

**YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-PARÇALANMA
ZİNCİR TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE SİLİKON DİSK
YÜZEYİNE KOVALENT BAĞLI
POLİ(N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL]METAKRİLAMİT) FIRÇALARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nergiz GÜRBÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2009
ANKARA**

Nergiz GÜRBÜZ tarafından hazırlanan YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-PARÇALANMA ZİNCİR TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE SİLİKON DİSK YÜZEYİNE KOVALENT BAĞLI POLİ(N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL]METAKRİLAMİT) FIRÇALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr.Tuncer ÇAYKARA

.....

Tez Danışmanı, KİMYA Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

.....

Fizikokimya, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

.....

Malzeme Bilimleri, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL

.....

Fizikokimya, Hacettepe Üniversitesi

Tarih: 22/06/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Nergiz GÜRBÜZ

**YÜZEYDE BAŞLATILAN TERSİNİR KATILMA-PARÇALANMA ZİNCİR
TRANSFER POLİMERİZASYONU İLE SİLİKON DİSK YÜZEYİNE
KOVALENT BAĞLI POLİ(N-[3-(DİMETİLAMİNO)PROPİL]METAKRİLAMİT)
FİRÇALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Nergiz GÜRBÜZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2009**

ÖZET

Bu tez çalışmasında silikon disk yüzeyine kovalent bağlı, mekanik dayanımı iyi, zincir esnekliğine sahip, pH ve sıcaklık duyarlı poli(N-[3-(dimetilamino)propil]metakrilamit) (PDMA^{PM}A) polimer fırçaları yüzeyde başlatılan tersinir katılma parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu tekniği ile hazırlandı. İlk olarak RAFT ajanı 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD) sentezlendi ve silikon disk yüzeyine R-grubundan kovalent bağlanma ile immobilize edildi. Daha sonra silikon disk yüzeyinden DMA^{PM}A'nın RAFT polimerizasyonu gerçekleştirildi. Polimer fırçaların karakterizasyonu elipsometre, grazing angle aksesuarlı FT-IR (ATR-FTIR), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve değme açısı ölçümleri kullanılarak yapıldı. Hazırlanan yüzeylerin kimyasal bileşimi XPS ölçümleri ile karakterize edildi. XPS spektrumundaki C 1s, N 1s ve S 1s pikleri 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES), CPAD ve PDMA^{PM}A moleküllerinin yüzeyler üzerindeki varlığına kanıt oluşturmaktadır. PDMA^{PM}A'nın ATR-FTIR ölçümleri DMA^{PM}A'nın silikon disk yüzeyinde büyüdüğünü göstermektedir. AFM görüntüleri RAFT yöntemi vasıtasıyla yüzeyde başlatılan polimerizasyon sonucunda RAFT ajanı immobilize

edilmiş yüzeylerde düzgün bir görüntünün elde edildiğini göstermiştir. Kinetik çalışma yüzeye bağlı polimer filminin kalınlığının zamanla doğrusal olarak arttığını göstermiştir. Bu durum yüzeyde büyüyen zincirlerin kontrollü yaşayan karakterde olduğunu kanıtlamaktadır.

Bilim kodu : 201.1.117
Anahtar kelimeler : Polimerik fırça, RAFT, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu (CRP), DMAPMA, yüzeyde başlatılan polimerizasyon.
Sayfa adeti : 85
Tez yöneticisi : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
POLY(N-[3-(DIMETHYLAMINO)PROPYL]METHACRYLAMIDE) BRUSHES
COVALENTLY ATTACHED TO SILICON DISC BY SURFACE-INITIATED
REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER
POLYMERIZATION
(M. Sc. Thesis)**

Nergiz GÜRBÜZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2009**

ABSTRACT

In this study, stimuli-responsive poly(N-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylamide) (PDMAPMA) brushes covalently attached to Si(100) wafer surface were prepared by surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) technique. Firstly, RAFT agent, 4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate (CPAD) was synthesized and immobilized on the silicon wafer surface via covalent attachment of the R-group. RAFT polymerization of DMAPMA was conducted on the silicon wafer surface. The resulting polymer brushes were characterized by ellipsometry, X-ray photoelectron spectra (XPS), attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. Chemical composition of the brushes on the silicon surfaces was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The C1s, N 1s and S 1s peaks in the XPS spectrum can qualitatively account for the existence of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), CPAD and PDMAPMA molecules on the silicon surface. The ATR-FTIR analysis of the PDMAPMA indicated that the DMAPMA have been

“grafted from” the modified silicon surface. AFM analysis showed that the surface initiated polymerization via RAFT had proceeded uniformly on the RAFT agent-immobilized silicon wafer surface. Kinetic studies revealed a linear increase in thickness of the surface graft-polymerized film with reaction time. It indicated that the chain growth from the surface was a controlled process with a “living” character.

Science code	: 201.1.117
Keywords	: Polymer brush, RAFT, controlled/living radical polymerization (CRP), DMAPMA, surface initiated polymerization.
Pape number	: 85
Adviser	: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana destek olan ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, bitmek tükenmek bilmeyen çalışma azmi ile her zaman önüme ışık tutan ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında bilgilerini benimle paylaşan, yardımlarını, sabrını ve desteğini esirgemeyen hocam Serkan DEMİRCİ'ye bu teze yaptığı önemli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli dostlarım Ayşegül ALTUNTAŞ, Beyza AVCI, Melek GEBEŞ, Nil ELDEMİR ve Sevda ALTUNOĞLU'na sonsuz sevgilerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen Dilek ÇİMEN, Meryem KALKAN, Ertan YILDIRIM, Selin KINALI ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni en üst düzeyde yapan, sevgili ailem; annem, babam, ablam ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER FIRÇA	5
2.1. Polimer Fırça Türleri.....	7
2.1.1. Silindirik fırçalar (1D).....	7
2.1.2. Düzlemsel fırçalar (2D)	8
2.1.3. Küresel fırçalar (3D).....	8
2.2. Polimer Fırçaların Uygulama Alanları.....	8
2.3. Polimer Fırçaların Sentez Yöntemleri.....	9
2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	9
2.3.2. Kovalent bağlanma	10
3. KONTROLLÜ/YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	13
3.1. Azot Vasıtalı Polimerizasyon (NMP)	14
3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	15
3.3. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	16

Sayfa

3.3.1. RAFT'ın mekanizması	18
3.3.2. RAFT ajanları	20
3.3.3. RAFT' da kullanılan monomerler	27
3.3.4. RAFT polimerizasyonunun koşulları.....	29
3.3.5. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu.....	31
3.3.6. Yüzey yapısı ve özellikleri	34
4. DENEYSEL KISIM	35
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
4.1.1. Silikon disklerin temizlenmesinde ve hidroksillenmesinde kullanılan kimyasal maddeler	35
4.1.2. Zincir transfer ajanının sentezinde kullanılan kimyasallar	35
4.1.3. Silikon disklerin üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler	35
4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi	37
4.3. Temizlenmiş Yüzeylere Organik Moleküllerin Bağlanması.....	37
4.3.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü bağlı yüzeylerin hazırlanması	37
4.3.2. RAFT ajanı 4-Siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD)'ın sentezi.....	38
4.3.3. RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonu (Si-APTES-CPAD yüzeylerin hazırlanması).....	40
4.3.4. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu ile silikon Disk yüzeyine kovalent bağlı poli(N-[3-(dimetilamino)propil]metakril amit) (PDMAEMA) polimerik fırçaların sentezi	40
4.4. Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu.....	41

Sayfa

4.4.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi	41
4.4.2. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	41
4.4.3. Elipsometre	42
4.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	42
4.4.5. Değme açısı ölçümleri	42
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	43
5.1. Sentezlenen Zincir Transfer Ajanının Yapısal Karakterizasyonu	45
5.2. APTES ve CPAD Bağlı Yüzeylerin Karakterizasyonu	45
5.2.1. Yüzey topolojisi	45
5.2.2. Yüzeyin yapısal karakterizasyonu	49
5.2.3. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	51
5.2.4. Yüzey kalınlığı	57
5.2.5 Yüzey ıslanabilirliği.....	58
5.3. Yüzeyde Sentezlenen PDMAFMA Fırçalarının Karakterizasyonu	60
5.3.1. Yüzey topolojisi	62
5.3.2. Yüzeyin yapısal karakterizasyonu	65
5.3.3. Yüzeyin kimyasal bileşimi.....	67
5.3.4. Yüzey kalınlığı	70
5.3.5. Yüzey ıslanabilirliği.....	72
6. SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Farklı yöntemlerle hazırlanmış Si-APTES yüzeylerin RMS değerleri	47
Çizelge 5.2. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri	53
Çizelge 5.3. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri	55
Çizelge 5.4. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri	56
Çizelge 5.5. Si-OH, Si-APTES, Si-APTES-CPAD yüzeylerin kalınlıkları	57
Çizelge 5.6. Hidroksillenmiş, APTES, APTES ve CPAD bağlanmış silikon diskler için elde edilen su değme açısı değerleri ve görüntüleri	59
Çizelge 5.7. Farklı sürelerde hazırlanmış Si-PDMAPMA yüzeylerin RMS değerleri	65
Çizelge 5.8. Si-PDMAPMA yüzeyleri için XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi	69
Çizelge 5.9. Si-PDMAPMA yüzeylerinin kalınlık değerlerinin süre ile değişimi	70
Çizelge 5.10. Si-PDMAPMA yüzeylerin kalınlıklarının ve histerizi değerlerinin süre ile değişimi	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yüzeye bağlı polimerlerin olası farklı konformasyonları için (a) "mantar" b) "pankek" c) "fırça" şekilleri	5
Şekil 2.2. Yüksek yoğunluklu fırçaların oluşumu	6
Şekil 2.3. Polimer fırça türleri	7
Şekil 2.4. Polimerlerin yüzeye bağlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin şematik gösterimi a) "yüzeye aşılama" b) "yüzeyden aşılama/ yüzeyde başlatılan polimerizasyon"	10
Şekil 2.5. Grafting to yönteminin şematik gösterimi (a) düşük bağlanma yoğunluklarında yüzeye bağlanacak zincirler yüzeye kolaylıkla ulaşabilirler b) yüzey polimerle kaplanır kaplanmaz bağlanacak zincirlerin yüzeye difüzyonu sterik engelli olduğu için bağlanma hemen hemen durur.....	11
Şekil 2.6. Yüzeyden başlatılan polimerizasyonla polimer fırçaların üretimi için genel sentez stratejisi	11
Şekil 3.1. NMP tekniğinin genel mekanizması	15
Şekil 3.2. ATRP tekniğinin genel mekanizması	16
Şekil 3.3. RAFT polimerizasyonunun mekanizması	18
Şekil 3.4. RAFT polimerizasyonunun toplam reaksiyonu	19
Şekil 3.5. Tiyokarboniltiyo RAFT ajanının yapısal özellikleri ve radikal katılmasıyla oluşan ara radikal şekli.....	21
Şekil 3.6. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril).....	22
Şekil 3.7. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z=alkil yada araalkil)	23
Şekil 3.8. RAFT ajanı olarak kullanılan tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil)	23
Şekil 3.9. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar) (Z = alkoksi, ariloksi)	24
Şekil 3.10. Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın (1a) sentezi	25

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi.....	25
Şekil 3.12. Bis(tiyoaçıl)disülfitin radikal indüklenen parçalanması ile simetrik olmayan tritiyokarbonat 4-siyano-4-(dodesil)tiyokarbonotiyoiitio) pentanoik asitin (3a) sentezi	26
Şekil 3.13. Radikal-indüklenen ester değişimi ile siyanoizopropil ditiyo benzoatın (4a) sentezi.....	26
Şekil 3.14. Tiyol değişimiyle benzil ditiyobenzoatın (5a) sentezi	27
Şekil 3.15. RAFT yöntemi ile polimerleştirilebilen (a) nötral (b) katyonik (c) anyonik (d) zwitteriyonik monomerler.....	28
Sekil 3.16. (a) RAFT polimerizasyonunda kullanılan diazo başlatıcısı (b) Karboksilik asit içeren zincir transfer ajanı	31
Şekil 3.17 Yüzeyde başlatılan polimerizasyon	31
Şekil 3.18. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu için R-grubu ve Z-grubu yaklaşımlarının karşılaştırılması	33
Şekil 4.1. (a)APTES (b) DMAPMA (c) DCC (d) N-Hidroksisüksinimit (e) 4,4'-Azobis (4-Siyanopentanoik asit)'in molekül yapıları	36
Şekil 5.1. 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat sentezi şematik gösterimi ..	43
Şekil 5.2. (a) Di(tiyobenzoil) disülfid, (b) 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat FT-IR spektrumları	44
Şekil 5.3. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (4 dakika 60 °C)	46
Şekil 5.4. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (1 saat 60 °C).....	46
Şekil 5.5. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (24 saat 25 °C).....	47
Şekil 5.6. Si-APTES-CPAD bağlı yüzeyler için 3-boyutlu ve 2-boyutlu AFM görüntüsü.....	48
Şekil 5.7. RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonu	49
Şekil 5.8. (A) APTES, (B) CPAD, (C) Si-APTES-CPAD'nin FT-IR spektrumları	50

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. (a) APTES bağlanmış ve (b) APTES ve CPAD bağlanmış silikon disklerin XPS spektrumları	52
Şekil 5.10. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları	53
Şekil 5.11. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları	54
Şekil 5.12. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumları	56
Şekil 5.13. PDMA PMA fırçaların sentezi	60
Şekil 5.14. Silikon disk yüzeyinde ve çözeltide PDMA PMA zincirlerinin büyümesi	61
Şekil 5.15. Si-PDMA PMA polimer fırçaların (a) 1 saat (b) 2 saat (c) 4 saat (d) 6 saat (e) 8 saat (f) 10 saat bekletilme süresi sonunda 3-boyutlu ve 2-boyutlu AFM görüntüleri	63
Şekil 5.16. (A) DMA PMA, (B) Si-PDMA PMA FT-IR spektrumları	66
Şekil 5.17. Si-PDMA PMA FT-IR spektrumları ($3200-2500\text{ cm}^{-1}$)	67
Şekil 5.18. Si-PDMA PMA yüzeyinin XPS spektrumu	68
Şekil 5.19. Si-PDMA PMA yüzeyinin yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s XPS spektrumları	68
Şekil 5.20. CTA olarak Si-ATES-CPAD'ın kullanıldığı silikon disk yüzeyinden DMA PMA'nın RAFT polimerizasyonu için zamana karşı film kalınlığının değişimi	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

k_{kat}	Katılma hız sabiti
k_{β}	Parçalanma hız sabiti
M_n	Molekül ağırlığı

Kısaltmalar

Açıklamalar

APTES	3-Aminopropiltrimetoksisilan
CRP	Kontrollü yaşayan radikal polimerizasyonu
NMP	Azot vasıtalı polimerizasyon
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
RAFT	Tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimit
CPAD	4-Siyanopentanoik asit ditiyobenzoat
DMAEMA	N-[3-Dimetilaminopropil]metakrilamit
DTBA	Ditiyobenzoik asit
PS	Poli(stiren)
CTA	Zincir transfer ajanı
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PAA	Poli(akrilik asit)

1.GİRİŞ

Nano kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir.

Nanoteknolojiyi farklı şekillerde tanımlamak mümkündür; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi, yeni malzemelerin, cihazların ve sistemlerin, önemli derecede gelişmiş mekanik, optik, kimyasal, elektriksel, vs. özelliklerle donatılması şeklinde de nanoteknolojiyi tanımlayabiliriz [1].

Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapabilen nanorobotlar geliştirilecek, insan beyninin kapasitesi ek nanohafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nanoparçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma/ gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır.

Nanoteknolojinin mevcut uygulama konularını şöyle sıralayabiliriz:

1. Moleküler elektronik ve nano elektronik,
2. Nanorobotlar,

3. Nano partiküllerin biyolojik uygulamaları,
4. Nano mekanik,
5. Fotoelektrokimyasal hücreler,
6. Nanokompozitler,
7. Süperplastik malzemeler,
8. Kaplamalar,
9. Manyetik uygulamalar,
10. Katalizör ve hidrojen depolama malzemeleri [2].

Fonksiyonel, yüksek teknoloji ürünü kaplamaların hazırlanmasında yeni bir yöntem olan yüzeyde başlatılan polimerizasyon reaksiyonları son zamanlarda oldukça çok dikkat çekmiştir [3]. Bu teknik yüzeye bağlı olan başlatıcı vasıtasıyla polimer moleküllerinin substrat yüzeyinde büyümesine dayanır ve polimer zincirlerinin yüzeye kovalent olarak bağlanmasıyla sonuçlanır.

Polimer zincirleri bağlandıkları noktalardan uzağa doğru gerilecek şekilde oldukça yüksek bağlanma yoğunluğu ile bir yüzey ya da arayüzeye bağlandıkları zaman “polimer fırça” ismi ile adlandırılırlar.

Polimer fırça sentezinde katyonik, anyonik, halka açılma, yer değiştirme, klasik serbest radikal polimerizasyonu ve kontrollü yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılır. Son yıllarda sağladığı avantajlar sayesinde polimer fırça sentezinde birçok araştırma kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyonu yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyonu teknikleri ile mümkün olmuştur.

Kontrollü-yaşayan radikal polimerizasyonu teknikleri: Azot Vasıtalı Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve

Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu başlıkları altında toplanabilir.

RAFT, kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu teknikleri arasında en son denenilen, en yakın geçmişe sahip tekniktir. RAFT tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer aralığına sahiptir.

Nanoteknoloji, biyokimya ve materyal bilimi gibi birçok alanda uyarıcı-uyumlu materyaller umut verici olduğu için RAFT yöntemi ile materyal yüzeylerinin uyarıcı-uyumlu polimerlerle modifikasyonuna büyük önem verilmektedir. RAFT tekniği yüzeye bağlı polimerlerle farklı materyallerin yüzeylerinin modifikasyonunu çok yönlü bir şekilde sağlar.

Literatürde kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu teknikleri ile yüzeyde başlatılan polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimer fırça sentezi ile ilgili çok sayıda çalışma yer almaktadır.

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, silika nanoparçacıkları üzerine RAFT ajanı olarak 2-bütirik asit diyeti benzoat bağlanmış ve yüzeyde RAFT polimerizasyonu ile stirenin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanoparçacıklar FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sonuç olarak silika nanoparçacıkları üzerinde molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip poli(stiren) (PS) fırçaları sentezlenmiştir [4].

Rowe ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise, poli(stiren), poli(akrilik asit), poli(N-izopropilmetakrilamit), poli(metil akrilat) ve poli(N,N-(dimetilamino)etil akrilat)'ı içeren yüzeyde başlatılan uyarı-cevap diblok kopolimer fırçaların sentezi ATRP ve RAFT polimerizasyonu yöntemlerinin kombinasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzeyler X-ışınları

fotoelektron spektroskopisi (XPS), grazing angle aksesuarlı FT-IR, değme açısı ölçüm cihazı (contact angle) ve elipsometre ile karakterize edilmiştir [5].

Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, üç tane RAFT ajanı R-grubundan silikon disk yüzeyine immobilize edilmiş ve immobilize edilen RAFT ajanlarından bütül akrilat ve stirenin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yüzeyler XPS ve Elipsometre ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak monomer çeşidinin, RAFT ajanının yapısının ve yüzeye bağlı RAFT ajanının derişiminin yüzeye bağlı polimer tabakasının kalınlığında oldukça etkili olduğu belirlenmiştir [6].

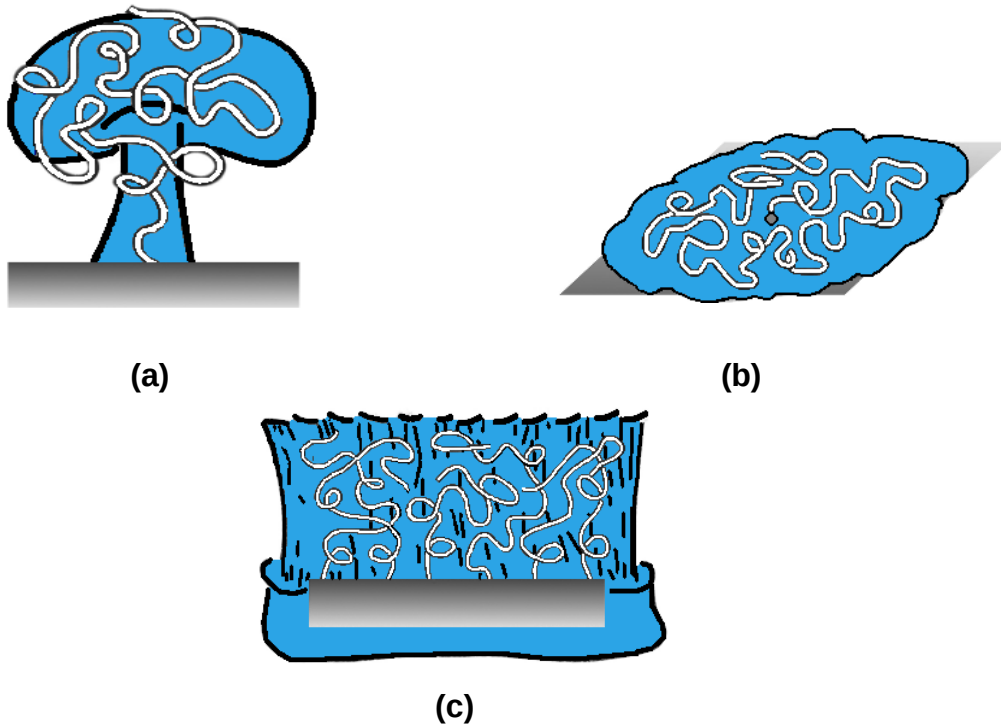
Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, Çin'in batısında bulunan bir çeşit nötral nanoparçacık olan palygorskite yüzeyine zincir transfer ajanı (CTA) olarak benzil ditiyopropiltrimetoksisilan bağlanmış ve yüzeyde RAFT yöntemi ile metil metakrilatın (MMA) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı dağılımları, doğrusal kinetik eğrileri ve serbest polimerlerin dönüşüme karşı molekül ağırlığının değışim eğrisi palygorskite yüzeyi üzerinden polimer zincirlerinin büyümesinin kontrollü yaşayan karakterde olduğunu göstermiştir [7].

Bu bilgiler ışığında tez çalışmamda silikon disk yüzeyine kovalent bağlı, mekanik dayanımı iyi, zincir esnekliğine sahip, pH ve sıcaklık duyarlı poli(N-[3-dimetilaminopropil]metakrilamit) (PDMAPMA) polimer fırçaları yüzeyde başlatılan tersinir katılma parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu tekniğı ile hazırlanmıştır.

Hazırlanan yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Silikon disk yüzeyindeki polimer fırçaların yapısal karakterizasyonunda grazing angle aksesuarlı FT-IR kullanılmıştır. Ayrıca, yüzeylerin topolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeylerin hidrofilik-hidrofobik karakteri değme açısı ölçüm cihazı (Contact angle), yüzeylerin kalınlığı ise ellipsometre kullanılarak araştırılmıştır.

2. POLİMER FIRÇA

Polimer fırçalar mükemmel özellikleri ve uygulamaları nedeniyle son zamanlarda oldukça dikkat çekmiştir [8-11]. Kolloidal stabilizasyon, yüzeye uyarlanma özellikleri [10] ve mikrolitografik modellemeler gibi birçok bilim ve teknoloji alanında önemli bir role sahiptirler. Polimer fırçalar, zincirlerin bağlandıkları noktalardan uzağa doğru yönelmelerini sağlayacak şekilde polimer zincirlerinin yüksek bağlanma yoğunluğu ile bir yüzey ya da arayüzeye bağlanmaları olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.1. Yüzeye bağlı polimerlerin olası farklı konformasyonları için a) "mantar" b) "pankek" c) "fırça" şekilleri

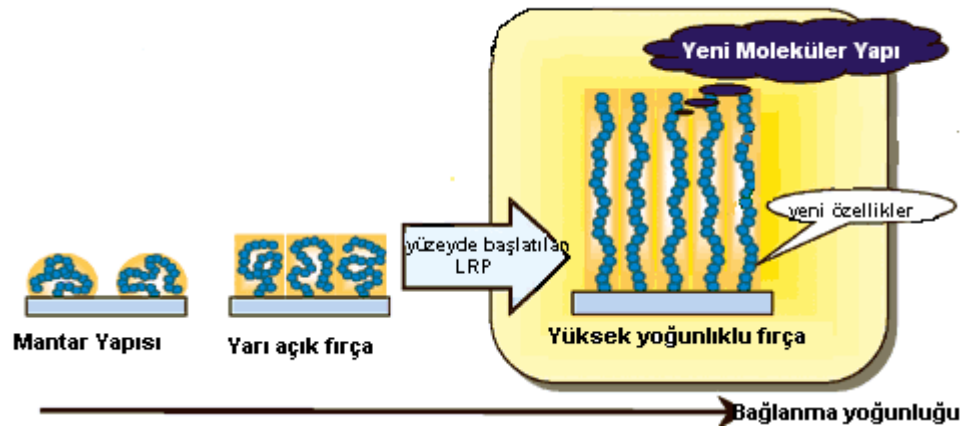
Polimer zincirleri yüzeye bağlanma yoğunluklarına bağlı olarak 2 farklı şekilde adlandırılırlar [12-13].

1. Eğer iki bağlanma noktası arasındaki uzaklık yüzeye bağlı polimer zincirlerinin uzunluklarından büyükse, zincir segmentleri birbirlerini hissetmezler ve bir ucuyla yüzeye çakılmış yalnız zincirler olarak

davranırlar. Polimer segmentlerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinin kuvvetine bağlı olarak iki durum dikkate alınmalıdır [13]. Eğer yüzeye polimer arasındaki etkileşim zayıfsa çeşitli boylarda yüzeye bağlı zincirler rastgele dolanmış bir şekil alırlar. Bu durum için "mantar konformasyonu" terimi kullanılır (Şekil 2.1). Bununla birlikte eğer yüzeye bağlı polimer zincirlerinin segmentleri yüzeye yatacak şekilde adsorplanırsa polimer zincirleri "yatık pankek konformasyonu" şeklini alırlar (Şekil 2.1).

2. Eğer polimer zincirleri bağlanma noktaları arasındaki mesafe az olacak şekilde yüzeye bağlanırlarsa tamamen farklı bir görüntü elde edilir. Bu durumda zincir segmentleri aralarındaki etkileşimi mümkün olduğunca azaltacak şekilde "polimer fırça" şeklinde adlandırılan yapıyla yüzeyden uzağa doğru gerilerek birbirlerinden uzaklaşmaya çalışırlar.

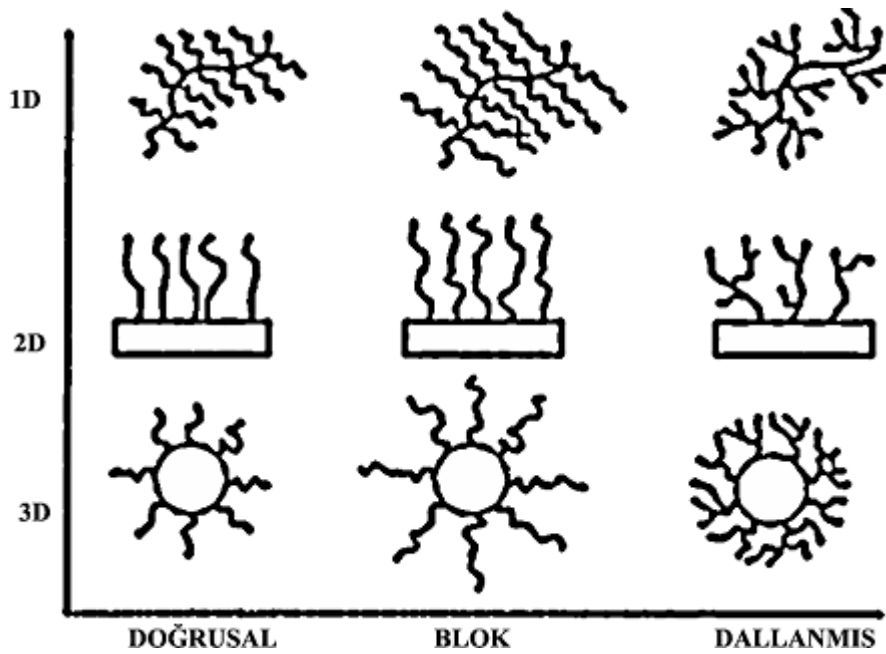
Düşük bağlanma yoğunluğunda polimer zincirleri bağlanmayan zincirlerin yapısına benzer şekilde mantar konformasyonunu alırlar. Bağlanma yoğunluğu arttıkça polimer zincirleri polimer fırça ismiyle adlandırılan şekliyle yüzeyden uzağa doğru gerilmeye zorlanırlar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Yüksek yoğunluklu fırçaların oluşumu [14]

2.1. Polimer Fırça Türleri

Polimer fırçalar, küresel parçacıklar, düzlemsel yüzeyler ve doğrusal polimerlerden oluşan substratlar üzerine aşılınmış ürünlere ait olan 3D, 2D, 1D fırçalar olmak üzere üçe ayrılabilirler. Kimyasal bileşim ve mimari açısından polimer fırçalar homopolimer fırçalar, karışık homopolimer fırçalar, blok kopolimer fırçalar ve dallanmış polimer fırçalar olarak da sınıflandırılabilir [15]. Şekil 2.3 olası polimer fırça türlerini göstermektedir.



Şekil 2.3. Polimer fırça türleri

2.1.1. Silindirik fırçalar (1D)

Ana zincirin polimerizasyon derecesine eşit yan zincir uzunluğuna sahip silindirik polimer fırçalar mimari bakımdan hem deneysel hemde teorik kimyacılar için ana zincire yoğun bir şekilde aşılınmış yan zincirler arasındaki molekül içi etkileşimlere dayanan uzatılmış zincir konformasyonları oluşturma olasılığından dolayı ilgi çekicidirler [15].

2.1.2. Düzlemsel fırçalar (2D)

Yapılan çalışmalarla poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(metarilik asit) (PMAA) zincirleri düzlemsel ve küresel yüzeylere eklenmiştir. Bu sistemler çeşitli endüstriyel uygulamalar için aday olarak ve akademik model sistemler olarak daha çok ilgi çekmektedir. İyi tanımlanmış fırçalar, nanometre boyutunda fonksiyonel olarak hizmet veren akıllı materyaller hazırlamada kullanılırlar. Çünkü (pH değişimi, iyonik çekim, sıcaklık, çözücü kalitesi veya mekanik etkiler gibi) çevresel uyarıcılara tepki verirler. Örneğin Ito ve grubu Polikarbonat gözenekli zarlara ve gözenekli gaz filtresi üzerine asılanmış PAA veya PMMA zincirlerinin pH duyarlı polimer fırçalar olarak davrandığını göstermişlerdir [15].

2.1.3. Küresel fırçalar (3D)

Küresel partiküllere asılanmış PAA (veya PMMA) kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bunlar biyomateryal taşıyıcı, akıllı çevre-duyarlı yüzey (intelligent environment responsive surface), ısısal güçlendirme, optik sensörler gibi birçok bilimsel ve endüstriyel uygulamalara sahiptirler [15].

2.2. Polimer Fırçaların Uygulama Alanları

Son zamanlarda polimer fırça sentezi, birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. İlaç salımı için ilaç taşıyıcılarda,
2. Elastomerik materyallerde yeni sınıflar oluşturmada,
3. Doku ve sistem mühendisliğinde,
4. Yüzeylerin modifikasyonlarında (friksiyon, adezyon, lubrikasyon gibi) ve yüzey kayganlaştırıcılarda,
5. Biyomimetik malzemelerde,
6. Mikrolitografide,

7. Çevreye duyarlı ve akıllı (smart) materyallerde,
8. Karbon nanotüplerde,
9. Organik ve biyomateryallerin kromatografik ayrımında,
10. Mikroelektronik ve optik cihazların fabrikasyonunda,
11. Kolloid stabilizasyonunda,
12. Aşındırıcı iyon (ion eaching) önleyici olarak,
13. Mikro ve nano akışkanlarda,
14. Elektron-ışın litografi ile roket fırlatmada,
15. Multifaz materyallerin üretiminde,
16. Katalizör immobilizasyonunda,
17. Termal güçlendirmede,
18. Optik ve kimyasal sensörlerde,
19. Gözenekli zarlarda,
20. Biyomateryal taşıyıcılarda [16-20].

2.3. Polimer Fırçaların Sentez Yöntemleri

Polimer fırçalar iki farklı yöntemle sentezlenebilirler [21];

1. Fiziksel adsorpsiyon
2. Kovalent bağlanma

2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon polimer zincirlerinin katı yüzeye bağlanması için kolay bir yaklaşımdır. Bu teknikde polimer zincirlerinin fonksiyonel uçlarıyla yüzeye tutunması; hidrofilik-hidrofobik etkileşimler, elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları gibi fiziksel etkileşimlerle açıklanır. Fiziksel adsorpsiyonla homopolimer, blok kopolimer ve polielektrolit fırçalar sentezlenebilir.

Fiziksel adsorpsiyonun bazı olumsuzlukları vardır [21]. Bunlar;

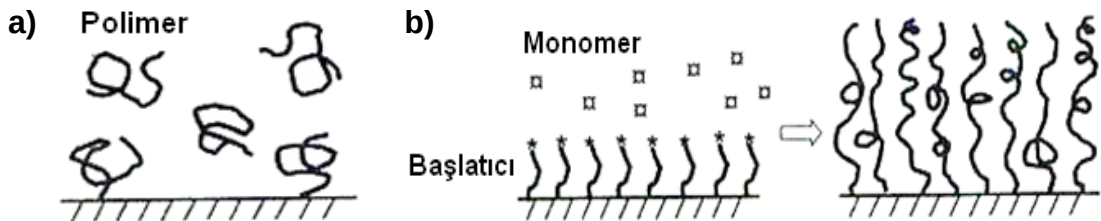
1. Bağlanma yoğunluğunun yüksek olmaması,
2. Isısal ve kimyasal kararsızlık,
3. Fonksiyonelleştirilmiş yüzeyin performansı ve tutarlılığındaki sınırlılıklar,
4. Farklı arayüzeyler ve bağlanma noktalarının oluşması şeklinde sıralanabilir.

2.3.2. Kovalent bağlanma

Kovalent bağlanmada yüzeye bağlanacak moleküller ile metal yüzeyler arasındaki etkileşimler oldukça kararlı ve kuvvetlidir. Kovalent bağlanma ile fonksiyonel uç gruplu makromoleküler fırçalar sentezlenir.

Kovalent bağlanma ile polimer zincirleri iki yolla sentezlenebilir [4];

1. Grafting to (Yüzeye aşılama)
2. Grafting from (Yüzeyden aşılama)

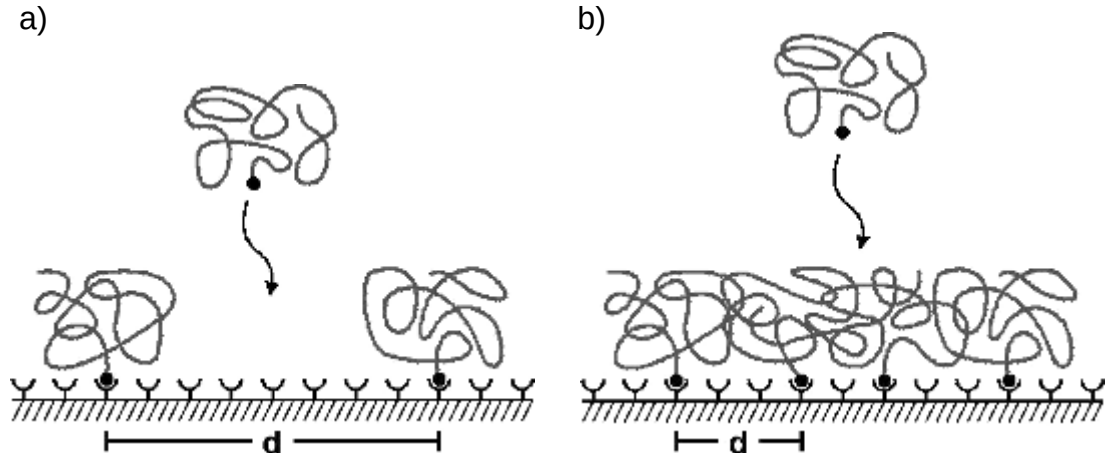


Şekil 2.4. Polimerlerin yüzeye bağlanmasında kullanılan farklı yöntemlerin şematik gösterimi a) "yüzeye aşılama" b) "yüzeyden aşılama/yüzeyde başlatılan polimerizasyon"

Yüzeye aşılama

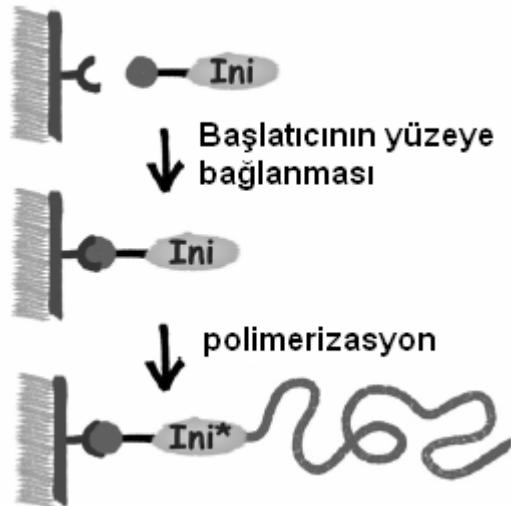
Bu yöntem önceden sentezlenmiş ucu fonksiyonelleştirilmiş polimer zincirlerinin uygun koşullar altında uygun bir yüzeye kimyasal olarak bağlanmasını içerir. Bu yöntem kolaydır fakat polimer zincirlerinin yüzeye

difüzyonunda sterik engel söz konusu olduğu için bağlanma yoğunluğu genellikle düşüktür ve bu da ince film kalınlığına neden olur [4].



Şekil 2.5. Yüze aşılama yönteminin şematik gösterimi a) düşük bağlanma yoğunluklarında yüzeye bağlanacak zincirler yüzeye kolaylıkla ulaşabilirler. b) yüzey polimerle kaplanır kaplanmaz bağlanacak zincirlerin yüzeye difüzyonu sterik engelli olduğu için bağlanma hemen hemen durur

Yüzeyden aşılama



Şekil 2.6. Yüzeyden başlatılan polimerizasyonla polimer fırçaların üretimi için genel sentez stratejisi

Yüzeyden aşılama yönteminde başlatıcılar yüzeye bağlanır, başlatıcının aktif hale gelmesi için uygun şartlar sağlanır, monomerlerin yüzeye difüzyonu ile polimerleşme yüzeyde başlatılır ve polimer zincirleri yüzeyde büyür. Bu yöntemde başlatıcı yüzeye gaz veya plazma ortamında ya da kendiliğinden düzenlenen tek tabaka yöntemi ile bağlanır.

Yüzeye aşılama yöntemindeki sınırlılık yüzeyden aşılama yöntemiyle bertaraf edilir. Bu yöntemde küçük monomer moleküllerinin yüzeye difüzyonu oldukça kolay olduğu için yüksek bağlanma yoğunluğu elde edilir ki bu da yüzeye bağlanan başlatıcı yoğunluğundan tayin edilir ve böylece kalın polimer fırçaları elde edilir [4].

Yüzeyde başlatılan polimerizasyonun üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Yüksek fırça yoğunluğu elde edilir,
2. Yüzey kimyasının ve enerjisinin kontrolü sağlanır,
3. Başlama basamağında serbest radikal, ATRP, katyonik, anyonik polimerizasyon gibi farklı metodların kullanılabilir,
4. Sınırlandırılmış çevrelerde kullanılabilir,
5. Yeni veya daha önce kullanılmış materyaller, koloidal parçacıklar, polimerik yapılar ve nanoteknolojiye uygulanabilir.

3. KONTROLLÜ/YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU (CRP)

Polimer sentezinde katyonik, anyonik, halka açılma, yer değiştirme, klasik serbest radikal polimerizasyonu ve kontrollü yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılır. Son yıllarda sağladığı avantajlar sayesinde polimer sentezinde birçok araştırma kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyonu yöntemi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik radikal polimerizasyonunun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonların ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilememesi ayrıca geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesidir [22-24]. Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyonu teknikleri ile mümkün olmuştur [22-24, 25-26] .

Yaşayan polimerizasyonun ilk tanıtımı ve yöntemin mevcut tanımı Swarc'a aittir [27]. Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyonu teknikleri dışarıdan herhangi bir etki ile durdurulabilen veya yeniden başlatılabilen polimerleşmeleri içerir. Bu yöntemler radikalik tekniklerle, yaşayan polimerizasyon tekniklerinin her ikisini büyüyen radikalın tersinir sonlanmasına izin vererek birleştirir. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Yaşayan polimerizasyonun mekanizması sadece başlama ve büyüme basamaklarını içerir. Bir sistemin yaşayan olabilmesi için başlama basamağının büyüme basamağından daha hızlı olması gerekmektedir. Bütün zincirler polimerizasyonun başlangıcında başlatılır ve büyüme bütün monomerler tükenene kadar devam eder.

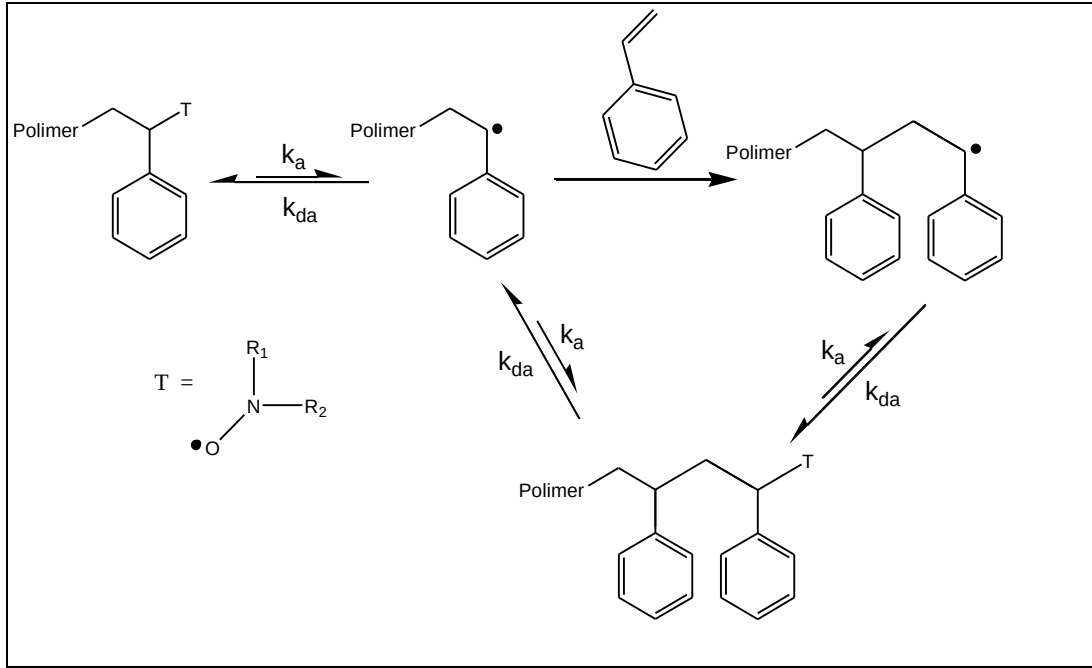
Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptirler. Kontrollü yaşayan polimerizasyonların sahip olduğu özellikler aşağıda sıralandığı gibidir [28].

1. Tüm monomerler tükense bile üretilen polimer zincirleri aktif uçlar içerir ve monomer ilavesiyle polimerleşme yeniden başlar,
2. Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğrusal olarak artar,
3. Polimerlerin molekül ağırlığı kontrol edilebilir,
4. Dar molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir,
5. İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimerler hazırlanabilir.

Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu yöntemleri geliştirilmiştir. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı kontrollü-yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri (Living/Controlled Radical Polymerization Techniques, CRP): Azot Vasıtalı Polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) ve Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Tansfer Polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir.

3.1. Azot Vasıtalı Polimerizasyon (NMP)

Azot vasıtalı polimerizasyon 2001 yılına doğru Hawker ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [29]. Daha sonraki yıllarda bu konu Studer ve Schulte [30] tarafından çalışılmıştır. NMP ayrıca Fisher [31], Goto ve Fukuda [32] tarafından yaşayan polimerizasyonun kinetiği ile ilgili yayında çalışılmıştır ve yaşayan polimerizasyon ile ilgili birçok yayında bahsedilmiştir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir. NMP'nin basitleştirilmiş mekanizması Şekil 3.1' de yer almaktadır [33].



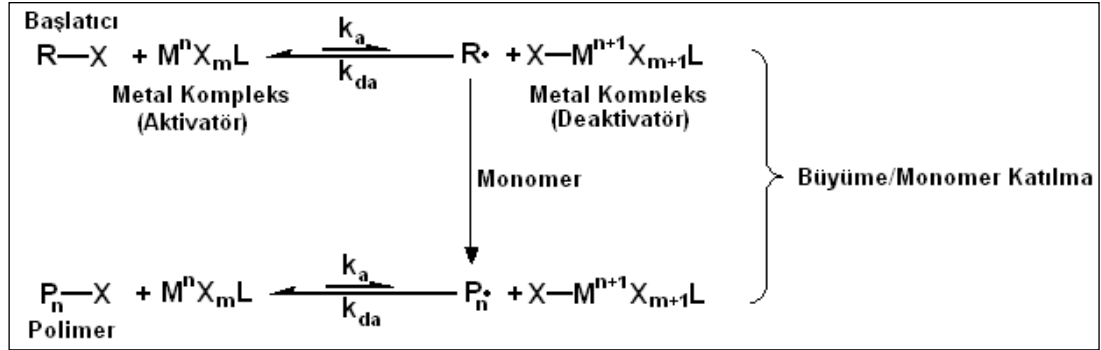
Şekil 3.1. NMP tekniğinin genel mekanizması [33]

3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Matyjaszewski ve grubu [25,34,35] ile Sawamoto ve grubu tarafından geliştirilmiş yeni bir kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu tekniğidir.

Şekil 3.2’de verilen ve Matyjaszewski ve grubu tarafından önerilen ATRP mekanizmasına göre metal kompleks (katalizör) varlığında alkil halojenür tersinir redoks tepkimesi ile aktive edilerek polimerizasyonu başlatacak radikali oluşturur ($\text{R}^\cdot$). Oluşan radikale monomerin ilavesi ile büyüyen polimerik radikal ($\text{P}_n^\cdot$) aktivasyon sırasında yükseltgenerek oluşan metal kompleksi tarafından tersinir bir reaksiyon ile deaktive edilir. Bu aktivasyon ve deaktivasyon döngüsü sırasında polimer zincirleri birbirlerine çok yakın hızlarda büyümeye devam eder. Reaksiyon hızları kıyaslandığında aktivasyon hızının deaktivasyon hızına göre düşük olduğu bilinmektedir. Bu durum ortamda büyüyen polimerik radikallerin ($\text{P}_n^\cdot$) derişiminin düşük olmasına neden olmakta ve polimerizasyonun kontrolünü sağlamaktadır. Bu

durumun $P_n^\bullet$ radikallerin kendi aralarında birleşerek sönümlenmesini de minimuma indirdiği düşünülmektedir. Bu şekilde yaşayan polimer korunmakta, istenildiği takdirde bu polimer üzerinden tekrar polimerizasyon(lar) yürütülebilmektedir [25,34,35].



Şekil 3.2. ATRP tekniğinin genel mekanizması

3.3. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT)

Polimerizasyonu

RAFT kısa adı çok genel amaçlı kullanılabilir olmakla birlikte tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonunda reaksiyona giren tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleşen serbest radikal polimerizasyonu aynı anlama gelmektedir. Aynı yöntem ksantat RAFT ajanları içerdiği zaman bazen MADIX (Ksantat'ın değişimiyle makromoleküler tasarım) olarak da adlandırılır [36].

Radikal katılma-parçalanma yöntemleri literatürde ilk kez 1970'li yılların başında sentetik organik kimyada görülmüştür. S_H2' mekanizmalı reaksiyon basamağı içeren bu yöntemin iyi bilinen örnekleri alkil sülfidler ile alkil transfer reaksiyonları (Keck reaksiyonu) ve ksantatlar ile Barton-McCormbie deoksijenasyon yöntemini içerir. Bu reaksiyonlar ile ilgili araştırmalar Colombani ve Chaumont tarafından oluşturulan inceleme makalesinde yer almaktadır [37].

İlk olarak 1988 yılında Zard ve arkadaşları alkil radikallerinin kaynağı olarak ksantat esterleri ve tersinir zincir tansferini ileri sürdüler ve bu kimyayı tek ürünlerin sentezinde monomere (melanimin) uyguladılar. Makalelerde ve incelemelerde bazı gruplar tarafından organik sentezlerde ksantat katılma-parçalanma kimyasının birçok uygulaması tanımlanmıştır [38].

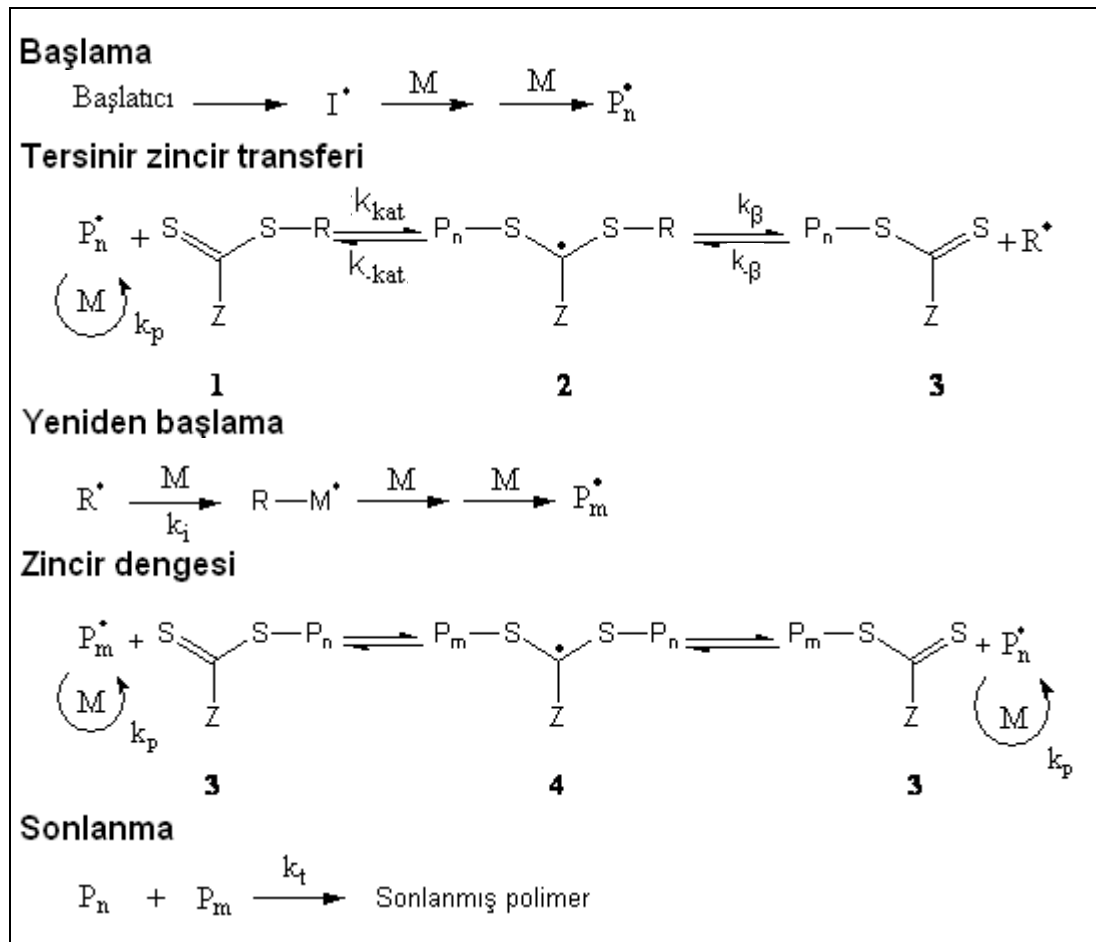
Radikal polimerizasyonunu kontrol etmek için katılma-parçalanma transfer ajanlarının kullanıldığı ilk çalışma 1980'li yılların ortalarında G. Moad ve arkadaşları tarafından rapor edildi [39, 40]. Ajanlar makromonomerleri, alkil sülfidler, alkil bromürleri, alkil peroksitleri, vinil eterleri ve tiyoesterleri içerirler. Bu grup ayrıca metekrilat monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonunda makromonomer RAFT ajanlarının kullanımıyla yaşayan karakterinin gerçekleştirilebilir olduğunu da göstermiştir [36].

Tiyokarboniltiyo RAFT ajanlarının kullanıldığı yaşayan radikal polimerizasyonu ilk kez 1998 yılında Rizzardo ve arkadaşlarından oluşan Avusturalyalı CSIRO (Common-Wealth Scientific and Industrial Research Organization) grubu tarafından rapor edilmiştir [36]. Ayrıca yöntemin tanımlandığı ilk rapor ve konferans raporları da 1998 yılında ortaya çıkmış [41] ve daha sonra bunu patentler [42] ve yayınlar takip etmiştir. Günümüzde NMP ve ATRP ile RAFT yöntemi yaşayan radikal polimerizasyonu ve radikal polimerizasyonunda literatürde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [43].

Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Tansfer Polimerizasyonu (RAFT) kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir. RAFT tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer aralığına sahiptir [22,23,44,45]. ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'de gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın olarak tercih edilmesine neden olmuştur [41,45]. ATRP sonunda elde edilen polimerin metal katalizörden

temizlenebilmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir [46]. Kontrollü radikal polimerizasyonlarının genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır [22,23,24,41,44-45].

3.3.1 RAFT'ın mekanizması



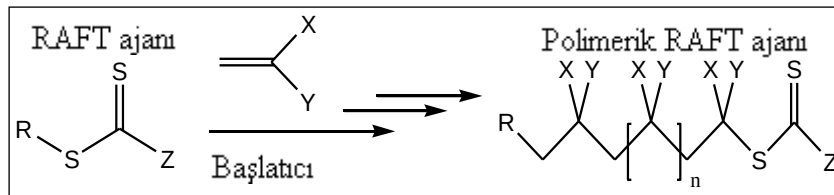
Şekil 3.3. RAFT polimerizasyonunun mekanizması

RAFT polimerizasyonunun anahtar özelliği Şekil 3.3'de gösterildiği gibi katılma parçalanma eşitliklerinin ard-arda olmasıdır [41]. Başlama ve radikal-radikal sonlanması klasik serbest radikal polimerizasyonlarındaki gibi

meydana gelir. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır. Polimerizasyonun ilk basamaklarında büyüyen radikalın ($P_n^\bullet$) tiyokarboniltiyo bileşiğine $[RSC(Z)=S, 1]$ katılmasını ara radikalın parçalanmasıyla polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği $[P_nS(Z)C=S, 4]$ ve yeni radikal (R')'nin oluşması takip eder. Monomer ile radikalın (R') reaksiyonu yeni bir büyüyen radikal ($P_m^\bullet$) oluşturur. Aktif büyüyen radikaller ile hareketsiz polimerik tiyokarboniltiyo bileşikleri (4) arasındaki hızlı denge bütün zincirlerin eşit büyümesini sağlar ve dar molekül ağırlık dağılımlı polimerlerin üretilmesine izin verir [23]. Polimerizasyon tamamlandığı zaman (yada durduğu zaman), çoğu zincirler tiyokarboniltiyo son grubunu içerir ve kararlı materyaller olarak izole edilirler.

İdeal RAFT Polimerizasyonunun ana özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [36] :

1. RAFT polimerizasyonu (Şekil 3.4) geleneksel serbest radikal polimerizasyonuna seçilen uygun RAFT ajanının eklenmesiyle yapılabilir. Genellikle aynı monomerler, başlatıcılar, çözücüler ve sıcaklıklar kullanılabilir.
2. RAFT polimerizasyonu yaşayan polimerizasyon ile ortak özelliklere sahiptir. Bütün zincirler polimerizasyonun başlangıcında büyümeye başlar ve ortamdaki monomer tükenene kadar büyümeye devam eder. Molekül ağırlığı dönüşümle doğrusal olarak artar. Aktif zincir uçları muhafaza edilir.



Şekil 3.4. RAFT polimerizasyonunun toplam reaksiyonu

3. RAFT polimerizasyonunda molekül ağırlığı eşitlik 3.1 kullanılarak önceden bulunabilir:

$$M_{n(\text{teorik})} = \frac{\text{Harcanan monomer}}{\text{Başlatılan zincirler}} \approx \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} m_M \quad (3.1)$$

$[M]_t - [M]_0$ tükenen monomer derişimi ve m_M monomerin molekül ağırlığıdır.

4. Dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilir.

5. Blok, yıldız ve kompleks molekül yapıları elde edilebilir.

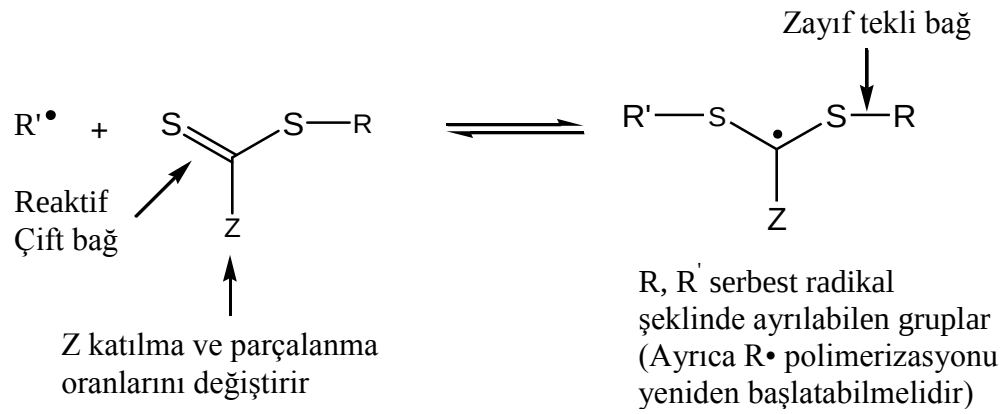
3.3.2 RAFT ajanları

Kullanılan monomerler ve reaksiyon koşulları için uygun RAFT ajanının seçilmesiyle yukarıdaki özelliklerin hepsi yada büyük bir kısmı gerçekleştirilebilir. RAFT polimerizasyonunun kinetiğinin ve mekanizmasının anlaşılması RAFT polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için bazı ilkelerin formüle edilmesine izin verir ve kavranmasını sağlar.

RAFT ajanlarının dizaynı

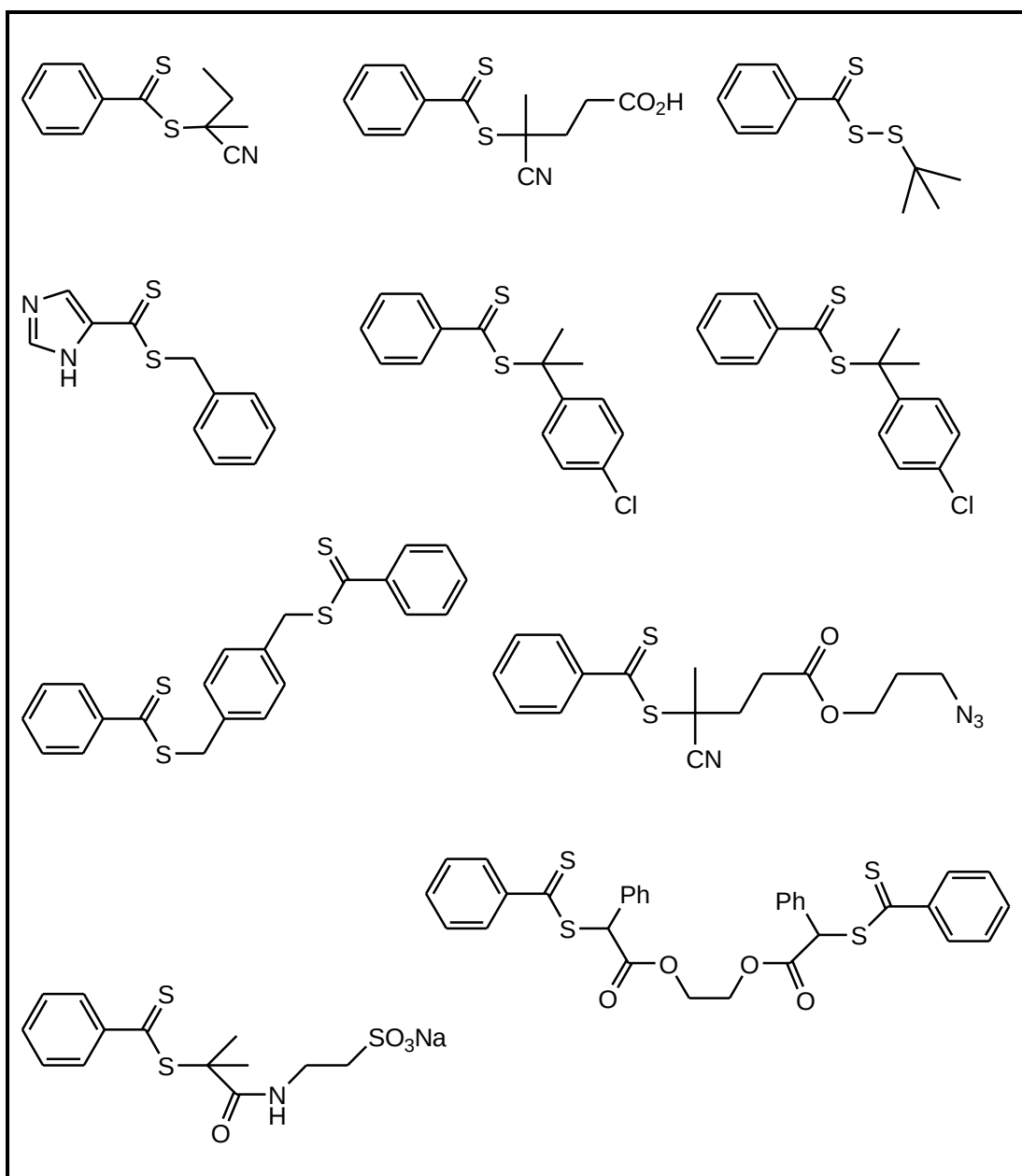
Tiyokarboniltiyo RAFT ajanlarının ($ZC(=S)SR$,1) büyük bir kısmı literatürde yer almaktadır. RAFT polimerizasyonunun bu yapısı üzerindeki görüşmeler ditiyobenzoat ($Z=Ph$) ve diğer ditiyoesterlerin kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte elde edilen bulgular [41] ve daha sonraki yayınlar çok sayıda tiyokarboniltiyo bileşiklerinin kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Bunlar bazı tritiyokarbonatlar, ksantatlar, ditiyokarbamatlar ve diğer bileşikler içerirler. RAFT ajanının etkinliği; polimerleşmede kullanılan monomere, serbest radikal şeklinde ayrılan R grubunun özelliklerine ve tiyokarbonil ikili bağına aktive yada deaktive eden ve ara radikalın kararlılığını değiştiren Z grubuna bağlıdır (Şekil 3.4) [36,46,47]. Etkili bir RAFT polimerizasyonu için (Şekil 3.3) [37],

1. RAFT ajanları 1 ve 3 reaktif C=S ikili bağına sahip olmalıdır (yüksek k_{kat}),
2. Ara radikaller 2 ve 4 hızlıca ayrılabilmesi (yüksek k_{β} , zayıf S-R bağı) ve yan reaksiyonlar vermemeli,
3. Ara radikal 2 istenilen ürünlere bölünebilmeli ($k_{\beta} \geq k_{-kat}$) ve
4. Ayrılan radikal $R\cdot$ etkili bir şekilde polimerizasyonu yeniden başlatabilmelidir.

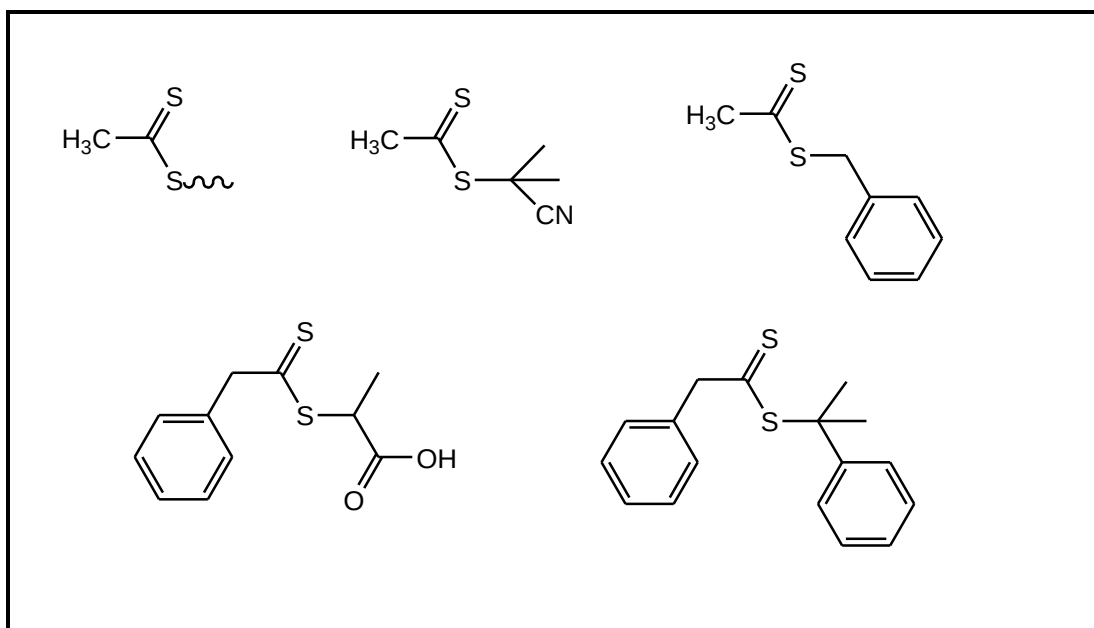


Şekil 3.5. Tiyokarboniltiyo RAFT ajanının yapısal özellikleri ve radikal katılmasıyla oluşan ara radikal şekli [37]

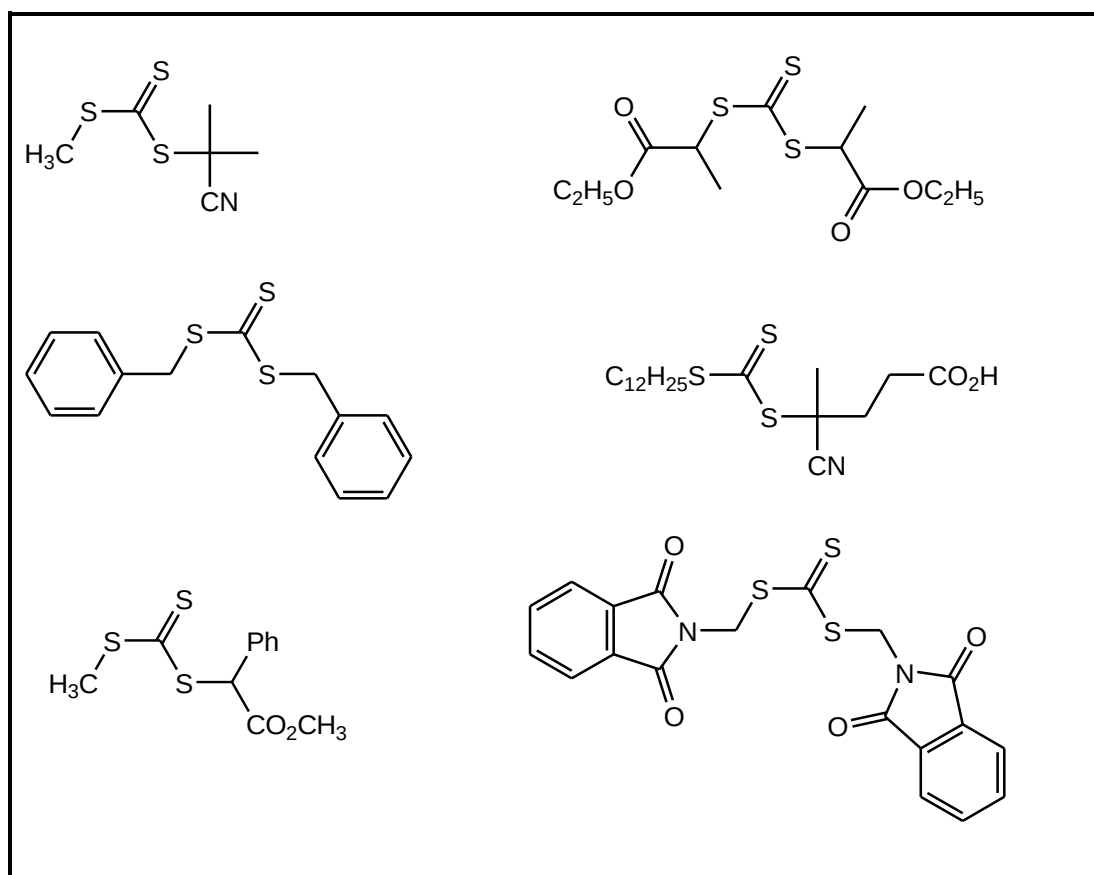
Literatürde RAFT ajanları tablo halinde tanımlanmıştır. RAFT ajanlarının detaylı olmayan özeti Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da yer almaktadır.



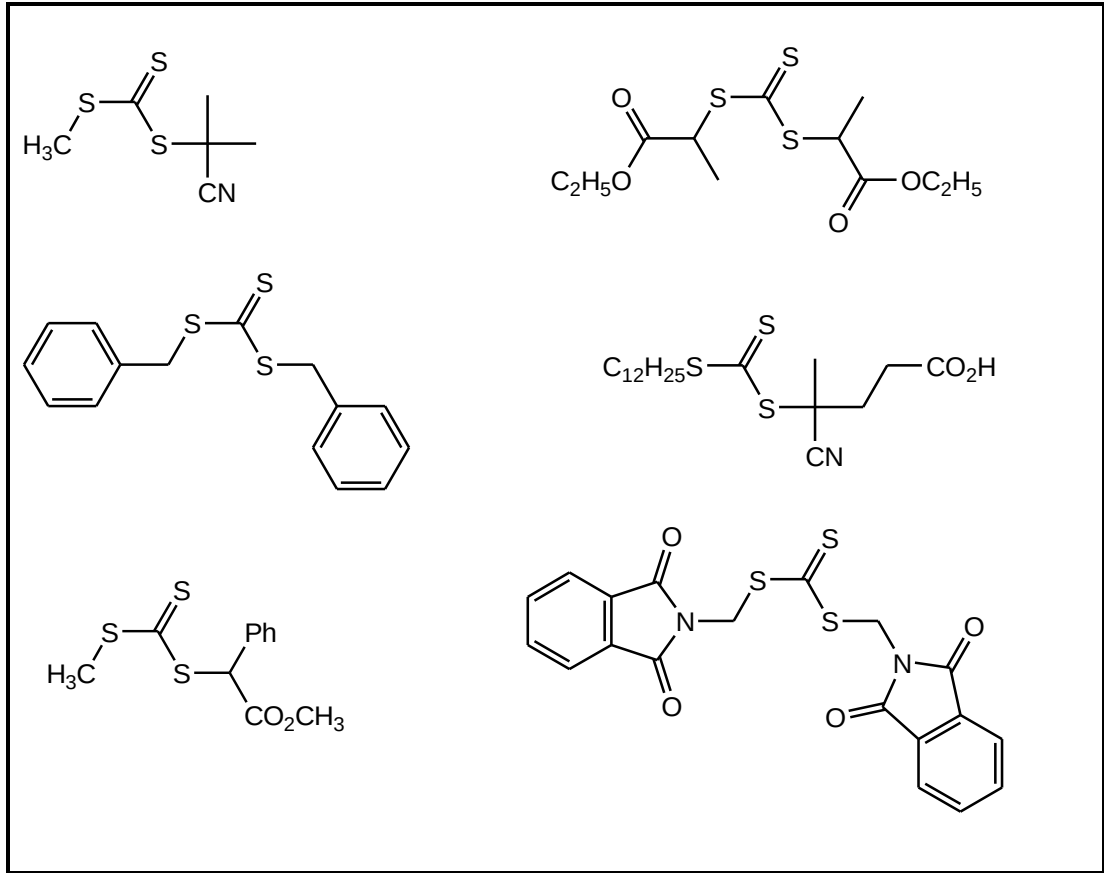
Şekil 3.6. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril)



Şekil 3.7. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = alkil yada araalkil)



Şekil 3.8. RAFT ajanı olarak kullanılan tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil)



Şekil 3.9. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar) (Z = alkoksi, ariloksi)

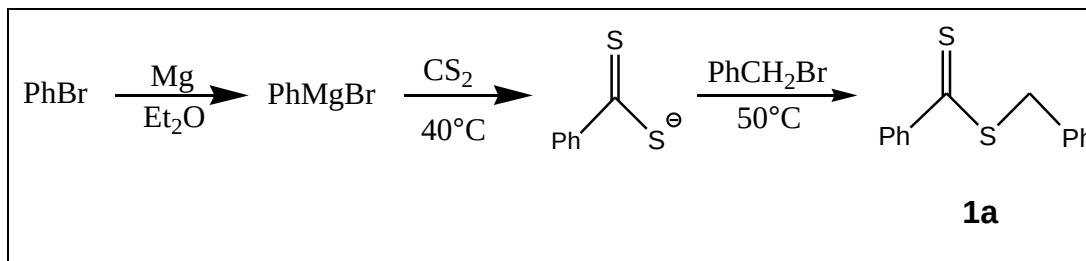
RAFT ajanı sentezi

Ticari olarak çok az RAFT ajanı elde edilebilir. Arkema dibenzil tritiyokarbonat üretimine başladıklarını belirttiler ve ticari olarak elde edilebileceğini gösterdiler . Bununla birlikte RAFT ajanları yüksek verimde birçok yöntemle sentezlenebilirler ve sentezler genellikle kolaydır.

En yaygın kullanılan metotlar aşağıda sıralanmaktadır:

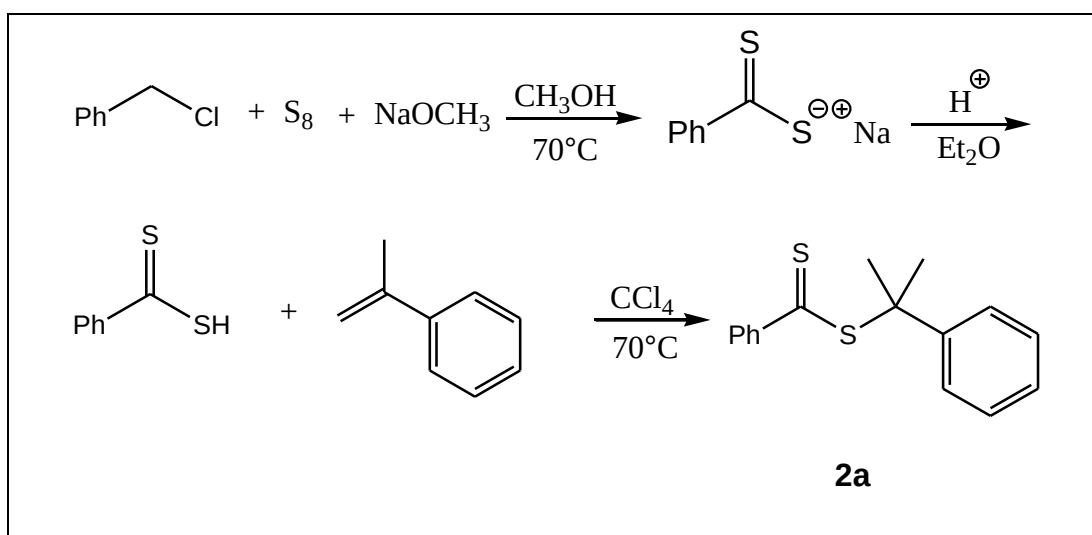
1. Alkilme aracıyla karboditiyoat tuzunun reaksiyonu (Şekil 3.10) [46,48].
Bu anyonik türlerle karbon disülfidin ve alkilme ajanının ardışık muamelesini içermektedir. Örneğin, bu yöntem benzil ditiyobenzoat (1a),

2-(etoksikarbonil)prop-2-il ditiyobenzoat [48] ve 2-siyanoprop-2-il ditiyobenzoat [36] sentezinde kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın (1a) sentezi

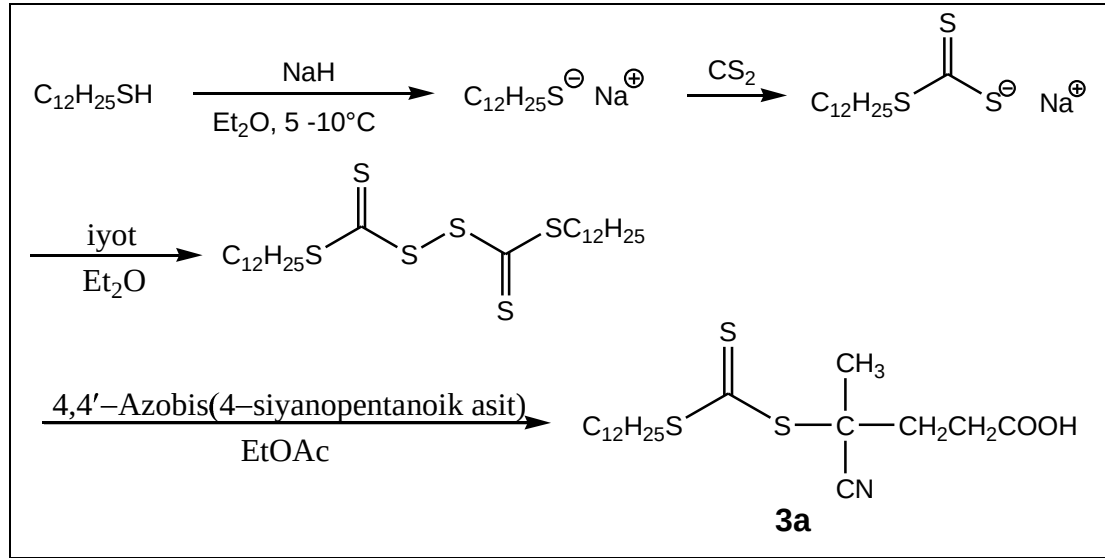
2. Ditiyoasitin olefinik çift bağa katılması [47]. Bu yöntem kümül ditiyobenzoat (2a) hazırlamada kullanılmıştır (Şekil 3.11) [36]. Elektronca zengin olefinler (stiren, AMS, VAc) Markownikov katılması verirler (kükürt sübstitüe olmuş durumda). Bununla birlikte elektronca yetersiz olefinler (MMA, MA, AN) Michael-like katılması verirler (kükürt sübstitüe olmayan konumda) bu yüzden kullanışlı RAFT ajanları vermezler.



Şekil 3.11. Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi

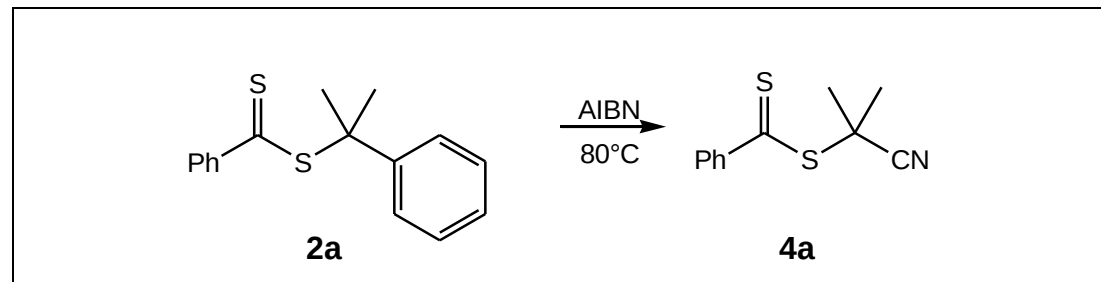
3. Bis(tiyoaçıl) disülfitin radikal indüklenen parçalanması [36,46]. Tersiyer gruplarına ihtiyacı olan RAFT ajanlarının sentezinde en çok kullanılan

yöntemdir. Tritiyokarbonatın sentezi buna bir örnektir (3a) (Şekil 3.12) [36]. Ayrıca polimerizasyon sırasında RAFT ajanı üretmede de bu yöntemi kullanmak mümkündür.



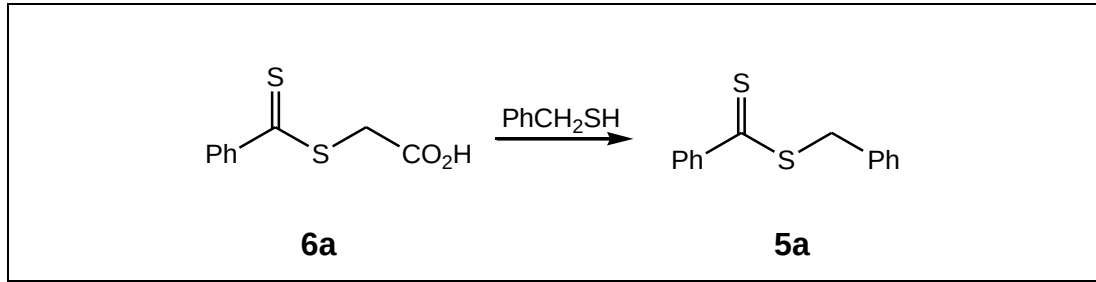
Şekil 3.12. Bis(tiyoaçıl)disülfitin radikal indüklenen parçalanması ile simetrik olmayan tritiyokarbonat 4-siyano-4-(dodesil)tiyokarbonotiyolitiyo pentanoik asitin (3a) sentezi

4. Radikal indüklenen ester değişimi [36,46,47]. Bu yöntemin etkili olabilmesi için başlangıç RAFT ajanının ürün olan RAFT ajanına göre R grubu serbest radikalik olarak iyi ayrılabilir olmalıdır. Örneğin 2,2'-azobis(isobütrilonitril) (AIBN) kümül ditiyobenzoatın kümül grubuyla yer değiştirebilir (2a) (Şekil 3.13) [36].



Şekil 3.13. Radikal-indüklenen ester değişimi ile siyanoizopropil ditiyobenzoatın (4a) sentezi

5. Karşılıklı esterleşme [48] (Tiyolle ditiyoesterin reaksiyonu ile tiyol değişimi)
Tiyoglikolik asit merkezli ditiyoesterler zayıf RAFT ajanlarıdır. Bunlar diğer RAFT ajanlarına öncülük ederler ve yeni ditiyoesterlerin elde edilmesi için diğer tiyollerle basit reaksiyona uğrarlar. Örneğin 6a'nın benzil merkaptanla reaksiyonunda yüksek verimde benzil ditiyobenzoat (5a) elde edilir (Şekil 3.14) [48].

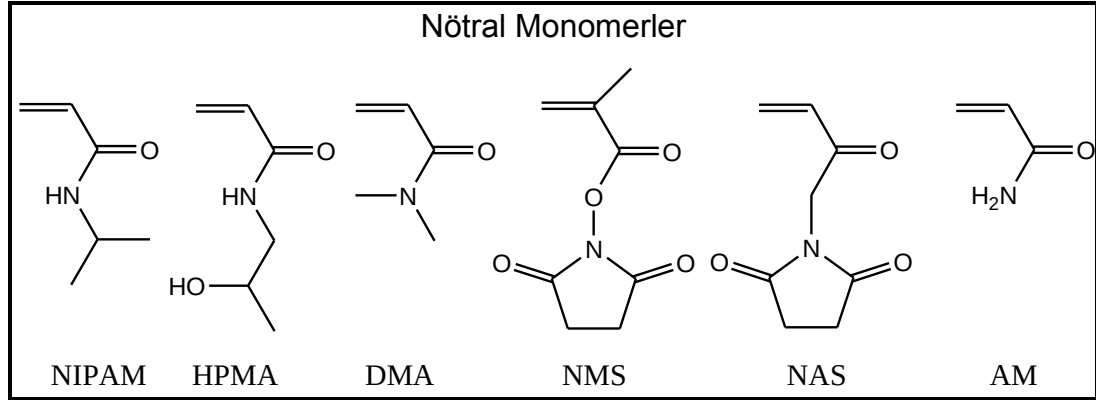


Şekil 3.14. Tiyol değişimiyle benzil ditiyobenzoatın (5a) sentezi

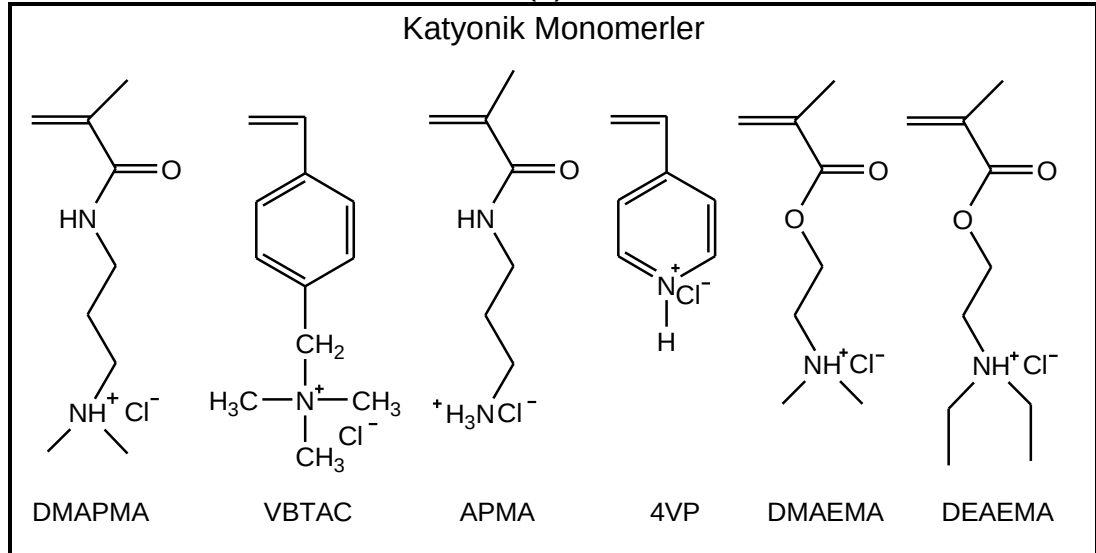
3.3.3. RAFT' da kullanılan monomerler

RAFT'ın özelliklerinden bazıları; monomer seçiminde çok yönlü olması, fonksiyonel gruba karşı toleransının çok yüksek olması ve genel deneysel koşullar altında başarıyla yapılabilir olması şeklinde sıralanabilir. RAFT, Tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonundan daha farklı olmadığı için geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun bütün özelliklerine sahiptir. RAFT aynı zamanda bu özellikleri kontrollü yaşayan polimerizasyonla birleştirerek verir. RAFT'ın avantajlarından birisi de geniş bir fonksiyonel grup aralığı içeren çok sayıda monomer arasından seçim yapılabilir olmasıdır. RAFT şimdiye kadar Stirenik, Metakrilat ve Metakrilamit gibi monomer türleri için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte RAFT yöntemi ile nötral [49-51], anyonik [52-54], katyonik [23,55,56] ve zwitteriyonik [57-59] monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.

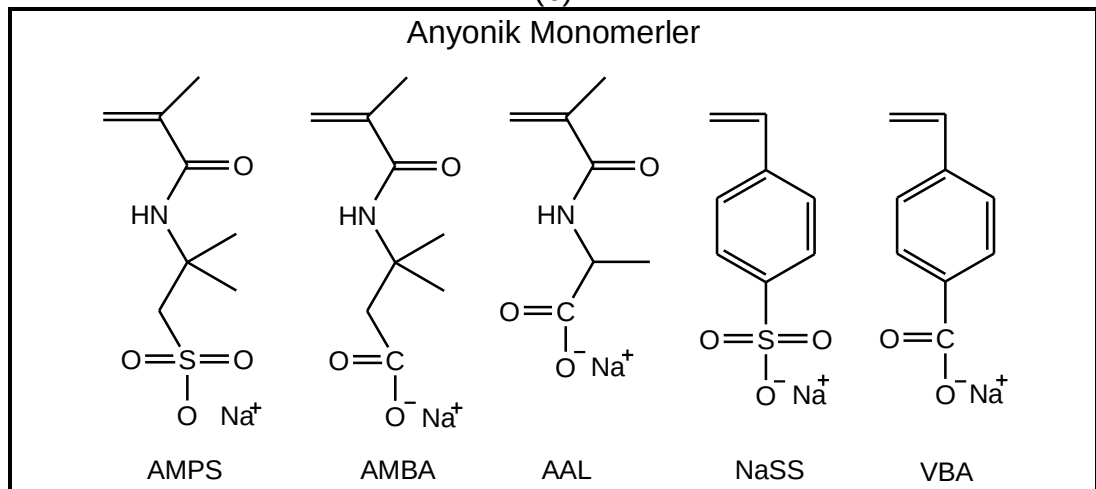
RAFT' da kullanılan bu monomerlerin bazılarının kimyasal yapıları Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



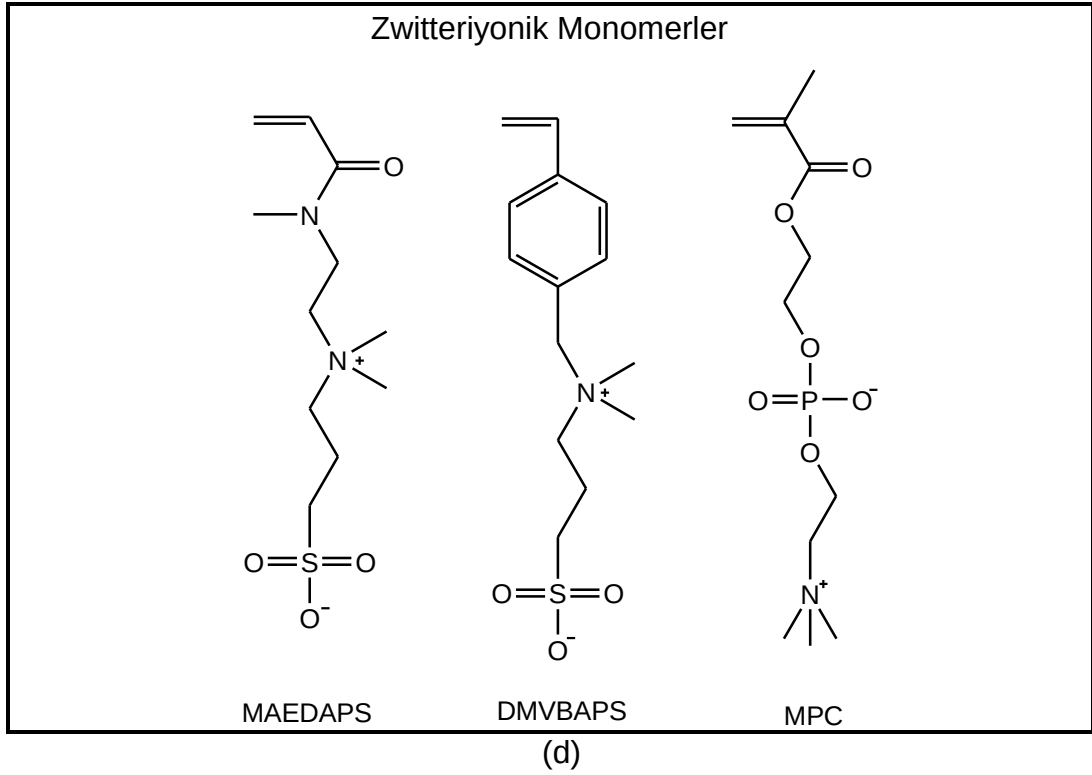
(a)



(b)



(c)



Şekil 3.15. RAFT yöntemi ile polimerleştirilebilen (a) nötral (b) katyonik (c) anyonik (d) zwitteriyonik monomerler [60]

3.3.4. RAFT polimerizasyonunun koşulları

Sıcaklık

Literatürde RAFT polimerizasyonu için oda sıcaklığından 140°C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığı rapor edilmiştir. Ditiyobenzoatlar ile ilgili yüksek sıcaklıklarda engellenmenin daha az olduğu şeklinde bulgular ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştirilebileceğini gösteren bazı veriler vardır [39]. Bununla birlikte 60°C ve 90°C da tritiyokarbonat ile MMA'nın polimerizasyonu için sıcaklığın molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinde beklenen önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [38]. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek polimerizasyon hızına ve daha kısa reaksiyon süresinde beklenen dönüşümün gerçekleşmesine imkan verir.

Basınç

Literatürde yüksek basınç (5kbar) altında kümül ditiyobenzoat ile RAFT polimerizasyonu yer almaktadır [61]. Çok yüksek basınç, radikal-radikal sonlanmasını yavaşlatır ve bu ortam basıncında gerçekleştirilenden daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin ve daha yüksek polimerizasyon hızının oluşmasına imkan verir.

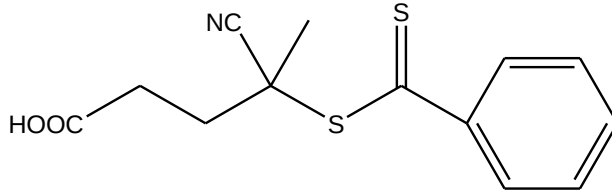
Çözelti seçimi

Genellikle çözelti veya bulk RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları klasik serbest radikal polimerizasyonundaki ile aynıdır. RAFT yöntemi bütün yaygın organik çözücüler, alkoller ve su [55] gibi protonik çözücüler, daha az sayıda iyonik sıvılar [62] gibi klasik çözücüler ve süperkritik karbondioksit gibi geniş bir reaksiyon ortamı aralığı ile uyumludur. Reaksiyon ortamında çözünebilen RAFT ajanlarının seçilmesi önemlidir. Polar ortamlarda ve Lewis asitlerinin varlığında RAFT ajanları hidrolitik duyarlılık gösterebilirler [63,64].

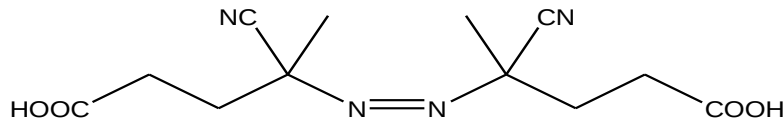
Başlatıcı seçimi

RAFT yönteminin optimal kontrolü için başlatıcı konsantrasyonu ve seçimi gibi bazı faktörlere dikkat etmek önemlidir [36]. RAFT polimerizasyonu klasik radikal başlatıcıları ile gerçekleştirilir. Prensipde herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilir fakat daha çok azo esaslı başlatıcılar gibi ısısal başlatıcılar (AIBN, ACP, $K_2S_2O_8$) kullanılır. Stirenin polimerizasyonu ısısal olarak 100-120°C arasında başlatılabilir. Literatürde UV ışınıyla [65], gama ışınıyla [66] ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da yer almaktadır. RAFT'da türetilmiş zincirleri başlatan birkaç küçük zincir olmasına rağmen CTA'nın R grubuyla aynı fonksiyona sahip başlatıcının kullanılması avantajlı olabilir. Adam W. York ve arkadaşları bu stratejiyi suda çözünebilen azo başlatıcı olan 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ve

sonlanmış polimerin α -zincir ucuna karboksilik asit sağlayan 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat ile çalışarak kullanmıştır [56] (Şekil 3.16).



(a) 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit)



(b) 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat

Sekil 3.16. (a) RAFT polimerizasyonunda kullanılan diazo başlatıcısı
(b) karboksilik asit içeren zincir transfer ajanı

3.3.5. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu

Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu, düşükten yükseğe doğru bağlanma yoğunluğundaki çeşitlilik ve yüzeye bağlı polimer zincirlerinin yapılarının tam olarak kontrol edilebilme yeteneği nedeniyle materyal yüzeylerini modifiye etmekte yaygın olarak incelenmektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 Yüzeyde başlatılan polimerizasyon

Bu yaklaşımda yüzeye bağlı polimer zincirlerini hazırlamak için genel olarak iki yöntem vardır. Bunlar;

1. Çözeltideki serbest CTA varlığında başlatıcı bağlı yüzey yöntemi ve
2. Uygun başlatma yöntemi varlığında CTA bağlı yüzey yöntemidir.

Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu yüzeye aşılama yaklaşımına göre materyallerin yüzeyinde yoğun ve kalın polimer tabakaları oluşturmada daha umut verici bir yaklaşımdır.

Başlatıcı bağlı yüzeylerde yüzeyden aşılama

Materyal yüzeylerine başlatıcıların immobilizasyonu; kimyasal reaksiyon, plazma deşarjı ve yüksek enerjili ışınlama gibi birçok yöntemle gerçekleştirilebilir. Serbest CTA varlığında bu başlatıcı bağlı yüzeylerden polimerizasyonla düzgün yapı ve ayarlanabilen uzunlukta yüzeye bağlı polimer zincirleri üretilebilir.

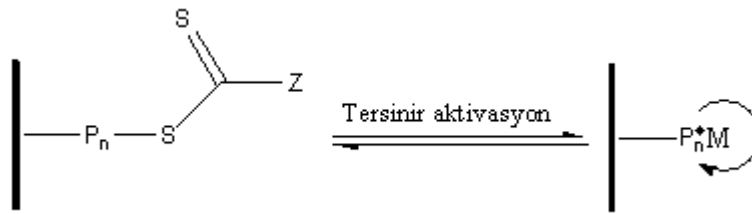
CTA bağlı yüzeylerde yüzeyden aşılama

Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu aracılığıyla materyallerin yüzeyini modifiye etmede kullanılan diğer bir yöntem de hem R grubu hem de Z grubu yaklaşımıyla yapılabilinen CTA bağlı yüzeyde yüzeyden aşılama yöntemidir (Şekil 3.18).

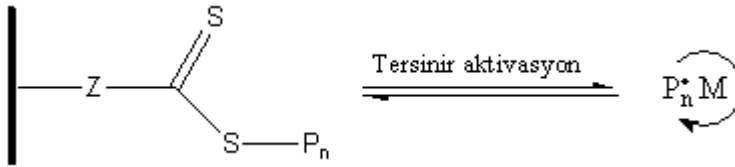
R-grubu yaklaşımında, RAFT ajanı substratın yüzeyine kolayca ayrılabilen ve polimerizasyonu yeniden başlatabilen ucundan bağlanır. Katı substrat ayrılan R grubunun bir parçası olarak davranır ve bu nedenle büyüyen radikaller polimer zincirlerinin büyümesini kolaylaştıran yüzeye bağlı polimerlerin en uç kısımlarına yerleştirilirler. Bu yöntem yüzeyden aşılama yöntemine benzer.

Z-grubu yaklaşımında ise RAFT ajanı kararlaştırıcı Z grubu aracılığı ile yüzeye bağlanır. RAFT ajanı yüzeye kalıcı olarak bağlandığı için bu yöntem “yüzeye aşılama” yaklaşımına benzer. Her zaman polimerik radikaller yüzeye bağlı RAFT ajanları ile zincir transfer reaksiyonları aracılığıyla substratın yüzeyine bağlanmadan önce çözeltide büyürler.

R- grubu yaklaşımı



Z-grubu yaklaşımı



Şekil 3.18. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu için R-grubu ve Z-grubu yaklaşımlarının karşılaştırılması

Çeşitli substratların yüzey modifikasyonları için R-grubu yaklaşımının çok sayıda uygulaması olmasına rağmen Z-grubu yaklaşımı göreceli olarak daha az dikkat çekmiştir. Z-grubu yaklaşımında RAFT ajanı polimerizasyon süresince yüzeye bağlı kalacak şekilde yerleştirilir ve büyüyen polimer radikalleri ile yüzeye bağlı RAFT ajanları arasındaki zincir transfer reaksiyonları substrat yüzeyinin yanında meydana gelir. Bu nedenle bu reaksiyonlar komşu bağlı polimer zincirleri tarafından ciddi bir şekilde engellenebilir. Bu da yüksek yoğunluklu polimer bağlı yüzeylerin hazırlanmasını zorlaştırır. Bununla birlikte Z-grubu yaklaşımında polimer zincirlerinin büyümesi sadece çözeltide meydana geldiği için R-grubu yaklaşımında sık sık gözlenen bağlı radikallerin bimoleküler sonlanmasını engelleyen yüzeye bağlı polimer zincirleri her zaman hareketsizdirler. Katı

substratın yüzeyine bağlı benzersiz avantaj oluşturan iyi davranışlı homopolimer ve blok kopolimer yapımında bu yöntemin kullanıldığı az sayıda çalışma vardır [26,30,34].

3.3.6. Yüzey yapısı ve özellikleri

RAFT tekniği yüzeye bağlı polimerlerle farklı materyallerin yüzeylerinin modifikasyonunu çok yönlü bir şekilde sağlar. Yüzeye bağlı polimerlerin bağlanma yoğunluğu, yapısı ve türünün kontrolüyle materyallerin yüzey hidrofiliği/hidrofobikliği anlamlı bir şekilde modifiye edilebilir. Bu ayrıca adhesyon, ıslanabilirlik, uyumluluk, çözünürlük gibi diğer özellikleri de etkiler [67].

Nanoteknoloji, biyokimya ve materyal bilimi gibi birçok alanda uyarıcı-uyumlu materyaller umut verici olduğu için RAFT yöntemi ile materyal yüzeylerinin uyarıcı-uyumlu polimerlerle modifikasyonuna büyük önem verilmektedir.

Tipik olarak yüzeye bağlı uyarıcı-uyumlu polimerler; karmaşık polimerler, blok kopolimerler yada fonksiyonel homopolimerler olabilir. (özellikle NIPAM) pH, sıcaklık, çözünürlük gibi dış uyarıcılar altında bu polimerlerin özellikleri ya materyallerin yüzey özelliklerinin kontrolü için çok kullanışlı olan konformasyonel değişim ya da yapının yeniden düzenlenmesiyle etkilenebilir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4.1.1. Silikon disklerin temizlenmesinde ve hidroksillenmesinde kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada (100) oryantasyonunda düzenlenmiş silikon diskler kullanılmıştır. Silikon disklerin yüzeylerinin temizlenmesi ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanması için Aldrich firmasından alınan etil alkol (C_2H_5OH) (%99,5 v/v), hidrojen peroksit (H_2O_2) (%30 v/v), amonyum hidroksit (NH_4OH) (% 29,8 v/v) ve hidroklorik asit (HCl) (%37,8 v/v) kullanılmıştır.

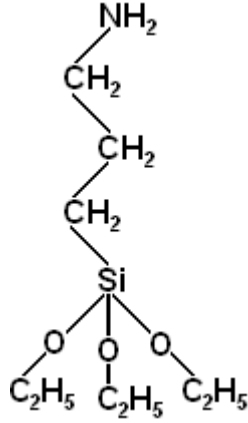
4.1.2. Zincir transfer ajanının sentezinde kullanılan kimyasallar

Zincir transfer ajanının sentezinde Aldrich firmasından alınan benzil klorür, sodyum metoksit, elementel kükürt, metanol (%99,9 v/v) , dietil eter, hidroklorik asit (%37,8 v/v), sodyum hidroksit, potasyum ferrisiyanat, etil asetat (%99,5 v/v), 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoik asit), hekzan (%95,0 v/v), silikajel, sodyum sülfat ve benzen (%99,0 v/v) kullanılmıştır.

4.1.3. Silikon disklerin üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada silikon disklerin üzerinde tekli ve çoklu tabakaların hazırlanmasında 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat zincir transfer ajanı olarak sentezlenmiş ve Aldrich firmasından alınan 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü, N-[3-(dimetilamino)propil]metakrilamit (DMAPMA) monomeri, 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) başlatıcısı, amit bağı oluşturucu N-hidroksi süksinimit (NHS) ve N,N'-disikloheksilkarbodiimit (DCC) molekülleri kullanılmıştır.

Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları aşağıda verilmiştir.

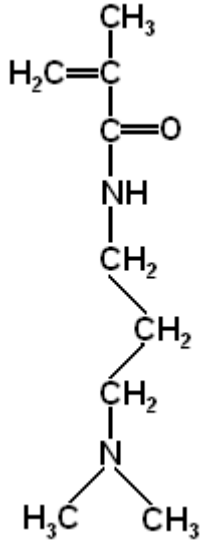


3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES)

Mol kütlesi : 221,37 g/mol

Yoğunluk :0,946 g/mL

(a)

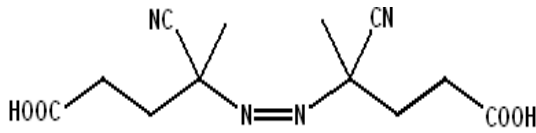


N-[3-(Dimetilamino)propil]metakrilamit (DMPMA)

Mol kütlesi:170,5 g/mol

Yoğunluk: 0,940 g/mL

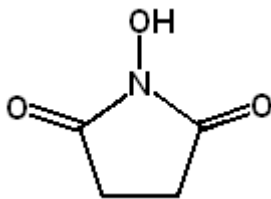
(b)



4,4'-Azobis(4-Siyanopentanoik asit)

Mol kütlesi: 280,29 g/mol

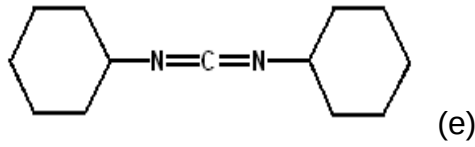
(c)



N-Hidroksisüksinimit

Mol kütlesi: 115,09 g/mol

(d)



N,N'-Disikloheksilkarbodiimit (DCC)

Mol kütlesi: 206,33 g/mol

Şekil 4.1. (a) APTES (b) DMAPMA (c) DCC (d) 4,4'-Azobis(4Siyano pentanoik asit) (e) N-Hidroksisüksinimit'in molekül yapıları

4.2. Yüzeylerin Temizlenmesi

1x1cm boyutunda kesilen silikon (100) yüzeyler, ultrasonik banyoda 50 °C'de deiyonize su ile 15 dakika, daha sonra ultrasonik banyoda 50 °C'de etil alkol ile 15 dakika organik kirliliğin uzaklaşması için yıkanmıştır. Yıkanan bu yüzey $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5, v/v) çözeltisi içinde 60°C'da 30 dakika bekletilmiş ve sonra bu çözeltiden alınan yüzey ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Bu işlemde sonra yüzey $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5, v/v) çözeltisi içinde 60 °C'da 30 dakika boyunca bekletilmiş ve sonra bu çözeltiden alınan yüzey ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Ardından yüzey N_2 gazı ile kurutulduktan sonra UV/ O_3 hücresinde (Irvine, CA: Model 42, Jelight Company Inc., USA) bekletilerek yüzeyde silanol grupları oluşturulmuştur.

4.3. Temizlenmiş Yüzeylere Organik Moleküllerin Bağlanması

4.3.1. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü bağlı yüzeylerin hazırlanması

3-Aminopropiltrietoksisilan molekülü bağlı yüzeylerin hazırlanması amacıyla yapılan literatür araştırması sonucunda karşılaşılan yöntemlerden üçü denenmiştir.

Petri ve arkadaşları tarafında önerilen yöntemde göre, temizlenmiş silikon diskler %1(v/v) APTES çözeltisi içerisinde 60 °C'de 4 dakika bekletilmiştir

[68]. Daha sonra Si-APTES yüzeyler sırasıyla toluen, aseton ve etil alkol ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

Stenzel ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemeye göre, temizlenmiş silikon diskler %1 (v/v) APTES çözeltisi içerisinde 60 °C'de 1 saat bekletilmiştir [69]. 1 saat sonunda Si-APTES yüzeyler reaksiyon sonunda bağlanmadan kalan molekülleri uzaklaştırmak için sırasıyla toluen, aseton ve etil alkol ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

Yuan ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemeye göre, temizlenmiş silikon diskleri %5 (m/m) APTES çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 24 saat bekletmiştir. 24 saat sonunda Si-APTES yüzeyler reaksiyon sonunda bağlanmadan kalan molekülleri uzaklaştırmak için sırasıyla toluen, aseton ve etil alkol ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur [70].

4.3.2. RAFT ajanı 4-Siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD)'ın sentezi

CPAD'ın sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada Ditiyobenzoik asit (DTBA)'in sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 250 mL'lik 3 boyunlu reaksiyon balonuna 18,0 g sodyum metoksit ve üzerine HPLC saflığında 42,0 g metanol (Aldrich, %99,9) ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine hızlı bir şekilde sırasıyla 10,67 g elemental kükürt ve 83,3 g metanol ilave edilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında geri soğutucu altında ve azot atmosferinde karıştırılarak 21,0 g benzil klorür reaksiyon balonuna yavaş yavaş 1 saatte ilave edilmiştir. Benzil klorür ilavesi ile çözeltinin renginin sarıdan kırmızıya dönüştüğü gözlenmiştir. Benzil klorür ilavesi bittikten sonra reaksiyon balonu yağ banyosunda 67 °C'ye ısıtılmış ve 10 saat süreyle azot atmosferinde geri soğutucu altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 10 saat sonunda reaksiyon karışımı buz banyosu yardımıyla 7 °C'ye soğutulmuştur. Çöken tuz süzülerek uzaklaştırılmış ve karışımın çözücüsü de vakumda uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 200 mL

deiyonize su eklenmiştir. Çözelti süzölmüş ve daha sonra ayırma hunisine aktarılmıştır. Sodyum ditiyobenzoat çözeltisi 75 mL dietil eter ile üç defa yıkanmış ve eter fazı atılmıştır. Daha sonra 75 mL dietil eter ve pembe renk organik faza geçene kadar derişik HCl eklenmiştir. Böylece ditiyobenzoik asit eter fazına alınmıştır. Deiyonize su 100 mL ve NaOH (200 mL 1,0 N) eklenerek sodyum ditiyobenzoat su fazına alınmıştır. Bu yıkama işlemi iki defa daha tekrarlanmıştır.

İkinci basamakta Ditiyobenzoil disülfid'in sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 21,40 g Potasyum ferrisiyanat (III) 100,0 mL deiyonize su içerisinde çözölmüştür. Sodyum ditiyobenzoat çözeltisi balona alınmış ve daha sonra, manyetik karıştırıcı ile karışmakta olan çözeltiye potasyum ferrisiyanat çözeltisi 1 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir. Oluşan kırmızı çökelek süzölmüş ve deiyonize su ile çözöcü renksiz gelene kadar yıkanmıştır. Katı, vakum etüvde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen ürün etanolden tekrar kristallendirilmiştir.

Üçüncü basamakta 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoatın sentezi gerçekleştirilmiştir. 250 mL'lik reaksiyon balonuna 80 mL damıtılmış etil asetat koyulmuştur. Daha sonra balona 5,84 g kuru 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ve 4,24 g di(tiyobenzoil) disülfid ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 18 saat süreyle ısıtılmıştır. Etil asetat vakumla uzaklaştırılmıştır. Ürün kolon kromatografisi (silikajel 60 Å, 70-230 mesh) ile etil asetat:hekzan (2:3) çözöcüsü kullanılarak izole edilmiştir. Çözöcü karışımı vakum altında uzaklaştırılıp, kırmızı yağmsı ürün -20 °C dondurularak kristallendirilmiştir. Daha sonra ürün benzenden tekrar kristallendirilmiştir [44].

4.3.3. RAFT ajanının APTES bağı yüzeye immobilizasyonu (Si-APTES-CPAD yüzeylerin hazırlanması)

CPAD (10 mmol) ve *N*-hidroksi süksinimit (10 mmol) 20 mL diklormetan (CH_2Cl_2) içerisinde çözülmüştür. Disikloheksilkarbodiimit (DCC) (10 mmol) ilavesinden sonra, karışım oda sıcaklığında, karanlıkta 16 saat karıştırılmıştır. Reaksiyondan sonra beyaz yan ürün süzülüp atılmıştır. Süzüntünün çözücüsü vakum altında uzaklaştırılmış ve katı ürün 4-siyano-4-((tiyobenzoil)sülfanil) pentanoik süksinimit ester elde edilmiştir.

4-siyano-4-((tiyobenzoil)sülfanil) pentanoik süksinimit ester (2,0 g; 5,4 mmol) 20 mL kuru diklormetan içerisinde çözülmüştür. 5 adet APTES bağı silikon disk bu çözelti içerisine koyulmuş ve 60 saat süre ile karanlıkta reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. 60 saat sonunda silikon diskler çözelti içerisinde alınmıştır. Silikon diskler sırasıyla diklormetan ve asetonla ultrasonik banyoda yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur [70].

4.3.4. Yüzeyde başlatılan RAFT polimerizasyonu ile silikon disk yüzeyine kovalent bağı poli(N-[3-(dimetilamino)propil]metakril amit) (PDMAEMA) polimerik fırçaların sentezi

3,41 g (0,020 mol) N-[3-(dimetilamino)propil]metakrilamit (DMAEMA), 1,6 mL tompanda (pH=5, 0,027 mol/L asetik asit ve 0,73 mol/L sodyum asetat) 0 °C'de çözülmüştür. Daha sonra HCl ile pH=5'e tekrar ayarlanmıştır. Si-APTES-CPAD yüzeyi çözelti içerisine atılmış ve başlatıcı olarak 2,39 mg (0,0085 mmol) 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ve serbest RAFT ajanı 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (0,05 mmol) ilave edilmiştir. Çözelti hacmi pH=5 tamponu ile 10mL'ye tamamlanmıştır. Polimerizasyon çözeltisi içeren reaksiyon balonu sıvı azot içerisine daldırıldıktan sonra vakumlanmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmış ve çözelti ortamından çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. Oda sıcaklığına gelen polimerizasyon çözeltisi azot ortamında 70 °C'de 8 saat süreyle

polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sırasında 1,2, 4, 6, 8 ve 10. saatlerde polimerizasyon çözeltisi içerisinde silikon diskler alınmıştır. Alınan Si-PDMAPMA yüzeyler sırasıyla pH=5 tamponu ve etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

4.4. Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu

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

4.4.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi

CPAD, DMAPMA, PDMAPMA, Si-APTES, Si-APTES-CPAD ve Si-PDMAPMA yüzeylerinin yapısal karakterizasyonunda, Grazing Angle aksesuarlı Thermo Nicolet 6700 FT-IR (WI, ABD) spektrofotometresi kullanılmıştır.

4.4.2. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

APTES, APTES-CPAD ve APTES-CPAD-PDMAPMA bağlanmış Si(100) yüzeylerin kimyasal analizi SPECS ESCA (Berlin, Almanya) marka XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10^{-9} torr yüksek vakumda yapılmıştır.

4.4.3. Elipsometre

Hazırlanan APTES, APTES-CPAD ve APTES-CPAD-PDMAPMA bağlanmış Si(100) yüzeylerin kalınlıkları Elipsometri (DRE, EL X-02C, Ratzeburg, Almanya) ile belirlenmiştir. 532 nm lazer kullanılmış ve ölçümler 70° açıda alınmıştır.

4.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

APTES, APTES-CPAD ve APTES-CPAD-PDMAPMA molekülleri ile hazırlanan yüzeylerin 3-boyutlu yüzey morfolojileri Park System XE-70 Marka (Kore) STM-AFM sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, non-kontak mod frekans aralığı 108-132 KHz olan silikon kristal yapısındaki iğne sensörler (needle-sensor) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

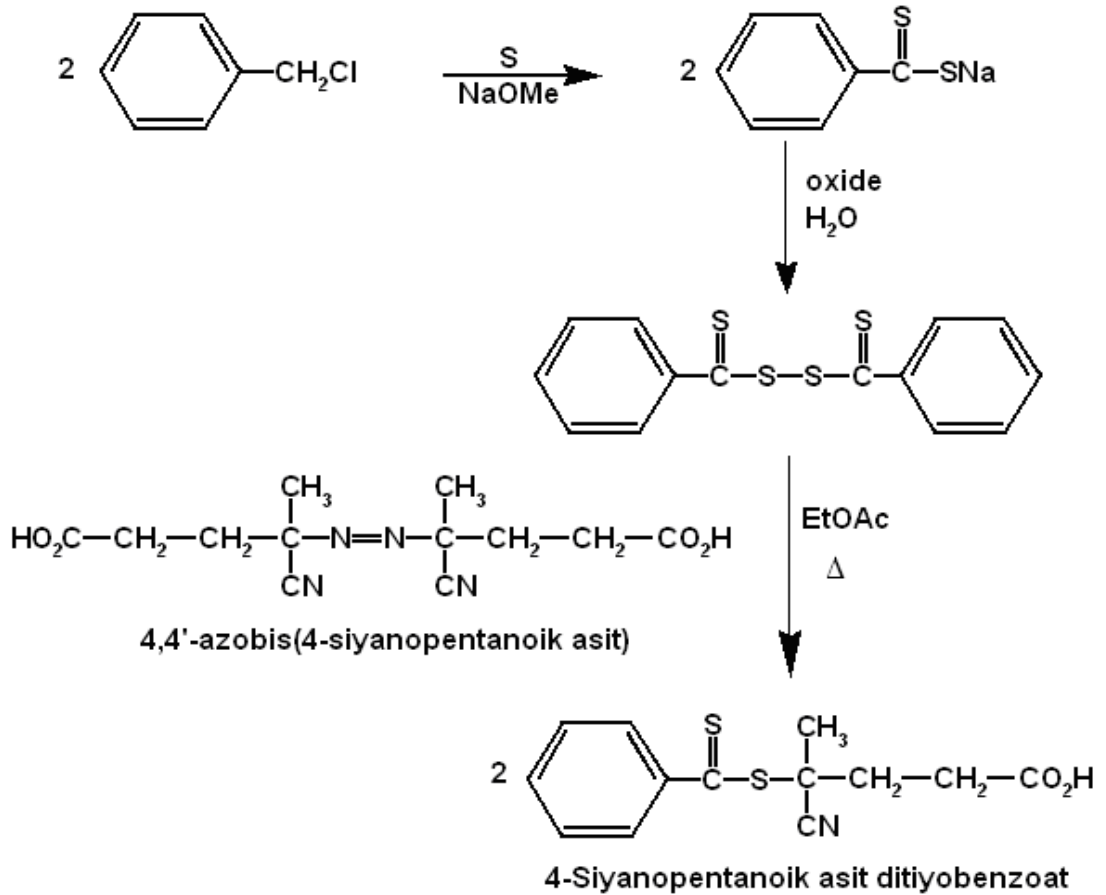
4.4.5. Değme açısı ölçümleri

Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik goniometre ile yapılmıştır. Çalışmada hidroksillenmiş, APTES, APTES-CPAD ve APTES-CPAD-PDMAPMA bağlanmış silikon yüzeylerin değme açıları oda sıcaklığında ve silikon yüzeyine 5µL su damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Su değme açıları DAS3 paket program yardımıyla belirlenmiştir. Farklı sürelerde alınan Si-PDMAPMA yüzeylerin su değme açısı ile yüzey hidrofiliği ve histerizi ölçümleri ile yüzeylerin pürüzlülüğü hakkında bilgiler toplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

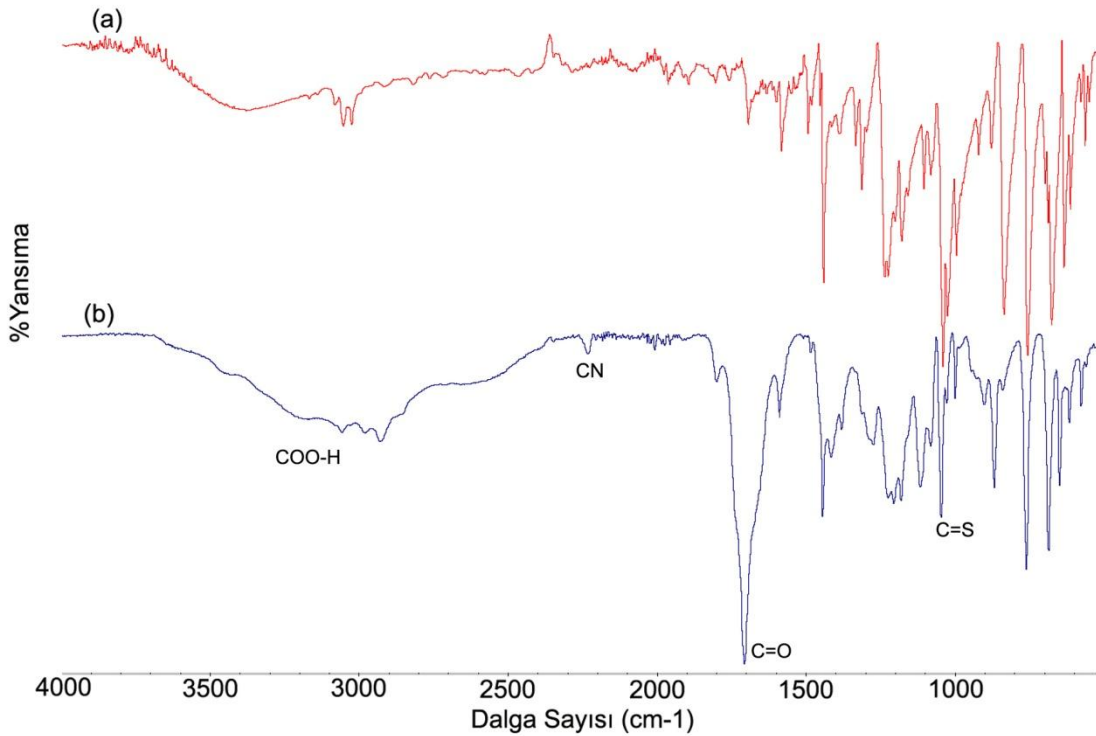
5.1. Sentezlenen Zincir Transfer Ajanının Yapısal Karakterizasyonu

Katılma-parçalanma mekanizması ile yürüyen RAFT yöntemi kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemlerinin en son rapor edilenidir. Başarılı bir RAFT polimerizasyonunun anahtarı uygun RAFT ajanının seçilmesidir. Bu genellikle bir ditiyoesterdir. Karboksimetil ditiyobenzoat'ın dışındaki CTA'ları ticari olarak elde edilemezler. Bu çalışmada CTA'nın yüzeye bağlanabilmesi için fonksiyonel uç grup sağlayan 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD) kullanılmıştır. CPAD üç basamaklı sentez sonucunda hazırlanmıştır. CPAD sentezinin şematik gösterimi Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat sentezi şematik gösterimi

CPAD'ın sentez aşamasının yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezin ikinci basamağında elde edilen di(tiyobenzil) disülfid'in ve son ürün olan 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat'ın FT-IR spektrumu alınmıştır. Di(tiyobenzil) disülfid'in FT-IR spektrumunda 1040 cm^{-1} C=S ikili bağına ait bant görülmektedir. Yaklaşık 3040 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri görülmektedir (Şekil 5.2. (a)).



Şekil 5.2. (a) Di(tiyobenzoil) disülfid, (b) 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat FT-IR spektrumları.

Sentezlenen 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat'ın FT-IR spektrumu Şekil 5.2. (b)'de görülmektedir. 1040 cm^{-1} 'de C=S gerilmesi görülmektedir. 1706 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait gerilme bantı görülmektedir. $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksilik asidin O-H gerilmesi görülmektedir. 3040 cm^{-1} civarında aromatik C-H gerilmelerine ait bantlar görülmektedir. -CN grubuna ait bantlar ise 2234 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu sonuçlar bize di(tiyobenzoil)

disülfid'den 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat'ın sentezini gerçekleştirdiğimizi göstermektedir.

5.2. APTES ve CPAD Bağlı Yüzeylerin Karakterizasyonu

5.2.1. Yüzey topolojisi

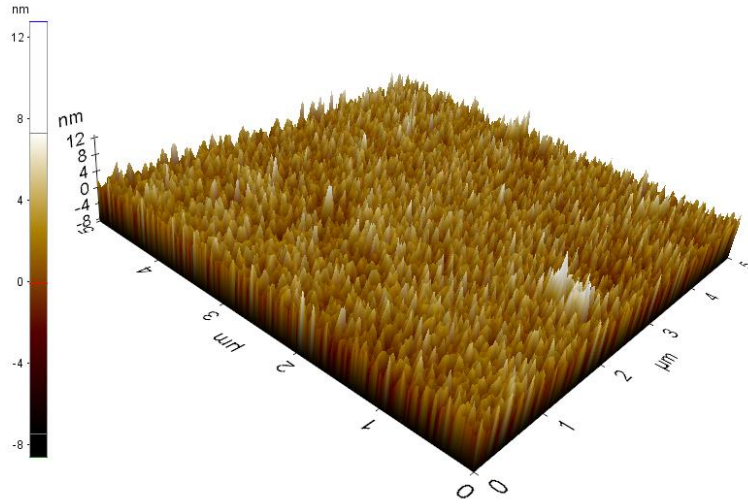
3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü amino sonlanmış kendiliğinden düzenlenen tek tabakaların hazırlanmasında kullanılan moleküllerden biridir. APTES molekülü sahip olduğu etoksi grupları sayesinde yüzeylere kolay ve tersinmez bir şekilde bağlanabilir. Literatürde APTES molekülü kullanılarak hazırlanmış yüzeyler ile ilgili olarak çok sayıda çalışma mevcuttur [71, 72]. Amino uç gruplu kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar hidrofilik yüzey özelliklerinden dolayı diğer aktif malzemelere kuvvetli bir şekilde bağlanma özelliğine sahiptirler.

Bu çalışmada, Si(100) yüzeyi üzerine APTES molekülü bağlanarak amino uçlu fonsiyonelleştirilmiş yüzeyler hazırlanmıştır. Yüzeye APTES molekülünün bağlanmasında üç farklı yöntem denenmiş ve APTES bağlı yüzeylerin karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri ile yapılmıştır.

Atomik atomik kuvvet mikroskobu (AFM), hazırlanan yüzeylerin nanoskobik yüzey topolojilerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Bu teknikte kuvvete karşı duyarlı bir denge çubuğu tüm numune yüzeyini raster (ızgara) düzeninde tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar [73].

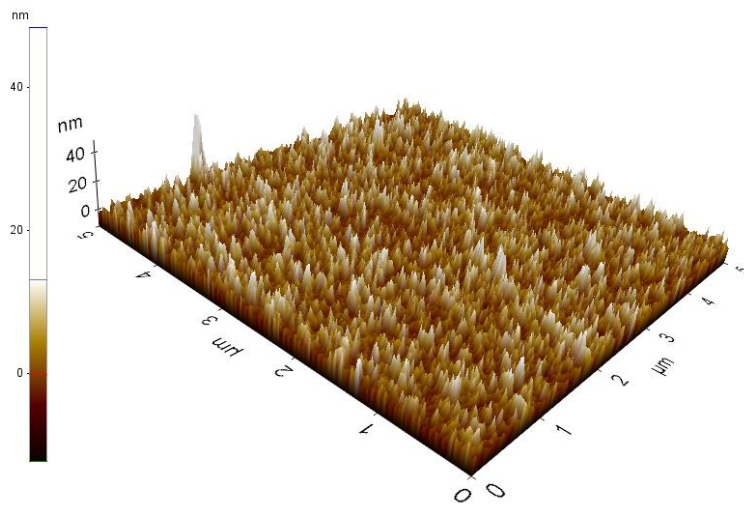
APTES molekülü için elde edilen 3 boyutlu yüzey topolojilerinde görülen açık renkli bölgeler yüzeyler üzerinde oluşan tepecikleri koyu renkli bölgeler ise

çukurları ifade etmektedir. ifade etmektedir. Şekil 5.3'de Petri ve arkadaşları tarafında önerilen yöntemle hazırlanan Si-APTES yüzeylerin AFM görüntüsü verilmiştir [68]. Alınan AFM görüntüsünden çoklu tabakaların meydana geldiği gözlenmiştir.



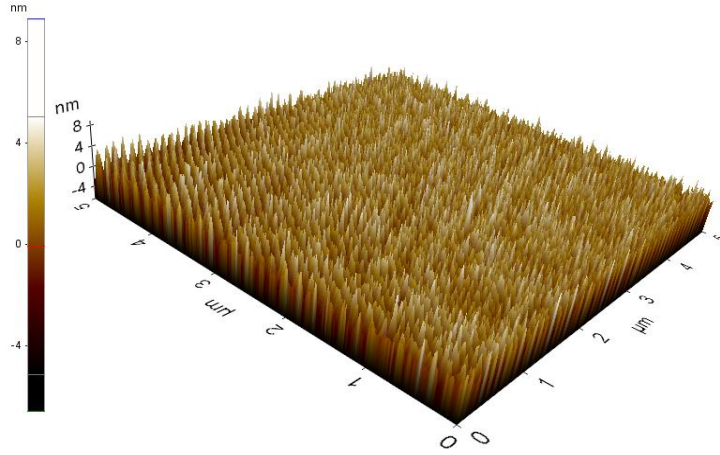
Şekil 5.3. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (4 dakika 60°C)

Stenzel ve arkadaşlarının yöntemiyle hazırlanan Si-APTES yüzeylerine ait AFM görüntüleri Şekil 5.4'de görülmektedir [69].



Şekil 5.4. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (1 saat 60°C)

Şekil 5.5’de Yuan ve arkadaşlarına ait yöntemle hazırlanmış Si-APTES yüzeylerin üç boyutlu AFM görüntüsü verilmiştir [70].



Şekil 5.5. Si-APTES bağlı yüzeyin AFM görüntüsü (24 saat 25 °C)

Her üç yöntem de denenmiş ve AFM ile yüzey morfolojileri belirlenmiştir. Çizelge 5.1’de farklı yöntemlerle hazırlanan Si-APTES yüzeylerinin yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri görülmektedir.

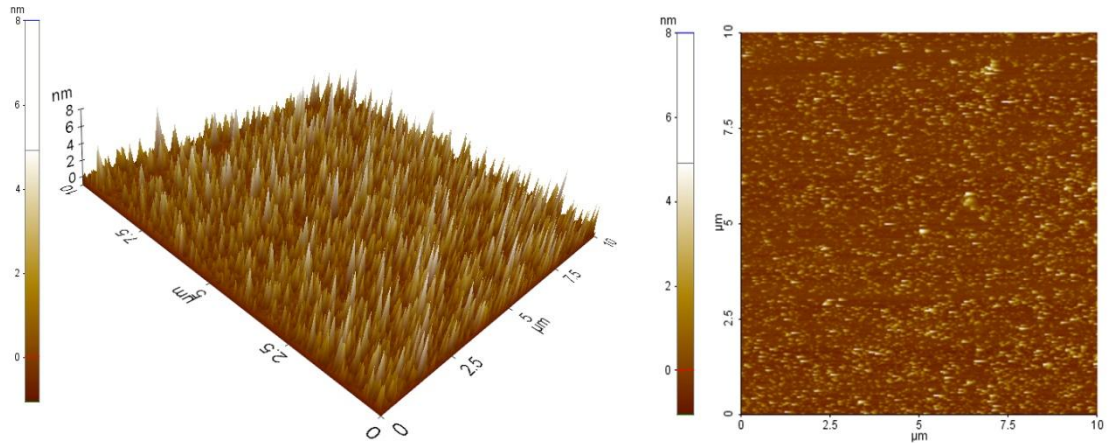
Çizelge 5.1. Farklı yöntemlerle hazırlanmış Si-APTES yüzeylerin RMS değerleri

Örnek	RMS (nm)
4 dakika 60 °C	1,2
1 saat 60 °C	5
24 saat 25 °C	0,3

Yapılan çalışma sonucu, AFM görüntülerinden, yüksek bağlanma yoğunluğu, düşük RMS değerine sahip tek tabakaların hazırlanabilmesi için en uygun yöntemin Yuan ve arkadaşları tarafından önerilen metot olduğu belirlenmiş ve APTES bağlı yüzeylerin oluşturulmasında bu yöntem kullanılmıştır.

Literatürde APTES molekülü kullanılarak hazırlanan yüzeylerin RMS değerleri ile ilgili olarak farklı değerler bulunmaktadır. Wang ve çalışma arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir çalışmada, APTES moleküllerinin silikon yüzeyler üzerindeki tekli ve çoklu tabakalarının *in-vitro* ortamdaki kararlılığı incelenmiştir [20]. Silikon yüzeyler üzerinde APTES molekülleri ile hazırlanan yüzeylerde, moleküllerin tek tabaka olarak düzenlenmelerinde RMS değeri 0,242 nm olarak bulunmuştur. Yine aynı çalışmada APTES molekülünün çok tabakalı düzenlenmesinde ise RMS değerini 1,23 nm olarak gözlenmiştir. Satyanarayana ve çalışma arkadaşlarınca yapılan bir diğer çalışmada ise, silikon yüzeyler üzerine APTES molekülleri ile hazırlanan yüzeylerin sürtünme özellikleri incelenmiştir [72]. Çalışmalarında, APTES molekülü bağlanmış yüzeyler için RMS değerini 1,7 nm olarak tespit etmişlerdir.

Bu sonuçlara göre APTES molekülünün silikon yüzeyler üzerinde tek tabakalı bir düzenlenme gerçekleştirdiği ve bu nedenle düşük RMS değerine sahip olduğu söylenebilir.



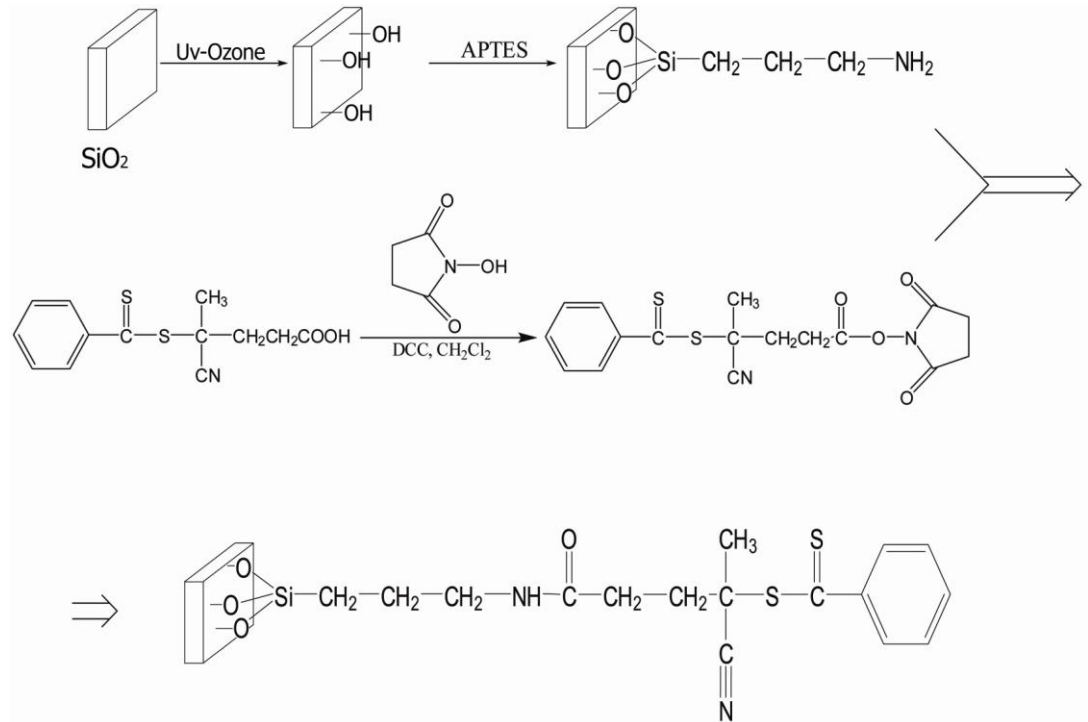
Şekil 5.6. Si-APTES-CPAD bağlı yüzeyler için 3-boyutlu ve 2-boyutlu AFM görüntüsü

Şekil 5.6'da Si-APTES-CPAD bağlı yüzeyin 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey topolojisi gösterilmiştir. APTES molekülü ile fonksiyonelleştirilmiş silikon disk yüzeyine CPAD immobilize edildikten sonra yüzeyin RMS değerinin 1,47'ye

yükseldiği görülmüştür. Bu yükseliş yüzeye zincir transfer ajanının bağlandığını göstermektedir. RMS değeri yüzeyler üzerindeki çukur ve tepeciklere göre hesaplanan ortalama bir değerdir. CPAD molekülü hacimli gruplara sahip olduğu için sterik engel nedeniyle APTES molekülüne göre bağlanma yoğunluğu düşmüş olabilir. Bundan dolayı da daha yüksek RMS değerinin elde edildiği söylenebilir.

5.2.2. Yüzeyin yapısal karakterizasyonu

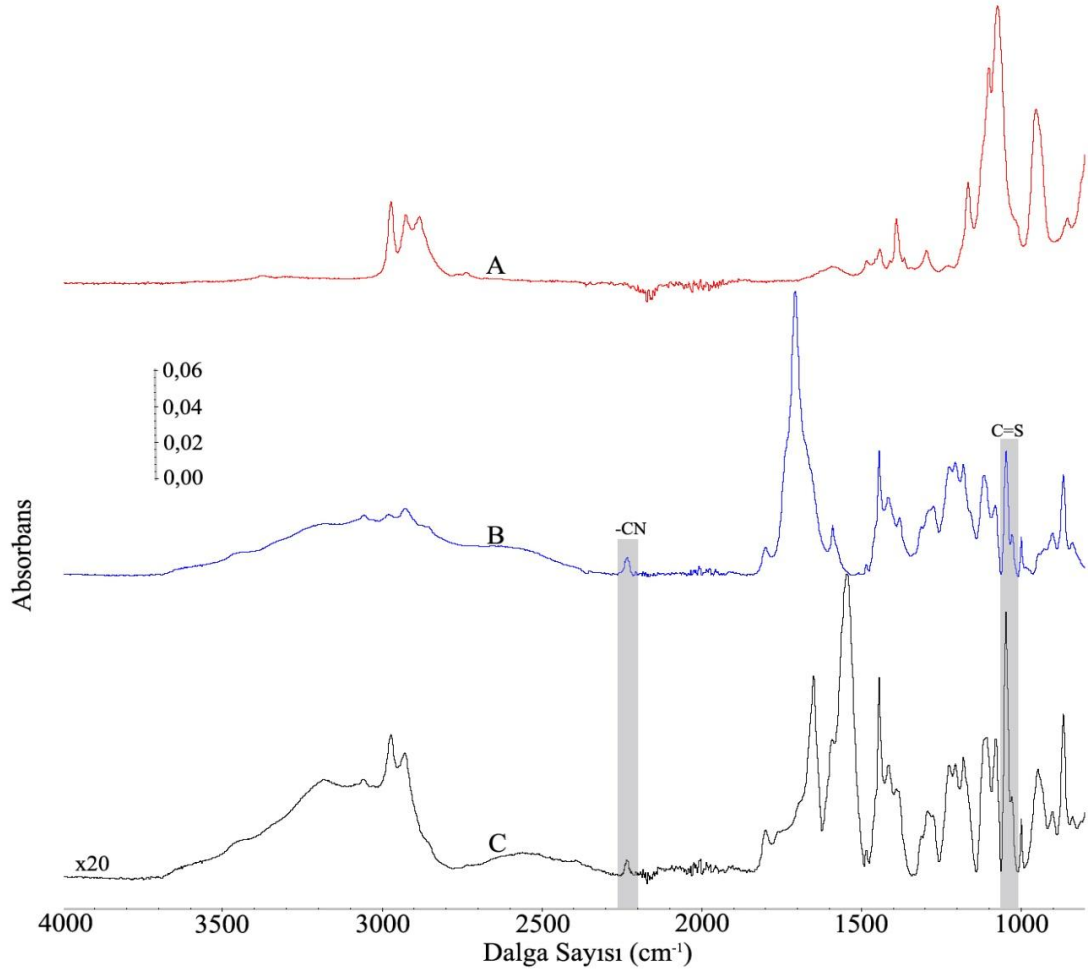
CPAD'ın yüzeye immobilizasyonunu gerçekleştirmek için, CPAD'ın karboksilik asit ucu disikloheksilkarbodiimide ve N-Hidroksisüksinimide ile aktive edilerek amino fonksiyonel uç gruplu yüzey ile aralarında amit bağının oluşması sağlanmıştır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonu

APTES, CPAD ve APTES bağlı yüzeye immobilize edilmiş RAFT ajanının (Si-APTES-CPAD) FT-IR spektrumları 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 256 tarama

ile alınmıştır. Şekil 5.8.(B)'de CPAD'a ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. -CN grubuna ait bant 2234 cm^{-1} 'de, C=S gerilmesi ise 1047 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında karboksilik aside ait O-H gerilmesi görülmektedir.



Şekil 5.8. (A) APTES, (B) CPAD, (C) Si-APTES-CPAD'ın FT-IR spektrumları

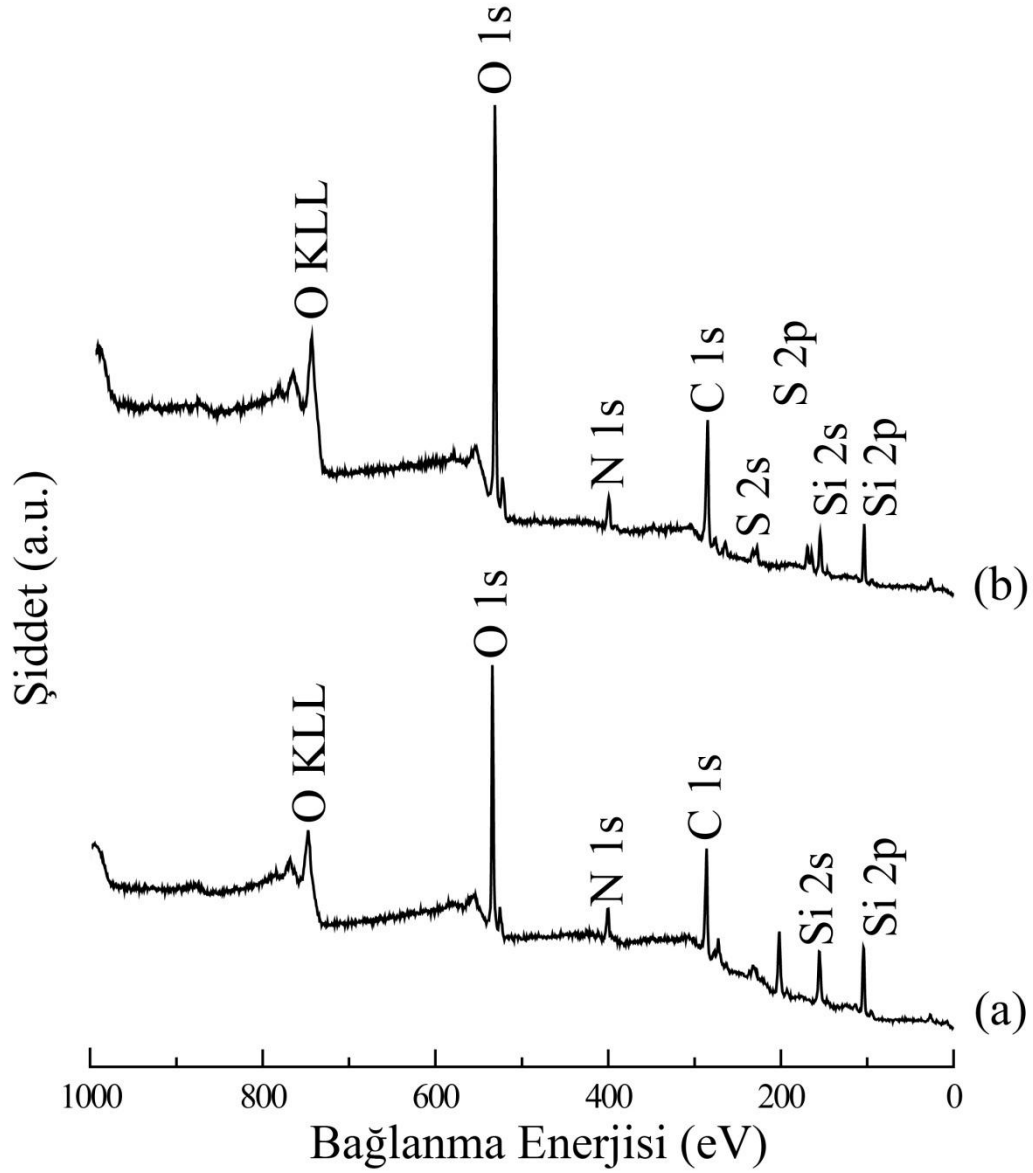
Şekil 5.8.(C)'de ise Si-APTES-CPAD yüzeylerinin FT-IR spektrumu görülmektedir. CPAD'ye ait 1704 cm^{-1} 'de yer alan C=O gerilmesi Si-APTES-CPAD yüzeyinden alınan FT-IR spektrumunda görülmemektedir. APTES'in -NH_2 grubu ile CPAD'ın -COOH grubu arasında meydana gelen amit bağı nedeniyle C=O gerilmesi (Amit I) 1650 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca 1550 cm^{-1} 'de Amit II bandı yer almaktadır. Bu durum RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

5.2.3. Yüzeyin kimyasal bileşimi

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. 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.

Şekil 5.9'de APTES ve APTES-CPAD bağlanarak hazırlanan yüzeylerin XPS spektrumları görülmektedir. Hazırlanan Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yapılarında bulunan Si 2p, S 2p, C 1s, N 1s ve O 1s elektronlarına ait bağlanma enerjileri sırasıyla 108,0eV, 167,5eV, 291,8eV, 406,6eV ve 539,7eV olarak bulunmuştur.

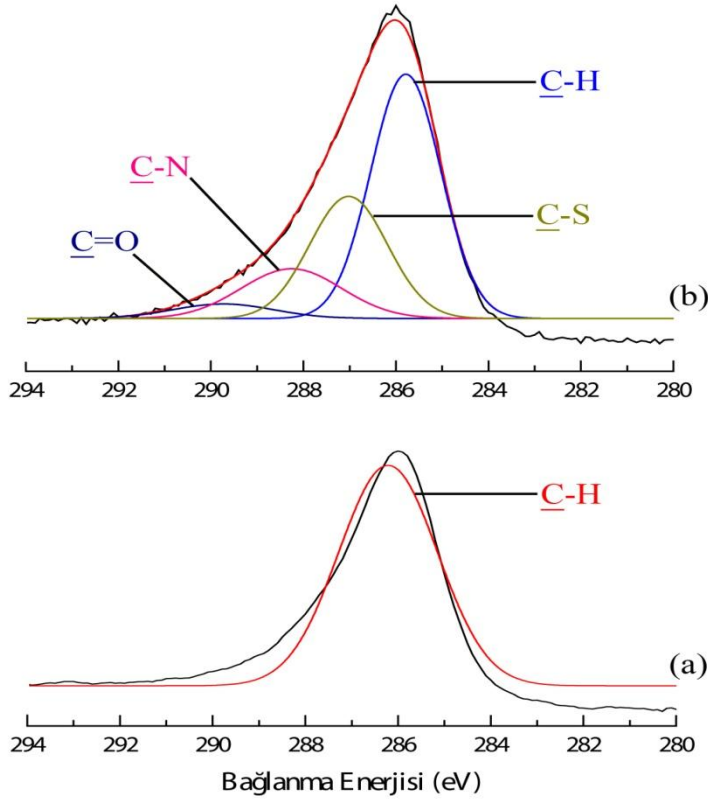
Spektrumlara bakıldığında APTES bağlı yüzeylerin spektrumunda Si 2p, C 1s, N 1s ve O 1s'e ait olmak üzere beş karakteristik pik gözlenirken APTES-CPAD bağlı yüzeylerin spektrumunda Si 2p, S 2s, S 2p, C 1s, N 1s ve O 1s 'e ait olmak üzere yedi karakteristik pik gözlenmiştir. APTES ve APTES-CPAD bağlı yüzeylerin C 1s ve N 1s spektrumlarında bağlanma enerjilerinde önemli bir değişim olmazken, yüzey bileşimine bağlı olarak pik alanlarında ve dolayısı ile bağlı miktarlarında bir değişim gözlenmiştir. C 1s ve N 1s'in pik alanlarında meydana gelen değişim ve S 2s, S 2p piklerinin varlığı APTES bağlı yüzey üzerine RAFT ajanı olarak CPAD'ın immobilize edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.9. (a) APTES bağlanmış ve (b) APTES ve CPAD bağlanmış silikon disklerin XPS spektrumları

Şekil 5.10 ve Çizelge 5.2’de Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjileri görülmektedir. Silikon disk APTES molekülü ile kaplandığı zaman 285,5 eV’da C 1s piki gözlenir. Si-APTES-CPAD yüzeyleri için C 1s sinyali fit edildiği zaman silikon disk yüzeyinde kimyasal çevreleri farklı olan karbon atomlarını simgeleyen dört pik gözlenir: (1)285,5 eV’da C-H, (2) 287,0 eV’da

C-S, (3) 288,0 eV'da $C\equiv N$ ve (4) 288,9 eV'da C=O. $C\equiv N$, C=O ve C-S gruplarına ait piklerin varlığı yüzeye CPAD'ın immobilize edildiğini kanıtlar.



Şekil 5.10. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumları

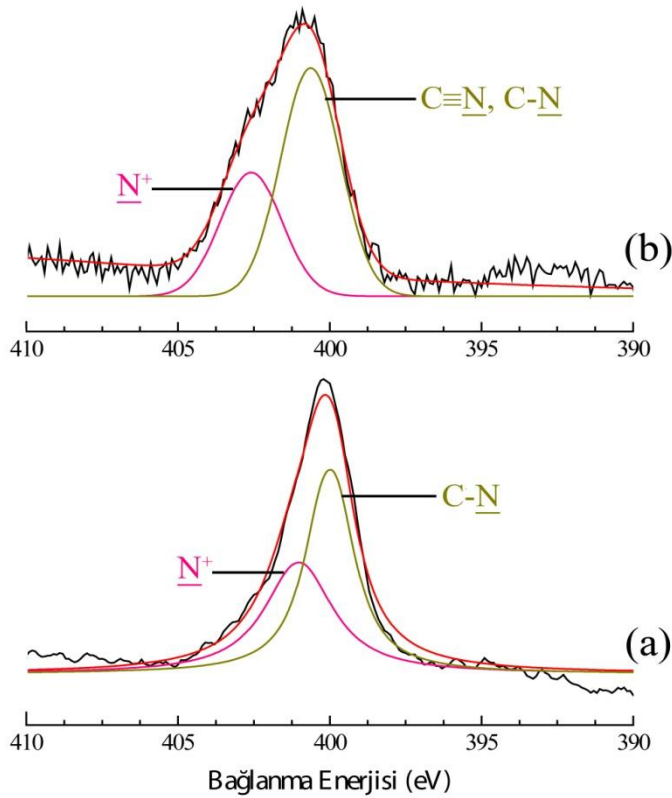
Çizelge 5.2. Hazırlanan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü C 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

Hazırlanan Yüzey	C 1s			
	C-H	C-S	$C\equiv N$	C=O
Si-APTES	285,5 eV	-	-	-
Si-APTES-CPAD	285,5 eV	287,0 eV	288,0 eV	288,9 eV

Literatürde, Yuan ve arkadaşları tarafından silikon disk yüzeyine zincir transfer ajanı olarak CPAD immobilize edilmiş ve yüzeyde RAFT polimerizasyonu ile poli(metil metakrilat) fırçaları sentezlenmiştir [70]. CPAD immobilize edilen yüzeylerin C 1s spektrumlarında bağlanma enerjileri 284,7

eV, 287,2 eV ve 288,8 eV olan sırasıyla C-H, C≡N ve C=O gruplarına ait kimyasal çevreleri farklı üç karbon atomu piki gözlenmiştir.

Şekil 5.11 ve Çizelge 5.3'de Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjileri gösterilmiştir. Si-APTES yüzeylerinin N 1s spektrumunda 399.6 eV ve 402.5 eV olmak üzere kimyasal çevreleri farklı olan iki pik gözlenmiştir. Bunlar sırasıyla silikon disk yüzeyine bağlı serbest amino grupları ve diğer APTES molekülleri ile hidrojen bağı yapan azot atomları ya da pozitif yüklü kuarternar azot atomlarına aittir. Bu nedenle N 1s XPS fotoelektron spektrumunda aralarında yaklaşık 2,9 eV'lık bağlanma enerjisi farkı bulunan iki ayrı pik gözlenmiştir.



Şekil 5.11. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumları

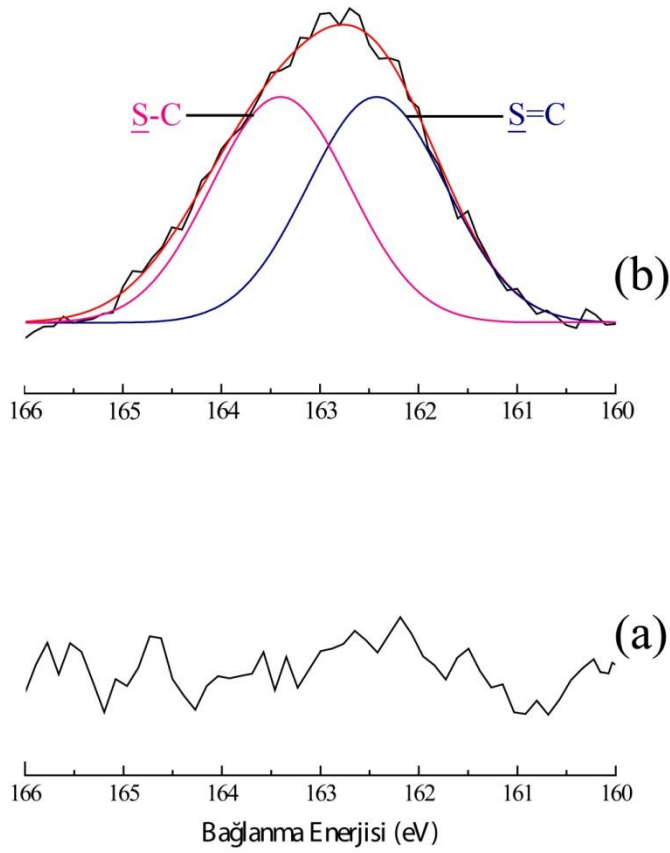
Çizelge 5.3. Hazırlanan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

Hazırlanan Yüzey	N 1s			
	-NH ₂	-NH ₃ ⁺	C≡N	N-C=O
Si-APTES	399,6	402,5 eV	-	-
Si-APTES-CPAD	-	402,5 eV	400,5 eV	400,5 eV

Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü N 1s XPS spektrumunda ise bağlanma enerjileri yaklaşık 401,5 eV ve 400 eV olan sırasıyla -NH₃⁺, C≡N ve N-C=O gruplarına ait iki çeşit pik gözlenmiştir. RAFT ajanının yapısından gelen C≡N grubuna ait N 1s pikinin varlığından yüzeye RAFT ajanının immobilize edildiğini söyleyebiliriz.

Literatürde, Allen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada APTES molekülünün silisyum yüzeylerde makro, mikro ve nano boyutlarda oluşturdukları filmler incelenmiştir [71]. Çalışmalarında APTES molekülüne ait 399,6 eV'da (-NH₂) ve 401,3 eV'da (-NH₃⁺) olmak üzere iki ayrı N 1s piki gözlemişlerdir.

Şekil 5.12 ve Çizelge 5.4'de Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumu ve bağlanma enerjileri gösterilmiştir. Si-APTES-CPAD yüzeylerin şekil 5.9'daki XPS spektrumunda bağlanma enerjileri sırasıyla 235 eV ve 163 eV olan S 2s ve S 2p pikleri görülmektedir. Si-APTES-CPAD yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumuna bakıldığında bağlanma enerjileri 162,4 eV ve 164,0 eV olan sırasıyla S=C ve S-C gruplarına ait olan iki ayrı pik gözlenmiştir. RAFT ajanının yapısından gelen S=C ve S-C gruplarına ait piklerin varlığından yüzeye RAFT ajanının immobilize edildiğini söyleyebiliriz.



Şekil 5.12. (a) APTES bağlanmış yüzeyler için (b) APTES-CPAD bağlanmış yüzeyler için yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumları

Çizelge 5.4. Hazırlanılan yüzeylerin yüksek çözünürlüklü S 2p XPS yöntemiyle belirlenen bağlanma enerjileri

Hazırlanılan Yüzey	S 2p	
	C=S	C-S
Si-APTES	-	-
Si-APTES-CPAD	162,4	164,0

Literatürde, Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada RAFT polimerizasyonu ile yüzeyde PEGMA ve PGMA fırçalarının sentezini gerçekleştirmişlerdir [6]. Yüzeye immobilize edilen RAFT ajanının S 2p XPS spektrumunda bağlanma enerjileri 163,9 eV ve 165,1 eV olan sırasıyla S=C ve S-C pikleri gözlenmiştir. Peng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise yüzeye

CTA olarak metoksikarbonilfenilmetil ditiyobenzoat (MBPA) immobilize edilmiştir [74]. Yüzeye immobilize edilen RAFT ajanının S 2p XPS spektrumunda bağlanma enerjileri 161,6 eV ve 162,9 eV olan sırasıyla S=C ve S-C pikleri gözlenmiştir.

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi sonuçları göz önüne alındığında, APTES ve APTES-CPAD bağlı yüzeyler için elde edilen C 1s, N 1s ve S 2p XPS spektrumları silikon disk yüzeyinde amino uç gruplu tabakaların oluşturulduğunu ve bu yüzeylerin üzerine RAFT ajanı olarak CPAD'ın immobilize edildiğini göstermiştir.

5.2.4. Yüzey kalınlığı

Hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları elipsometri ile belirlenmiştir. 532 nm lazer kullanılmış ve ölçümler 70° açıda alınmıştır. Ayrıca ölçümleri gerçekleştirebilmek için Si, SiO₂, organik katman ve hava olmak üzere dört katmanlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde SiO₂ kalınlığı, 2,91nm, kırılma indisleri ise sırasıyla; 3,8650, 1,4605, 1,50, 1,000 alınmıştır. Ölçümler hazırlanan yüzeylerin üç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir.

Si-APTES, Si-APTES-CPAD kalınlıkları sırasıyla 0,6±0,2 nm ve 1,5±0,4 nm olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.5. Si-OH, Si-APTES, Si-APTES-CPAD yüzeylerin kalınlıkları

Yüzey	Kalınlık (nm)
Si-OH	-
Si-APTES	0,6
Si-APTES-CPAD	1,5

Literatürde APTES molekülü kullanılarak hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları ile ilgili olarak farklı değerler bulunmaktadır. Stenzel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada %1(v/v)'lik APTES çözeltisinde 60 °C'de 1 saat bekletilme süresi sonucunda silikon yüzeyler üzerinde oluşan filmlerin kalınlıkları 4,0 nm olarak belirlenmiştir [69]. Denise ve çalışma arkadaşlarıncı gerçekleştirilen bir çalışmada ise silikon yüzeyler üzerine amino uç gruplu filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, hazırlanan hidroksil sonlanmış yüzeyler %1'lik APTES çözeltisinde 4 dakika 60 °C'de bekletilmiştir. Elde edilen APTES filmlerinin kalınlıkları yaklaşık olarak 0,9 nm olarak bulunmuştur [75].

Yuan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüzeyler üzerinde amino uç gruplu filmler hazırlanmış ve yüzeye zincir transer ajanı olarak CPAD'ın immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. CPAD bağlı yüzeyde oluşan filmlerin kalınlığı 1,8 nm olarak belirlenmiştir [70].

Amin sonlu yüzeylerin CPAD ile reaksiyonu yüzeylerin kalınlığının 0,6 nm'den 1,5 nm'ye artması ile sonuçlanmıştır. Bu da yüzeydeki amin grupları ile CPAD'ın karboksilik asit ucu arasında amit bağının oluşması ile yüzeye RAFT ajanının immobilize edildiğini göstermektedir.

5.2.5. Yüzey ıslanabilirliği

Yüzeylerin üzerinde oluşturulan tekli ve çoklu tabakaların hidrofilik-hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yüzeylerin su değme açısı ölçümleri alınmıştır. Hidroksillenmiş, APTES molekülleri bağlanmış ve CPAD immobilize edilmiş yüzeylerin su değme açısı sonuçları ve oluşan damlacıklarının görüntüleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Hidroksillenmiş, APTES, APTES ve CPAD bağlanmış silikon diskler için elde edilen su değme açısı değerleri ve görüntüleri

Yüzey	Su değme açısı (°)	
Si-OH	2,8±0,2°	
Si-APTES	68,4±0,4°	
Si-APTES-CPAD	58,9±0,2°	

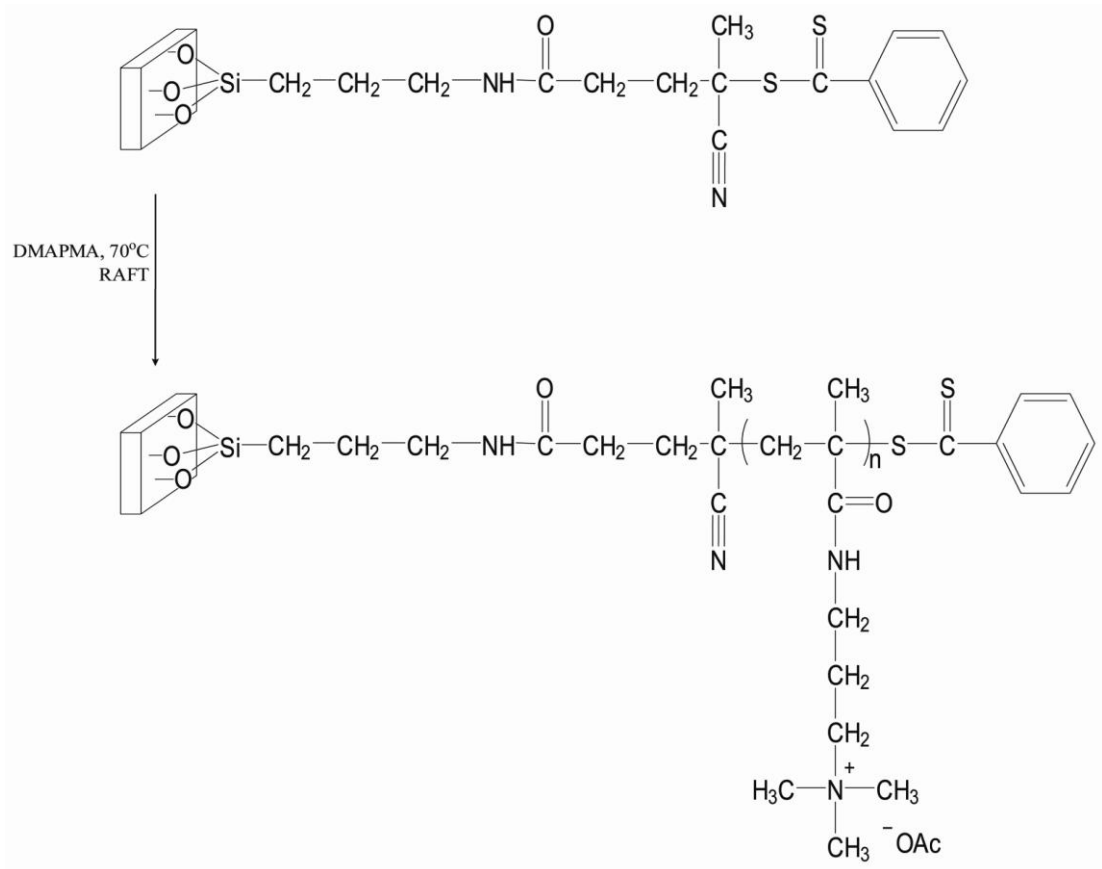
Hidroksillenmiş, APTES molekülleri bağlanmış ve CPAD immobilize edilmiş yüzeylerin su değme açıları sırasıyla 2,8°, 68,4° ve 58,9° olarak belirlenmiştir. Hidroksillenmiş yüzeylerin değme açısı sıfıra oldukça yakındır. Bunun nedeni ıslak aşındırma-uv/ozon yöntemi sonucunda yüzeyde oluşturulan hidroksil gruplarının hidrofilik karakterde olması olabilir. Si-APTES yüzeyine CPAD immobilizasyonu ile değme açısının 68,4°'den 58,9°'ye düştüğü gözlenmiştir. Böylece Si-APTES-CPAD yüzeyinin Si-APTES yüzeyine oranla daha hidrofilik olduğu söylenebilir.

Literatürde hidroksillenmiş yüzeylerin su değme açısı değerleri farklılık göstermektedir. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada hidroksillenmiş yüzeylerin su değme açısı 3° olarak belirlenmiştir [20]. Manifar ve arkadaşları ise aynı yüzeyler için su değme açısını 2° olarak ölçmüşlerdir [76].

Literatürde, %1'lik APTES çözeltisi kullanılarak hazırlanan silikon yüzeylerin su ile ölçülen değme açısı 50° olarak belirlenmiştir [69]. Bir diğer çalışmada, %5'lik APTES çözeltisi kullanılarak hazırlanan yüzeylerin su değme açısı değeri ise 68° olarak belirlenmiştir [70]. Aynı çalışmada CPAD bağlı yüzeyin su değme açısı ise 66° olarak ölçülmüştür. Genel olarak APTES bağlı yüzeylerin değme açılarının 42° ile 72° arasında değiştiği gözlenmiştir [20,75].

5.3. Yüzeyden Sentezlenen PDMAPMA Fırçalarının Karakterizasyonu

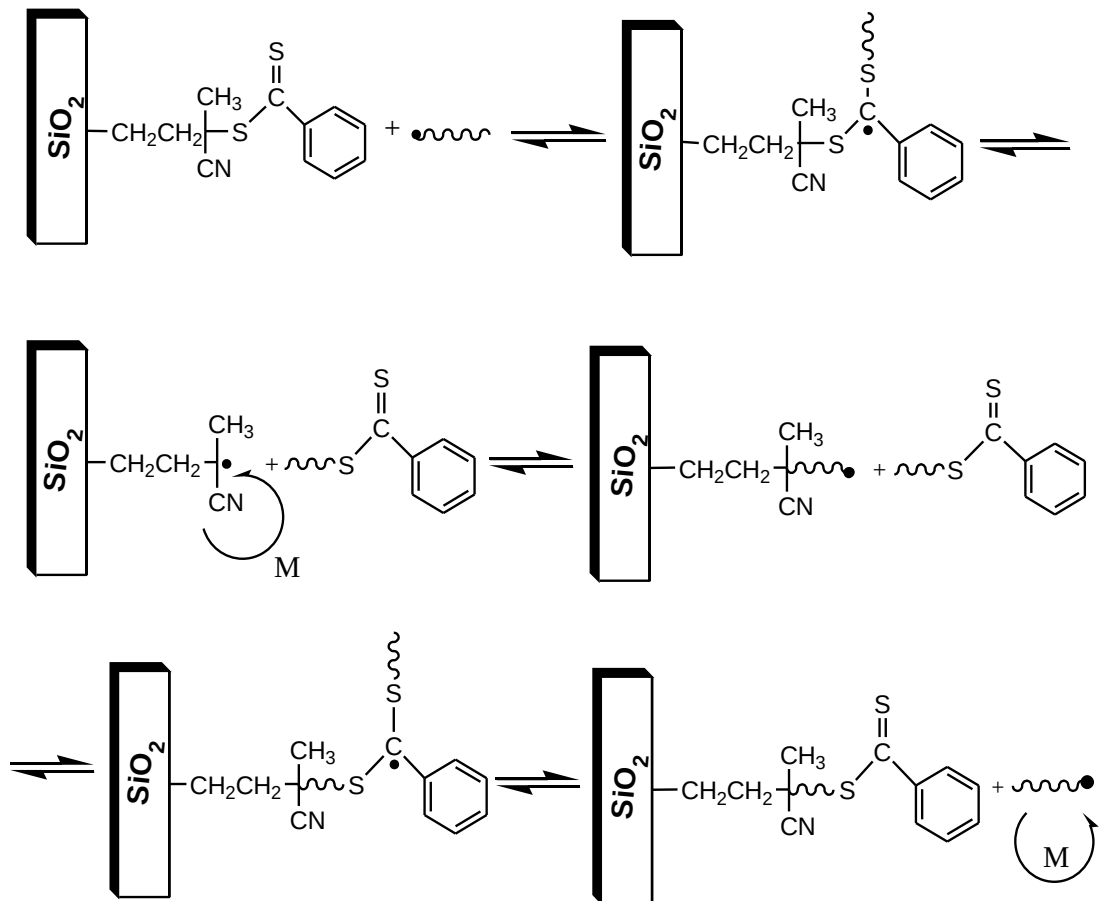
DMAPMA'nın RAFT ajanı immobilize edilmiş yüzeyden tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu serbest RAFT ajanı olarak 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. PDMAPMA katyonik fırçaların sentezi

Monomer çözeltisi sadece başlatıcı içermez aynı zamanda serbest RAFT ajanı da içermektedir. Ortama ilave edilen serbest RAFT ajanı çözeltideki sonlanma reaksiyonlarını önleyerek sistemin yaşayan özelliğinin korunmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte serbest RAFT ajanı polimerin molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılabilecek serbest polimerlerin üretilmesini de sağlar.

CPAD immobilize edilmiş Si(100) disk yüzeyinde ve çözelti ortamında PDMA-PMA zincirlerinin büyümesinin Şekil 5.14'de gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 5.14. Silikon disk yüzeyinde ve çözeltide PDMA-PMA zincirlerinin büyümesi

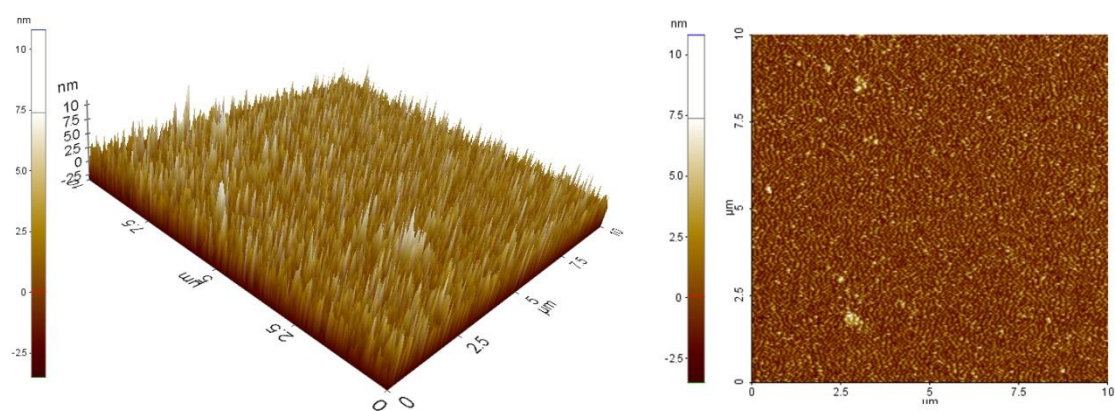
Çözeltideki DMAPMA'nın ısısal başlatılmasıyla oluşan zincir radikalleri silikon disk yüzeyindeki PhC(S)S gruplarıyla hızla reaksiyona girer. Parçalanmadan sonra PhC(S)S sonlu polimer zincirleri çözeltiye serbest bırakılır ve yüzeydeki zincir radikalleri PDMAPMA bağlı silikon disk yüzeyinden monomerin polimerizasyonunu başlatır. Çözeltideki (4) yada silikon disk yüzeyindeki (1) zincir radikali çözeltideki (2) yada yüzeydeki (3) RAFT ajanı ile reaksiyona girerken lineer bir zincir çözeltiye ayrılır. Ayrılan bu zincire çözeltide monomerlerin katılmasıyla zincir büyümeye devam eder. Yüzeyde PDMAPMA zincirlerinin büyümesinin bu şekilde ortamdaki monomer derişimi tükenene kadar katılma-parçalanma mekanizması üzerinden gerçekleştiği düşünülmüştür.

5.3.1. Yüzey topolojisi

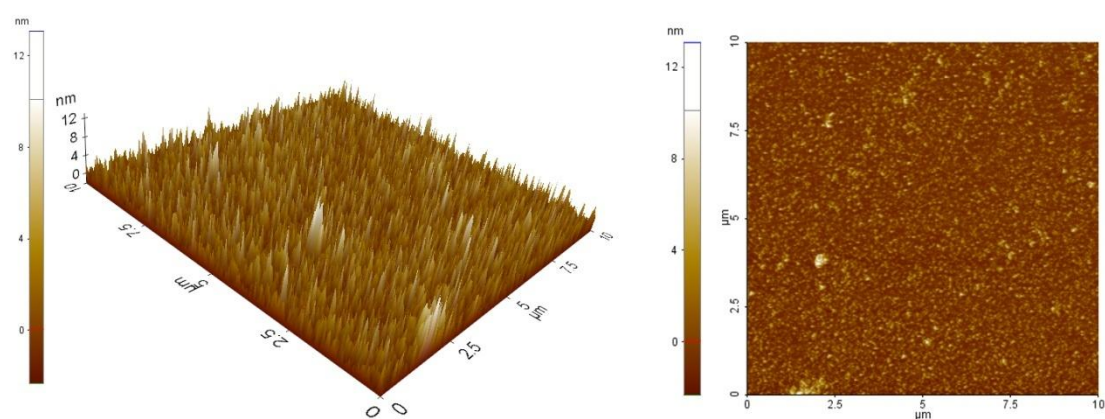
Yüzeyde başlatılan RAFT yöntemiyle modifiye edildikten sonra silikon disklerin topolojisindeki değişim AFM ile incelenmiştir. Bu amaçla farklı sürelerde polimerizasyon çözeltisinden alınan Si-PDAPMA yüzeylerinin yüzey topolojisi belirlenmiştir. Şekil 5.15'de sırasıyla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 saat sonunda çözeltiden alınan Si-PDAPMA yüzeylerinin 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey topolojileri gösterilmiştir.

2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntülerine bakıldığı zaman silikon disk yüzeyinde PDAPMA fırçalarının sentezlendiği görülmektedir. Bölüm 5.2.1'de Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeyleri için RMS değerleri sırasıyla 0,3 ve 1,47 nm ölçülmüşken yüzeyde PDAPMA fırçaları sentezlendikten sonra RMS değerlerinin arttığı görülmüştür. RMS değerlerindeki bu değişim fonksiyonelleştirilmiş silikon disk yüzeyinde RAFT polimerizasyonunun düzenli olarak gerçekleştirildiğini göstermektedir.

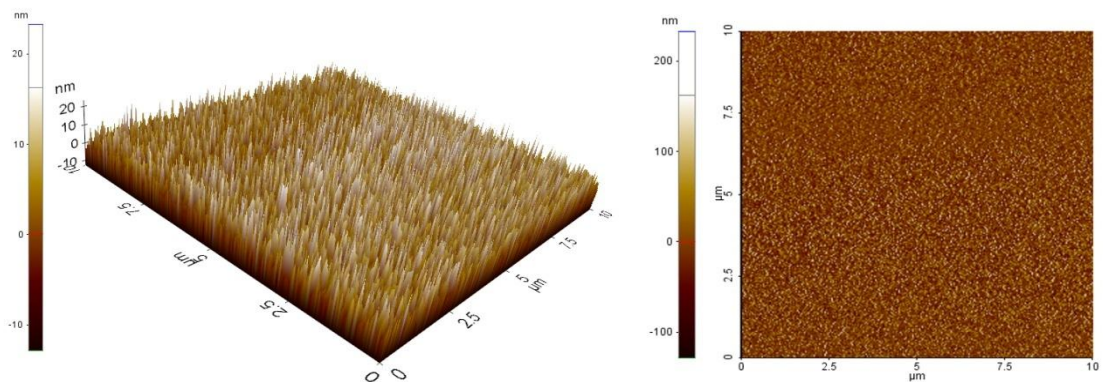
(a)



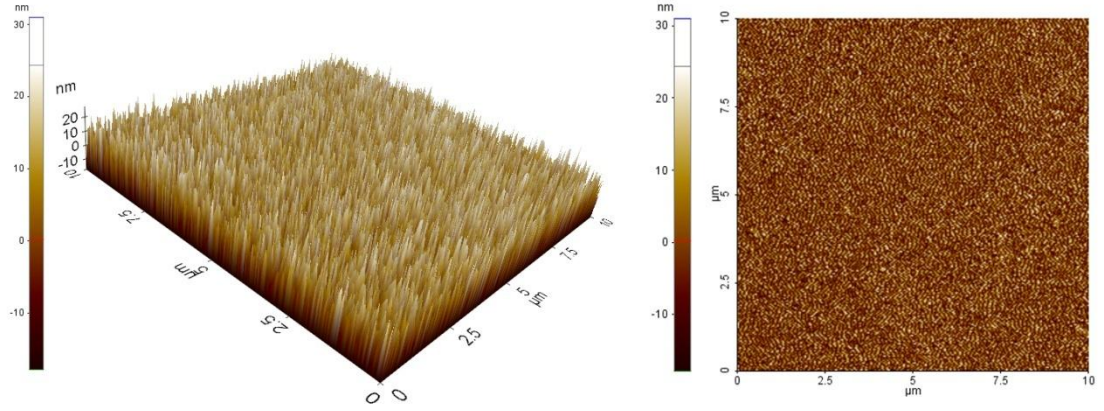
(b)



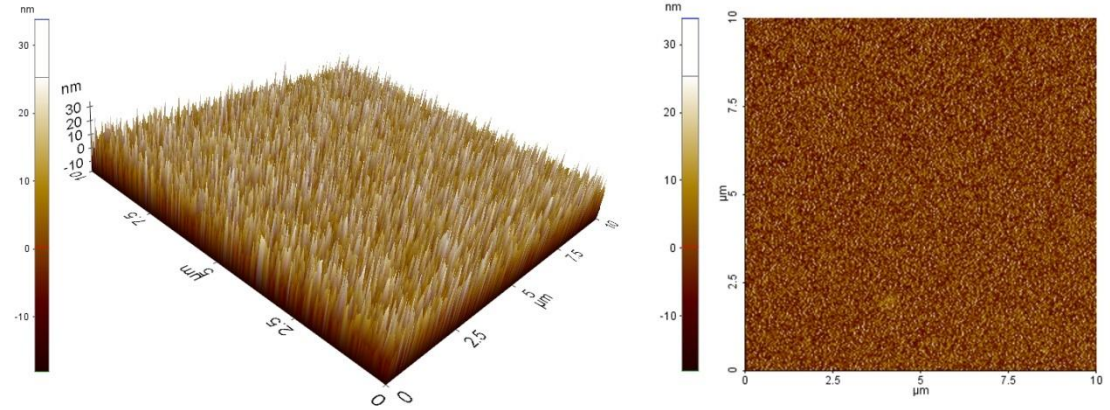
(c)



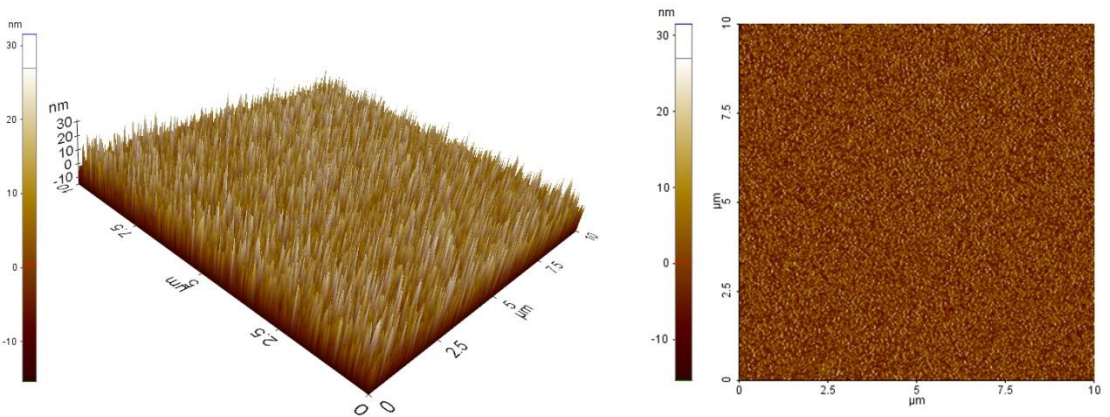
(d)



(e)



(f)



Şekil 5.15. Si-PDMAPMA polimer fırçaların (a) 1 saat (b) 2 saat (c) 4 saat (d) 6 saat (e) 8 saat (f) 10 saat bekletilme süresi sonunda 3-boyutlu ve 2-boyutlu AFM görüntüleri

Hazırlanan yüzeylere ait yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri Çizelge 5.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. Farklı sürelerde hazırlanmış Si-PDMAPMA yüzeylerin RMS değerleri

Zaman (saat)	RMS(nm)
1	2,799
2	2,106
4	2,070
6	1,731
8	1,703
10	1,217

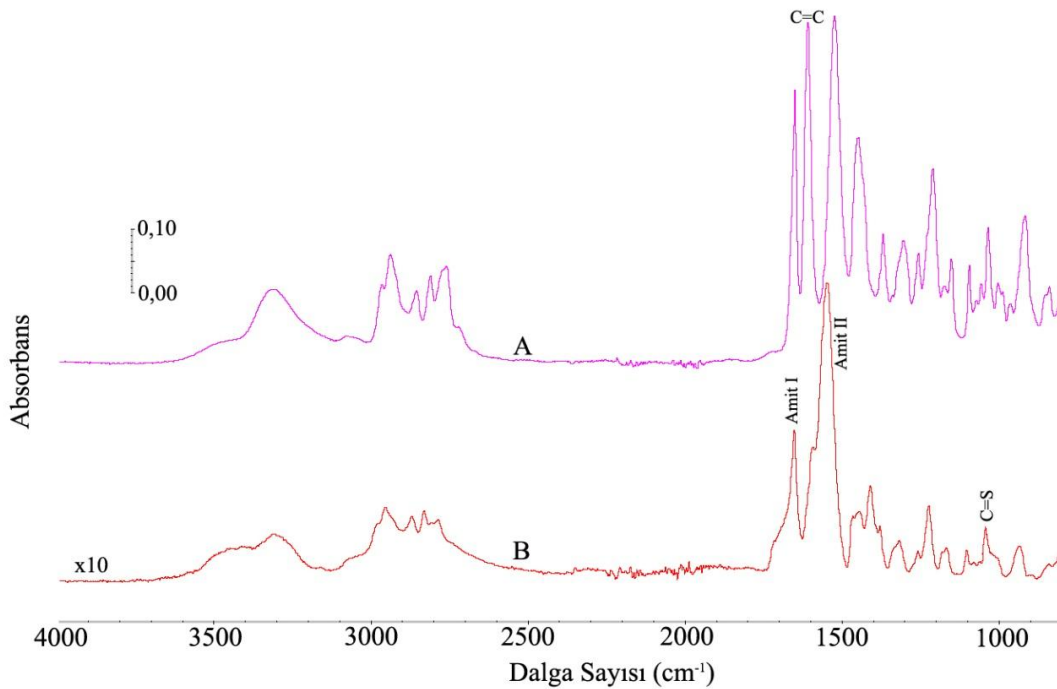
Farklı sürelerde alınan Si-PDMAPMA yüzeylerinin 2-boyutlu ve 3-boyutlu AFM görüntüleri ve RMS değerleri incelendiğinde polimerizasyon süresinin başlangıcında PDMAPMA bağlı yüzeylerin pürüzlülüğünün daha yüksek olduğu ve tam olarak homojen olmayan yüzeylerin elde edildiği görülmüştür. Polimerizasyon süresi arttıkça yüzeylerin pürüzlülüğünün azaldığı, fırça kalınlığının arttığı, homojen ve düzgün fırçaların sentezlendiği görülmektedir.

Bildiğimiz kadarı ile literatürde DMAPMA kullanılarak hazırlanan yüzeylerin AFM ile yüzey karakterizasyonunun yapıldığı herhangi bir çalışma yoktur. Bununla birlikte Zhai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Si(100) yüzeyinde RAFT polimerizasyonu ile PDMAPS fırçaları sentezlenmiştir [77]. 12 saat sonunda PDMAPS bağlı yüzeylerin RMS değeri 1,1 nm olarak ölçülmüş ve homojen, düzgün fırçaların elde edildiği görülmüştür.

5.3.2.Yüzeyin yapısal karakterizasyonu

Yüzeyde sentezlenen PDMAPMA fırçalarının yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR spektrumu alınmıştır. Şekil 5.16’da DMAPMA (A) ve Si-PDMAPMA (B)’ya ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Silikon disk

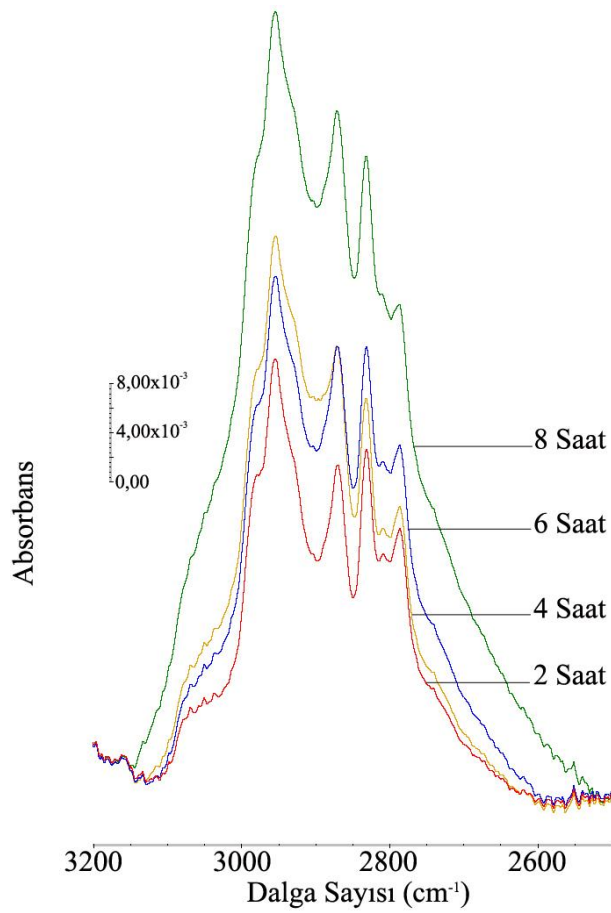
yüzeyinden alınan spektrumun şiddetinin DMAPMA'ya göre daha düşük gözlenmesine rağmen FT-IR spektrumunda silikon disk yüzeyinde RAFT tekniği ile polimerin oluşturulduğu görülmektedir. DMAPMA'ya ait FT-IR spektrumunda C=C ikili bağına ait bant 1616 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Si-PDMAPMA yüzeyine ait FT-IR spektrumunda ise 1616 cm^{-1} 'de bir omuz görülmektedir. Bu durum polimerizasyonun gerçekleştiğini ancak az da olsa polimerleşmeden kalan monomerin yüzeyde varlığını göstermektedir. Si-PDMAPMA'ya ait FT-IR spektrumunda 1650 cm^{-1} 'de Amit I ve 1550 cm^{-1} 'de Amit II bandı görülmektedir. Kullanılan RAFT ajanından gelen ve CN gruplarına ait bandın şiddeti oldukça düşüktür ve yüzeyden alınan FT-IR spektrumunda CN grubuna ait bant görülmemektedir. RAFT ajanından kaynaklanan C=S ikili bağına ait bant ise 1043 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 5.16. (A) DMAPMA, (B) Si-PDMAPMA FT-IR spektrumları

Şekil 5.17'de farklı sürelerde polimerizasyon çözeltisinden alınan Si-PDMAPMA yüzeylerin FT-IR spektrumları görülmektedir. Spektrumda $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine ait bantlar

görülmektedir. Polimerizasyon süresinin artmasıyla absorbansın da arttığı belirlenmiştir. Polimerizasyon süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması nedeniyle C-H gerilmelerinin şiddeti artmıştır. Bu durum polimerizasyon süresi ile polimerizasyon derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğünü göstermektedir.

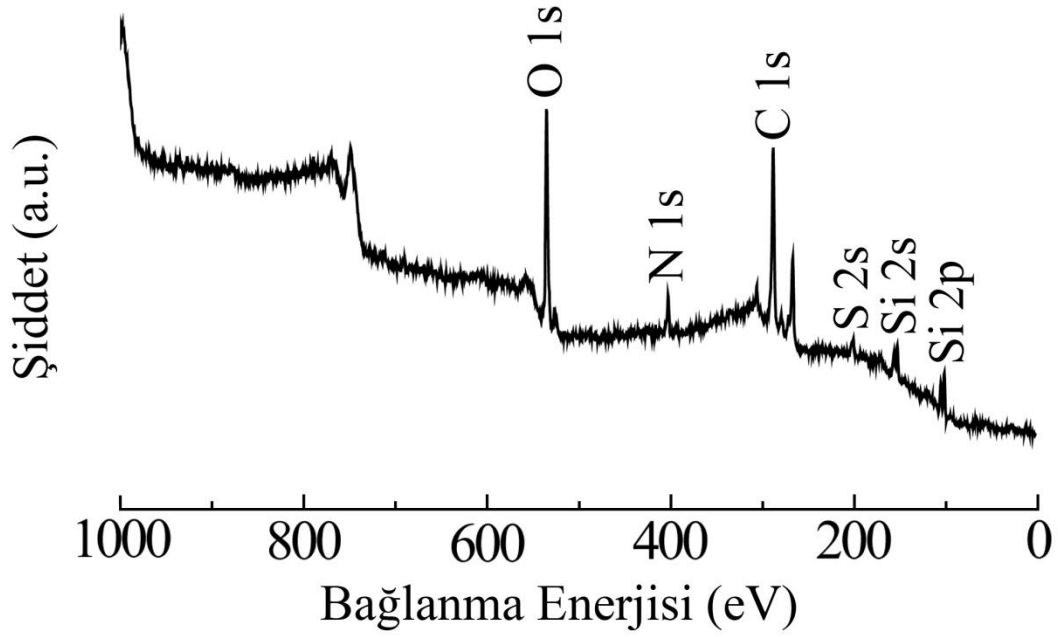


Şekil 5.17. Si-PDMAPMA FT-IR spektrumları (3200-2500 cm^{-1})

5.3.3. Yüzeyin kimyasal bileşimi

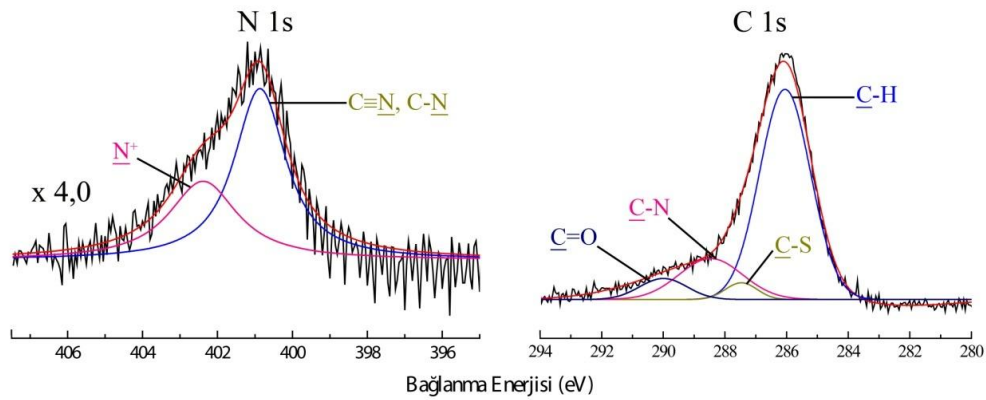
Hazırlanan Si-PDMAPMA yüzeylerin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümü alınarak kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Şekil 5.18'de Si-PDMAPMA yüzeyinin XPS spektrumu gösterilmiştir. Si-PDMAPMA yüzeyinin XPS spektrumu bölüm 5.2.3'deki Si-APTES ve Si-APTES-CPAD

yüzeylerine ait XPS spektrumları ile karşılaştırıldığında C 1s ve N 1s piklerin şiddetinin arttığı Si 2s ve Si 2p piklerinin şiddetinin ise azaldığı görülmektedir. Bu durum yüzeyde polimer fırçaların sentezlendiğine kanıt oluşturmaktadır.



Şekil 5.18. Si-PDMAPMA yüzeyinin XPS spektrumu

Şekil 5.19'da Si-PDMAPMA yüzeyinin yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s XPS spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.19. Si-PDMAPMA yüzeyinin yüksek çözünürlüklü C 1s ve N 1s XPS spektrumları

Yüksek çözünürlüklü C 1s XPS spektrumuna bakıldığında PDMAPMA'nın yapısında bulunan kimyasal çevresi farklı olan dört karbon atomuna ait pikler görülmektedir: (1) ~285,5 eV'da C-H, (2) ~287,0 eV'da C-S, (3) ~288,5 eV'da C-N ve (4) ~289,0eV'da C=O. N 1s spektrumuna bakıldığında iki tane pik gözlenmiştir. ~402,5 eV'da C-N⁺ grubuna ait pik, ~400,5 eV'da ise C-N(CH₃)₂, N-C=O ve C≡N gruplarına ait pik gözlenmiştir.

Çizelge 5.8. Si-PDMAPMA yüzeyleri için XPS yöntemiyle belirlenen yüzey bileşimi

Yüzey	Süre(saat)	C/N	C/S
Si-DMAPMA	1	9,5	10,37
Si-DMAPMA	2	8,06	11,28
Si-DMAPMA	4	8,31	12,95
Si-DMAPMA	6	8,44	14,45
Si-DMAPMA	8	7,86	27,93
Si-DMAPMA	10	10,94	35

Çizelge 5.8'de farklı sürelerde alınan Si-PDMAPMA yüzeyleri için XPS yöntemiyle belirlenen C/N ve C/S oranları yer almaktadır. Monomerin yapısında karbon ve azot atomlarının bulunması nedeniyle polimerizasyon süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması C 1s ve N 1s piklerinin şiddetlerinin aynı oranda artmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda polimerizasyon süresinin artması ile C/N oranında önemli bir değişim olmamıştır. C/N oranındaki küçük farklılıklar havadan kaynaklanan kirlenmelerden dolayı olabilir.

XPS spektrumunda gözlenen S 2s piki polimer zincirlerinin ucunda bulunan tiyokarboniltiyo grubundan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden polimerizasyon süresinin artması ile S 2s pikinin şiddetinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Çizelge 5.8'e bakıldığında polimerizasyon süresi arttıkça C/S

oranının da arttığı görülmektedir. Bu durum polimerizasyon süresi ile polimerizasyon derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğünü göstermektedir.

Bildiğimiz kadarı ile literatürde DMAPMA kullanılarak hazırlanan yüzeylerin XPS ile yüzey karakterizasyonunun yapıldığı herhangi bir çalışma yoktur. Bununla beraber Zhai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, N,N'-dimetil(metilmetakriloil etil) amonyum propan sülfonat (DMAPS)'ın Si(100) yüzeyinde RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [77]. C-N(CH₃)₂ ve C≡N grublarına ait pik 399,5 eV'da, C-N⁺ grubuna ait pik ise 402 eV'da gözlenmiştir. Aynı çalışmada ~285 eV'da -CH₂-, ~287,5 eV'da C-N⁺ ve ~289,0 eV'da C=O gruplarına ait pikler gözlenmiştir.

5.3.4. Yüzey kalınlığı

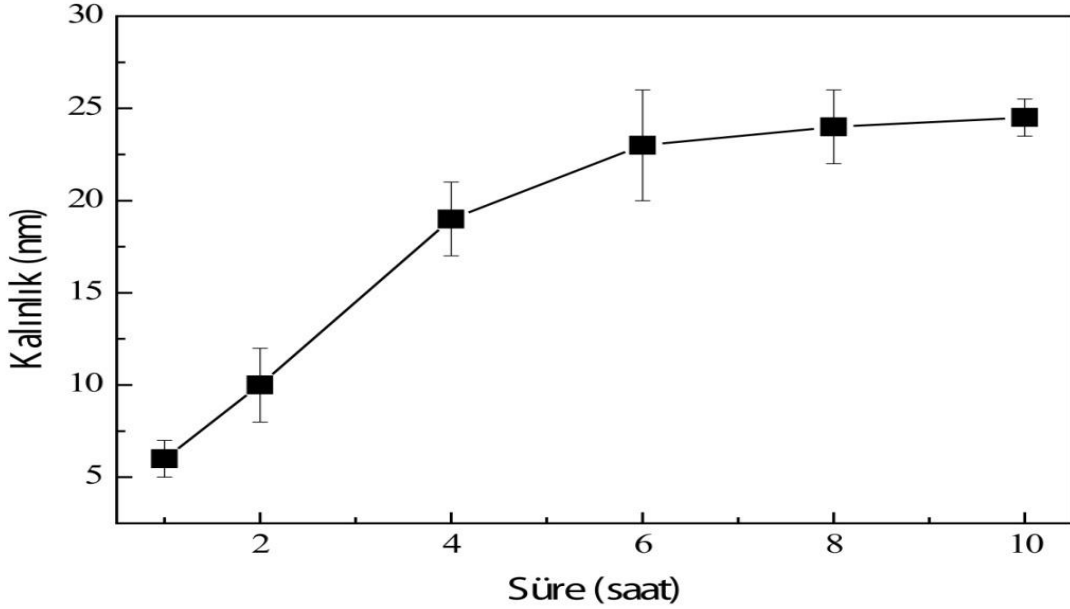
Farklı sürelerde alınan Si-PDMPMA yüzeylerin elipsometre ile kalınlıkları ölçülmüştür. Çizelge 5.9'da süre ile Si-PDMPMA yüzeylerin kalınlık değerlerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 5.9. Si-PDMPMA yüzeylerin kalınlık değerlerinin süre ile değişimi

Süre (saat)	Kalınlık (nm)
1	6±1
2	10±2
4	19±2
6	23±3
8	24±2
10	25±1

Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi polimerizasyon süresi arttıkça yüzey kalınlıklarının da arttığı gözlenmiştir. PDMPMA polimerik fırçaların kalınlığı 1 saat sonunda 6 nm ve 10 saat sonunda 24,5 nm olarak belirlenmiştir. Bu

durum reaksiyon süresi ile polimerik fırçaların yüzey kalınlıklarının istenilen düzeyde tutulabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.20. CTA olarak Si-ATES-CPAD'ın kullanıldığı silikon disk yüzeyinden DMAPMA'nın RAFT polimerizasyonu için zamana karşı film kalınlığının değişimi

Şekil 5.20'de polimer fırça kalınlığının zamanla değişim grafiği görülmektedir. Grafiğe bakıldığından PDMAPMA fırçalarının kalınlığının ilk 5 saat sonuna kadar doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. 5. saatten sonra ise doğrusallıktan sapma gözlenmiştir. Zamanla fırça kalınlığındaki artışın doğrusal olması nedeniyle yöntemin kontrollü olduğu söylenebilir. Yaklaşık 5 saat sonunda ortamdaki monomer derişimi azaldığı için doğrusallıktan sapmanın gerçekleştiği söylenebilir.

Literatürde Stenzel ve arkadaşları N-izopropilakrilamiti kullanarak RAFT yöntemi ile silikon disk yüzeyinde uyarı-cevap polimer fırçalarını sentezlemişler ve zamanla fırça kalınlığının değişimini incelemişlerdir [69]. 2,0, 2,5 ve 3,0 saat sonunda elipsometre ile fırça kalınlıkları sırasıyla 15 nm, 17 nm ve 27 nm olarak ölçülmüş ve fırça kalınlığının zamanla doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir

başka çalışmada ise Si(111) yüzeyinde PMMA fırçaları RAFT yöntemi ile sentezlenmiş ve fırça kalınlıklarının zamanla doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir [7].

5.3.5. Yüzey ıslanabilirliği

Farklı sürelerde alınan Si-PDMAPMA yüzeylerin su değme açısı ile yüzey hidrofiliği ve histerizi ölçümleri ile de yüzeylerin pürüzlülüğü hakkında bilgiler toplanmıştır. Si-PDMAPMA yüzeylerin su değme açısı $49,2 \pm 0,2^\circ$ olarak belirlenmiştir. Böylece Si-PDMAPMA yüzeylerin Si-APTES-CPAD yüzeylerinden daha hidrofilik karakterde olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca Çizelge 5.10'da ileri ve geri yöndeki değme açıları görülmektedir. İleri ve geri yöndeki değme açıları arasındaki fark ($\theta_h = \theta_a - \theta_r$) pürüzlülüğün bir ölçüsü olan histerizi verir [78]. Histerizi yüzeyin mikro seviyedeki yapısına bağlıdır [79]. Polimerizasyon süresinin artmasıyla histerizi değerinin 26° 'den 4° 'ye düştüğü çizelge 5.10'da görülmektedir. Histerizi değerinin küçük çıkması silikon disk yüzeyinde oluşturulan polimerik fırçaların homojen olduğunu başka bir değişle yüzey pürüzlülüğünün düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca histerizi değerlerinin düşük çıkması polimer kaplamasının adacık şeklinde heterojen bağlanmanın olmadığını göstermektedir ($\theta_h > 20$ düşük bağlanma yoğunluğu ve adacık şeklinde heterojen bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir) [80]. Histerizi değerleri artan polimerizasyon süresi ile azalmaktadır. Bu durumda polimerizasyon ilerledikçe polimer fırçaların uzunluklarının birbirine daha yakın olduğu ve daha homojen fırçaların elde edildiği söyleyebilir.

Çizelge 5.10. Si-PDMAPMA yüzeylerin histerizi değerlerinin süre ile değişimi

Süre (saat)	İleri değme açısı , θ_a (°)	Geri değme açısı , θ_r (°)	Histerizi (°)
1	56	30	26
2	50	33	17
4	46	36	10
6	54	45	9
8	52	46	6
10	52	48	4

Literatürde amino uç gruplu yüzeylerin su değme açısı değerlerinin genel olarak 20 ile 70° arasında değiştiği rapor edilmiştir [75]. Rowe-Konopacki ve Boyes yaptıkları bir çalışmada silikon disk yüzeyinde RAFT yöntemi ile (PMMA)-b-poly(2-(dimetilamino)etil metakrilat) (PDMAEMA) fırçalarını sentezlenmişler ve amin uçlu yüzeyin değme açısını 60° bulmuşlardır.

6. SONUÇLAR

1. Zincir transfer ajanı olarak kullanılan 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD)'ın sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiş ve sentez aşamasının yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. $C\equiv N$, $C=O$, $-OH$ ve $C=S$ gruplarına ait bantların varlığı CPAD sentezinin gerçekleştirildiğine kanıt oluşturmaktadır.
2. 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) molekülü kullanılarak amino uç gruplu fonsiyonelleştirilmiş Si(100) yüzeyler hazırlanmış ve bu yüzeylere CPAD immobilize edilmiştir.
3. Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin yapısal karakterizasyonu için ATR-FTIR spektrumu alınmıştır. APTES'in $-NH_2$ grubu ile CPAD'nin $-COOH$ grubu arasında meydana gelen amit bağı nedeniyle Si-APTES-CPAD yüzeyinden alınan FT-IR spektrumunda CPAD'ye ait $C=O$ gerilmesi yerine Amit I ve Amit II bandı yer almaktadır. Bu durum RAFT ajanının APTES bağlı yüzeye immobilizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.
4. Hazırlanan Si-APTES ve Si-APTES-CPAD yüzeylerinin kalınlıkları elipsometre cihazı kullanılarak sırası ile 0,6 ve 1,5 nm olarak bulunmuştur. Kalınlıktaki bu artış yüzeye zincir aktarım maddesinin immobilize edildiğini göstermiştir.
5. Yüzeylerin kimyasal bileşimi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak belirlenmiştir. XPS analizlerinden elde edilen C 1s, N 1s ve S 2p pikleri, APTES ve CPAD moleküllerinin yüzeyler üzerindeki varlığına bir kanıt oluşturmaktadır.
6. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile hazırlanan yüzeylerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri ve RMS değerleri belirlenmiştir. APTES ve APTES-CPAD bağlanmış Si(100) yüzeylerinin AFM görüntülerinden RMS

değerleri sırası ile 0.3 ve 1,47 nm olarak tespit edilmiştir. RMS değerindeki bu artış yüzeye APTES ve CPAD moleküllerinin bağlandığını göstermiştir.

7.Yüzeylerin hidrofilik ve hidrofobik karakterleri değme açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hidroksillenmiş, APTES molekülleri bağlanmış ve CPAD immobilize edilmiş yüzeylerin su değme açıları sırasıyla 2,8°, 68,4° ve 58,9° olarak belirlenmiştir. Su değme açısı ölçümleri Si-APTES-CPAD yüzeyinin Si-APTES yüzeyine oranla daha hidrofilik olduğu göstermiştir.

8.RAFT ajanı immobilize edilmiş yüzeyden DMAPMA'nın polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PDMAPMA fırçalarının kalınlıklarının zamanla değişimi incelenmiştir.

9.ATR-FTIR spektroskopisi ile farklı sürelerde polimerizasyon çözeltisinden alınan Si-PDMAPMA yüzeylerinin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. FT-IR spektrumlarında 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki simetrik ve asimetrik C-H gerilmelerine ait bantlara bakıldığında polimerizasyon süresinin artmasıyla yaşayan polimer zincirlerine katılan monomer sayısının artması nedeniyle C-H gerilmelerinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu durum polimerizasyon süresi ile polimerizasyon derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların kalınlığının arttığını göstermektedir.

10.Si-PDMAPMA yüzeylerinin kalınlıkları elipsometre cihazı kullanılarak 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 saat sonunda sırası ile 6, 10, 19, 23, 24 ve 25 nm olarak ölçülmüştür. Polimerizasyon süresi arttıkça yüzey kalınlıklarının da arttığı görülmüştür. Bu durum reaksiyon süresi ile polimerik fırçaların yüzey kalınlıklarının istenilen düzeyde tutulabileceğini göstermiştir.

11.Hazırlanan Si-PDMAPMA yüzeylerin X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümü alınarak kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Zamanla C 1s, N 1s, Si 2s, Si 2p piklerinin şiddetinde ve bağıl oranlarında meydana gelen

değişim polimerizasyon süresi ile polimerizasyon derecesinin arttığını ve polimerik fırçaların büyüdüğünü göstermiştir.

12.Farklı sürelerde alınan Si-PDMAPMA yüzeylerin su değme açısı ile yüzey hidrofilikliği ve histerizi ölçümleri ile de yüzeylerin pürüzlülüğü hakkında bilgiler toplanmıştır. Si-PDMAPMA yüzeylerin su değme açısı $49,2\pm0,2^\circ$ olarak belirlenmiştir. Böylece Si-PDMAPMA yüzeylerin Si-APTES-CPAD yüzeylerinden daha hidrofilik karakterde olduğu belirlenmiştir.

13.Histerizi değerleri artan polimerizasyon süresi 26° 'den 4° 'ye düşmüştür. Budurumda polimerizasyon ilerledikçe polimer fırçaların uzunluklarının birbirine daha yakın olduğu ve daha homojen fırçaların elde edildiği söylenebilir.

14.Farklı sürelerde polimerizasyon çözeltisinden alınan Si-PDMAPMA yüzeylerinin yüzey topolojisi ve RMS değerleri AFM ile belirlenmiştir. Polimerizasyon süresi arttıkça yüzeylerin RMS değerlerinin $2,799\text{nm}$ 'den $1,217\text{nm}$ 'ye düştüğü, fırça kalınlığının arttığı, homojen ve düzgün fırçaların sentezlendiği gözlenmiştir.

15.Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde RAFT polimerizasyonu ile silikon disk yüzeyinde PDMAPMA fırçalarının sentezlenebileceği ve süre ile polimerik fırçaların kalınlıklarının istenilen düzeyde tutulabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. Chong, C., Ken, P., "Nanoscience and engineering in mechanics and materials", ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, 65: 1501-1506 (2004).
2. Suryanarayana, C., Koch, C.C., "Non-equilibrium processing of materials", ***Pergamon Materials Series***, 31: 313-343 (1999).
3. Pyun, J., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., "Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization", ***Makromol. Rapid Commun.***, 24: 1043-1044 (2003).
4. Liu, C.H., Pan, C.Y., " Grafting polystyrene onto silica nanoparticles via RAFT polymerization", ***Polymer***, 48: 3679-3685 (2007).
5. Rowe, M.D., Hammer, B.A.G., Boyes, S.G., "Synthesis of surface-initiated stimuli-responsive diblock copolymer brushes utilizing a combination of ATRP and RAFT polymerization techniques", ***Macromolecules***, 41(12): 4147-4157 (2008).
6. Li, D., Luo, Y., Li, B.G., Zhu, S., "Effect of rate retardation in RAFT grafting Polymerization from silicon wafer surface", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry***, 46: 970-978 (2008).
7. Wang, L.P., Wang, Y.P., Wang, R.M., Zhang, S.C., "Preparation of polymer brushes on palygorskite surfaces via RAFT polymerization", ***Reactive & Functional Polymers***, 68: 643-648 (2008).
8. Osborne, V.L., Jones, D. M., Huck, W.T.S., " Controlled growth of triblock polyelectrolyte brushes", ***Chem. Commun.***, 26: 1838-1839 (2002).
9. Kong, X.X., Kawai, T., Abe, J., Iyoda, T., "Amphiphilic polymer brushes grown from the silicon surface by atom transfer radical polymerization", ***Macromolecules***, 34(6): 1837-1844 (2001).
10. Ito, Y., Nishi, S., Park, Y.S., Imanishi, Y., "Oxidoreduction-Sensitive control of water permeation through a polymer brushes-grafted porous membrane," ***Macromolecules***, 30: 5856-5859 (1997).
11. Boyes, S.G., Brittain, W.J., Weng, X., Cheng, S.Z.D., "Synthesis, characterization and properties of ABA type triblock copolymer brushes of styrene and methyl acrylate by atom transfer radical polymerization", ***Macromolecules***, 35: 4960-4967 (2002).
12. Milner, S.T., "Polymer brushes", ***Science***, 251: 905-914 (1991).

13. Zhao, B., Brittain, W.J., "Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules", **Prog. Polym. Sci.**, 25: 677-710 (2000).
14. Tsuji, Y., Ohno, K., Yamamoto, S., Goto, A., Fukuda, T., "Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization", **Adv. Polym. Sci.**, 197: 1-45 (2006).
15. Mori, H., Müller, A.H.E., "New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments", **Prog. Polym. Sci.**, 28: 1403-1439 (2003).
16. Boyes, S.G., Granville, A.M., Baum, M., Akgün, B., Mirous, B.K., Brittain, W.J., "Polymer brushes-surface immobilized polymers", **Surface Science**, 570: 1-2 (2004).
17. Santer, W., Rühle, J., "Motion of nano-objects on polymer brushes", **Polymer**, 45: 8279-8297 (2004).
18. Granville, A.M., Boyes, G.S., Akgün, B., Foster, D.M., Brittain, J.W., "Synthesis and characterization of stimuli-responsive semifluorinated polymer brushes prepared by Atom transfer radical polymerization", **Macromolecules**, 37: 2790-2796 (2004).
19. Senaratne, W., Andruzzi, L., Ober, K.C., "Reviews, self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current application and future perspectives", **Bio Macromolecules**, 6: 2427-2448 (2005).
20. Wang, Y.P., Pei, X.W., He, X.Y., Lei, Z.Q., "Synthesis and characterization of surface-initiated polymer brush prepared by reversible atom transfer radical polymerization", **European Polymer Journal**, 41: 737-741 (2005).
21. Rowe-Konopachi, M.D., Boyes, S.G., "Synthesis of surface initiated diblock copolymer brushes from flat silicon substrates utilizing the RAFT polymerization technique", **Macromolecules**, 40: 879 (2007).
22. Zhu, J., Zhou, J., Zhu, X., Chen, G., "Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-dithionaphthalate as a chain transfer agent", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 42: 2558-2565 (2004).
23. Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres, N., McCormick, C., "Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 43: 3141-3152 (2005).

24. Convertine, A., Lokitz, B., Lowe, A., Scales, C., Myrick, L., McCormick, C., "Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and n,n-dimethylacrylamide at room temperature", **Macromol. Rapid. Commun.**, 26: 791-795 (2005).
25. Wang, j., Matyjaszewski, K., "Living/controlled radical polymerization transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator", **Macromolecules**, 28: 7572-7573 (1995).
26. Zhang, S.H., Huang, X.A., Yao, N.S., Horvath, C., "Preparation of monodisperse porous polymethacrylate microspheres and their application in the capillary electrochromatography of macrolide antibiotics", **Journal of Chromatography A**, 948(1-2): 193-201 (2002).
27. Szwarc, M., "Living polymers. their discovery, characterization, and properties ", **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, 36: ix-xv (1998).
28. Quirk, R.P., Lee, B., "Experimental criteria for living polymerizations", **Polym. Int.**, 27: 359-360 (1992).
29. Hawker, C.J., Bosman, A.W., Harth, E., "New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations", **Chem. Rev.**, 101: 3661-3662 (2001).
30. Studer, A., Schulte, T., "Nitroxide-mediated radical processes", **Chem. Rec.**, 5: 27-28 (2005).
31. Fischer, H., Radom, L., "Factors controlling the Addition of carbon-centered radicals to alkenes-an experimental and theoretical perspective", **Angew. Chem., Int.**, 40: 1340-1341 (2001).
32. Goto, A., Fukuda, T., "Kinetics of living radical polymerization", **Prog. Polym. Sci.**, 29: 329-330 (2004).
33. Yeşilyurt, N., "Fırça tipi poli(3-hidroksialkanoat)-g-polimetilmetakrilat graft kopolimerlerin atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu", Bilim Uzmanlığı Tezi, **Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Zonguldak, 18-19 (2007).
34. Kickelbick, G., Paik, H.J., Matyjaszewski, K., "Immobilization of the copper catalyst in atom transfer radical polymerization", **Macromolecules**, 32(9): 2941-2947 (1999).
35. Matyjaszewski, K., Qui, J., Shipp, D., Gaynor, S., "Controlled/living radical polymerization Applied to water borne systems", **Macromol Symp.**, 155: 15-19 (2000).

36. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Living radical polymerization by the RAFT process", ***Aust. J. Chem.***, 58: 379-410 (2005).
37. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis", ***Polymer***, 49: 1079-1131 (2008).
38. Zard, S.Z., "On the trail of xanthates: some new chemistry from an old functional group", ***Angew. Chem. Int.***, 36: 672-673 (1997).
39. Chiefari, J., Rizzardo, E., "In handbook of radical polymerization", Çeviri Editörleri, ***T. P. Davis, K. Matyjaszewski***, New York, 263-300 (2002).
40. Rizzardo, E., Chong, Y.K., Evans, R.A., Moad, G., Thang, S.H., "Control of polymer structure by chain transfer processes", ***Macromol. Symp.***, 111: 1-2 (1996).
41. 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., "living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the raft process", ***Macromolecules***, 31: 5559-5562 (1998).
42. Corpart, P., Charmot, D., Biadatti, T., Zard, S., Michelet, D., "Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation", ***Int. Pat.***, 128: 115-116 (1999).
43. Matyjaszewski, K., "Handbook of radical polymerization", Çeviri Editörleri, ***T. P. Davis, K. Matyjaszewski***, N.J, 361-406 (2002).
44. Mitsukami, Y., Donovan, M., Lowe, A., McCormick, C., "Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT", ***Macromolecules***, 34: 2248-2256 (2001).
45. Biasutti, J., Davis, T., Lucien, F., Heuts, J., "Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension", ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry***, 43: 2001-2012 (2005).
46. Chiefari, J., Mayadunne, R.T.A., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M.A., Thang, S.H., "Thiocarbonylthio compounds (S:C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). effect of the activating group Z", ***Macromolecules***, 36: 2273-2283 (2003).

47. Chong, Y.K., Krstina, J., Le, T.P.T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Thiocarbonylthio compounds [S:C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). role of the free-radical leaving group (R)", **Macromolecules**, 36: 2256-2272 (2003).
48. Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C.O., Charleux, B., "Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) ", **Polymer**, 44: 4101-4107 (2003).
49. Lai, J.T., Filla, D., Shea, R., "Functional polymers from novel carboxylterminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents", **Macromolecules**, 35: 6754-6756 (2002).
50. Convertine, A.J., Ayres, N., Scales, C.W., Lowe, A. B., McCormick, C.L., "Facile, controlled, room-temperature RAFT polymerization of N-isopropylacrylamide", **Biomacromolecules**, 5: 1177–1180 (2004).
51. Pai, T.C., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., Stenzel, M.H., "Synthesis of amphiphilic block copolymers based on poly(dimethylsiloxane) via fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization", **Polymer**, 45: 4383-4389 (2004).
52. Sumerlin, B.S. , Donovan, M.S., Mitsukami, Y., Lowe, A.B., McCormick, C.L., "Water-soluble polymers. 84. Controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamido monomers via RAFT", **Macromolecules**, 34: 6561-6564 (2001).
53. Yusa, S., Shimada, Y., Mitsukami, Y., Yamamoto, T., Morishima, Y., "pH-responsive micellization of amphiphilic diblock copolymers synthesized via reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization", **Macromolecules**, 36: 4208-4215 (2003).
54. Li, Y., Lokitz, B.S., McCormick, C.L., "Thermally responsive vesicles and their structural "locking" via polyelectrolyte complex formation", **Angew. Chem.**, 118: 5924-5927 (2006).
55. Wang, R., Lowe, A.B., "RAFT polymerization of styrenic-based phosphonium monomers and a new family of well-defined statistical and block polyampholytes", **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 45: 2468-2483 (2007).
56. Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W., McCormick, C.L., "Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamide monomer in aqueous media via the RAFT process", **Macromolecules**, 37: 2728-2737 (2004).

57. Donovan, M.S., Lowe, A.B., Sanford, T.A., McCormick, C.L., "Sulfobetaine- containing diblock and triblock copolymers via reversible addition– fragmentation chain transfer polymerization in aqueous media", **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 41: 1262-1281 (2003).
58. Donovan, M.S., Sumerlin, B.S., Lowe, A.B., McCormick, C.L., "Controlled/ "living" polymerization of sulfobetaine monomers directly in aqueous media via RAFT", **Macromolecules**, 35: 8663-8666 (2002).
59. Lowe, A.B., McCormick, C.L., "Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers", **Chem. Rev.**, 102: 417-419 (2002).
60. York, A.W., Kirkland, S.E., McCormick, C.L., "Advences in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: Stimuli-responsive drug and gene delivery", **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1018-1036 (2008).
61. Monteiro, M.J. , Bussels, R., Beuermann, S., Buback, M., "High-Pressure Living Free-Radical Polymerization of Styrene in the Presence of RAFT", **Aust. J. Chem.**, 55: 433-437 (2002).
62. Arita, T., Beuermann, S., Buback, M., Vana, P., "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Styrene in Fluid CO₂", **e-Polymers**, 3: 1020-1021 (2004).
63. Albertin, L., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., "Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water", **Polymer**, 47: 1011-1019 (2006).
64. Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K., Wieland, C., "New Water Soluble Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Application in Aqueous Solutions", **Macromolecules**, 38: 3601-3614 (2005).
65. Quinn, J.F., Barner, L., Barner-Kowollik, C., Rizzardo, E., Davis, T.P., "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with ultraviolet radiation", **Macromolecules**, 35: 7620–7627 (2002).
66. Bai, R.K., You, Y.Z, Pan, C.Y., "60Co γ -irradiation-initiated "living" free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate", **Macromol. Rapid Commun.**, 22: 315-319 (2001).
67. Farmer, S.C., Patten, T.E., "(Thiocarbonylthio)carboxylic acid derivatives as transfer agents in RAFT polymerizations", **Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 40: 555-563 (2002).

68. Petri, D.F.S., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T., "An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers", **Langmuir**, 15: 4510-4511 (1999).
69. Stenzel, M.H., Zhang, L., Huck, W.T.S., "Temperature-responsive glycopolymer brushes synthesized via RAFT polymerization using the Z-group approach", **Macromol. Rapid Commun.**, 27: 1121-1122 (2006).
70. Yuan, K., Li, Z.F., Lu, L.L., Shi, X.N., "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 (2007).
71. Allen, G.C., Sorbello, F., Altavilla, C., Castornia, A., Ciliberto, E., "Macro-, micro- and nano-investigation on 3- aminopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers", **Thin Solid Films**, 483: 306-311 (2005).
72. Satyanarayana, N., Sinha, S.K., "Tribology of PFPE overcoated selfassembled monolayers deposited on Si surface", **Journal of Physics D: Applied Physics**, 38: 3512-3522 (2005).
73. Demirel, G., "Si (100) yüzeyler üzerine kendiliğinden düzenlenen biyolojik aktiviteye sahip tabakaların tasarımı", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 53-54 (2006).
74. Peng, Q., Lai, D.M.Y., Kang, E.T., Neoh, K.G., "Preparation of polymer-silicon(100) hybrids via interface-initiated reversible Addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization", **Macromolecules**, 39: 5577-5582 (2006).
75. Denise, F., Petri, S., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T., "An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers", **Langmuir**, 15: 4520- 4523 (1999).
76. Manifar, T., Rezaee, A., Sheikhzadeh, M., Mitler, S., "Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent: OTS on silicon wafer, a case study", **Applied Surface Science**, 254: 4611–4619 (2008).
77. Zhai, G., Yu, W.H., Kang, E.T., Neoh, K.G., "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 (2004).

78. Good, R.J., "A Thermodynamic derivation of wenzel's modification of young's equation for contact angles: together with a theory of hysteresis", **J. Am. Chem. Soc.**, 74: 5041-5041 (1952).
79. Timmons, C.O., Zisman, W.A., "The effect of liquid. structure on contact angle hysteresis", **J.Colloid Interface Sci.**, 22: 165-166 (1966).
80. Faucheux, N., Schweiss, R., Lützow, K., Werner, C., Groth, T., "Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies", **Biomaterials**, 25: 2721-2722 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜRBÜZ, Nergiz
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.04.1985, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 354 71 53
Faks : 0 (312) 354 71 53
e-mail : nergizgrbz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2007
Lise	Alparslan Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Spor