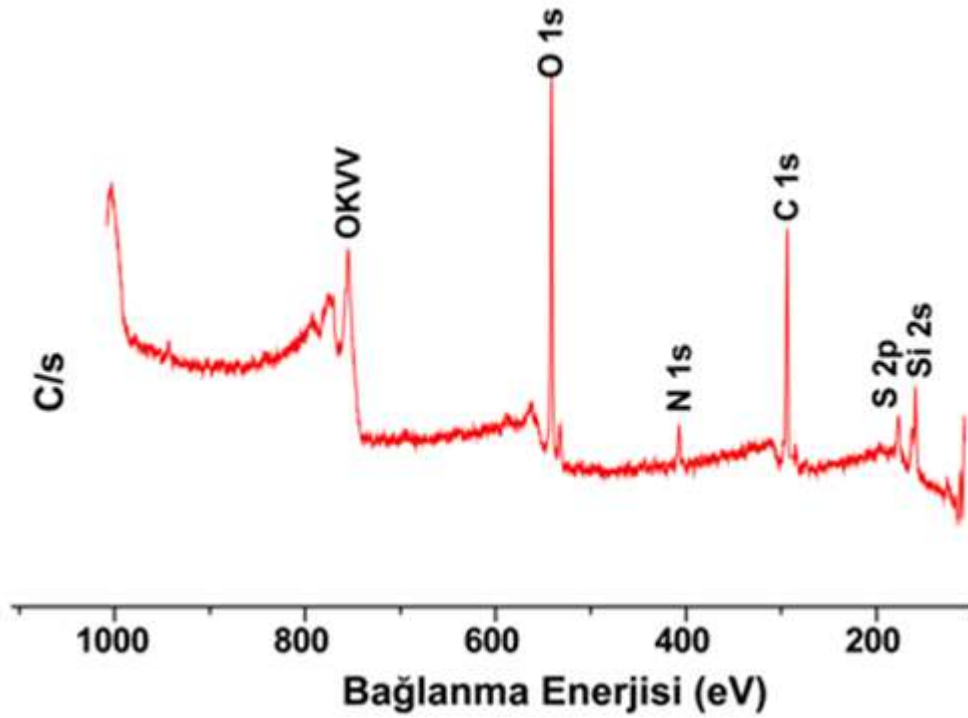
Farklı reaksiyon zamanlarında sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının Şekil 6.8'de FTIR spektrumları görülmektedir. 1741  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant polimer fırçaların C=O gerilme titreşimini, 2900 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise polimer fırçaların C-H asimetrik titreşim modlarını göstermektedir. Polimerleşme süresinin artmasıyla absorbanstın da arttığı belirlenmiştir. Polimerleşme süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması nedeniyle C-H gerilmelerinin şiddeti artmıştır. Bu durum polimerleşme süresi ile polimerleşme derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğünü göstermektedir. Karbonil bant şiddetinin artan polimerleşme süresiyle birlikte artması film kalınlığının artışı doğrulamaktadır.



Şekil 6.8. Farklı reaksiyon zamanlarında sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının FTIR spektrumları

### 6.2.2. Yüzeyin kimyasal bileşimi

P(DMAEMA) fırçalarının kimyasal bileşimlerini belirlemek için XPS yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır. P(DMAEMA) bağlı yüzeylerin optimum koşullarda elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 6.9'da verilmiştir.

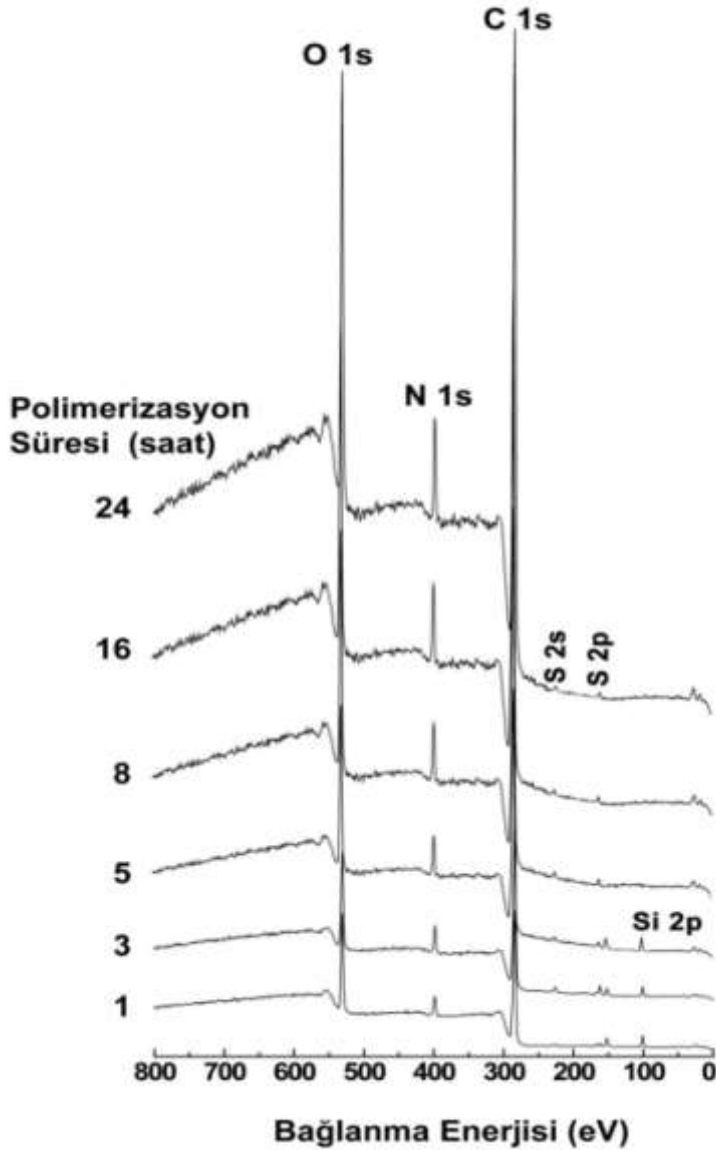


Şekil 6.9. Si-P(DMAEMA) yüzeyinin XPS spektrumu

RAFT polimerleşmesi ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarına ait XPS spektrumu incelendiğinde C 1s, N 1s, O 1s, S 2p elementlerine ait bağlanma enerjilerinin sırasıyla 285,00 eV; 400,60 eV; 530,0 eV; 130,0 eV olduğu gözlenmiştir. Si-P(DMAEMA) yüzeyinin C1s ve O1s pik şiddetlerinin bölüm 6.1.2'deki XPS spektrumlarının Si-APTES ve Si-APTES-CDSP yüzeylerine ait karbon ve oksijen atomlarının pik şiddetlerine göre arttığı görülmektedir. Bu durum başlatıcı tutturulmuş yüzeyden polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca zincir transfer ajanının yapısında bulunan kükürt ve azot atomları ile P(DMAEMA)'nın yapısında bulunan azot atomlarının pikleri XPS spektrumlarında açıkça görülmektedir.



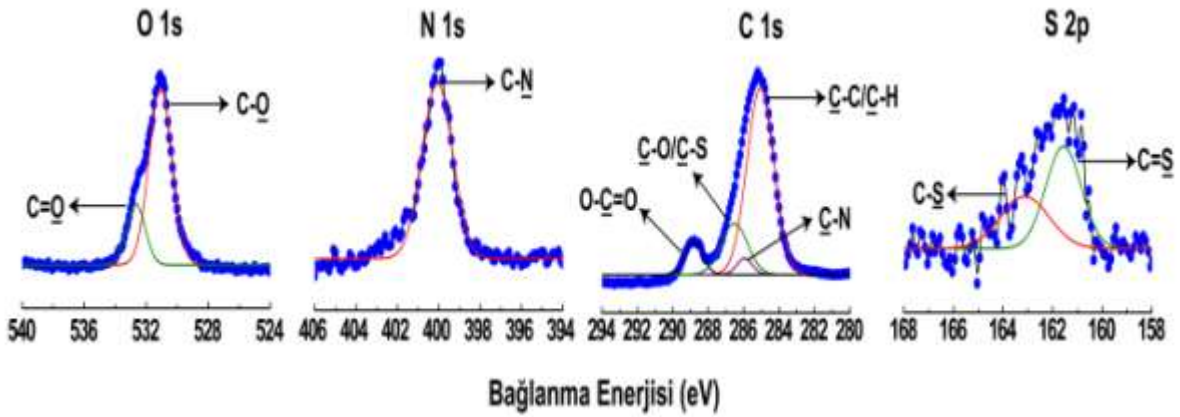
Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının XPS spektrumu görüntüsü Şekil 6.10'da gösterilmiştir. XPS spektrumu görüntüsünde, polimerleşme süresinin artışı ile beraber S 2p şiddetinde bir azalma ve N 1s şiddetinde bir artma gözlemlenmiştir. Polimerleşme süresi arttıkça P(DMAEMA) zincirleri büyümeye devam edecek P(DMAEMA) fırçalarına ait film kalınlığında artış gözlenecektir.



Şekil 6.10. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının XPS spektrumu görüntüsü

Şekil 6.11'de P(DMAEMA) fırçalarının C 1s, N 1s, S 2p ve O 1s atomlarına ait XPS fit eğrilerini görülmektedir. Yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumuna bakıldığında P(DMAEMA)'nın yapısında bulunan kimyasal çevresi farklı olan dört karbon atomuna ait

piklerin yaklaşık olarak bağlanma enerjileri görülmektedir: (1) 285,0 eV'da C-H/C-C, (2) 286,5 eV'da C-S/C-O, (3) 285,9 eV'da C-N ve (4) 288,8 eV'da C=O. O 1s spektrumuna bakıldığında iki tane pik gözlenmiştir: (1) 531,0 eV'da C-O ve (2) 532,6 eV'da C=O. S 2p spektrumuna bakıldığında ise iki tane pik gözlenmiştir: (1) 163,1 eV'da C-S ve (2) 161,5 eV'da C=S. P(DMAEMA)'a ait N 1s spektrum P(DMAEMA) polimerinin tek bir kimyasal çevreye sahip azot atomunun varlığını göstermektedir. C-N grubuna ait azotun bağlanma enerjisi 400,6 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.11. 24 saat boyunca sentezlenen P(DMAEMA) fırçalarının O 1s, N 1s, C1s ve S 2p XPS spektrumları

Çizelge 6.5'te farklı polimerleşme sürelerine ait polimer fırçaların bağlanma enerjileri ve elementel bileşimleri gösterilmektedir. Çizelgede de gösterildiği gibi, aynı sonuçlar farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen P(DMAEMA) fırçaları için de sağlanmıştır. Bütün durumlarda, atomik bileşimler saf P(DMAEMA) tabakası (72,8% C, 18,2% O ve 9,0% N) için teorik olarak tahmin edilen değer ile bağdaşmıştır.

Farklı polimerleşme sürelerinde alınan P(DMAEMA) fırçalarının elementel bileşimlerine göre (Çizelge 6.5), polimerleşme süresinin artmasıyla karbon, azot ve oksijen atomlarının derişimlerinde (%) artış gözlenmiştir. Monomerin yapısında karbon, oksijen ve azot atomlarının bulunması nedeniyle polimerleşme süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması C 1s, O 1s ve N 1s piklerinin şiddetlerinin aynı oranlarda artmasına neden olmuştur. Polimer fırçanın bileşimindeki S 2p pikinde ise, polimerleşme süresinin artmasıyla atomun derişiminde (%) azalma gözlenmiştir. Bu durum, S 2p piki polimer zincirlerinin ucunda bulunan tiyokarboniltiyo grubundan

kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak polimerleşme süresi ile polimerleşme derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğü anlaşılmaktadır.

Zhai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, N,N'-dimetil(metilmetakrilolil etil) amonyum propan sülfonat (DMAPS)'ın Si(100) yüzeyinde RAFT polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve C≡N gruplarına ait pik 399,5 eV'da, C-N<sup>+</sup> grubuna ait pik ise 402,0 eV'da gözlenmiştir. Aynı çalışmada 285,0 eV'da -CH<sub>2</sub>-, 287,5 eV'da C-N<sup>+</sup> ve 289,0 eV'da C=O gruplarına ait pikler gözlenmiştir [17].

Çizelge 6.5. Farklı polimerleşme sürelerine ait polimer fırçaların bağlanma enerjileri ve elementel bileşimleri (Tüm bağlanma enerjileri C 1s C-C/C-H bağlanma enerjisi olan 285,0 eV'a göre kalibre edilmiştir)

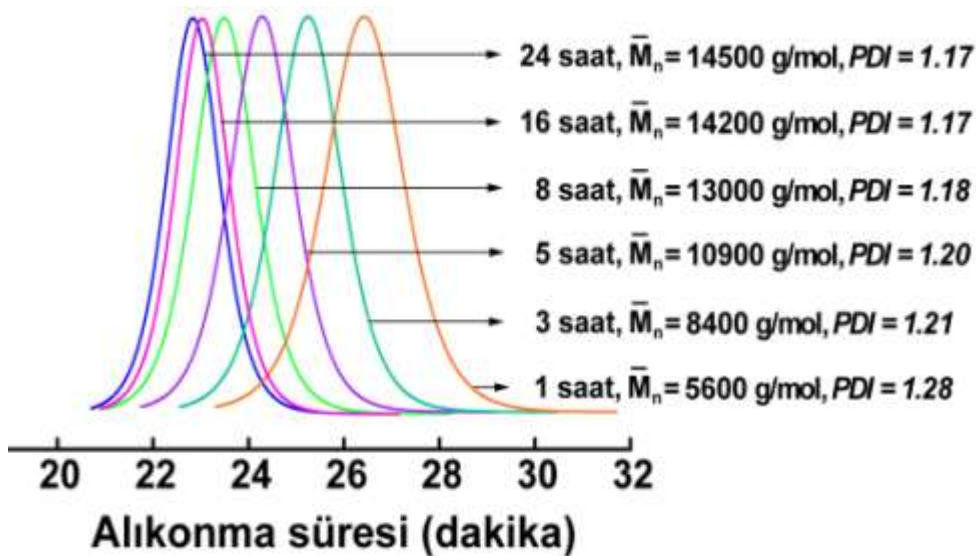
Yüzey	O 1s		N 1s		C 1s				S 2p		Si 2p
	C=O	C-O	C-N <sup>+</sup>	C-N	C=O	C-O/C-S	C-N	C-C/C-H	S-C	S=C	
<b>Süre, 1h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,5	531,0	402,1	400,1	288,9	286,5	285,8	285,0	163,1	162,4	100,8
<b>Derişim (%)</b>	<b>15,3</b>		<b>7,8</b>		<b>59,8</b>				<b>5,3</b>		<b>11,8</b>
<b>Süre, 3h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,5	531,0	402,1	400,0	288,9	286,6	285,8	285,1	163,1	162,4	108,0
<b>Derişim (%)</b>	<b>15,7</b>		<b>8,0</b>		<b>62,7</b>				<b>4,4</b>		<b>9,1</b>
<b>Süre, 5h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,5	531,1	402,1	400,1	289,1	286,5	285,9	285,0	163,1	162,3	108,0
<b>Derişim (%)</b>	<b>16,4</b>		<b>8,4</b>		<b>65,6</b>				<b>3,6</b>		<b>6,0</b>
<b>Süre, 8h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,5	531,2	-	400,0	288,8	286,5	285,9	285,1	163,4	162,2	108,0
<b>Derişim (%)</b>	<b>17,7</b>		<b>9,0</b>		<b>71,1</b>				<b>2,2</b>		<b>-</b>
<b>Süre, 16h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,4	531,1	-	400,0	288,9	286,6	285,8	285,1	163,0	162,4	108,0
<b>Derişim (%)</b>	<b>18,1</b>		<b>9,2</b>		<b>72,3</b>				<b>0,4</b>		<b>-</b>
<b>Süre, 24h</b>											
<b>Enerji (eV)</b>	532,6	531,0	-	400,0	288,8	286,	285,9	285,0	163,1	161,5	108,0
<b>Derişim (%)</b>	<b>18,2</b>		<b>9,3</b>		<b>72,8</b>				<b>0,2</b>		<b>-</b>

### 6.2.3. RAFT polimerleşmesi ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarının mol kütlesi

RAFT polimerleşmesi yöntemiyle hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarının mol kütlesinin belirlenmesi için serbest çözeltiden alınan polimerin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımı Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile ölçülmüştür. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak bilinen Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştıran bir kromatografik yöntemdir. Bu yöntem polimerlerin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır.

Farklı sürelerdeki çözeltide serbest P(DMAEMA)'nın GPC kromatogramları Şekil 6.12'de gösterilmiştir. Burada da görüldüğü gibi Büyüklükçe Ayırma Kromatografisinde polimerin mol kütlesi azaldıkça kolondaki alıkonma süresi artar ve kromatogramlar daha yayvan olmaktadır. Mol kütlesi dağılımı arttıkça yani polidisperslik arttıkça ölçülen farklı mol kütleleri arasındaki farklar da artar. Bu sonuçlar polimerin çözelti içerisinde kontrollü bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

P(DMAEMA) polimerinin sayıca ortalama mol kütlesi Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile deneysel olarak belirlenmiştir. Sayıca ortalama mol kütlesinin teorik değeri ise Eş. 6.1 ile hesaplanmıştır. Burada monomer dönüşüm yüzdesi gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra başlatıcı etkinliği olan  $f$  değeri Eş. 6.2 ile belirlenmiştir.



Şekil 6.12. Farklı sürelerdeki çözeltide serbest P(DMAEMA)'nın GPC kromatogramları

$$\bar{M}_{n,teo} = (\%dönüşüm / 100) \times ([M]_o / [I]_o) \times M_w \quad (6.1)$$

[M]<sub>o</sub> : Başlangıçtaki monomer derişimi

[I]<sub>o</sub> : Başlangıçtaki serbest başlatıcı derişimi

M<sub>w</sub> : Monomerin mol kütlesi

$$f = \bar{M}_{n,teo} / \bar{M}_{n,BAK} \quad (6.2)$$

Literatürde Sahnoun ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada 2-siyanopropil ditiyobenzoat zincir transfer ajanıyla 90 °C ve dioksan çözücüsünde RAFT polimerleşmesiyle DMAEMA'nın karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Büyüklükçe ayırma kromatografisiyle yapılan ölçümde mol kütlesi değişimi RAFT polimerleşmesi dönüşümü ile lineer bir eğri çizmiştir ve polidispersliği 1,40'a kadar artmıştır [54].

#### 6.2.4. RAFT yöntemi ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

RAFT tekniği ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçaların kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüştür. 75°C'lik sabit bir açıda 632,8 nm dalga boyunda He-Ne lazer ile donatılmış bir elipsometre (model DRE, EL X20C) kullanılarak ortam şartlarında ölçümler yapılmıştır. Üç tabaka model silisyum (Si), silisyum oksit (SiO<sub>2</sub>) ve organik tabaka oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde kırılma indisleri sırasıyla; 3,86; 1,46 ve 1,47 alınarak ölçümler hazırlanan yüzeylerin birkaç farklı noktasından alınmış ve polimer fırçalarının ortalama kalınlığı belirlenmiştir [55].

Elipsometrik kalınlıklardan yararlanılarak yüzeye adsorbe olmuş (makro)moleküllerin kantitatif analizi yapılabilir [56]. Yüzeye bağlanmış molekül derişimi,  $\Gamma$  (mg/m<sup>2</sup>), tabaka kalınlığı, h (nm) ve molekül yoğunluğu,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) olmak üzere Eş. 6.3 ile hesaplanır [57].

$$\Gamma = h \times \rho \quad (6.3)$$

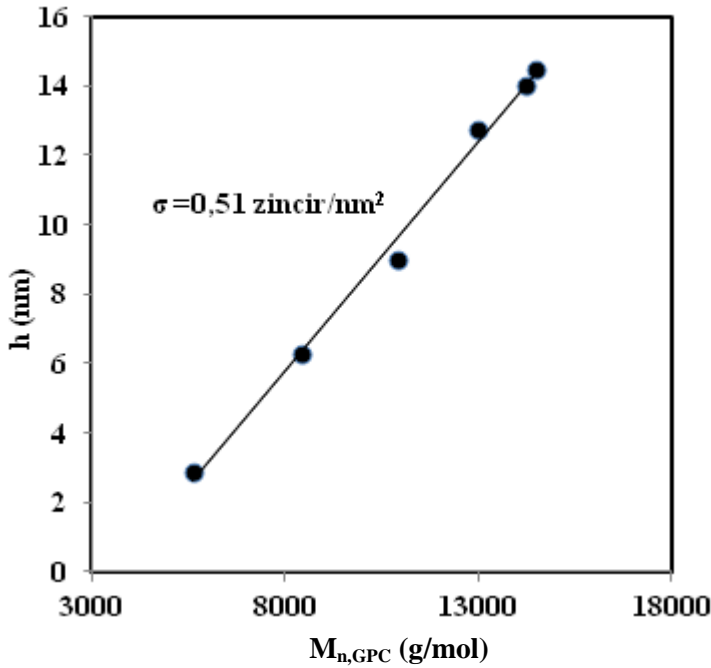
Çözeltide eş zamanlı bir şekilde oluşturulan serbest polimerin sayıca ortalama mol kütlesi ( $\overline{M}_n$ ) tabaka kalınlığı (h, nm) ile orantılıdır. Eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$h = \frac{\sigma \overline{M}_n}{\rho N_A 10^{-21}} \quad (6.4)$$

$\sigma$  : Bağlanma Yoğunluğu (zincir/nm<sup>2</sup>)

$\rho$  : Polimer Filmin Yoğunluğu (1,35 g/cm<sup>3</sup>)

$N_A$  : Avogadro Sayısı (6,02x10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)



Şekil 6.13. Tabaka kalınlığının polimerin mol kütlesi ile değişimi

Çözeltide serbest polimer zincirleri sabit bir yoğunlukta tekdüze büyümelidir. Büyüyen polimer için kullanılan  $\overline{M}_n$  değerlerini substrat boyunca bütün zincirlerin aynı  $\overline{M}_n$  değerine sahip olduğu varsayılır. İki farklı geometride farklı sterik engeller polimer büyümesini etkilediğinden çözeltide büyüyen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi silisyum substratın üzerine hazırlanan polimerlere benzemektedir. Yüzeyle bağlanan polimer

zincirlerin sayıca ortalama mol kütlesine ( $\overline{M}_n$ ) karşı tabaka kalınlık (h) ile değişimi Şekil 6.13'te gösterilmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere polimerin mol kütlesi ile elipsometrik kalınlıklar doğru orantılı olarak değişmektedir. Grafiğin eğimi bulunduğundan sonra Avogadro sayısı ve polimerin öz kütlesi ile çarpıldığında makromoleküllerin yüzey üzerindeki bağlanma yoğunluğu ( $\sigma$ ) 0,51 zincir/nm<sup>2</sup> olarak hesaplanmaktadır. Hesaplanan yüzey üzerindeki zincir yoğunluğunun ardından Eş. 6.5'te yerine yazılarak bağlanma noktaları arasındaki ortalama uzaklık, D (nm), 1,58 nm olarak bulunmuştur.

$$D = \left( \frac{4}{\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad (6.5)$$

P(DMAEMA)'nın jirasyon yarıçapı ( $R_g$ , nm) aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$R_g = b \left( \frac{\overline{DP}_n}{6} \right)^{1/2} \quad (6.6)$$

$\overline{DP}_n$  : Sayıca Ortalama Polimerleşme Derecesi

b : Segment Uzunluğu

Etkili segment uzunluğu polimerler için sabittir. P(DMAEMA) zincirleri için bu değer 0,54 nm olarak varsayılmıştır [58]. Serbest polimer zincirine ilişkin jirasyon yarıçapından polimer zincirlerinin arasındaki uzaklık daha küçük olduğu zaman adsorbe olan polimer fırça konformasyonunun bir belirtisidir. Eşitlik 6.6'yı kullanarak P(DMAEMA)'nın jirasyon yarıçapı,  $R_g$  2,74 nm olarak hesaplanmıştır. Burada dikkat edilecek olan yüzeyde bulunan polimerlerin konformasyonu hakkında bilgi veren  $D/2R_g$  oranıdır. Bu oran 1'den küçük olursa yüzeydeki polimerlerin fırça konformasyonunda, 1'den büyük olması durumunda mantar konformasyonundadır. Buna göre, P(DMAEMA) için yüksek bağlanma yoğunluğu gerçekleştirilmiş ve bağlanan polimer zincirleri arasındaki uzaklık çözültideki serbest P(DMAEMA) zincirlerinin jirasyon yarıçapından daha küçüktür, buradan anlaşılıyor ki, zincirler aslında gergin fırça konformasyonudur.

Polimerik fırçaların şişmiş teorik kalınlığı aşağıda verilen eşitlik ile bulunabilir:

$$L = b \overline{DP}_n (b/D)^{2/3} \quad (6.7)$$

Yukarıda verilen eşitlik (6.7) kullanılarak polimerik fırçaların şişmiş teorik kalınlığı (L) 40,8 nm olarak hesaplanmıştır.

### 6.2.5. RAFT ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçaların ıslanabilirliği

RAFT tekniği ile hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarının su değme açısı  $54,0 \pm 1,0^\circ$  olarak ölçülmüştür. P(DMAEMA) fırçalarının su değme açısı görüntüsü Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14. P(DMAEMA) fırçaların su değme açısı görüntüsü

RAFT ile silisyum disk yüzeyinde büyütülen P(DMAEMA) fırçalarının yüzeye hidrofilik bir özellik kazandırmasından dolayı su değme açısı düşük çıkmıştır.

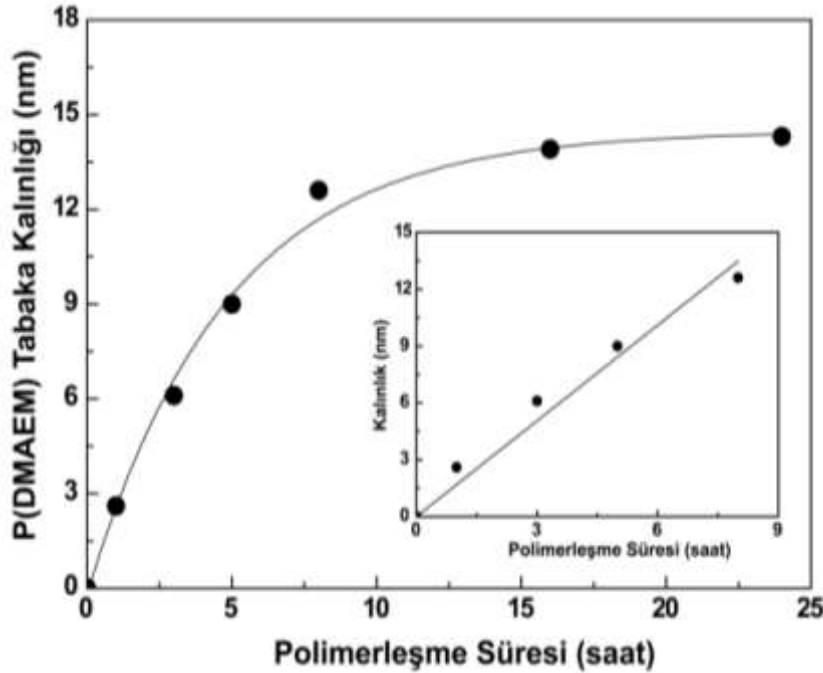
Gurbuz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada silisyum disk yüzeyleri üzerinde DMAPMA monomerinin yüzeyden başlatılan RAFT polimerleşmesi ile kontrollü katyonik polimerik filmler oluşturulmuştur. P(DMAPMA) fırçalarının su değme açısı  $49,2 \pm 0,2$  olarak ölçülmüştür [53].

Iway ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada silisyum disk yüzeyinde RAFT yöntemi ile (PMMA)-b-poly(2-(dimetilamino)etil metakrilat) P(DMAEMA) fırçaları sentezlenmiş ve fırçaların su değme açısı  $60^\circ$  olarak bulunmuştur [60].



### 6.2.6. Yüzeyde başlatılan RAFT kinetiği

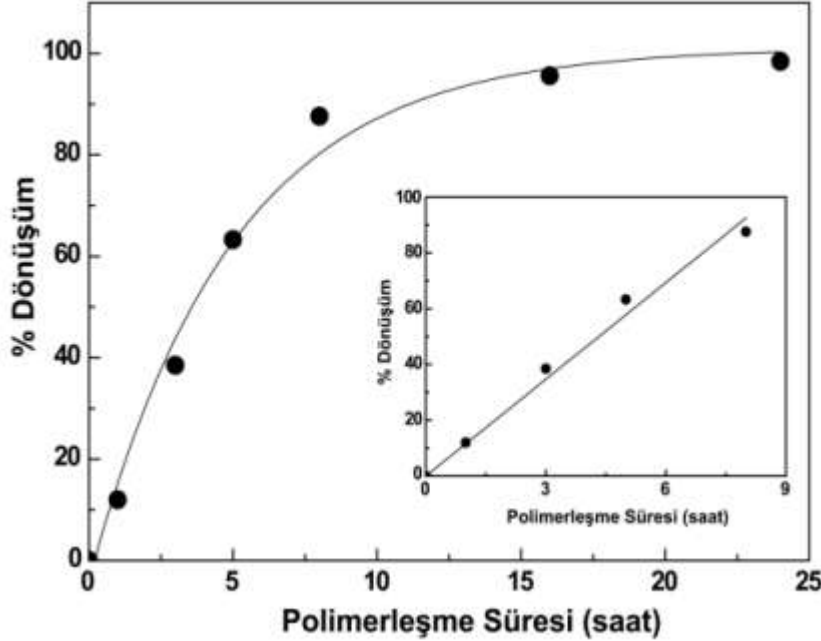
Yüzey aracılığıyla RAFT polimerleşmesinin yaşayan özelliğinden yararlanarak, kontrollü polimerleşme süresi vasıtasıyla farklı kalınlıklarla P(DMAEMA) fırçaları hazırlanabilir. Klasik kontrollü yüzey vasıtalı RAFT polimerleşme süreci olan Şekil 6.15'te polimerleşmenin ilk aşamalarında polimerleşme süresiyle fırça kalınlığı lineer olarak arttığı görülebilir ve daha sonraki aşamalarda lineer artış bir plato görünümüne ulaşır. Lineer eğriden bir üst eğriye sapma üç olası faktöre dayandırılabilir: (1) Birbirini izleyen zincir transfer reaksiyonları tarafından yüzeyde radikallerin yer değiştirmesinden dolayı polimer radikallerin büyüyen rekombinasyonu, (2) Daha uzun polimer fırçaları için zincir büyümesine artan sterik engel, (3) Yüzeyde büyüyen makro radikallerin çözelti ortamındaki radikaller ile birleşip sonlanmasıdır. Polimerleşme devam ettikçe, radikaller tersinmez olarak transfer edilebilir veya sonlanabilir. Bunun sonucu olarak fırçalar büyümeyle durdurur. Bu da en dıştaki fırçaların içteki kısımlarından daha düşük bağlanma yoğunluğuna sahip olduğu anlamına gelir [58].



Şekil 6.15. P(DMAEMA) fırça kalınlığının polimerleşme süresi ile değişimi

Aynı eğilim polimerleşme süresine karşı % dönüşümünde de gözlemlenmiştir. Şekil 6.16'da görüldüğü gibi DMAEMA'nın dönüşümü ilk 8 saat içerisinde hızlı bir şekilde

%87,6'ya kadar yükselmiş ve ardından %98 civarı dönüşümlerin üzerinde yavaş yavaş yatay duruma gelmiştir.



Şekil 6.16. DMAEMA % dönüşümünün polimerleşme süresi ile değişimi

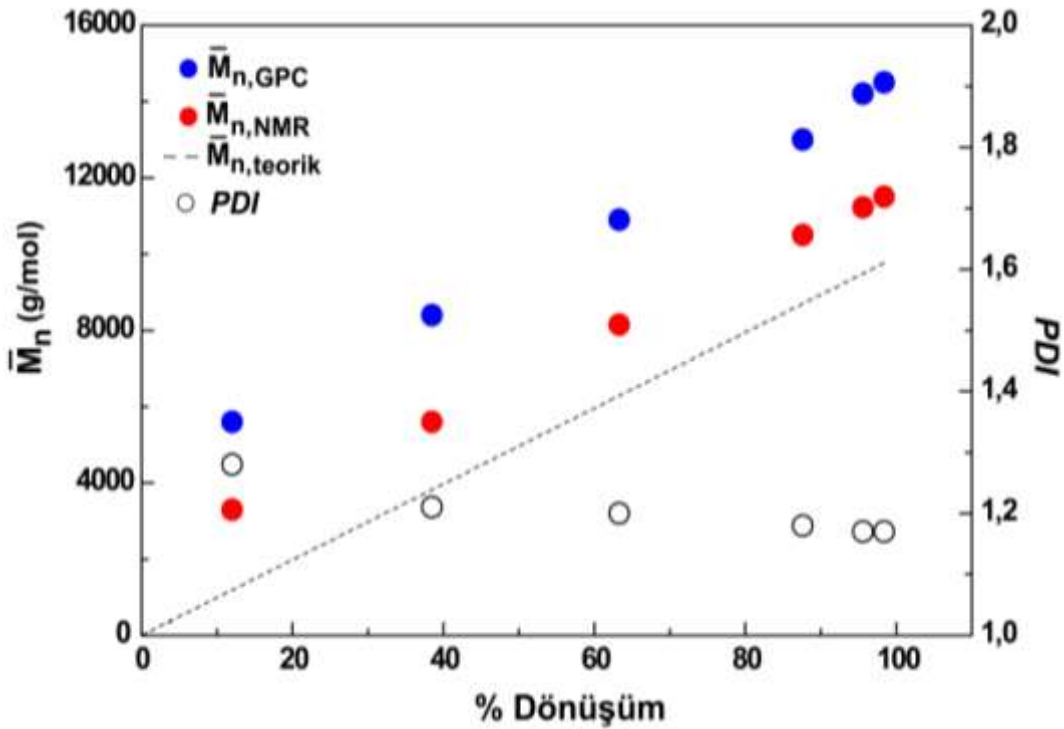
### 6.2.7. Çözeltide RAFT kinetiği

RAFT polimerleşmesinin kinetiğini daha iyi anlamak için sıcaklık duyarlı DMAEMA monomerinin, AIBN başlatıcısı ile 60 °C'de DMF çözücüsü içerisinde belirli zaman aralıklarında polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerlerin mol kütleleri ve mol kütle dağılımları belirlenmiştir. Monomer dönüşüm yüzdeleri gravimetrik yöntem ile hesaplanmış ve düşük monomer dönüşümleri için yarı-logaritmik kinetik eğrisi ve % dönüşüm-mol kütlesi-heterojenlik indeksi eğrisi çizilmiştir.

Yüksek monomer dönüşümüne (%98) kadar dönüşümlerle P(DMAEMA)'nın GPC mol kütlesi ( $\overline{M}_{n,GPC}$ ) lineer olarak artar (Şekil 6.17). Yüzde monomer dönüşümü arttıkça P(DMAEMA)'nın teorik ve deneysel sayıca ortalama mol kütlelerinin arttığı, mol kütle dağılımlarının ise azaldığı belirlenmiştir. Polistiren kullanılarak hesaplanan mol kütlesi  $\overline{M}_{n,GPC}$ ,  $^1H$  NMR ( $\overline{M}_{n,NMR}$ ) tarafından belirlenen monomer dönüşümüyle hesaplanandan daha yüksektir. Oluşturulan polimerlerin hepsi düşük polidispers indekse sahiptir ( $PDI < 1,30$ ). Heterojenlik indeksi değerlerinin 1,30'dan daha düşük olması kontrolün

sağlandığının bir kanıtıdır. Çünkü iyi kontrollü bir polimerleşmede PDI değeri genelde 1,30'dan düşüktür [59]. PDI değerlerinin düşmesi mol kütesinin ve monomer dönüşümünün artmasıyla olmaktadır.

Bu çalışmada, GPC analizinde akışkan olarak THF kullanılmıştır. Bu yüzden, sadece GPC için kalibrasyon standartlarıyla karşılaştırıldığında P(DMAEMA)'nın hidrodinamik hacimdeki farklılık değil aynı zamanda bu gibi şartlar altında GPC kolonlarıyla polimer zincirlerinin ilişkisi mol kütle değerlerindeki farklılıklardan sorumludur.

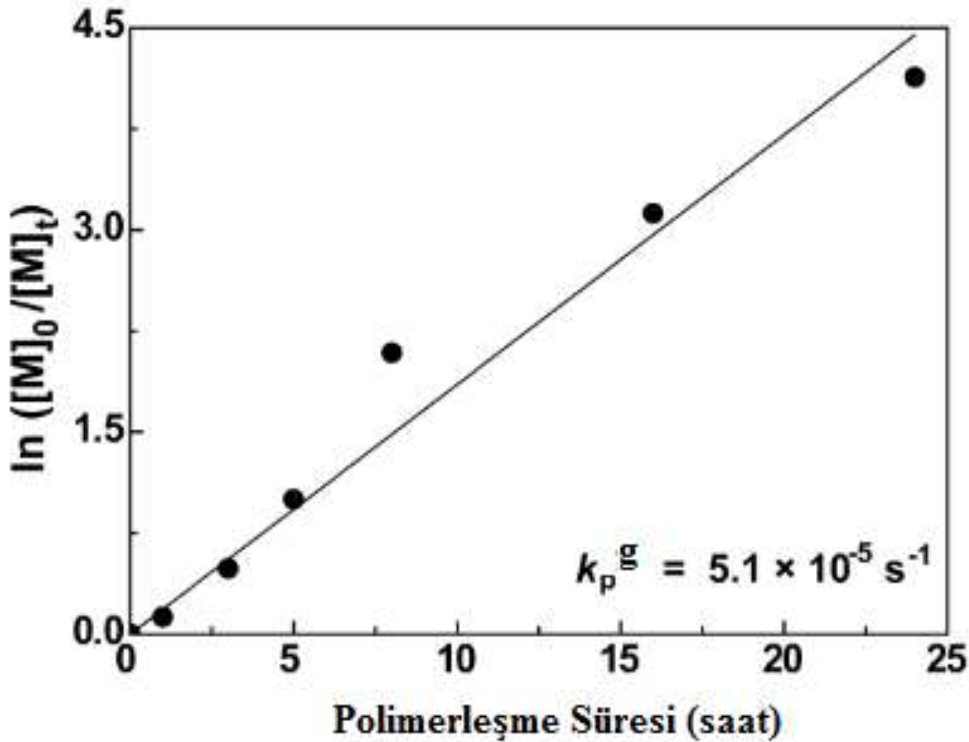


Şekil 6.17. DMAEMA monomerinin çözeltide gerçekleşen dönüşümünün bir fonksiyonu olarak  $\bar{M}_n$  ve PDI grafiği  
 $[\text{DMAEMA}]_0/[\text{CTA}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 125/1/0,2$ ; DMF, 60 °C

Literatürde, Mori ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada akrilamitin RAFT polimerleşmesi vasıtasıyla sıcaklık duyarlı polimer sentezlemişlerdir. Bu aşamada uygun şartlarda başarılı sentezler elde edebilmek için sırasıyla  $[\text{CTA}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 2, 5$  ve 10 oranlarında monomerin çözeltide gerçekleşen dönüşümünün bir fonksiyonu olarak  $\bar{M}_n$  ve  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  grafikleri çizilmiştir. Sayıca ortalama mol kütesi,  $\bar{M}_n$ , % dönüşüm ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Deneysel mol kütesi hesaplanan mol kütesinden daha düşük olmasına rağmen mol kütesi-monomer dönüşümü eğrisi orjinden geçmiştir. Monomer dönüşümü ve

[CTA]<sub>0</sub>:[AIBN]<sub>0</sub> oranına bakmadan tüm örnekler için polidisperslik ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) 1,12 ve 1,27 aralığındadır [60].

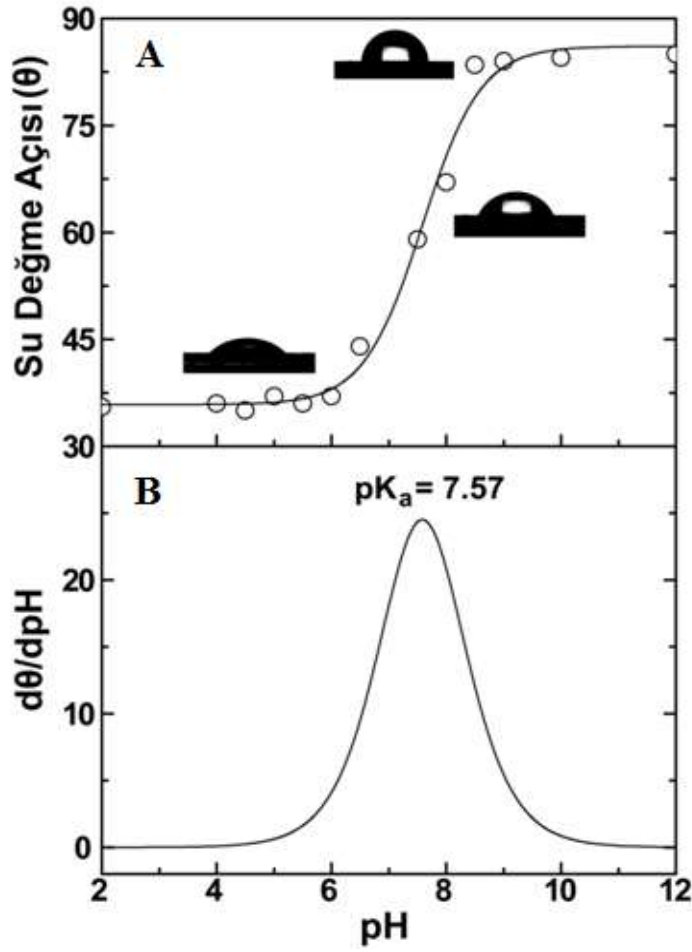
Şekil 6.18'deki grafiğe göre,  $\ln([M]_0/[M]_t)$ 'nin polimerleşme süresine karşı lineer bir eğri sağlanmıştır. Yarı-logaritmik kinetik eğri incelendiğinde, çözeltide polimerleşmenin yüzeyde gerçekleşen polimerleşme ile aynı eğilimi gösterdiği yani her ikisinin de 1. dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Yarı-logaritmik kinetik eğrisinin eğiminden polimerleşmenin görünen hız sabiti  $k_p^g = 5,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Çözeltideki polimerleşmede sonlanma katkısının ihmal edilerek, başlama aşamasında başlatıcının tamamen tükendiği ve düşük mol kütle dağılımı için dengeye hızla ulaşıldığı söylenebilir. Çözeltiye serbest başlatıcı eklenmesiyle gerçekleşen polimerleşmede başlatıcı moleküllerinin miktarı yüzeye kovalent bağlı olan başlatıcı moleküllerinin miktarına göre oldukça fazla olduğu için çözeltideki sonlanma reaksiyonları daha ihmal edilebilir olmaktadır [61].



Şekil 6.18. DMAEMA monomerinin çözeltide gerçekleşen RAFT için yarı-logaritmik kinetik eğrisi  $[DMAEMA]_0/[CTA]_0/[AIBN]_0 = 125/1/0,2$ ; DMF, 60 °C

### 6.2.8. pH duyarlı P(DMAEMA) fırçalarının davranışı

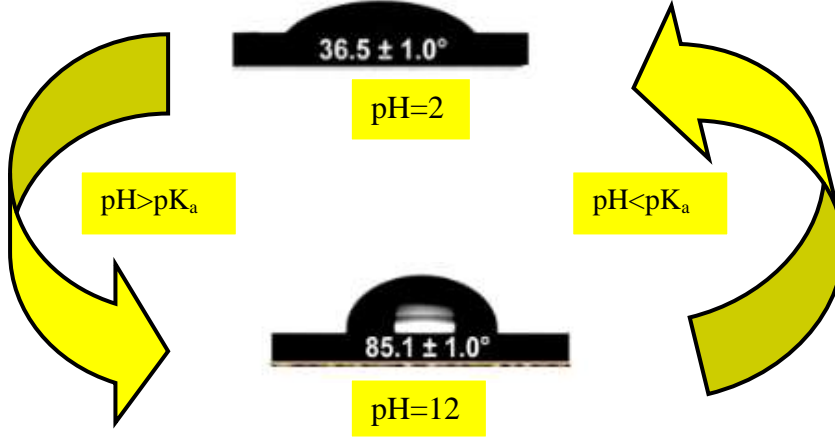
Deneysel kısımda bahsedildiği gibi, öncelikle fırçalar farklı pH'larda şartlandırıldı. Ardından kurutuldu ve yüzeylerin üzerine bir damla deiyonize su damlatıldı. Fırça ve damla arasındaki bu durum sürekli bir proton değişimi ile açıklanmaktadır ve bununla birlikte hidrofilik/hidrofobik geçişin kinetiği yüzey duyarlılığının hızını belirlemektedir. Bu sayede, su değme açısı kinetik olarak saptanmaktadır. Su değme açısı ve bu değişime ait birinci türev eğrileri gösterilen Şekil 6.19 incelendiğinde üç farklı bölge görünmektedir. Düşük pH bölgelerinde pH ile su değme açısı fazla değişmemektedir. Orta pH bölgelerinde pH ile su değme açısı önemli bir oranda değişmektedir. Yüksek pH bölgelerinde ise pH ile su değme açısı büyük ölçüde değişmemektedir. Şekilde, su değme açısı ile pH 2'de  $36,5 \pm 0,87^\circ$  den pH 12'de  $85,1 \pm 0,96^\circ$  ya yükseldiği ve ardından daha da artan pH değerinde sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Başlangıçta düşük pH'larda yüzey hidrofilik özellik gösterirken yüksek pH'larda polimer fırçaların su ile etkileşimi azaldığından hidrofobik özellik göstermektedir. pH'a karşı su değme açısı türevinin ( $d\theta/dpH$ ) eğiminden P(DMAEMA) fırçalarının hidrofilik/hidrofobik geçişi 7,57 olarak belirlendi. Bu değer 25°C sudaki çözeltide P(DMAEMA) homopolimerin pKa değerine hemen hemen yakındır [62].



Şekil 6.19. (A) P(DMAEMA) fırçalarının pH-su değme açısı eğrisi, (B) pH - dθ/dpH eğrisi

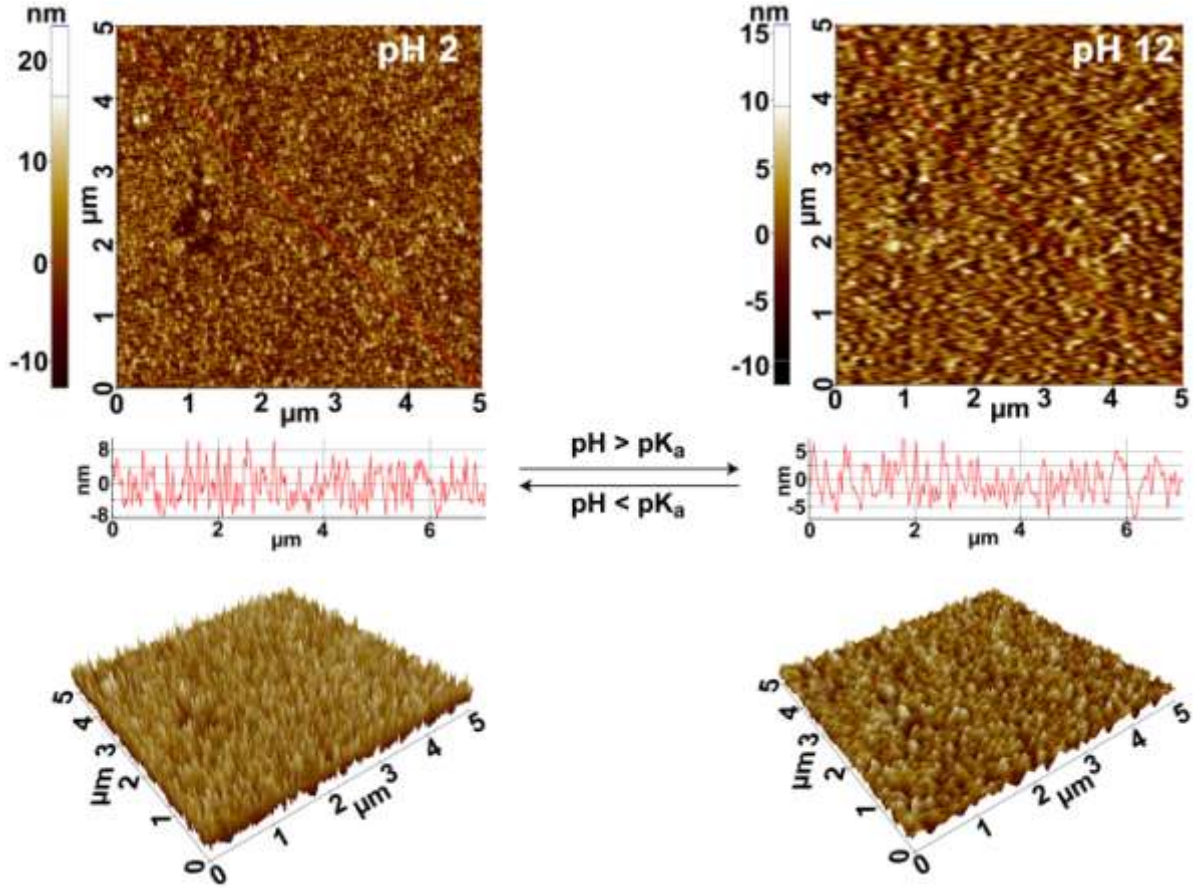
Şekil 6.20’de art arda pH 2 ve pH 12’deki çözeltilere batırılmalarına takiben P(DMAEMA) fırçalarının üzerine su-damla profillerinin fotoğrafları gösterilmiştir. P(DMAEMA) fırçaları pH 2’de hidrofilik bir yüzey özelliği ve 36° civarında su değme açısı elde etmiştir. pH 12 olduğunda, fırça hidrofobik yüzey olarak değişti ve su değme açısı 85° den daha fazla bir değere yükseldi. P(DMAEMA) fırçalarının pH duyarlı özellikleri polielektrolit fırçaların kimyasal doğası olarak nitelenebilir. Düşük pH’larda P(DMAEMA) zincirleri pozitif olarak yüklenir (kuvarterner amonyum formu) ve su molekülleriyle kolayca etkileşir. Bu yüzden, P(DMAEMA) fırçaları hidrofilik bir yüzey ortaya koyar. pH pK<sub>a</sub> (serbest amin formu)’nın üzerinde bir pH’a yükseldiğinde, P(DMAEMA) fırçaları amin grupların proton uzaklaştırmasından kaynaklanan hidrofobikliğin artışı ile ilişkilendirilen hidrofobik bir yüzey gösterir. pH 2’den pH 12’ye tekrarlanan farklı pH-değişen zaman tarafından P(DMAEMA) fırçalarının yüzey pH-duyarlı özelliklerinin devamlılığı da bu

şekilde ispatlanır. Hidrofilikten hidrofobiğe geçişi, P(DMAEMA) fırçalarının yüzey ıslanabilirliğinin tersinirliğini iyi bir şekilde gösterir.



Şekil 6.20. P(DMAEMA) fırçalarının pH 2 ve pH 12’deki çözeltilerinde su değme açıları.

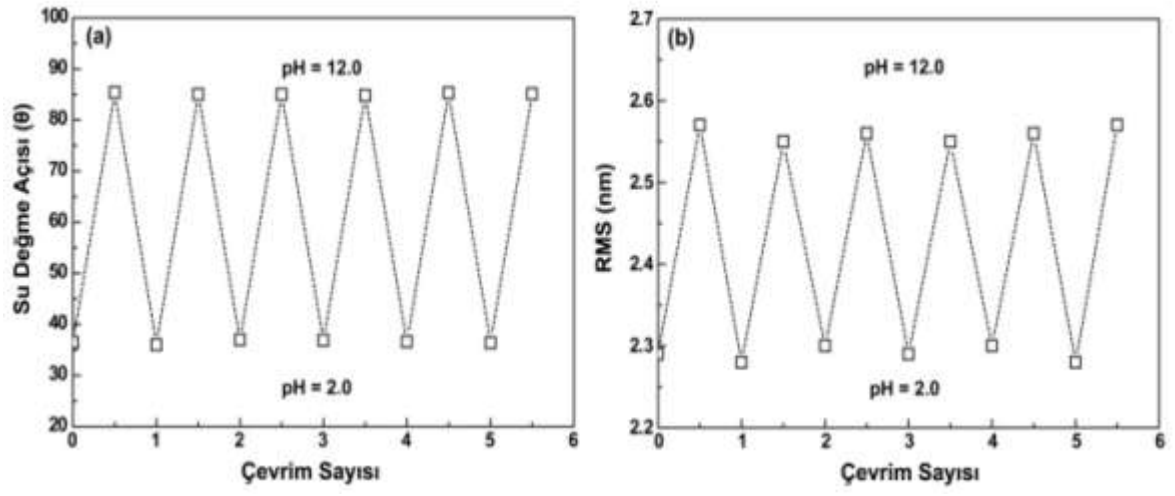
Yüzeyi yeniden düzenleme sadece su değme açısının tersinir değişimini değil, aynı zamanda yüzey morfolojisinin değişimini de beraberinde getirmektedir [63-65]. Yüzey düzenleme çalışmasından başka ard arda pH 2 ve pH 12 çözeltilerine daldırılmalarına takiben P(DMAEMA) fırçalarının yüzey morfolojisinin değişimini incelemek için AFM kullanılmıştır. Şekil 6.21’de pH 2 (sağ) ve pH 12 (sol)’de yüzeylere ait 2D, 3D yüzey morfolojileri ile yükseklik dağılım eğrileri verilmiştir. pH 2’de amin grupları polimeri pozitif olarak yüklemektedir. Protonlama, komşu polimer zincirleri üzerinde aynı yükler arasında elektriksel iticiliğe sebep olmaktadır. Bu durumda, görünüm bütün substrat çevresine heterojen olarak dağılan fırçaya benzer yapılar olarak ortaya çıkar. pH 12’ye yükseltildiğinde ( $\text{pK}_a$ ’nın üzerine), amin grupların deprotonlamasından kaynaklanan polimer fırçalar zincir bükülmeleri ile yüzeyde çok sayıda mantara benzer yapılar açıkça görünür hale gelmiştir. AFM görüntülerinde görüldüğü gibi, fırçaya benzer yapıdan mantara benzer yapıya P(DMAEMA) zincirlerinin hidrofilik/hidrofobik geçişin bir sonucu olan  $\text{pK}_a$  değeri civarlarında P(DMAEMA) zincirleri anlamlı yapısal bir değişikliğe uğrar.



Şekil 6.21.  $pK_a$  altındaki ve üstündeki pH larda yüzeylerin 2D, 3D yüzey morfolojileri ile yükseklik dağılım eğrileri

Hazırlanan polimerik fırçaların pH ile yapısal değişimin tersinir olup olmadığı su değme açısı ölçümü ve pH kontrollü AFM ile yapılmıştır. pH 2 ve pH 12 sulu çözeltilerine maruz kalan P(DMAEMA) fırçalarının tersinir rms pürüzlülük geçişi AFM ölçümleriyle açık bir şekilde görünmektedir (Şekil 6.21). pH 2 ve pH 12 tampon çözeltileriyle muameleden sonra P(DMAEMA) fırçalarının rms pürüzlülüğü sırasıyla  $2,29 \pm 0,02$  ve  $2,57 \pm 0,05$  nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.22'de görüldüğü gibi ne kadar dönüşüm olursa olsun polimer fırçaların su değme açıları hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe veya tersine bir değişmeye söz konusu olup tersinir niteliktedir. Yüzey pürüzlülüğü ise pH değişimi ile pürüzsüz bir yüzeyden pürüzlü bir yüzeye ya da tersine bir durumla aynı şekilde tersinir olarak değişmektedir.





Şekil 6.22. pH ile tersinir (a) Su değme açısının, (b) RMS değerinin değişimi

## 7. SONUÇLAR

- Zincir transfer ajanı olarak 4-siyano-4-(dodesil sülfanil tiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit(CDSP) sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.  $C\equiv N$ ,  $C=O$  ve  $C=S$  gruplarına ait bantların varlığı CDSP sentezinin gerçekleştirildiğine kanıt oluşturmaktadır.
- Çeşitli yıkama çözeltileri ile silisyum yüzeylerdeki doğal oksit tabakası uzaklaştırılmış ve silisyum yüzey üzerinde hidroksil grupları elde edilmiştir.
- Hidroksillenmiş silisyum yüzeylerin tabaka kalınlığı 2,1 nm, su değme açıları ise yaklaşık  $13^\circ$  olarak belirlenmiştir.
- Hidroksillenmiş silisyum yüzeyler üzerine 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü bağlanarak amin uçlu kendiliğinden düzenlenen tek tabakaları hazırlanmıştır. Amin uçlu yüzeyler üzerine RAFT ajanı olarak CDSP bağlanmıştır.
- Uygun şartlarda hazırlanan APTES tabakasının elipsometrik kalınlığı 1,2 nm ve su değme açısının  $31^\circ$  olarak tespit edilmiştir.
- Si-APTES ve Si-APTES-CDSP yüzeylerinin yapısal karakterizasyonu için FTIR spektrumu alınmıştır. APTES'in  $-NH_2$  grubu ile CDSP'nin  $-COOH$  grubu arasında meydana gelen amit bağı nedeniyle Si-APTES-CPAD yüzeyinden alınan FTIR spektrumunda CDSP'ye ait  $C=O$  gerilmesi yerine Amit I ve Amit II bandı yer almaktadır. Bu durum RAFT ajanının APTES bağı yüzeye immobilizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.
- Yüzeye RAFT ajanının bağlanması sonucu yüzeylerin su değme açıları yaklaşık  $104^\circ$  değerine ulaşarak yüzey hidrofilikten hidrofobik özelliğe geçmiştir.

- Yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak belirlenmiştir. XPS analizlerinden elde edilen C 1s, N 1s ve S 2p pikleri, APTES ve CDSP moleküllerinin yüzeyler üzerindeki varlığına bir kanıt oluşturmaktadır.
- Yüzeyler üzerine CDSP bağlandıktan sonra hem yüzeyde hem de çözeltide polimerleşme gerçekleştirilmiştir.
- RAFT ajanı immobilize edilmiş yüzeyden DMAEMA'nın polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan P(DMAEMA) fırçalarının kalınlıklarının zamanla değişimi incelenmiştir.
- FTIR spektroskopisi ile farklı sürelerde polimerleşme çözeltisinden alınan Si-P(DMAEMA) yüzeylerinin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR spektrumlarında  $2900-3000\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine ait bantlara bakıldığında polimerleşme süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması nedeniyle C-H gerilmelerinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu durum polimerleşme süresi ile polimerleşme derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların kalınlığının arttığını göstermektedir.
- P(DMAEMA) fırçalarının kimyasal bileşimlerini belirlemek için XPS yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır. C 1s, N 1s, O 1s ve S 2p pikleri, P(DMAEMA) yapısında bulunan atomların varlığını göstermektedir.
- Hazırlanan Si-P(DMAEMA) yüzeylerin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümü alınarak kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Zamanla C 1s, N 1s, Si 2s, Si 2p O 1s piklerinin şiddetinde ve bağıl oranlarında meydana gelen değişim polimerleşme süresi ile polimerleşme derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğünü göstermiştir.
- Yüzeyde gerçekleştirilen polimerleşmede yüzeydeki polimer fırçaların zincir yoğunluğu ( $\sigma$ )  $0,51\text{ zincir/nm}^2$  olarak tespit edilmiştir.

- DMAEMA polimerleşmesine ait yarı-logaritmik kinetik eğrisi çizilmiştir. Değişimin doğrusal olması nedeniyle polimerleşme kinetiğinin yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu görülmüştür. Kinetik eğrinin eğiminden polimerleşmenin görünen hız sabiti,  $k_p^g = 5,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.
- Polimer zincirlerinin arasındaki uzaklık (D) 1,58 nm ve polimerik fırçaların şişmiş teorik kalınlığı (L) ise 40,8 nm olarak hesaplanmıştır.
- Polimerlerin konformasyonu hakkında bilgi veren  $D/2R_g$  oranı 1'den küçük olduğu tespit edilmiştir. Buradan da yüzeydeki polimerlerin fırça konformasyonunda olduğu anlaşılmıştır.
- pH duyarlı P(DMAEMA) fırçaların hidrofilik/hidrofobik geçişi 7,57 olarak belirlenmiştir.
- Polimer fırçaların  $pK_a$  altındaki ve üstündeki pH'larda AFM analizi ile faz geçişi sonrası yüzey morfolojileri belirlenmiştir. RMS değerlerinin ve su değme açılarının pH ile tersinir olarak değiştiği tespit edilmiştir.



## KAYNAKLAR

1. Senaratne, W., Andruzzi, L., Ober, C. K. (2005). Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes in Biotechnology: Current Applications and Future Perspectives. *Biomacromolecules*, 6 (5), 2427–2448.
2. Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., Klok, H. A. (2009). Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 109, 5437-5527.
3. Belder, G. F., Brinke, G. T., Hadziioannou, G. (1997). Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers. *Langmuir*, 13, 4102-4105.
4. Iyer, K.S., Zdyrko, B., Malz, H., Pionteck, J. ve Luzinov, I. (2003). Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer. *Macromolecules*, 36(17), 6519-6526.
5. Sidorenko, A., Zhai, X.W., Peleshanko, S., Greco, A., Shevchenko, V. V., Tsukruk, V. V. (2001). Hyperbranched Polyesters on Solid Surfaces. *Langmuir*, 17, 5924-5931.
6. Sidorenko, A., Zhai, X. W., Greco, A., Tsukruk, V. V. (2002). Hyperbranched Polymer Layers as Multifunctional Interfaces. *Langmuir*, 18, 3408-3412.
7. Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P., Hawker, C. (1997). Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science*, 275, 1458-1460.
8. Roshan, T., Mayadunne, A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K, Moad, G., Thang, S. H. (1999). A more versatile route to block copolymers and other polymer of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process. *Macromolecules*, 32(6), 2071-2074.
9. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L, Moad, G., Rizzardo, E., Postma, E., Skidmore, M. A., Thang, S. H. (2003). Controlled Synthesis of Multifunctional Polymers by RAFT for Personal Care Applications. *Macromolecules*, 36, 2273.
10. Cocohran, E. W., Morse, D. C., Bates, F. S. (2003). Design of ABC Triblock Copolymers Near the ODT with the Random Phase Approximation. *Macromolecules*, 36, 782-792.
11. Smith, K. R., Lewis, A. P., Weiss, S. P. (2004). Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science*, 75, 1-65.
12. Tiller, J. C., Lee, S. B., Lewis, K., Klibanov, A. M. (2002). Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-*N*-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 79, 465-471.

13. Hong, J., Gennes, P. G. (1993). Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem. *Macromolecules*, 26, 520-525.
14. Joanny, J. F. (1992). Lubrication by molten polymer brushes. *Langmuir*, 8, 989-998.
15. Quirk, R. P., Lee, B. (1992). Experimental Criteria for Living Polymerizations. *Polymer International*, 27, 359-367.
16. Matyjaszewski, K., Davis, T. P. (2002). Handbook of Radical Polymerization. *Wiley-Interscience A John Wiley&Sons, Inc. Publication*, 362-406.
17. Zhai, G., Yu, W. H., Kang, E. T., Neoh, K. G. (2004). Functionalization of Hydrogen-Terminated Silicon with Polybetaine Brushes via Surface-Initiated Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1673-1680.
18. Matyjaszewski, K., Xia, J. (2001). Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, 101, 2921-2990.
19. Saçak, M. (2008). *Polimer Kimyası* (Dördüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 391-393.
20. Fischer, H. (1999). The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 1885-1901.
21. Hawker, C. J., Bosman, W. A., Harth, E. (2001). New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*, 101, 3661-3688.
22. Lewis, S. N., Miller, J. J., Winstein, S. J. (1972). 1,2-Migrations in Alkyl Radicals. *Org. Chem.*, 37, 1478.
23. Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Heuts, J. P. A., Stenzel, M. H., Vana, P., Whittaker, M. J. (2002). RAFTing Down Under: Tales of Missing Radicals, Fancy Architectures, and Mysterious Holes. *Polym.Sci. Polym. Chem.*, 41, 365-375.
24. Moad, G, Rizzardo, E., Thng, S. H. (2005). Living Radical Polymerization by the RAFT Proses. *Australian Journal of Chemistry*, 58, 379-410.
25. Moad, G., Chiefari, J., Krstina, J., Postma, A., Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Thang, S. H. (2000). Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*, 49, 993-1001.

26. Moad, G., Solomon, D. H. (2006). The Mechanism and Kinetics of the RAFT Process: Overview, Rates, Stabilities, Side Reactions, Product Spectrum and Outstanding Challenges. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 470-471.
27. Wieland, P. C., Nuyken, O., Heischkel, Y., Raether, B., Strissel, C. (2003). The Mechanism and Kinetics of the RAFT Process: Overview, Rates, Stabilities, Side Reactions, Product Spectrum and Outstanding Challenges. *ACS Symp. Ser.*, 854, 619-630.
28. Wieland, P. C., Raether, B., Nuyken, O. (2001). A new additive for controlled radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 700-703.
29. Viala, S., Antonietti, M., Tauer, K., Bremser, W. (2003). Structural control in radical polymerization with 1,1-diphenylethylene: 2. Behavior of MMA-DPE copolymer in radical polymerization. *Polymer*, 44(5), 1339-1351.
30. Viala, S., Antonietti, M., Tauer, K., Bremser, W., Kruger, R. P., Bremser, W. (2002). Structural control in radical polymerization with 1,1-diphenylethylene. 1. Copolymerization of 1,1-diphenylethylene with methyl methacrylate. *Polymer*, 43(26), 7231-7241.
31. Tanaka, H. (2003). Captodative modification in polymer science. *Prog. Polym. Sci.*, 28(7), 1171-1203.
32. Xu, J., Ye, J., Liu, (2007). Synthesis of Well-Defined Cyclic Poly(*N*-isopropylacrylamide) via Click Chemistry and Its Unique Thermal Phase Transition Behavior. *Macromolecules*, 40, 9103-9110.
33. Xu, J., He, J., Fan, D., Tang, W., Yang, Y. (2006). Aminolysis of Polymers with Thiocarbonylthio Termini Prepared by RAFT Polymerization: The Difference between Polystyrene and Polymethacrylates. *Macromolecules*, 39, 3753-3759.
34. Le, T. P., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., WO 9801478 (1998). Polymerization with living characteristics. *E. I. Du Pont De Nemours and Co.*
35. Yamada, B., Kobatake, S. (1994). The Mechanism and Kinetics of the RAFT Process. *Prog. Polym. Sci.*, 19, 1089-1152.
36. Ah Toy, A., Chaffey-Millar, H., Davis, T. P., Stenzel, M. H., Izgorodina, E. I., Coote, M. L., Barner-Kowollik, C. (2006). Thioketone Spin Traps as Mediating Agents for Free Radical Polymerization Processes. *Chem. Commun.*, 835-837.
37. Chaffey-Millar, H., Izgorodina, E. I., Barner-Kowollik, C., Coote, M. L. (2006). Radical Addition to Thioketones: Computer-aided Design of Spin Traps For Controlling Free-Radical Polymerization. *J. Chem. Theor. Comput.*, 2, 1632-1645.



38. Perrier, S., Barner-Kowollik, C., Quinn, J. F., Vana, P., Davis, T. P. (2002). Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*, 35, 8300-8306.
39. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A., Thang, S. H. (2003). Kinetic Features of RAFT Polymerizations: Phenomenological Observations. *Macromolecules*, 36, 2273-2283.
40. Li, K. R., Stockman, Berkman, R. J. (2005). Enhanced second harmonic generation in a self-similar chain of metal nanospheres. *Physical Review B*, 72, 153401-153405.
41. Saricilar, S., Knott, R., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Heuts, J. P. A. (2003). Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of 3-[tris(trimethylsilyloxy) silyl] propyl methacrylate. *Polymer*, 44, 5169–5176.
42. Barner-Kowollik, C., Buback, M., Charleux, B., Coote, M. L., Drache, M., Ukuda, T., Goto, A., Klumperman, B., Lowe, A. B., McLeary, J., Moad, G., Monteiro, M. J., Sanderson, R. D., Tonge, M. P., Vana, P. (2006). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 44, 5809–5831.
43. Chong, Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H. (2003). RAFT Polymerization in Bulk Monomer or in (Organic) Solution. *Macromolecules*, 36, 2256–2272.
44. Baum, M., Brittain, L. W. (2002). Synthesis of Polymer Brushes on Silicate Substrates via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Technique. *Macromolecules*, 35, 610-615.
45. Stenzel, M.H., Zhang, L., Huck, W.T. S. (2006). Temperature-responsive glycopolymer brushes synthesized via RAFT polymerization using the Z-group approach. *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 1121-1122.
46. Liu, J., Yang, W., Zareie, H. M., Gooding, J. J., Davis, T. P. (2009). pH-Detachable Polymer Brushes Formed Using Titanium-Diol Coordination Chemistry and Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, 42, 2931-2939.
47. Wang, L.P., Wang, Y.P., Wang, R.M., Zhang, S. C. (2008). Preparation of polymer brushes on palygorskite surfaces via RAFT polymerization. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 643–648.
48. Yuan, K., Li, Z.F., Lu, L.L., Shi, X. N. (2007). Synthesis and characterization of well-defined polymer brushes grafted from silicon surface via surface reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Materials Letters*, 61, 2033-2034.

49. Erbil, Y., Demirel, A. L., Avci, Y., Mert, O. (2003). Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. *Science*, 299, 1377-1380.
50. Li, W., Amirfazli, A. (2005). A Thermodynamic Approach for Determining The Contact Angle Hysteresis for Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 195-201.
51. Wang, L.P., Wang, Y.P., Wang, R.M., Zhang, S. C. (2008). Preparation of polymer brushes on palygorskite surfaces via RAFT polymerization. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 643-648.
52. Manifar, T., Rezaee, A., Sheikhzadeh, M., Mitler, S. (2008). Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent: OTS on silicon wafer, a case study. *Applied Surface Science*, 254, 4611-4619.
53. Gurbuz, N., Demirci, S., Yavuz, S., Caykara, T. (2011). Synthesis of Cationic N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide Brushes on Silicon Wafer via Surface-Initiated RAFT Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 423-431.
54. Sahnoun, M., Charreyre, M., Veron, L., Delair, T., D'agosto, F. (2005). Synthetic and Characterization Aspects of Dimethylaminoethyl Methacrylate Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Wiley-Interscience*, 43, 3551-3565.
55. Plunkett, K. N., Zhu, X., Moore, J. S., Leckband, D. E. (2006). PNIPAM chain collapse depends on the molecular weight and grafting density. *Langmuir*, 22, 4259-66.
56. Henn, G., Bucknall, D.G., Stamm, M., Vanhoorne, P., Jerome, R. (1996). Chain End Effects and Dewetting in Thin Polymer Films. *Macromolecules*, 29, 4305-4313.
57. Moldakarimov, S. B., Kramarenko, E. Y., Khokhlov, A. R., Kudaibergenov, S. E. (2001). Formation of salt bonds in polyampholyte chains. *Macromol Theory Simul*, 10, 780-8.
58. Zhang, C., Maric, M. (2012). pH-and temperature-sensitive statistical copolymers poly[2 (dimethylamino)ethyl methacrylate-stat-2-vinylpyridine] with functional succinimidyl-ester chain ends synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *J. Polym Sci Part A: Polym Chem*, 50, 4341-57.
59. Wu, T., Zhang, Y., Wang, X., Liu, S. (2008). Fabrication of Hybrid Nanoparticles Densely Grafted with Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes of Controlled Thickness via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemistry of Materials*, 20, 101-109.

60. Mori, H., Iway, H., Endo, T. (2007). Controlled synthesis of thermoresponsive polymer via RAFT polymerization of an acrylamide containing L-proline moiety. *Reactive & Functional Polymers*, 67, 916-927.
61. Kim, J.B., Huang, W., Miller, M.D., Baker, G.L., Bruening, M. L. (2003). Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 386-394.
62. Moldakarimov, S. B., Kramarenko, E. Y., Khokhlov, A. R., Kudaibergenov, S. E. (2001). Formation of salt bonds in polyampholyte chains. *Macromol Theory Simul*, 10(8), 780.
63. Malham, I. B., Bureau, L. (2010). Density effects on collapse, compression, and adhesion of thermoresponsive polymer brushes. *Langmuir*, 26(8), 4762.
64. Azzaroni, O., Moya, S., Farhan, T., Brown, A. A., Huck, W. T. S. (2005). Switching the properties of polyelectrolyte brushes via Hydrophobic Collapse. *Macromolecules*, 38, 10192.
65. Azzaroni, O., Brown, A. A., Huck, W. T. S. (2007). Tunable wettability by clicking counterions into polyelectrolyte brushes. *Advanced Materials*, 19(4), 151.
66. Backmann, N., Kappeler, N., Braun T., Huber F., Lang, H. P., Gerber, C., Lim, R. Y. H. (2010). Sensing surface PEGylation with microcantilevers. *Beilstein J. Nanotechnol*, 1, 3–13.
67. Henze, M., Madge, D., Prucker, O., Rhe, J. (2014). Grafting Through: Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules*, 47.
68. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H. (1998). Handbook of Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31, 5559–5562.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Keçilioğlu Karaköse, Gamze  
 Uyuşu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 27.01.1987 Ankara  
 Medeni hali : Evli  
 Telefon : 0 (505) 556 29 87  
 E-posta : maghokarakose@hotmail.com

### Eğitim Bilgileri

	Bölüm Adı	Okul Adı	Eğitim Süresi
Lise	Süper Lise	Kırıkkale	2001-2005
Lisans	Kimya	Gazi Üniversitesi	2006-2010
Lisans	Kimya Mühendisliğı	Gazi Üniversitesi	2007-2010

### İş Bilgileri

Yıl	Çalıştığı Yer	Branş	Görev
2012-	Kara Kuvvetleri Komutanlığı 11'inci Ana İkmal Merkezi Komutanlığı	Kimya Mühendisi	İş Sağlığı ve Güvenliğı Uzmanı

### Yabancı Dili

İngilizce (İyi)