

**YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERİZASYONU İLE Si(100) YÜZEYİNE KOVALENT BAĞLI
POLİMERİK TEK TABAKALARIN HAZIRLANMASI VE YÖNLENDİRİLMİŞ
İMMÜNOGLOBÜLİN G İMMOBİLİZASYONUNDA KULLANIMI**

Eylem TURAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2010

ANKARA

Eylem TURAN tarafından hazırlanan YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE Si(100) YÜZEYİNE KOVALENT BAĞLI POLİMERİK TEK TABAKALARIN HAZIRLANMASI VE YÖNLENDİRİLMİŞ İMMÜNOGLOBÜLİN G İMMOBİLİZASYONUNDA KULLANIMI adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Tez Danışmanı, Kimya A.B.D.

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

Prof. Dr. Serpil AKSOY
Kimya A.B.D., Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Kimya A.B.D., Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Murat ŞEN
Kimya A.B.D., Hacettepe Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN
Kimya A.B.D., Hacettepe Üniversitesi

Tarih:14/01/2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
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.

Eylem TURAN

**YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERİZASYONU İLE Si(100) YÜZEYİNE KOVALENT BAĞLI
POLİMERİK TEK TABAKALARIN HAZIRLANMASI VE YÖNLENDİRİLMİŞ
İMMÜNOGLOBÜLİN G İMMOBİLİZASYONUNDA KULLANIMI
(Doktora Tezi)**

Eylem TURAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2010

ÖZET

Bu çalışmada, Si(100) yüzeyler üzerinde yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (YB-ATRP) ile fonksiyonel uçlu Poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAM) fırçalar sentezlenmiştir. Amin veya hidroksil uçlu polimer fırçaların eldesi için sırasıyla sistamin veya 2-merkaptotanol kullanılmıştır. İki farklı zincir aktarım maddesi beş farklı derişimde polimerizasyon ortamına ilave edilerek polimerizasyon kontrol altında tutulmuş ve silisyum yüzeyler üzerinde farklı film kalınlıklarına sahip polimer fırçalar elde edilmiştir. Elde edilen fırçaların yapısal karakterizasyonu için X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Amin veya hidroksil uçlu PNIPAM fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakteri su değme açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçalar hidrofilik özellik göstermiş ve zincir aktarım maddesinin derişiminin arttırılmasıyla da polimerik fırçaların hidrofilik özelliğinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca PNIPAM fırçaların ısı faz geçişleri belirli bir sıcaklık aralığında su değme açısı ölçümleri ile

incelenmiştir. Bu ölçümler, 25-45°C sıcaklık aralığında PNIPAM fırçaların 27 ve 38 °C' da 2 farklı ısı faz geçiş sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri YB-ATRP yönteminin homojen polimer fırçaların oluşturulması için uygun olduğunu göstermiştir. ATRP ile yüzey üzerinde polimerik fırçalar büyütülürken, aynı zamanda da çözelti ortamında yüzeye bağlı olmayan serbest polimerler sentezlenmiştir. Zincir aktarım maddesi derişiminin arttırılmasıyla yüzeydeki polimer fırça kalınlığının azaldığı elipsometre ile, çözelti ortamında sentezlenen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlelerinin azaldığı ise büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK) ile belirlenmiştir. Yüzey desenlerinin belirlenmesi için floresan mikroskobu kullanılmıştır. İmmunoglobülin G (IgG) adsorblanmış amin uçlu polimer fırçanın floresan görüntülerinde çok sayıda sinyal gözlenmiştir. Amin uçlu polimer fırça yüzeyine molekül bağlandıkça yüzeyde oluşan tabakaların kalınlıklarındaki artış elipsometre ile belirlenmiştir. IgG tabakasının kalınlığı 3.89 ± 0.79 nm bulunmuştur. Neticede, elipsometrik analize dayanarak, protein A sonlu tabakaya IgG adsorbe olduğunda, protein A' nın IgG' nin Fc (kristallenebilen bölge) kısımlarına bağlanması ve Fab (antijen bağlama bölgeleri) kısımlarını açıkta bırakmasıyla yüzeyde yönlenmesinin sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu, polimer fırçalar, immunoglobilin G

Sayfa Adedi : 219

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

**PREPARATION OF POLYMERIC MONOLAYERS COVALENTLY
ATTACHED TO Si(100) SURFACE BY SURFACE-INITIATED ATOM
TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION AND THEIR USE FOR THE
ORIENTED IMMOBILIZATION OF IMMUNOGLOBULIN G**

(Ph. D. Thesis)

Eylem TURAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2010**

ABSTRACT

In this study, surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of N-isopropylacrylamide (NIPAM) on Si(100) surface conducted in attempt to create controllable Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and functional-terminated PNIPAM brushes. Chain transfer agents were added into polymerization medium to obtain functional-terminated polymer brushes. For synthesis of amino or hydroxyl-terminated PNIPAM brushes, cysteamine or 2-mercaptoethanol were used, respectively. The polymerization was controlled by adding two different chain transfer agents that were in five different concentrations in polymerization solution, in this way polymer brushes having different film thicknesses were synthesized onto silicon wafer surfaces. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used for structural characterization of polymer brushes. The hydrophilic/hydrophobic behaviours of PNIPAM and amino or hydroxyl-terminated PNIPAM brushes were determined by water contact angle measurements. PNIPAM brushes and functional-terminated PNIPAM brushes showed hydrophilic character and increasing of concentration of chain transfer agent, increasing of

hydrophilic character of polymer brushes were observed. The thermal phase transitions of PNIPAM brushes were also investigated by contact angle measurements over a range of temperature. These measurements showed that PNIPAM brushes had two different thermal phase transition temperatures at 27 and 38 °C between 25-45 °C. Atomic force microscopy (AFM) images also showed that the SI-ATRP method suggest to obtain homogeneous polymer brushes. While polymer brushes covalently attached to silicon surfaces were growing via atom transfer radical polymerization, at the same time free polymer chains were also formed in the polymerization solution. As a consequence of increasing of concentration of chain transfer agent, decreasing of polymer film thicknesses of polymer brushes were determined by ellipsometry and decreasing of number average of molecular weights of free polymers in solution were determined by size exclusion chromatography (SEC). The fluorescence images were obtained by fluorescence microscopy in order to determine surface patterns of polymer brushes. Many fluorescence signals were obtained on fluorescence image of immunoglobulin G (IgG) immobilized amino-ended polymer brushes. Increasing of film thicknesses due to the protein adsorption on the amino terminated surfaces were also determined by ellipsometry. The thickness of the IgG layer found to be 3.89 ± 0.79 nm. Finally, based on the ellipsometric analysis, it was concluded that the IgG is adsorbed on the protein A terminated layer in the manner that its Fc (the fragment crystallizable) domain is bonded to the protein A layer and the Fab (the fragment antigen binding) domains face away from the surface.

Science Code	: 201.1.117
Keywords	: Surface-initiated atom transfer radical polymerization, polymer brushes, immunoglobulin G
Page Number	: 219
Adviser	: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Lisans yılıarımdan bugüne dek destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Tuncer Çaykara' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım çok değerli hocalarım Prof. Dr. Nursel DİLSİZ ve Prof Dr. Murat ŞEN' e desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Yardımcı araştırmacı olarak görev yaptığım 107T109 nolu “Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Si(100) Yüzeyine Kovalent Bağlı Polimerik Tek Tabakaların Hazırlanması ve Yönlendirilmiş İmmünoglobülin G İmmobilizasyonunda Kullanımı” adlı projede verdiği maddi destekten ötürü Türkiye Bilimsel Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK)' na teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olduklarını bildiğim Ertan YİLDİRİM ve Esra ÖZTÜRK' e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Birlikte yürüdüğümüz bu yolda beni yalnız bırakmayan ve bundan sonraki hayatımızda da hep birlikte olacağımızı bildiğim değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Gökçen DEMİREL' e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans yıllarımdan bu zamana dek beni her zaman destekleyen ve yanında huzur bulduğum çok sevgili Munise BAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın bu hale gelmesini üstün sabır, destek ve anlayışlarına borçlu olduğum, yaşamım boyunca beni her konuda destekleyen, canım annem, babam, ablam ve kardeşim Ziya TURAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER FIRÇALAR	6
2.1. Polimer Fırçaların Hazırlanması.....	7
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması	7
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması	9
3. YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU	12
3.1. Kontrollü/yaşayan Zincir Polimerizasyonu	12
3.1.1. Kontrollü/yaşayan zincir polimerizasyonun özellikleri	13
3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	17
3.2.1. Atom transfer radikal polimerizasyonunun genel özellikleri	17
3.2.2. Atom transfer radikal polimerizasyonunun genel bileşenleri	19
3.3. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Polimer Fırçaların Hazırlanması.....	25
3.4. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması	27

Sayfa

3.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Kinetiği	30
3.6. Literatürde ATRP	31
4. İMMÜNOSENSÖRLER	39
4.1. Antikorlar	40
4.2. Antikor-Antijen Bağlanma Özellikleri	42
4.3. Antijen–Antikor Bağlanma Kinetiği	44
5. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	44
5.1. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	45
5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	48
5.2.1. Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma ilkesi	49
5.2.2. Atomik kuvvet mikroskobunun kullanım alanları	52
5.3. Elipsometre	52
5.3.1. Elipsometrenin çalışma ilkesi	54
5.2.2. Elipsometrenin kullanım alanları	54
6. DENEYSEL KISIM	56
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	56
6.2. Hidroksillenmiş Yüzeylerin Hazırlanması	60
6.3. Başlatıcı Tutturulmuş Yüzeylerin Hazırlanması	60
6.4. YB-ATRP ile PNIPAM Fırçaların Hazırlanması	60
6.5. YB-ATRP ile Hidroksil veya Amin Fonksiyonel Uçlu PNIPAM Fırçaların Hazırlanması	61
6.6. Biyoaktif Yüzeylerin Hazırlanması	62

Sayfa

6.6.1. Amin uçlu PNIPAM fırçalarına biyotin bağlanması	62
6.6.2. Biyotinlenmiş yüzeye streptavidin proteininin bağlanması	62
6.6.3. Streptavidin sonlu yüzeye biyotinlenmiş protein A bağlanması	62
6.6.4. Protein A sonlu yüzeye yönlendirilmiş immüoglobülin G (IgG) adsorpsiyonu	63
6.7. Yüzey Karakterizasyonu	63
6.7.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	63
6.7.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)	64
6.7.3. Statik ve dinamik su değme açısı ölçümleri	64
6.7.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	64
6.7.5. Elipsometre	64
6.7.6. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK)	65
6.7.7. Floresan mikroskobu	65
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
7.1. 2-BPB Başlatıcısının Hidroksillenmiş Si(100) Yüzeyine İmmobilizasyonu	66
7.1.1. 2-BPB bağlı yüzeyin “aşılama” parametreleri	74
7.1.2. 2-BPB bağlı yüzeyin ıslanabilirliği	76
7.2. YB-ATRP ile PNIPAM Fırçaların Hazırlanması	78
7.2.1. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu.....	80
7.2.2. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların XPS ile kimyasal karakterizasyonu	81

Sayfa

7.2.4. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların morfolojisi.....	84
7.2.4. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların moleköl ağırlığı	86
7.2.5. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri	88
7.2.6. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların ıslanabilirliği.....	92
7.2.7. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların değme açısı karmaşası (Histerizi)	95
7.2.8. YB-ATRP kinetiği	96
7.2.9. Çözeltide ATRP kinetiği	102
7.3. YB-ATRP ile Hidroksil veya Amin Fonksiyonel Uçlu PNIPAM Fırçaların Hazırlanması	106
7.3.1. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu	109
7.3.1. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların XPS ile kimyasal karakterizasyonu...	113
7.3.3. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların morfolojisi	134
7.3.4. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların moleköl ağırlığı	143
7.3.5. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri....	148
7.3.6. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların ıslanabilirliği	153
7.3.6. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların değme açısı karmaşası (Histerizi)	154

Sayfa

7.3.8. Zincir aktarım sabitlerinin belirlenmesi	155
7.3.9. Zincir aktarım maddesi varlığında çözeltide ATRP kinetiği	159
7.4. Biyoaktif Yüzeyler	168
7.4.1. Amin uçlu PNIPAM fırçalara biyotin bağlanması	171
7.4.2. Biyotin uçlu polimer fırçalara streptavidin proteininin bağlanması	174
7.4.3. Streptavidin uçlu polimer fırçalara protein A adsorpsiyonu	177
7.4.4. Protein A sonlu yüzeylerde yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonu	179
8. SONUÇLAR	185
KAYNAKLAR	190
ÖZGEÇMİŞ	217

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.1. 2-BPB bağlı yüzeyin “aşılama” parametreleri.....	76
Çizelge 7.2. PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri	87
Çizelge 7.3. PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri	90
Çizelge 7.4. PNIPAM fırçaların dinamik su değme açısı ölçümleri.....	95
Çizelge 7.5. Farklı [CuBr]/[CuBr ₂] oranlarında belirlenen polimer parametreleri	101
Çizelge 7.6. NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP’ sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri	105
Çizelge 7.7. PNIPAM-OH fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin 2-merkaptetanollerle derişimi ile değışimi	119
Çizelge 7.8. PNIPAM-NH ₂ fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin sistamin derişimi ile değışimi	121
Çizelge 7.9. Hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri	145
Çizelge 7.10. Amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri	146
Çizelge 7.11. Hidroksil uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri	148
Çizelge 7.12. Amin uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri	149
Çizelge 7.13. Hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarda başlatıcı etkinliği	151
Çizelge 7.14. Amin uçlu PNIPAM fırçalarda başlatıcı etkinliği	151
Çizelge 7.15. 2-merkaptetanollerle varlığında yürütülen ATRP hız sabitlerinin zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi	164
Çizelge 7.16. Sistamin varlığında yürütülen ATRP hız sabitlerinin zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi	164

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.17. 2-merkaptotanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP' sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri	166
Çizelge 7.18. Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP' sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri.....	167
Çizelge 7.19. Yüzey yoğunluğuna IgG derişiminin etkisi.....	181

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerizasyonu ile hazırlanan farklı polimer fırça yapıları; (a) blok kopolimer, (b) rasgele kopolimer, (c) çağraz bağlı polimer, (d)serbest polimer, (e) süper-dallanmış polimer, (f) yüksek dallanmış polimer, (g)Y-şeklindeki ikili karma polimer, (h) standart ikili karma polimer, (ı) düşük molekül ağırlıklı polimer, (i) farklı bağlanma yoğunluklu polimer, (j,k) kimyasal bileşimi farklı polimer fırçalar	7
Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması	8
Şekil 2.3. Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması	10
Şekil 2.4. Polimer fırça hazırlama yöntemleri (a) Fiziksel adsorpsiyon, (b)Yüzeye aşılama yaklaşımı, (c) Yüzeyden aşılama yaklaşımı	11
Şekil 3.1. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun genel mekanizması	13
Şekil 3.2. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun yarı-logaritmik kinetik eğrisi	15
Şekil 3.3. ATRP' nin genel mekanizması	18
Şekil 3.4. ATRP' de kullanılan bazı ligandların kimyasal yapıları	23
Şekil 3.5. YB-ATRP ile hazırlanan polimer fırçalar	26
Şekil 3.6. YB-ATRP ile yüksek yoğunluklu polimer fırçaların hazırlanması..	27
Şekil 3.7. YB-ATRP' nin genel mekanizması	29
Şekil 3.8. Altın yüzeyde başlatılan ATRP ile metakrilat ya da akrilatların blok kopolimerleşmesi	35
Şekil 3.9. Çözücü duyarlı ABA tipi triblok kopolimerlerden çiçek desenli misel oluşumu.....	36
Şekil 4.1. İmmünoglobülin G (IgG) proteini	41
Şekil 4.2. Antijen-antikor bağlanmasında etkili olan kuvvetler	43

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. XPS ile yüzey analizi	48
Şekil 5.2. AFM' nin çalışma prensibi	49
Şekil 5.3. Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetlerinin uzaklık değişimi	51
Şekil 5.4. Elipsometre ve bölümleri	54
Şekil 7.1. Hidrofilik yüzeyin şematik gösterimi	66
Şekil 7.2. Islak aşındırma ve UV/O ₃ tekniği ile hidroksillenmiş yüzeyin 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri	67
Şekil 7.3. Hidroksillenmeden önceki silisyum yüzeyin su değme açısı görüntüsü	68
Şekil 7.4. Islak aşındırma ve UV/O ₃ tekniği ile hidroksilenmiş hidrofilik yüzeyin su değme açısı görüntüsü	68
Şekil 7.5. Başlatıcı tutturulmuş yüzeylerin şematik gösterimi	69
Şekil 7.6. (a) Hidroksillenmiş, (b) 2-BPB bağlı yüzeylere ait FT-IR spektrumları	70
Şekil 7.7. Hidroksilenmiş ve 2-BPB bağlı yüzeyin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	70
Şekil 7.8. 2-BPB bağlı yüzeyin O1s, C1s, Si2p ve Br3d XPS fit eğrileri	71
Şekil 7.9. 2-BPB bağlı yüzeyin 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri	73
Şekil 7.10. 2-BPB bağlı yüzeyin su değme açısı	77
Şekil 7.11. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların faz geçiş sıcaklığında gösterdiği konformasyonel değişiklik	78
Şekil 7.12. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM Fırçalar	79
Şekil 7.13. (a) 2-BPB bağlı yüzeye (b) PNIPAM fırçalarına ait FT-IR spektrumları	80

Şekil	Sayfa
Şekil 7.14. 2-BPB ve PNIPAM bağlı yüzeylerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	81
Şekil 7.15. PNIPAM fırçaların O1s, C1s ve N1s XPS fit eğrileri	83
Şekil 7.16. PNIPAM fırçaların 2- ve 3-boyutlu AFM görüntüleri.....	85
Şekil 7.17. Mantar ve fırça konformasyonlarının şematik gösterimi	90
Şekil 7.18. PNIPAM fırçaların su değme açısı görüntüsü	92
Şekil 7.19. (A) PNIPAM fırçalarının sıcaklık-değme açısı eğrisi (B) T - dθ/dT eğrisi	93
Şekil 7.20. PNIPAM fırçaların ilerleme ve gerileme değme açıları	95
Şekil 7.21. CuBr ₂ eklenerek ve eklenmeksizin PNIPAM fırça kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi	97
Şekil 7.22. 90 °C' da DMF çözücüsünde YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçalarının yüzey kinetik eğrisi	100
Şekil 7.23. NIPAM monomerinin çözeltide gerçekleşen ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrisi. [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[CuBr ₂]:[2-bpy]=200:1:1:1:1, DMF, 90 °C	103
Şekil 7.24. NIPAM monomerinin çözeltide gerçekleşen ATRP' sinde dönüşümün bir fonksiyonu olarak M _n ve HI grafiği [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[CuBr ₂]:[2-bpy]=200:1:1:1:1, DMF,90 °C	104
Şekil 7.25. Zincir aktarım maddesi kullanılarak YB-ATRP ile hazırlanan fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçalarda olası sonlanma reaksiyonları.....	108
Şekil 7.26. (a) 2-BPB (b) 0,112 mol/L 2-merkaptetanol (b) 0.112 mol/L sistamin ile hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların FT-IR spektrumları	109
Şekil 7.27. (a) 0.007 (b) 0.014 (c) 0.028 (d) 0.056 (e) 0.112 mol/L 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların FT-IR spektrumları	111

Şekil	Sayfa
Şekil 7.28. (a) 0.007 (b) 0.014 (c) 0.028 (d) 0.056 (e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH ₂ fırçaların FT-IR spektrumları	112
Şekil 7.29. 2-BPB, PNIPAM ve -OH uçlu PNIPAM fırçaların XPS spektrumları	114
Şekil 7.30. 2-BPB, PNIPAM ve -NH ₂ uçlu PNIPAM fırçaların XPS spektrumları	115
Şekil 7.31. 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların O1s, N1s, C1s ve S2p XPS fit eğrileri	118
Şekil 7.32. Sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH ₂ fırçaların O1s, N1s, C1s ve S2p XPS fit eğrileri	120
Şekil 7.33. PNIPAM-OH fırçaların oksijen miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	123
Şekil 7.34. PNIPAM-NH ₂ fırçaların oksijen miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	124
Şekil 7.35. PNIPAM-OH fırçaların azot miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	126
Şekil 7.36. PNIPAM-NH ₂ fırçaların azot miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	127
Şekil 7.37. PNIPAM-OH fırçaların karbon miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	130
Şekil 7.38. PNIPAM-NH ₂ fırçaların karbon miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	131
Şekil 7.39. PNIPAM-OH fırçaların kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	133
Şekil 7.40. PNIPAM-NH ₂ fırçaların kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi	134
Şekil 7.41. a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri	135

Şekil	Sayfa
Şekil 7.42. a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH ₂ fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri	138
Şekil 7.43. PNIPAM-OH fırçaların yüzey pürüzlülük değerlerinin (RMS) 2-merkaptotanol derişimi ile değışimi	141
Şekil 7.44. PNIPAM-NH ₂ fırçaların yüzey pürüzlülük değerlerinin (RMS) sistamin derişimi ile değışimi	142
Şekil 7.45. PNIPAM-OH fırçaların molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının 2-merkaptotanol derişimi ile değışimi.....	144
Şekil 7.46. PNIPAM-NH ₂ fırçaların molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının sistamin derişimi ile değışimi	144
Şekil 7.47. PNIPAM-OH fırçaların su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi	153
Şekil 7.48. PNIPAM-NH ₂ fırçaların su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi	153
Şekil 7.49. PNIPAM-OH veyaPNIPAM-NH ₂ fırçaların dinamik su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi	154
Şekil 7.50. 2-merkaptotanol varlığında yürütülen ATRP için Mayo eğrisi ..	157
Şekil 7.51. Sistamin varlığında yürütülen ATRP için Mayo eğrisi.....	158
Şekil 7.52. 2-merkaptotanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C.....	160
Şekil 7.53. 2-merkaptotanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için dönüşümün fonksiyonu olarak $\bar{M}_n$ ve HI eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1,DMF, 90 °C.....	161
Şekil 7.54. Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C.....	162

Şekil	Sayfa
Şekil 7.55. Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için dönüşümün fonksiyonu olarak $\overline{M}_n$ ve HI eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1,DMF, 90 °C.....	163
Şekil 7.56. IgG molekülünün fiziksel, kovalent ve yönlendirilmiş immobilizasyonu	170
Şekil 7.57. Biotinin asit ucunun EDAC/NHS varlığında aktiflenmesi	173
Şekil 7.58. EDAC/NHS varlığında amit bağı oluşumu.....	174
Şekil 7.59. Streptavidin sonlu yüzeylerin şematik gösterimi.....	175
Şekil 7.60. Protein A uçlu yüzeyin şematik gösterimi	178
Şekil 7.61. Yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonuna derişim etkisi	180
Şekil 7.62. Yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonunun şematik gösterimi	182
Şekil 7.63. Protein A bağı yüzeye IgG adsorpsiyon kinetiği	183
Şekil 7.64. Yönlendirilmiş IgG adsorplanmış yüzeylerin 2- ve 3- boyutlu floresan görüntüleri	184

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Γ	Yüzey derişimi
Σ	Bağlanma yoğunluğu
θ	Değme açısı
Kısaltmalar	Açıklama
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
YB-ATRP	Yüzeyde başlatılan atom transfer radikal Polimerizasyonu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
BAK	Büyükölükçe ayırma kromatografisi
FITC	Floresan izotiyosiyanat
S	Sistamin
ME	2-merkaptoetanol
NIPAM	N-izopropilakrilamit
PNIPAM	Poli(N-izopropilakrilamit)
PNIPAM-OH	Hidroksil uçlu poli(N-izopropilakrilamit)
PNIPAM-NH₂	Amin uçlu poli(N-izopropilakrilamit)
2-BPB	2-bromopropiyonil bromür
2-bpy	2,2'-bipiridin
IgG	İmmunoglobulin G
RMS	Yüzey pürüzlülük değeri
HI	Heterojenlik indeksi

1.GİRİŞ

Nanoteknoloji, günümüzde tekstil, inşaat, ilaç, otomotiv, elektronik, bilişim ve iletişim, tıp ve farmakoloji gibi hemen hemen her alanda hızla gelişmektedir. Nanoteknoloji metrenin bir milyarda biri yani nanometre (nm) büyüklüğünde boyutlarla uğraşan yeni bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır [1].

Geleceğin teknolojisinin, malzeme şeklinin kontrol edilmesi, nanoyapıların organize edilmesi, aygıtlara dönüştürülmesi, yüzeylerin tasarlanması üzerine inşa edileceği öngörülmektedir. Nano seviyede malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olayın yanı sıra yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Nanomalzemeler boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık göstermektedirler. Bu farklılık, büyük yüzey-hacim oranları ve nano-boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkilerinden kaynaklanmaktadır [2].

Yukarıda sayılan hedeflere yönelik olarak, iki farklı yaklaşımdan söz edilmektedir. “Yukarıdan aşağıya” (top-down) yaklaşımında ağırlıklı olarak litografik yöntemler kullanılmaktadır. “Aşağıdan yukarıya” (bottom-up) yaklaşımında ise, moleküler-atomik birimleri bir araya getirmek için süpramoleküler kimyadan yararlanılacaktır. Süpramoleküler kimya, moleküllerin, fonksiyonel moleküler ya da molekül toplulukları oluşturmak üzere bir araya getirilmesinin ya da kendiliğinden bir araya gelmesinin (self-assembly) kurallarını inceler. Bu özelliği ile “aşağıdan-yukarıya” nanoteknoloji yaklaşımının moleküler yapısını oluşturmaktadır. Kolloid ve sol-jel yöntemleri de bu gruba dahildir. Nanotüpler, nanoteller ya da benzeri nano-bileşenler, süpramoleküler kimya aracılığı ile fonksiyonel moleküler aygıtlara dönüştürülmektedir. Süpramoleküler bir tasarım, pek çok kez canlılar dünyasındaki örneklerden esinlenerek elde edilmektedir. Bunlara örnek olarak, yapay enzimler, yapay fotosentez sistemleri, yapay biyoesinli motorlar ya da “de novo” yani yeni baştan tasarlanmış proteinler düşünülebilir [3].

Nanoteknoloji yaşıyan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkanı yaratmaktadır. Yaşıyan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile bir çok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi olasıdır. Sadece hastalığın bulunduğu ve/ veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçları, nanoteknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir [4].

Biyolojik moleküllerin izlenmesi ile oluşan veya oluşacak hastalıkların izlenmesi, erken tanı ve hastalıkların başlangıçta müdahale ile etkin tedavisinde çok önemlidir. Şüphesiz bu analizlerin doğru/hızlı olarak yapılması birçok bilinmeyenin de çözümü demektir ki bu, hastalıktan korunmayı hem de doğru tedaviyi sağlamaktadır. Biyolojik moleküllerin tanısında kullanılabilecek en duyarlı ve spesifik yaklaşım, tanıyıcı olarak bu moleküllerin eşleniklerinin (örneğin DNA tek sarmalının eşleniği oligonükleotid, proteinin karşıtı antikor molekülü, vb.) kullanıldığı biyoafinite sistemlerinin (tanı kitleri, biyoçipler, biyosensörler, vb.) uygulanmasıdır. Yalnızca fonksiyon bozukluklarının izlenmesi/tanısı şüphesiz yeterli değildir, hastalığın tedavisi gerekmektedir. Bunun için çeşitli ilaçlar kullanılmaktadır. Yeni eğilim özellikle birçok biyolojik reaksiyonu durduran veya istenilen yönde gitmesini sağlayacak biyolojik moleküllerin (özellikle antikorlar ve diğer proteinler,) ilaç olarak kullanımınıdır. Nanonun, ilaç sektöründe de kullanabildiğini belirten Prof. Dr. Ertuğrul Arpaç, şöyle demektedir: “Vücuda alınan her ilacın hedefe gelme olasılığı azdır. İlaç vücudun her yerine dağılmaktadır. Nano partiküllerle ilacı direkt olarak hedefe bırakabilirsiniz” [5].

Bu çalışmada “aşağıdan yukarıya” yaklaşımından yararlanılarak biyolojik aktiviteye sahip moleküllere karşı seçici akıllı yüzeylerin tasarımı amaçlanmıştır. Böylece hastalıkların erken teşhisinde kullanılabilecek yeni nesil nanoteknoloji ürünü protein çip olarak kullanılabilecek yüzeyler hazırlanmıştır.

Biyoipler, biyolojik olarak kullanılabilen mikroişlemciler olarak tanımlanmaktadır. Bir biyoip, ultraminyatürize test tüpleri seti olarak algılanabilir. Bu pek çok testin aynı anda ve çok hızlı bir biçimde yapılabilmesine olanak sağlayan bir sistemdir. Biyoipler fotolitografi tekniğı ile üretilirler. Bu teknik ile katı yüzeyler üzerinde devre kanalları açılır. Biyoip, cam ya da gözenekli bir jel veya bir polimer malzeme içerisinde olabilir ve biyokimyasal tepkimeler gerçekleştirir. Biyoipler istenilen bir işlevi gerçekleştirmek için tasarlanırlar. Genetik alanında kullanımlarına ek olarak biyoipler, toksikolojide ve biyokimyasal araştırmalarda da kullanılmaktadır. Ayrıca biyolojik savaşta kullanılan kimyasal ajanların hızlı biçimde tespit edilmelerine olanak sağlarlar. Biyolojik olayları kontrol eden biyolojik moleküllerin (başta proteinler olmak üzere) varlıklarının, fonksiyonlarının ve aralarındaki ilişkilerin tanımlanması gelişmiş moleküler analiz yöntemleri gerektirir [6,7].

Bugün yeteri kadar hızlı, çok sayıda örneğı aynı anda değerlendiren, çok düşük konsantrasyonlarda ölçüm olanağı veren cihazlar yoktur. Biyoip teknolojisi bu yönde geliştirilen en önemli teknoloji olarak gözüксе de henüz istenilen ölçümleri tanımlanan hızda, kalitatif/kantitatif şekilde yapan ve ekonomik (yaygın kullanıma olanak verecek şekilde) çözmekten çok uzaktır. Gelecekte mutlaka moleküler düzeyde ölçüm yapan, nanoteknolojinin şimdilik çoğı bilinmeyen veya ürüne dönüştürülemeyen avantajlarını kullanan yeni yaklaşımlara gereksinim olacaktır. Biyoip çalışmalarında en çok ilgiyi kendiliğinden oluşan tek tabakalı sistemler (Self assembled monolayers, SAMs) ve çok tabakalı sistemler çekmektedir.

Son yıllarda, çok ilgi çekiyor olmalarına rağmen SAM' lerin birçok sınırlamaları ortaya çıkmıştır. İlk olarak oluşumlarındaki kendiliğinden düzenlenme doğası gereğı, pratik olarak büyük bölgeyi savunmasız tekli tabakalar elde etmek mümkün değildir. İkinci olarak, tekli tabakaların sadece birkaç nm kalınlığında olmasından dolayı, mekanik ve kimyasal olarak kırıldırırlar (aşınma direnci olarak kullanıldıkları zaman, uygulama aralığı

daralmaktadır.). Üçüncü olarak, kimyasal gruplar sadece yüzeyde uygulanabilirken, polimer fırçalarda bu grupların hepsi polimer iskeleti boyunca taşınabilirler ve tamamıyla yaşayan polimerizasyon şartlarından faydalanarak, çoklu bloklar büyürken farklı yalancı 3 boyutlu düzenlenmelere yerleşebilirler. Son olarak, kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakalar, herhangi bir fonksiyonel grubu yüzeye uygulamak için kullanılabilir, fakat ardışık kimyasal dönüşümlere geri dönmeden dönüşümlü değişen kimyasal fonksiyonellikleri uygulamak oldukça zordur. Bu sınırlandırmaların ışığında, başlatıcı ile sonlanmış SAM' lerde büyüyen polimer fırçalar, kavramsal olarak sabitleştirilebilir, fonksiyonel ve değiştirilebilir basit bir yol sağlamaktadır [8,9]. SAM' ler ve polimer fırçalar arasındaki önemli fark bileşenlerin boyutudur. SAM' ler küçük moleküllerin düzenlenmesi olduğu halde polimer fırçalar makromoleküllerin tek tabakalarıdır. Doğal olarak büyük ebatlardaki yapı bloklarından ve film morfolojisine entropik katkılarından dolayı kendiliğinden düzenlenen tekli tabakalara alternatif sağlamaktadırlar [10-12].

Literatürde silisyum yüzeyine kovalent bağlı organosilan içeren kendiliğinden oluşan tek ve çok tabakalı sistemler üzerine çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışma kapsamında ise literatürden farklı olarak, yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile farklı uç gruplu poli(N-izopropilakrilamit) bağlı yüzeylerin hazırlanması ve yönlendirilmiş immünoglobülin G (IgG) immobilizasyonunda kullanımı amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle, doğal oksit tabakasına sahip olan silisyum yüzeyler ıslak aşındırma yöntemi ile temizlenmiş ve hidroksillenmiş yüzeyler elde edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında bu yüzeyler aktif yüzey olarak kullanılmıştır. Aktif hale getirilen bu yüzeylere 2-bromopropiyonilbromür başlatıcısı kovalent olarak bağlanmıştır. Daha sonra bu yüzeylerde, yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu tekniği ile N-izopropilakrilamit monomerinin polimerleşmesi sağlanmıştır. Yüzeyde polimerleşmenin optimum şartları belirlendikten sonra amin uç gruplu PNIPAM bağlı yüzeylerin hazırlanması için zincir aktarım maddesi olarak 5 farklı derişimde sistamin kullanılarak amin sonlu PNIPAM bağlı yüzeyler hazırlanmıştır. Hidroksil sonlu PNIPAM

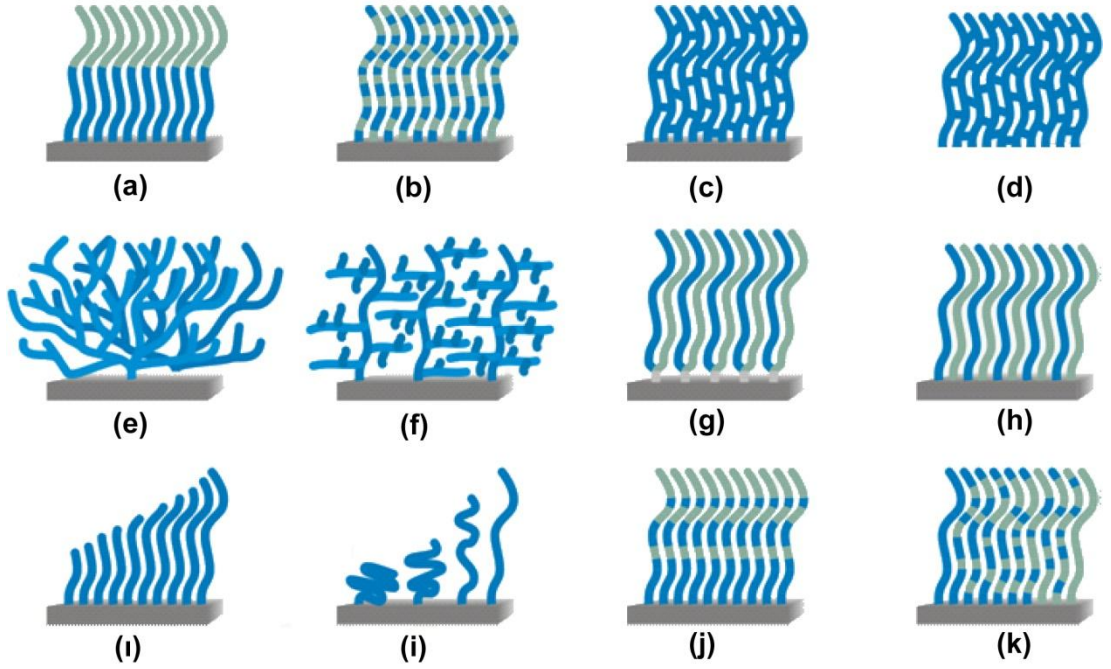
sonlu yüzeylerin hazırlanması için ise beş farklı derişimde 2-merkaptotanol zincir aktarım maddesi kullanılmıştır.

Hazırlanan yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Ayrıca, yüzeylerin topolojisi Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeylerin hidrofilik veya hidrofobik karakteri değme açısı ölçüm cihazı, yüzeylerin kalınlığı elipsometre, yüzeylerin yapısal karakterizasyonu ise Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır.

Farklı uç gruplu PNIPAM bağılı yüzeyler hazırlandıktan sonra, biyoaktif yüzey tasarımına en uygun olan, pürüzlülüğü en düşük olan fırça konformasyonuna sahip yüzeye sırasıyla biyotin, streptavidin ve protein A moleküllerinin bağlanmasıyla çok tabakalı bir sistem hazırlanmış ve yönlendirilmiş IgG immobilizasyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. POLİMER FIRÇALAR

Son yıllarda, benzersiz özellikleri ve kullanım alanlarının fazla olması nedeniyle polimerik fırça sentezi üzerine yapılan araştırmalar oldukça fazla ilgi çekmektedir [13-15]. Polimer fırçalar, yüzeye bir veya birkaç noktadan bağlanan polimer molekülleri olarak tanımlanmaktadırlar. Yüzeye bağlanan polimer zincirlerinin bağlanma yoğunlukları yeterince yüksektir [16]. Yüzeye zincirlerin bağlanmasıyla yüzey kalabalıklaşır ve zincirler birbirlerini iterek yüzeyden uzağa gerilirler [16,17]. Polimer zincirlerinin yüzeyde dikey olarak gerilmesinden birkaç fiziksel olay ortaya çıkar. Polimer fırçalar ile yüzeyin kaplanmasından ultra-düşük sürtünmenin olduğu yüzeyler elde edilir ya da “otofobik” davranış olarak adlandırılan serbest polimerle ıslanmayan polimer zincirlerinin bağlandığı yüzeyler elde edilir [18-22]. Polimer fırça, yüzeyde sonlanmış polimerlerin oluşturduğu bir tabakadır. Polimer zincirleri, kullanılan polimerizasyon tekniğine bağlı olarak yüzey üzerinde yaklaşık olarak eşit boyutta ve homojen dağılmış olarak düzenlenebilir [23]. Polimer fırçalar, akıllı malzeme üretiminde [24] biyoaktif yüzey [25], kompozit malzeme, sensör ve katalizör hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [26-28]. Şekil 2.1’de yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerizasyonu ile hazırlanan farklı polimer fırça yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerizasyonu ile hazırlanan farklı polimer fırça yapıları; (a) blok kopolimer, (b) rasgele kopolimer, (c) çapraz bağlı polimer, (d) serbest polimer, (e) süper-dallanmış polimer, (f) yüksek dallanmış polimer, (g) Y-şeklindeki ikili karma polimer, (h) standart ikili karma polimer, (ı) düşük molekül ağırlıklı polimer, (i) farklı bağlanma yoğunluklu polimer, (j,k) kimyasal bileşimi farklı polimer fırçalar [29]

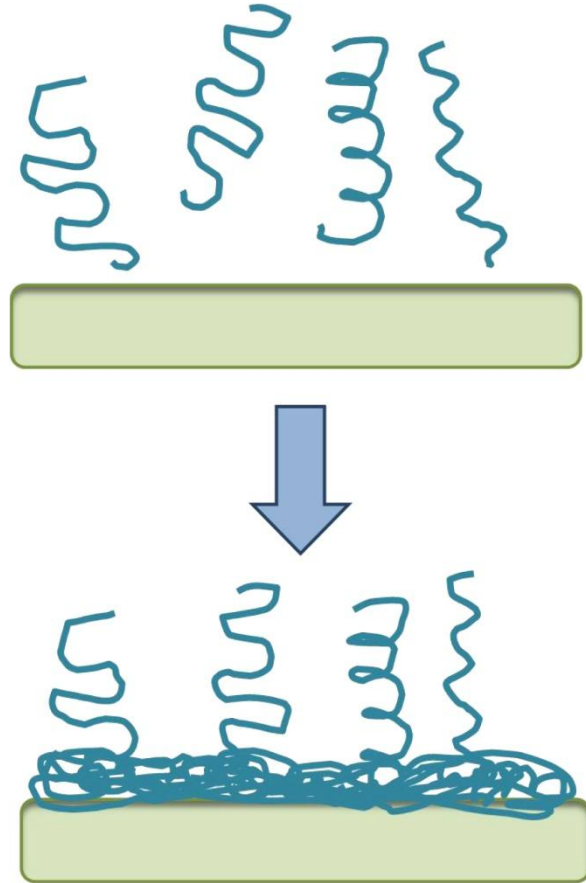
2.1. Polimer Fırçaların Hazırlanması

Genellikle polimer fırçalar, zincirlerin yüzeye fiziksel adsorpsiyonu ve kimyasal adsorpsiyonu olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanabilmektedir.

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile substrat yüzeyine hidrofilik–hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle tutunabilen işlevsel uç gruplu polimer fırçalar hazırlanabilmektedir. Fakat bu tür zayıf etkileşimler nedeniyle elde edilen polimer fırçalar kimyasal ve ısısal olarak kararsızdır [16,23,30]. Örneğin, fiziksel adsorpsiyonla hazırlanan

polimerik fırçalar, camsı geçiş sıcaklığının (veya erime sıcaklığının) üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında yüzeyde desorpsiyon gibi olumsuzluklar ortaya çıkmaktadır [31]. Şekil 2.2 ve Şekil 2.4.(a)' da fiziksel adsorpsiyon ile polimer fırçaların hazırlanması şematize edilmiştir.



Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması

Genelde polimer fırçalar, bir parçanın kuvvetle ara yüze yapıştığı ve ikinci parçanın, polimer tabakasını oluşturmak için uzandığı iki bileşenden oluşan fiziksel adsorpsiyon yaklaşımı ile sentezlenir [32, 33]. Bağlanma noktaları tek bir noktadan, bir fonksiyonel polimer zincirinden veya diblok polimer zincirinden oluşabilmektedir. Bağlanma noktalarının fiziksel yapısı nedeniyle, polimer fırça tabakaları, ısıya ve çözücülere karşı kararsız ve zayıf bağlanma yoğunluğu kontrolüne sahiptir [34].

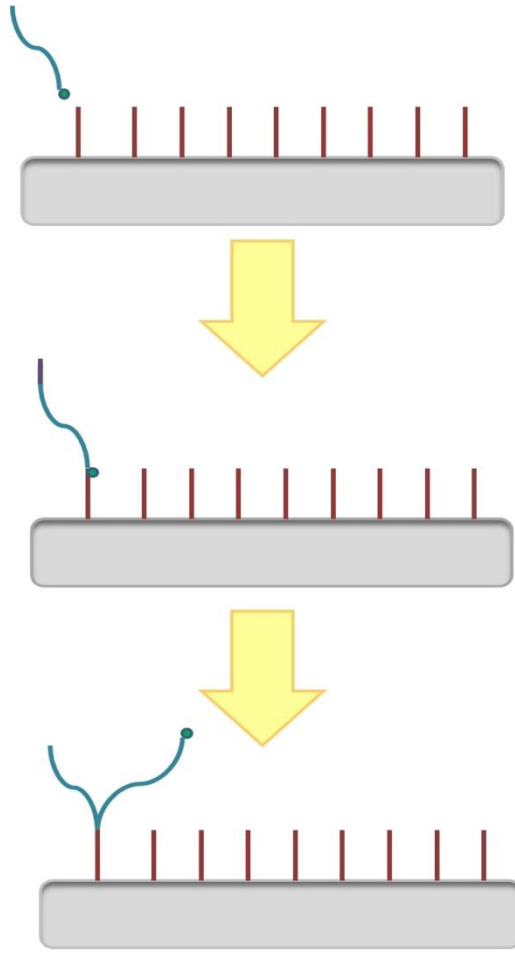
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyonla polimer fırçaların hazırlanması

Yüzeye aşılama yaklaşımı

Bu yöntemde, uygun bir fonksiyonel son gruba sahip önceden şekillendirilmiş polimer zincirleri, istenilen fırça için yüzey ile reaksiyona girer [35,36]. Elde edilen fırçalar ısıya ve çözücülere karşı kararludur. Ancak yüzeyde düşük fırça yoğunluğuna sahip ince polimerik filmler elde edilir. Çünkü uzun polimer zincirleri aktif yüzeylere ulaşamaz. Ayrıca, yüzeye aşılınmış molekül sayısı arttıkça yüzeyin sterik engeli de artar. Bu sebeple daha yüksek yoğunluklu ve daha homojen film yüzeyine sahip polimer fırça sentezi için yüzeye aşılama yöntemi uygun bir yöntem değildir [37-40]. Yüzeye aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması Şekil 2.4.(b)' de gösterilmiştir.

Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı

Bu yöntemde, yüzeye kolaylıkla polimerleşebilen monomerik birim içeren bir molekül (genelde ikili bağ içeren bir molekül) bağlanır (bu molekül yüzeyden aşılama yönteminde olduğu gibi polimerleşmeyi başlatmak için kullanılmaz). Ardından çözelti ortamındaki radikalik bir başlatıcı molekülü yüzeydeki monomerik birime atak yaparak polimerizasyonu başlatır. Yüzeye bağlı monomerdeki diradikal oluşumu nedeniyle yüzey üzerinde Y şeklinde polimer fırçalar elde edilir [41-44]. Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması Şekil 2.3' de şematize edilmiştir.



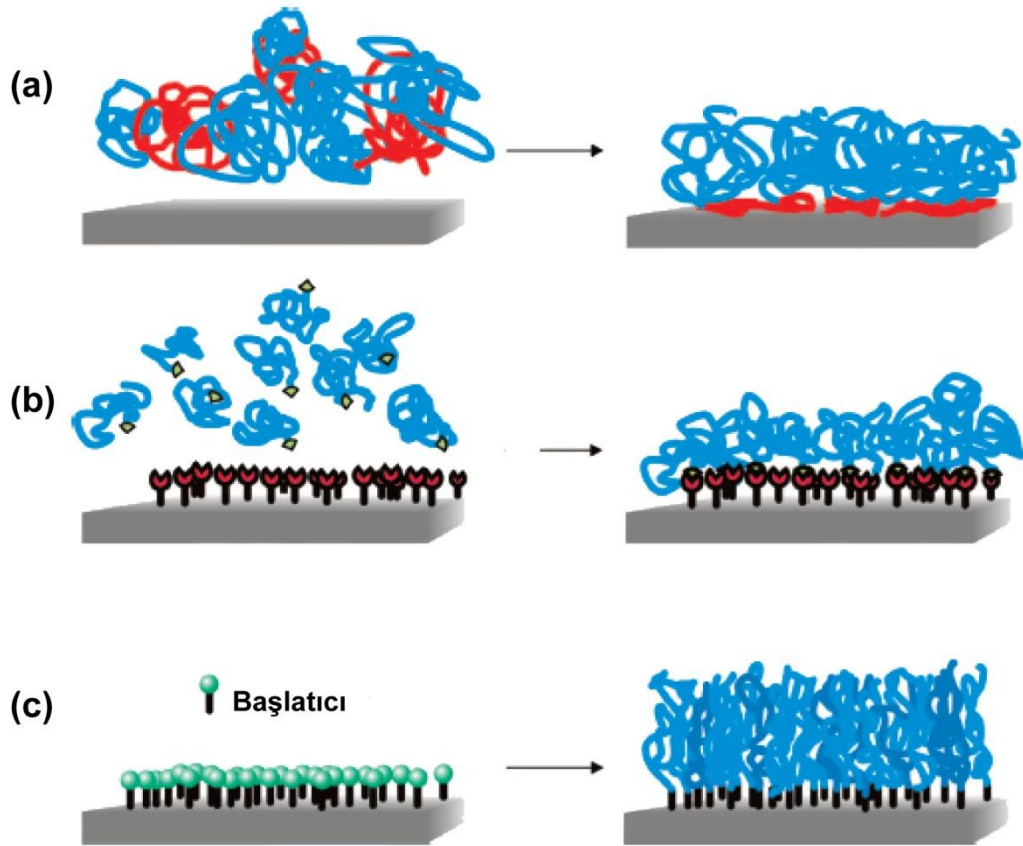
Şekil 2.3. Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı ile polimer fırçaların hazırlanması

Yüzeyden aşılama yaklaşımı

Bu yöntemde polimerleşme yüzeyde başlatılır ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür [45-47]. Yüzeyde başlatılan polimerleşme işlemi iki basamakta gerçekleştirilir. İlk olarak, başlatıcı molekülü yüzeye kovalent bağlanır. Başlatıcının yüzeye kovalent bağlanmasının ardından polimer zincirleri yüzeyde büyütülür [48-50]. Şekil 2.4.(c)' de yüzeyden aşılama yaklaşımı ile polimer fırça hazırlanması şematize edilmiştir.

Bu yöntemde yüzeyde büyüyen zincirlerin sonlanmasını etkileyen tek faktör zincir sonlarına monomer difüzyonudur. Bu nedenle daha uzun zincirli

polimer fırçalar bu yöntemle kolaylıkla sentezlenebilmektedir [45,49]. Yüzeye aşılama ile karşılaştırıldığında, yüzeyde aşılama yönteminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Çünkü yüzeye aşılama yönteminde daha önceden sentezlenmiş polimer molekülleri kullanılmaktadır. Yüzeye daha önce bağlanmış olan polimer zincirlerinin sterik etkisi nedeniyle polimer zincirleri sıkı istiflenemezler. Dolayısıyla düşük bağlanma yoğunluğuna sahip yüzeyler elde edilir. Ancak, yüzeyden aşılama yönteminde zincirler yüzeyde büyütüldüğünden daha yoğun ve daha homojen yüzeyler elde edilir [45,47,51].



Şekil 2.4. Polimer fırça hazırlama yöntemleri (a) Fiziksel adsorpsiyon, (b) Yüzeye aşılama yaklaşımı, (c) Yüzeyden aşılama yaklaşımı [29]

Yüzeyden aşılama yönteminde, polimerleşme yüzeyde başlatıldığı için elde edilen polimer zincirlerinin konformasyonu, polimer segmentlerinin yoğunluğuna bağlı olarak mantar veya fırça şeklinde olabilir [52].

3. YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU

Yüzeyde başlatılan polimerizasyon ile polimer fırça sentezleyebilmek için çok farklı polimerleşme yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak mol kütlesi kontrol edilebilen, yüksek fırça yoğunluğuna sahip polimer fırça sentezleyebilmek için “kontrollü/yaşayan polimerizasyon” yöntemleri kullanılmaktadır [52].

3.1. Kontrollü/yaşayan Zincir Polimerizasyonu

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de devam etmektedir. Bu yaşayan özellik, mükemmel yapıli kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntem olmakla beraber, tahmin edilebilir molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler elde edilebilmektedir. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonlarda, iyi tanımlanmış blok ve graft kopolimerlerin yanı sıra tarak ve makrohalkalı polimerler ile fonksiyonel uç grup içeren polimerler de sentezlenebilmektedir [53-55].

Yaşayan terimi ilk olarak 1950’ lerde, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları açıklayan Szwarc tarafından tanımlanmıştır [56]. Szwarc’ ın öne sürdüğü bu yöntemle beraber yaşayan polimerizasyon alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiş, yaşayan katyonik ve kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonları sırasıyla 1980 ve 1990 yıllarında geliştirilmişlerdir [57]. Başlıca kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri Azot Vasıtalı Polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization) , Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) dur.

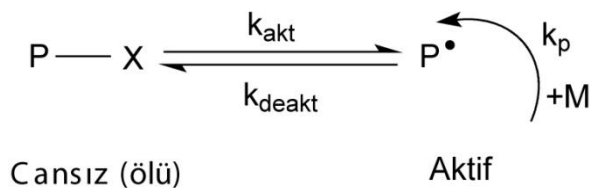
3.1.1. Kontrollü/yaşayan zincir polimerizasyonun özellikleri

Bir sistemin yaşayan olabilmesi için başlama basamağının ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak ilk zincirler sonraki aşamada oluşan zincirlerden daha uzun olmaktadır [58,59]. Klasik yaşayan polimerizasyonları, genellikle sadece bir başlatıcı ve monomer gerektirirken (örneğin etilenoksit, stiren ve dienlerin anyonik polimerizasyonları), katyonik polimerizasyon, atom transfer radikal polimerizasyonu gibi yaşayan polimerizasyon yöntemleri katalizör gibi ekstra bir reaktif gerektirmektedir [59].

Kontrollü/yaşayan polimerizasyonlar, ortalama polimerizasyon derecesinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması, başlama tamamlanıncaya kadar zincir uzamasının meydana gelmemesi ($k_i \gg k_p$); aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve blok kopolimerlerin elde edilmesi gibi üstün özelliklere sahip olmalarından dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadır [56].

Birinci derece kinetik davranış göstermesi, polimerizasyon derecesinin önceden belirlenebilmesi, dar molekül ağırlık dağılımına sahip ve uzun yaşayan polimer zincirlerinin elde edilebilmesi kontrollü/yaşayan polimerizasyonun en önemli özellikleridir [57].

Birinci derece kinetik davranış



Şekil 3.1. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun genel mekanizması

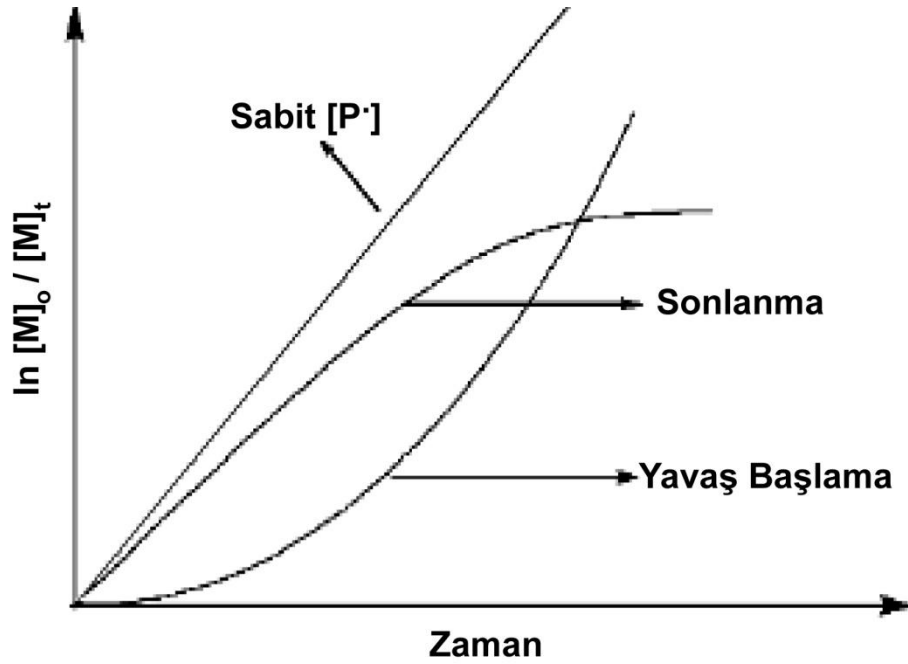
Aktivasyon hız sabiti, k_{akt} , ve deaktivasyon hız sabiti, k_{deakt} , kontrollü/yaşayan polimerizasyonun genel mekanizmasında verilmiştir (Şekil 3.1). Her iki hız sabiti de pseudo(yalancı) birinci dereceden hız sabiti olarak tanımlanmaktadır ve birimleri s^{-1} dir. Bu durumda, her cansız (ölü) polimer zinciri ortalama olarak her k_{akt}^{-1} saniyede bir aktive edilir ve bu “kısa süreli yaşam” durumundan her k_{deakt}^{-1} saniyede bir tekrar ölü duruma deaktive edilir [57].

Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun genel mekanizmasından polimerizasyon hız eşitliği Eş. 3.1’ de ve yarı-logaritmik hız eşitliği Eş. 3.2’ de yazılmaktadır.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\cdot] [M] \quad (3.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P^\cdot] t = k_p^g t \quad (3.2)$$

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon hızı zamanla doğrusal bir şekilde artmaktadır. Sonlanmanın olmaması için aktif büyüyen türün ($[P^\cdot]$) derişimi sabit olmalıdır. Bu durumda çizilen yarı-logaritmik kinetik eğrisi Şekil 3.2’ deki gibi olmaktadır.



Şekil 3.2. Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun yarı-logaritmik kinetik eğrisi

Yarı-logaritmik kinetik eğrisi, aktif büyüyen türlerin derişimindeki değışime karşı çok duyarlıdır. Büyüyen türlerin sabit olması durumunda sonlanma reaksiyonları olmayacağı için polimerizasyon hızı zamanla lineer olarak artar. Başlama basamağının yavaş olması veya sonlanmanın olduğu durumlarda $[P\cdot]$ sabit kalmamaktadır. Bu da polimerizasyon hızının zamanla değışiminin doğrusallıktan sapmasına neden olmaktadır [57].

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

Sayica ortalama polimerizasyon derecesi ($\overline{DP}_n$), monomer dönüşümü ile doğrusal olarak değışmektedir.

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \% \text{ Dönüşüm} \quad (3.3)$$

Başlama basamağının tüm zincirlerin eş zamanlı büyümesini sağlayacak kadar hızlı olması ve zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferinin meydana gelmemesi polimerizasyon süresince zincirlerin sayısının sabit olmasından kaynaklanmaktadır [57].

Dar molekül ağırlık dağılımı

Dar molekül ağırlık dağılımı kontrollü/yaşayan polimerizasyonun mutlak sonucu olmasına rağmen bu özellik zincir transferini ve sonlanma olmamasını gerektirdiğinden çok caziptir. Fakat büyümenin durması, başlama oranının etkisi ve yer değiştirme göz ardı edilebilir. Matyjaszewski dar molekül ağırlık dağılımına sahip bir polimer elde etmek için beş farklı koşulun her birinin yerine getirilmesi gerektiğini öne sürmektedir

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

$$PDI = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\overline{DP}_n}{(1 + \overline{DP}_n)^2} = 1 + \frac{1}{\overline{DP}_n} \quad (3.4)$$

Eş. 3.4' e göre polidispersite (molekül ağırlık dağılımı) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), sayıca ortalama molekül ağırlığı artışıyla azalmaktadır. Polimerizasyon belirtilen beş koşulu sağladığında polidispersitesi (molekül ağırlık dağılımı) 1.1'den küçük ($\overline{DP}_n > 10$ için) bir polimer elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır [57].

Uzun yaşayan polimer zincirleri

Bu özellik, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının ihmal edilebilirliğinin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle tüm zincirler bir aktif merkezi oluşturmaktadır ve başka monomerleri ekleyerek çeşitli fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadırlar [57].

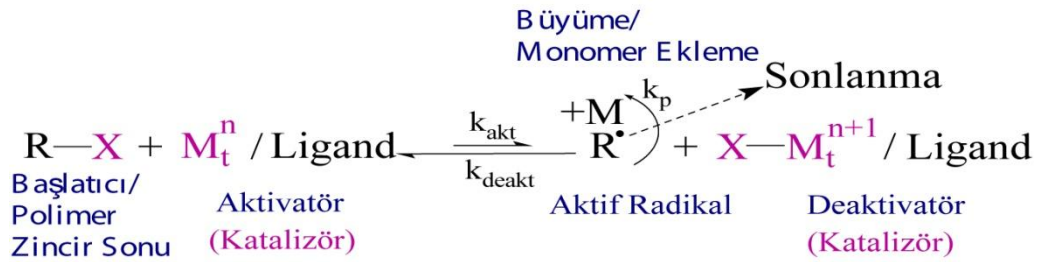
3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri, radikal tabanlı polimerizasyon teknikleri arasında en sık kullanılanlarıdır. Diğer "yaşayan" polimerizasyon metodları ile karşılaştırıldığında, radikal tabanlı Kontrollü/"yaşayan" polimerizasyon reaksiyonları, özellikle hem sulu hem de organik ortamlara karşı gösterdikleri uyumluluk açısından birçok avantajlara sahiptir. Bu bölümde, yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerizasyonlarından birisi olan yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

3.2.1. Atom transfer radikal polimerizasyonunun genel özellikleri

Farklı kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyon teknikleri arasında, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) polimer fırçalar üretmek için en yaygın olarak kullanılanıdır. Diğer kontrollü/"yaşayan" radikal polimerizasyonlar ile karşılaştırıldığında, ATRP kimyasal olarak çok yönlü bir polimerizasyon yöntemidir [60,61].

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşma göstermiştir. İlk olarak Krzsytof Matyjaszewski tarafından keşfedilmiş ve Sowamoto ve arkadaşları tarafından çalışmalara devam edilmiştir [53]. ATRP bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincirinin sonu arasındaki bir halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerizasyonuna yeni bir yaklaşımdır [62]. ATRP; bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif kısımlar arasındaki dinamik dengeye dayanan bir yöntemdir. Çoğunlukla bulk ve susuz ortamda uygulanmaktadır ve fonksiyonel gruplara belirgin bir biçimde tolerans göstermektedir [57,62]. Şekil 3.3' de ATRP' nin genel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 3.3. ATRP' nin genel mekanizması

ATRP farklı monomerler içeren mükemmel yapıli blok kopolimerlerin sentezinde sıkça kullanılmaktadır [62-70]. Bu yöntemle elde edilen polimerler, belirgin bir biçimde dar polidispersitelere ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.5$) sahip olmakla beraber, polimerizasyon hızının başlatıcının yapısı/aktivitesine, katalizör aktivitesine, çözücü polaritesine, monomerlerin fonksiyonel gruplarına ve sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir [64,66,69]. Çok kapsamlı değişik monomer türlerini polimerleştirebilen bu yöntem, saflığı bozan eser miktardaki su, oksijen, yabancı maddelere karşı toleranslıdır ve aynı zamanda endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilmektedir [63]. ATRP' de hızlı başlama aşaması polimer zincirlerinin eş zamanlı olarak büyümesine olanak vermektedir. Alkil halojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki

denge büyük oranda uyuyan (cansız) tür yönüne kayar. Bu denge durumu, büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal derişimlerine neden olur. Bu durum, polimerizasyonun tamamına sonlanma reaksiyonlarının katkısı ihmal edilebilecek düzeyde olmasına olanak sağlar. Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine bu ise dar molekül ağırlık dağılımına neden olur. Uyuyan polimer zincirlerinin göreceli hızlı aktivasyonu polimerizasyonun uygun bir hızla yürümesini sağlar. Ayrıca β -hidrojeninin koparılması, radikallerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi gibi yan reaksiyonlar olmaz [57,62,64].

3.2.2. Atom transfer radikal polimerizasyonunun genel bileşenleri

ATRP, başlatıcı, düşük ve yüksek oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali (aktivatör/deaktivatör), ligand, monomer ve diğer reaktiflerden oluşan çok bileşenli bir sistemdir.

Başlatıcı

ATRP' de başlatıcı olarak alkil halojenürler (R-X) kullanılmaktadır. Alkil halojenür başlatılmış zincirlerin sayısını belirler. Dolayısıyla alkilhalojenür derişiminin artmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır. ATRP' nin hızı başlatıcıya göre hızı 1. derecedendir [57,60]. Düşük molekül ağırlık dağılımına sahip iyi tanımlanmış polimerlerin eldesi için, başlatıcı yapısındaki halojenürün hızlı ve seçici bir şekilde büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksi arasında yer değiştirmesi gerekmektedir [53,57,71]. Halojenür olarak, bromür veya klorür kullanıldığında molekül ağırlık dağılımının kontrolü çok iyi olmaktadır [72-76].

Alkil halojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirin yapısına benzer olmalıdır. Örneğin stiren için 1-kloro-1-feniletan ya da 1-bromo-1-feniletan; metilmetakrilat için ise 2-bromoetilizobütirat ya da p-toluensülfoniklorür

uygun başlatıcılar olduğu bilinmektedir [57]. 2-bromopropiyonil bromür, Etil- α -bromoizobütirat [57], halojenlenmiş alkanlar (CCl_4 , CHCl_3 vb.) [71,77], benzhidril klorür gibi benzilik halojenürler [72,78], dimetil-2-bromo-2,4,4-trimetilglutarat gibi α -halo esterler ATRP' de en sık kullanılan başlatıcılardır [57,79,80].

İyi bir başlatıcıyla polimerizasyon çok hızlı başlayabilmektedir. Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için 2 önemli parametre vardır.

1. Başlama büyümeden hızlı olmalıdır.
2. Yan reaksiyonlar minimum düzeyde olmalıdır.

Başlatıcıyı seçerken aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulmalıdır:

- Alkilhalojenürdeki fonksiyonel gruplar alkilhalojenürün reaktivitesini arttırabilir. Tersiyer alkilhalojenürler, sekonder olanlardan bunlar da primer alkilhalojenürlerden daha iyi başlatıcılardır.
- Alkilhalojenürlerdeki bağ kuvvetleri sıralaması; $\text{R-Cl} > \text{R-Br} > \text{R-I}$ şeklindedir. Bu sıralamaya göre alkiliyodürün en etkili başlatıcı olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra alkiliyodür kullanımı özel önlemler gerektirmektedir. Işığa duyarlıdır, düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşabilir, R-I bağı heterolitik olarak kopabilir [78,81,82]. Bu nedenle Brom ve Klor en sık kullanılan halojenlerdir. Genelde başlatıcıda ve metal tuzunda aynı halojenler kullanılır. Bunun yanı sıra farklı halojenler kullanılarak iyi bir polimerizasyon kontrolü elde edilebilir. $\text{R-X/M}_t\text{-Y}$ (X,Y = Br ya da Cl) şeklindeki farklı halojenli başlatıcı sisteminde alkil- Cl bağının kuvvetli olmasından dolayı polimer zincirlerinin çoğu klor sonludur. Bu nedenle başlama hızı büyüme hızına göre artar ve 2-bromoizobütirat/CuCl sisteminde 2-bromoizobütirat/CuBr sistemine göre daha iyi kontrollü

polimerizasyon sağlanır [78,83,84]. Halojen değişim metodu yüksek denge sabitlerine sahip monomerlerin polimerizasyonunda daha düşük reaktivitede alkilhalojenürlerin kullanımına olanak sağlar. Bu durum özellikle blok kopolimerlerin hazırlanmasında önemlidir [85,86].

- ATRP' de başarılı bir başlama aşaması büyük oranda katalize bağlıdır. Örneğin metilmetakrilatın 2-bromoizobütirofenon başlatıcılı kontrollü polimerizasyonu Ru ve Ni kompleksleri kullanıldığında gerçekleşirken, Cu kompleksleri kullanıldığında başarılı bir ATRP gerçekleşmemektedir. Bu sonucun, Cu katalizörünün düşük redoks potansiyelinden dolayı elektrofilik radikalin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [73,78].
- Reaktiflerin eklenme sırası ve yöntemide önemlidir. Örneğin metilmetakrilatın CuCl(dNbpy)₂ katalizli ATRP'sine benzhidril başlatıcısının yavaş yavaş ilave edilmesi daha düşük derişimde benzhidril radikallerini oluşturur ve böylece radikaller arasındaki sonlanma azalır. Dietil-2-bromomalonat/CuBr katalizör sistemi stirenin ATRP' sini başlatır. Katalizör, başlatıcı-monomer çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde iyi kontrol edilebilir. Böylece malonil radikallerinin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesi gerçekleşmez. Çok reaktif alkilhalojenür başlatıcıları kullanıldığında heterojen kataliz sistemleri homojen kataliz sistemlerinden daha etkin bir başlama sağlar. Örneğin CuBr(bpy)₃ katalizör sistemi kullanıldığında CCl₄ stiren ve metilmetakrilat için iyi bir başlatıcıdır. Fakat homojen CuBr(dNbpy)₂ katalizör sistemi kullanıldığında aynı başarı söz konusu değildir [87]. Bunun yanı sıra katalizör çözeltisi başlatıcı çözeltisine yavaş yavaş ilave edildiğinde başlatıcı etkinliği artar [57,88].

Katalizör

ATRP'de en önemli bileşen katalizör sistemidir. Bu sistem, uyuyan ve aktif türler arasındaki dinamik dengenin anahtarıdır. ATRP' de kullanılan

başlatıcılar ancak bir katalizörle etkin duruma gelmektedir. Katalizörler, iki yükseltgenme basamağı arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla en kullanılan metaller, Mo, Cu, Fe, Ru, Ni, Pd' dir [87,89-96]. Çeşitli geçiş metallerinin farklı ligandlarla verdikleri kompleksler ATRP' de katalizör olarak kullanılmaktadır.

Etkili bir ATRP katalizör sisteminin sahip olması gereken birkaç özellik vardır.

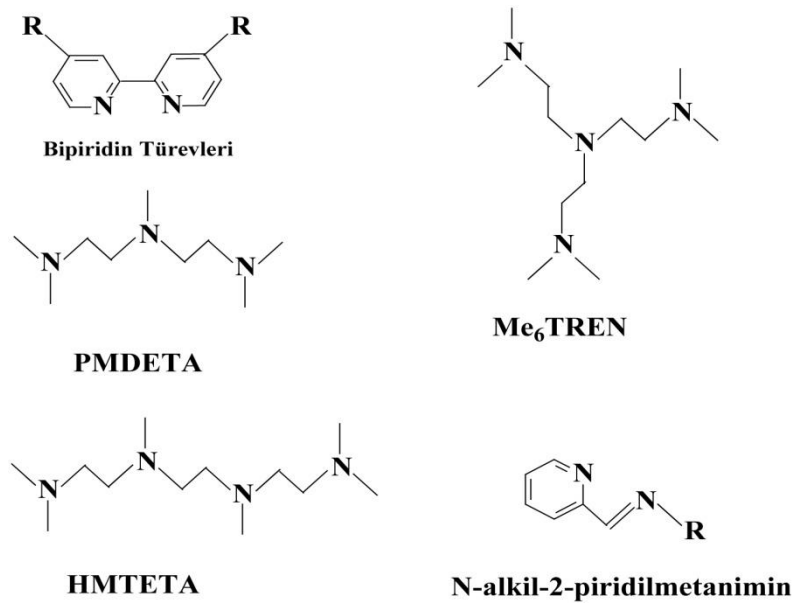
- Metal kompleksinin tek elektronlu redoks çifti olmalıdır.
- Yeni bir ligandın yerleşmesini sağlamak için metal merkezinin koordinasyon sayısı bir artabilmelidir.
- Katalizör atom transferinde seçici olmalıdır. β -H eliminasyonu ve organometalik türevlerin oluşumu gibi transfer reaksiyonlarının önlenmesi için alkil radikallerine ve alkil gruplarındaki hidrojen atomlarına ilgisi düşük olmalıdır.
- Metal merkezi kuvvetli Lewis asidi olmamalıdır. Aksi takdirde başlatıcıdaki C-X bağı heterolitik kırılabilir ve bu durum yan reaksiyonlara ve katyonik polimerizasyona neden olabilir [57].

Ligand

Ligandın ATRP' deki ana rolü organik ortamda geçiş metal tuzların çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır [97,98]. Kullanılan ligand geçiş metali ile çok güçlü bir kompleks oluşturmalıdır. Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP' de azotlu ligandlar iyi çalışmaktadır [97,99]. Bunun aksine kükürt, oksijen ve fosforlu ligandlar uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı daha az etkindirler. Bakır katalizli ATRP' de geçiş metal kompleksinin koordinasyon kimyası katalizör aktivitesini büyük ölçüde etkiler. Ligand seçiminde elektronik ve

sterik etkiler göz önünde bulundurulmalıdır. Metal merkezi çevresi aşırı sterik engelliyse ya da ligand güçlü elektron çekici sübstitüent taşıyorsa katalizör aktivitesi düşer. Azot bağlı ligandların koordinasyon sayılarındaki artış ile aktiviteleri artmaktadır $N_4 > N_3 > N_2 \gg N_1$ [97-100].

2,2'-bipiridin, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA), Tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me_6 -TREN) ve 1,14,7,10,10-heksametiltriethylentetramin (HMTETA) ATRP katalizörleri için kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar çözünabilir monomerlerin ATRP'sinde kullanılırlar ve çözünabilir geçiş metal kompleksini oluştururlar. Bakır sistemleri için bipiridin türevleri ligand olarak kullanılırken demir sistemleri için süksinik asit, izoftalik asit, iminodiasetik asit ligand olarak kullanılmaktadır [101]. Şekil 3.4' de ATRP' de kullanılan bazı ligandların kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 3.4. ATRP' de kullanılan bazı ligandların kimyasal yapıları

Monomer

ATRP, radikalik olarak (ko)polimerleşebilen monomerlerin neredeyse hepsine uygulanabilen radikalik bir yöntemdir. Ancak, bazı radikal dengeleyici gruplar

büyüyen radikaller ile uyuyan tür arasındaki dengeyi sağlamak için gereklidir [57]. Bu nedenle, birçok fonksiyonel (met)akrilat, stiren, akrilamit ve akrilonitril türevi monomerler başarılı bir şekilde polimerleştirilmektedirler. Akrilik monomerler, birincil alkil esterler, üçüncül esterler, hidroksietil glisidil, dimetilaminoetil, amido gruplarını içeren monomerler ve türevleri kullanılarak mükemmel yapı polimerler ve kopolimerler sentezlenebilmektedir [60,102]. Bu monomerlerin polimerizasyonu kolay iken, daha az reaktif olan vinil asetat, vinil klorür ve α -olefin gibi monomerlerin polimerizasyonu daha zordur. Ayrıca karboksilik asit içeren monomerlerin ATRP ile polimerleştirilmesi monomer korunmadığı takdirde çok zordur [103]. Çünkü bu monomerler hızlı bir şekilde Cu(II) ile tepkimeye girerek aktif olmayan Cu(II)karboksilat deaktivatörünü oluştururlar. Bu deaktivatör ise aktif Cu(I) kompleksine indirgenemez ve polimerleşme gerçekleşemez [104].

Çözücü

Benzen, hekzan, toluen, p-metoksibenzen ve difenileter gibi apolar çözücüler kullanıldığı gibi N,N-dimetilformamit, etilenkarbonat ve propilenkarbonat gibi polar çözücüler kullanılabilir [57]. N,N-Dimetilformamit çözücüsü Cu(I)Br/2-bpy sistemini çözünür hale getirdiği için sıklıkla kullanılmaktadır [105]. Ayrıca ATRP' de su hem homojen hem de heterojen koşullarda çözücü olarak kullanılabilir [103].

Bazı çözücüler zincir transfer reaksiyonlarına neden olurken bazıları da katalizör sistemi ile etkileşebilir. Katalizör sistemi çözücü ile sarılabilir ya da ligand yer değiştirebilir. Polistirilhalojenürler gibi birçok halojen son gruplar yüksek sıcaklıklarda solvolize ya da HX eliminasyonuna uğrayabilir [88]. Bu sebeplerden ötürü ATRP' de çözücü seçimine dikkat etmek gerekmektedir. Kullanılan çözücüler, zincir transferine katılmamalı ve katalizör ile etkileşime girmemelidir [106].

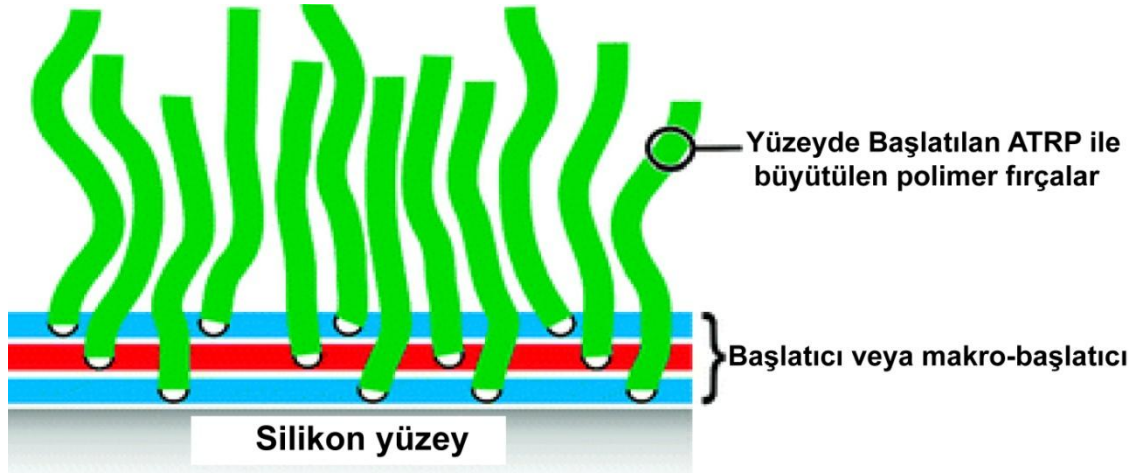
Sıcaklık ve tepkime süresi

ATRP' de büyüme ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artmasıyla arttığı için gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Büyüme aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölünme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu da daha hızlı olur. Genellikle yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken, bozunma ihtimali de artar [88,92]. Bu nedenle her ATRP sistemi için monomer, katalizör sistemi ve istenen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak optimum sıcaklık bulunmaktadır [57]. Yüksek monomer dönüşümlerinde, büyüme hızı önemli derecede azalır. Bunun yanı sıra monomer derişiminden bağımsız yan reaksiyonların hızı değişmez. Uzayan polimerizasyon süresi molekül ağırlık dağılımını arttırmayabilir fakat uç grup kaybına neden olur. Bu nedenle, blok kopolimer oluşturmak üzere son grup fonksiyonlitesine sahip polimer elde edilirken % 95 dönüşümün üzerine çıkılmamalıdır [107].

3.3. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (YB-ATRP) ile Polimer Fırçaların Hazırlanması

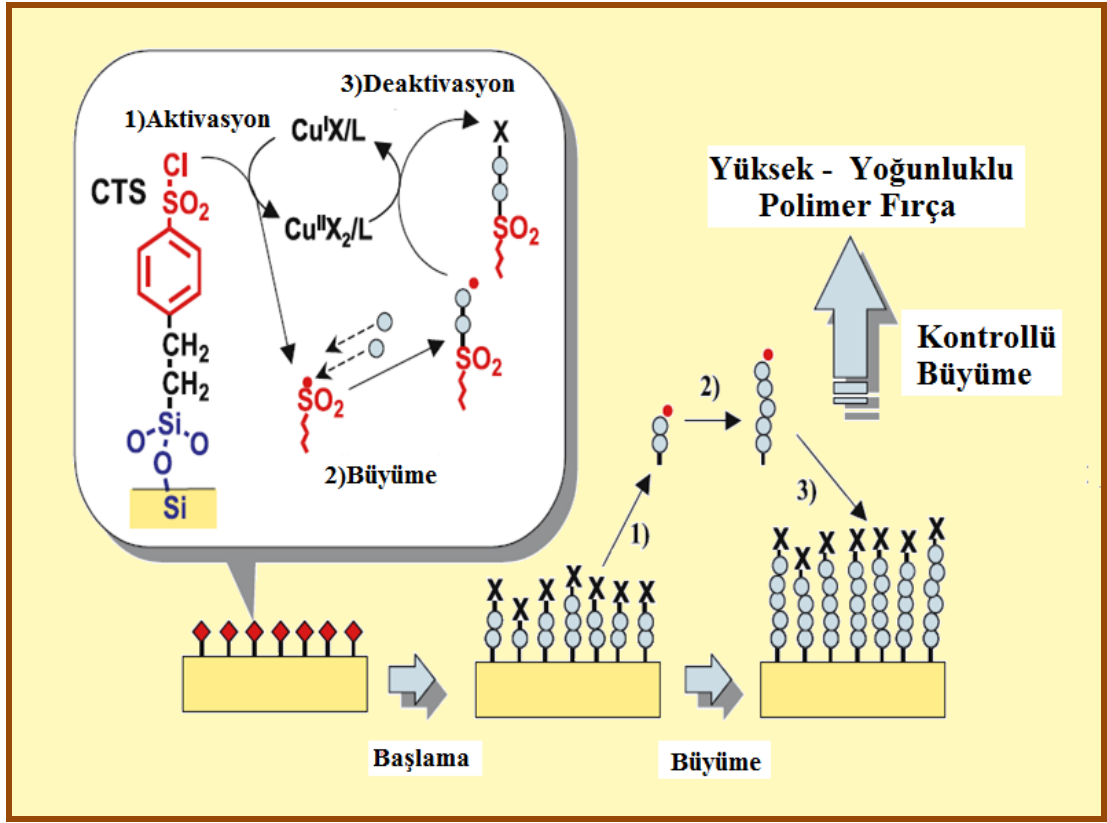
Polimer fırçalar, bir yüzey ya da arayüz üzerine aşılınmış polimer zincirleri arası uzaklıkları, gelişigüzel bağlanan zincirlerin uzaklığından daha az olan, sık düzenlenmiş polimer zinciri tabakaları olarak tanımlanmaktadır. Yüzeye aşılınan zincirler sterik kalabalık nedeniyle yüzey üzerine yayılmış haldedir ve bu nedenle zincirler entropik olarak elverişsiz konformasyonlara sahiptir. Polimer fırçalar, polimer zincirlerinin organik ya da inorganik yapıli düz veya kavisli bir yüzey üzerine zincirlerin aşılınarak sonlandırılması ile hazırlanabilir. Bunlar arasında, misel ya da ayrı fazlı nanoyapılar gibi işlevsel kolloitler, dallanma oranı yüksek polimerler, blok kopolimer kümeleri

sayılabilmektedir [108]. Şekil 3.5’ de YB-ATRP ile büyütülen polimer fırçalar şematize edilmiştir.



Şekil 3.5. YB-ATRP ile hazırlanan polimer fırçalar

Şekil 3.6’ da ise YB-ATRP ile yüksek yoğunluklu polimer fırçaların hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 3.6. YB-ATRP ile yüksek yoğunluklu polimer fırçaların hazırlanması [52]

ATRP, düzgün yüzeylere, nanoparçacıklara ve gözenekli malzemelere kolaylıkla uygulanabilen bir yöntemdir [52].

Yüzeyde başlatılan ATRP, ilk olarak 1997 yılında Huang ve Wirth tarafından, silika parçacıkları yüzeyinden poli(akrilamit) fırçalarının sentezlenmesiyle gerçekleştirilmiştir [109,110]. Çok kısa bir süre sonra Ejaz ve arkadaşları, Langmuir-Blodgett tekniğini kullanarak 2-(4-klorosülfonilfenil)etil silan molekülü ile kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakadan poli(metilmetakrilat) fırçalarının büyümesini tanımlamışlardır. Grup yüzeyde fırça büyümesinin kontrolü için serbest başlatıcı olarak kullanılan p-toluensülfonil klorürün eklenmesinin zorunlu olduğunu bildirmişlerdir [111].

Serbest başlatıcı eklenen sistemlerde, yeterli derişimdeki deaktivatör, çözeltide oluşmuş radikallerin sonlanması ile üretilmektedir. Ayrıca, yüzeye

bağlanan zincirlerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi ($\overline{DP}_n$), polimerleşmenin başlama basamağında eklenen “serbest başlatıcı” derişimi ile belirlenebilir [111,112].

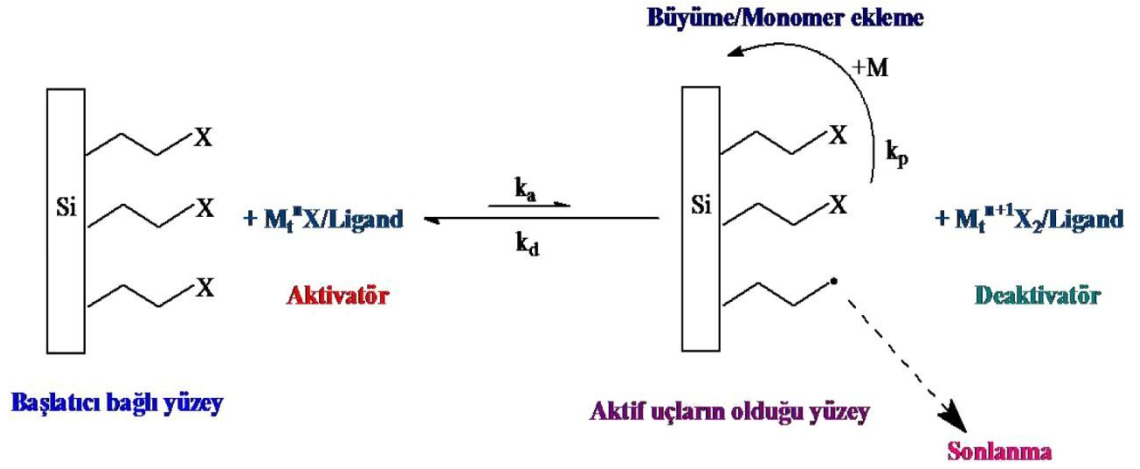
Geçiş metal katalizörüne halojen atomunun transferinden kaynaklanan çok düşük derişimdeki başlatıcı grupların olduğu yüzeyde başlatılan ATRP’ nin kontrolündeki en önemli zorluk, deaktivatör derişiminin çok düşük olmasının kontrol edilemeyen zincir uzamasına yol açmasıdır. Bu zorluk, tepkimenin başlangıcında, deaktivatör veya “serbest başlatıcı” eklenmesinden kaynaklanmaktadır [113].

Tepkimenin başlangıcında radikalleri deaktive edici komplekslerin eklenmesi (Cu(II), Fe(III) vb. halojenürler) aktif radikaller ve uyuyan polimerik halojenürler arasındaki değişme tepkimelerini hızlandırır [114-117]. Cu(I) derişimi çok yüksek olduğunda, yüzeye bağlı radikallerin aşırı sonlanma tepkimelerinin deaktivatör varlığında sürmektedir. Bu sebeple, monomer derişimi değiştirilerek kontrollü büyüme katalizörün seyreltilmesi ile sağlanmaktadır [118].

YB-ATRPile sentezlenen polimer fırçaların kalınlığı, yüzeye önceden bağlanmış olan başlatıcı moleküllerinden etkilenmektedir. Uzun zincirlere sahip silanlama molekülleri sterik etkilerden dolayı yüzeyde sıkı istiflenemedikleri için düşük bağlanma yoğunluğuna sahip fırçaların oluşmasına neden olmaktadır [119-121].

3.4. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun Mekanizması

ATRP, bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif türler arasındaki dinamik dengeye dayanan bir polimerizasyondur. Yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonunun (YB-ATRP) mekanizması Şekil 3.7’ de verilmiştir.



Şekil 3.7. YB-ATRP' nin genel mekanizması

ATRP' de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksi ile sağlanır. ATRP'nin reaksiyon mekanizmasında, Cu(I)X/L kompleksi, başlatıcı bağlı yüzeyden bir halojeni radikalik olarak koparmaktadır ve halojen radikaline e^- vererek bağlandığı için kompleksteki metal yükseltgenerek $[\text{X-Cu-II/L}]^+ \text{X}^-$ kompleksini oluşturmaktadır. Halojenini kaybeden başlatıcı bağlı yüzeyde bir alkil radikali oluştuğu için bu basamağa “aktivasyon basamağı” denilmektedir. Bu aktif radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatmaktadır. Birkaç monomer kattıktan sonra bu monomerik radikal $[\text{X-Cu-II/L}]^+ \text{X}^-$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa ise “deaktivasyon basamağı” denir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki e^- unu geri aldığı için tekrar indirgenerek $[\text{Cu-I/L}]^+ \text{X}^-$ kompleksine dönüşmektedir. Bu kompleksin başlatıcı bağlı yüzeydeki halojeni tekrar kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam etmektedir. Bu işlem monomer bitene dek sürmektedir [57,122].

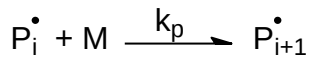
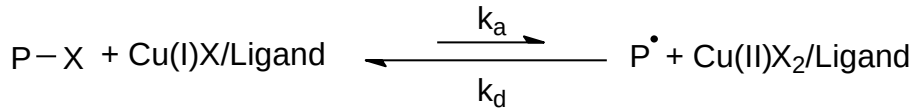
3.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Kinetiği

ATRP için hız eşitliği, başlama basamağında başlatıcının tamamen tükendiği ve düşük molekül ağırlığı dağılımı için dengeye hızlı ulaşıldığı kabul edilerek ve sonlanma basamağı ihmal edilerek türetilmiştir [123].

$$R_p = k_p^0 [M] = k_p [P^\bullet] [M] = k_p K_d [I]_0 \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} [M] \quad (3.5)$$

$$K_d = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[P^\bullet] [Cu(II)X_2]}{[Cu(I)X] [PX]} \quad (3.6)$$

Uyuyan polimer zincirleri ve oluşan serbest radikaller arasındaki dengeye dayanan ATRP'de sonlanma reaksiyonu “kalıcı radikal etkisi” olarak adlandırılan reaksiyon ile durdurulmaktadır [124].



ATRP' nin hızı konusunda yapılan kinetik çalışmalarda, tek bir zincirin büyüdüğü kabul edilir. Toplam polimerleşme oranı, monomerin molekül ağırlığının (M_0) her birim için yaklaşık olarak $[PX]$ e eşit olan ortamdaki toplam zincir sayısına bölünmesi ile ayarlanmaktadır. Eş. 3.7, sabit orandaki her zincirin polimerizasyon oranını ilerleme hız sabiti k_p , monomer konsantrasyonu $[M]$ ve herhangi bir zincirin aktif durumda olması olasılığına $[P^\bullet]/[PX]$ göre açıklamaktadır.

$$\frac{dM_n}{dt} = \frac{[M]_0 R_p}{[PX]} = k_p [M] \frac{[P^\bullet]}{[PX]} \quad (3.7)$$

Anyonik polimerizasyon ya da kontrolsüz serbest radikal polimerizasyonu gibi gerçekte yalancı 1. dereceden sistemlerde, homojen olmayan sabit derişimleri hesaba katmadan aktif merkezlerin derişiminin sistem boyunca sabit bir değerde olduğu düşünölmektedir. ATRP' deki aktif hale gelme olasılığı $[P\cdot]/[PX]$, aktivasyon- deaktivasyon dengesi ile kontrol edilir.

$$\frac{[P\cdot]}{[PX]} = K \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} \quad (3.8)$$

Eş. 3.8' de, K, aktif ve uyuyan zincirler arasındaki denge sabitini göstermektedir. Çözeltide yüröyen ATRP' de, $[Cu(I)X]/[Cu(II)X_2]$ denge değeri sistem boyunca homojendir ve bu nedenle, polimerleşmenin yalancı birinci derece karakteri korunmaktadır [124].

3.6. Literatürde ATRP

ATRP tekniğı kullanılarak birçok farklı monomere dayalı çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından yapılan 2001 yılında bir çalışmada, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonları için ATRP' nin etkili bir yol olduğu saptanmıştır. Bu metodla elde edilen polimerlerin, molekül ağırlık dağılımları düşük olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, N,N-dimetilakrilamit ATRP ile polimerleştirilmiş ve toluen içerisinde metil-2-kloropropiyonat/CuCl/Me₃TREN başlatıcı/katalizör sistemi kullanılarak, oda sıcaklığında yüksek molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlık dağılımlı homopolimerler hazırlanmıştır. ATRP' nin özellikle yan ve zincir sonu grupların olduğu iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ATRP' de amido, azido, ester, epoksi, siyano, etoksi gruplar içeren monomerler, halojenlenmiş başlatıcılar, ve makro başlatıcılar

kullanılarak polimerleştirildiği ve zincir sonundaki halojen grupların azido ve amido gibi diğer fonksiyonel gruplara dönüştürüldüğü tespit edilmiştir [65].

Neugebauer ve Matyjaszewski tarafından 2003 yılında bir çalışmada, N,N-Dimetilakrilamit' in kontrollü polimerizasyonu N-bütillakrilat ile aynı anda kopolimerleşmesi gerçekleştirilerek hazırlanan kopolimerler, reaktivliklerinin veya her bir monomerin dönüşme hızının benzer olması nedeniyle random (rasgele) yapıdadır. N,N-dimetilakrilamit (DMAAm) ve N-bütillakrilat (BA) ın reaktivlik oranlarının benzer olduğu ($r_{DMAAm} = 1.16$, $r_{BA} = 1.01$) belirlenmiştir [66].

Tang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, akrilonitril (AN) ve N-bütillakrilat (BA) monomerleri kullanılarak blok kopolimerler hazırlanması için Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, ATRP, ve Azot Vasıtalı Polimerizasyon, AVP, kullanılmıştır. Poli(bütillakrilat)' tan akrilonitrilin polimerizasyonuna geçiş sırasında ATRP işlemlerinde hibrit halojen sisteminin kullanılmasıyla polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığı belirlenmiştir. Aynı zamanda poli(akrilonitril)' den BA' a değişim sırasında çapraz uzama halojen değişimi olmadan kontrol edilebilmiştir. Bu bloklaşma verimindeki farklılıklar, sondaki karbon halojen bağının bağ ayrışma enerjisindeki farklılıklarla açıklanabilmiştir. AVP içerisinde, daha önceden şekillenmiş PBA bloklarından AN' in polimerleşmesine verimli bir geçiş için nikroksit fazlalığı gerekli iken, PAN' dan PBA' ya zincir uzaması fazla nitroksit ve homojen şartlar altında daha az verimde olup BAK eğrisinin, iki pik gösterdiği belirlenmiştir [125].

Pyun ve grubunun 2003 yılında yaptığı farklı bir çalışmada, hibrit nanoparçacıkların sentezi, kolloidal yüzeylerden stiren ve metakrilatların ATRP' siyle sağlanmıştır. Kolloidal başlatıcılar, silika kolloidal parçacıklarının 2-bromoizobütilat gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi sonucunda hazırlanmıştır. Kolloidal yüzeylerden ATRP, iyi bilinen homopolimerler ve blok kopolimerlerin inorganik çekirdeğe bağlanması için uygulanmış, S, BA ve MMA' ın ATRP kinetikleri benzer reaksiyon şartlarında incelenmiştir. Yine

silika çekirdeklerinin HCl ile hidroliz sonucu ayrılan kopolimerlerin BAK ve ^1H -NMR analizleri yapılmıştır [68].

Matyjaszewski ve grubu tarafından 2001 yılında yapılan bir başka çalışmada, hibrit katalizörlerin bir serisi, deaktive edilmiş eriyebilir bir katalitik sistemle (CuBr/PS8-dMbp) / (CuBr_2 / Me_6TREN) beraber ATRP için kullanılmış ve bu katalitik sistemin çeşitli polimerlerin hazırlanabilmesi için kullanılabildiği belirlenmiştir [15,18,19]. Bu katalitik sistem kullanılarak vinilik monomerlerin ATRP ile kontrollü polimerleşmesi geliştirilmiş ve S, MMA ve MA gibi vinilik monomerlerin polimerleşmesi için önceden belirlenmiş molekül ağırlık ve dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler sentezlenmiştir [19]. Hibrit katalitik sistem kullanımı, iyi tanımlanmış polimerlerin elde edilmesinin dışında, diğer mekanizmalarla sentezlenen makrobaşlatıcılar kullanılarak blok kopolimerlerin sentezine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmayla, çeşitli ATRP işlemleri için hibrit katalitik sistemin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu belirlenmiştir [70].

Blok kopolimerler, faz dağılma kapasiteleri ve kendiliğinden düzenlenen küresel, çubuk ve yapraklı geometrilerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler. Yüzeyde bir tabaka olduğu zaman, yapıdaki faz ayrımının yönlenmesi bir bloğun seçimli adsorpsiyonuyla veya dış etkilerle gerçekleşir. Bu olaylar, kalıp materyallerde desen oluşumuna sebep olur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, SiO_2 yüzeyler ve nanotellerde dikey olarak yönlenmiş desenli materyaller bulunmaktadır. Brittain ve arkadaşları, farklı çözücülere maruz bırakılan yüzeye bağlanmış triblok kopolimerlerin tersinir olarak kendiliğinden düzenlendiğini göstermişlerdir [126].

Yüzeye bağlanmış blok kopolimerlerin sentezi için 2 farklı görüş öne sürülmüştür:

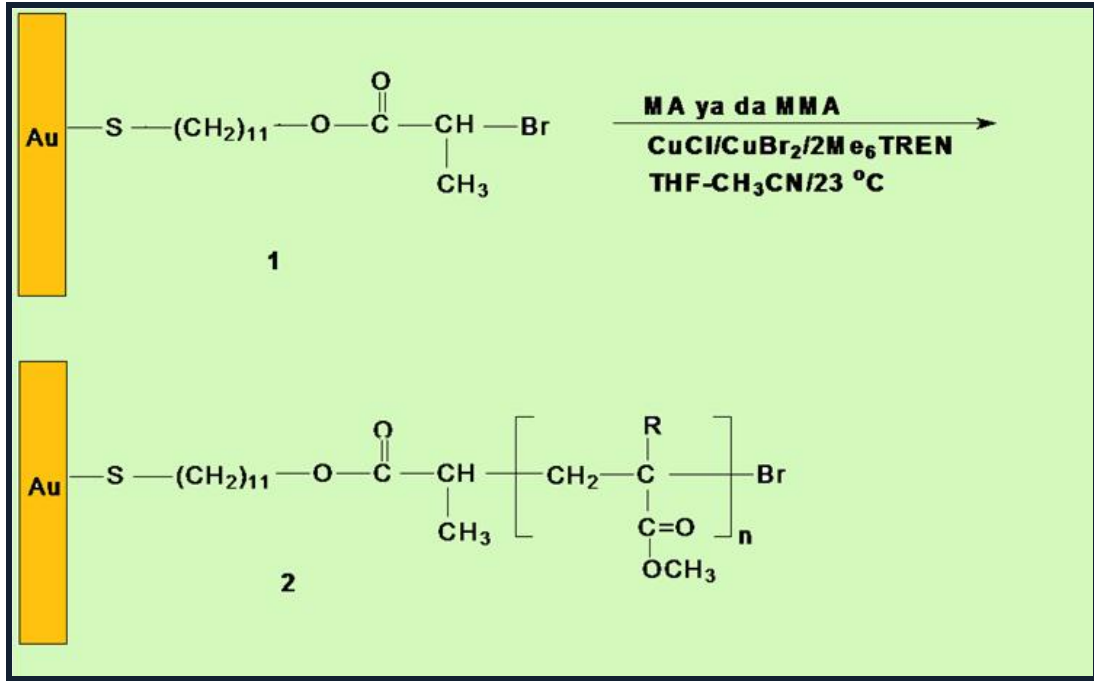
- ✓ İmmobilize polimerik makrobaşlatıcıların hazırlanması, daha sonra 2. bloğun polimerizasyonunun başlatılması,

- ✓ Yüzeyde polimerleşme boyunca 2 veya daha fazla monomerin ardarda eklenmesidir.

1. metotta herbir bloğun oluşumu için farklı polimerizasyon mekanizmaları kullanılırken, 2. metot monomerlerin ardarda polimerleşmesine dayanmaktadır.

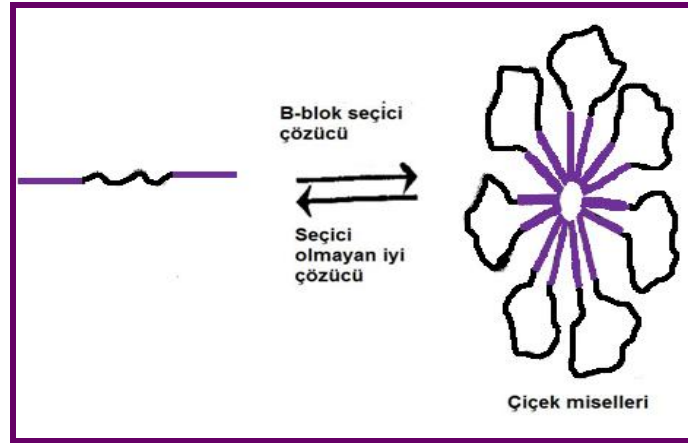
Yüzeye bağlanmış kopolimerlerin hazırlanması için makrobaşılatıcı yaklaşımına örnek olarak Brittain ve arkadaşları 1999 yılında, (PS-b-PMMA), (PS-b-PMA), (PS-b-PDEAEMA) blok kopolimerleri ardarda karbokasyonik polimerizasyon ve ATRP ile sentezlemişlerdir. (PS-b-PMMA) azobaşılatıcıların yüzeyde immobilizasyonu ile ardışık olarak ters ATRP ve ATRP ile sentezlenmiştir. 2. metod ise, (PS-b-PTBA)'ın sıralı ATRP ile sentezinde kullanılmıştır [127].

Brittain ve grubunun 2000 yılında yaptıkları bir başka çalışmada, MMA ve MA'ın YB-ATRP kinetiği ve sınırlı film büyümesi araştırılmıştır (Şekil 3.8). Cu/Tris[2-(dimetilamino)etil] amin (Me_6TREN) katalizör sistemi ile polimerizasyonda sonlanmanın temel faktör olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Çünkü sonlanma ve polimerleşme yüzeydeki radikallerin yoğunluğuna bağlıdır. Ayrıca spesifik katalizör derişiminin, belirli polimerizasyon zamanında maksimum kalınlıkta film oluşumunu sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca çözeltilerin iyi karıştırılmasıyla polimer zincirlerinin hareketlendiği ve radikal birleşmesinin arttığı gözlenmiştir [128].



Şekil 3.8. Altın yüzeyde başlatılan ATRP ile metakrilat ya da akrilatların blok kopolimerleşmesi [128]

Substratlara blok kopolimerlerin polimer-yüzey etkileşimleri sebebiyle kovalent bağlarla bağlanmasıyla yüzey özellikleri değişmektedir. Yüzeye immobilize edilmiş triblok kopolimerlerin miselleşmesi veya kendiliğinden düzenlenmesi söz konusudur. Blok seçici çözücüler ile yüzeyde farklı desenlerin oluşumu mümkündür. Sonuçta desenlenmiş (baskılanmış) yüzeyler, litografik yöntemler için kalıp molekül olarak kullanılabilir. Yüzeyde oluşturulan bir triblok kopolimer faz ayrımı gösterebilir. ABA tipi bir triblok kopolimer blok seçici çözücü ile etkileştiğinde, çiçek benzeri miseller veya fiziksel çapraz bağlı polimer ağ yapıları oluşmaktadır. Çiçek benzeri misellerde triblok kopolimerin ilk ve son ucu birarada tutunmaktadır. Polimer ağında diğer blok farklı şekilde tutunur ve sonuçta çiçek deseni oluşur. Bu oluşum diblok kopolimerlerde gözlenmez. Unali ve arkadaşları, PMMA-b-PDMAEMA-b-PMMA amfifilik triblok kopolimer zincirlerinde düşük derecede toplanma ile çiçek desenli misel oluşturmuşlardır (Şekil 3.9) [129].



Şekil 3.9. Çözücü duyarlı ABA tipi triblok kopolimerlerden çiçek desenli misel oluşumu [129]

Ramakrishnan ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada, silisyum yüzeylerde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile farklı sıcaklıklarda metilmetakrilatın (MMA) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, polimerik filmin büyümesi sadece düşük polimerizasyon sürelerinde kontrol edilebilmiş ve sabit film kalınlığına ulaşılmıştır. Düşük sıcaklıklarda dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer zincirleri elde edilmiş, fakat bu durumda daha yavaş büyüme hızı söz konusu olmuştur. [130].

2003 yılında Desai tarafından yapılan bir çalışmada çalışmada, iPP-Br makro başlatıcısı ve CuBr/CuBr₂/bpy katalizörü kullanılarak, izotaktik polipropilen (iPP) film yüzeyinde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile Poli (N-izopropilakrilamit) (PNIPAM) fırçaları hazırlanmıştır. UV-GB, ATR-FTIR, XPS, SEM ve değme açısı ölçümleri ile yüzeydeki fırçalar karakterize edilmiştir. iPP filmler üzerindeki PNIPAM fırçalarının 33-34 °C' daki faz geçiş sıcaklığından dolayı, bu fırçaların özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir [131].

Chen ve grubu tarafından 2005 yılında yapılan bir başka çalışmada, silisyum yüzeylerde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile poli(2,2,2-trifloretilmetakrilat) (PTFEMA) fırçalar hazırlanmıştır. Polimer

tabakasının kalınlığının, monomer dönüşümü ve çözeltideki serbest polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarındaki artış ile doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir. PTFEMA fırça kalınlığının 100 nm' den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yaşayan özellikte olan ve yüzeyde büyüyen PTFEMA fırçaları, PMMA' nın ikinci blok olarak büyümesine izin vermiştir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapılan karakterizasyon çalışmaları, yüzeydeki kimyasal düzenlenmelerinin teorik değerlerle uyumlu olduğunu göstermiştir. Yüzeye tutunabilen yeni bir makro-başlatıcı sentezlenmiş ve PTFEMA' nın yüzeye bağlanmasında kullanılmıştır. Bu makro-başlatıcı kullanıldığında bağlanma yoğunluğunun 0.48'den 0.86 zincir/nm² ye arttığı bildirilmiştir [132].

Tsarevsky ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, çapraz bağlı dimetilsiklaminin, indirgeyiciliği çok yüksek olan Cu(I) kompleksini oluşturduğu ve bunun ATRP reaksiyonlarında en yüksek katalitik aktifliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Metil kloroasetatın ATRP'sinde Cu(I)Cl/DMCBCy katalizörü kullanıldığında ATRP denge sabiti, Cu(I)Cl/Me₆TREN kullanıldığında denge sabitine göre 30 kat daha fazla bulunmuştur. DMCBCy-merkezli kompleksin aktivasyon hız sabitinin Cu(I)Cl/Me₆TREN merkezliye göre 1.5 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir [133].

Guo ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada, kolaylıkla dispers olabilen manyetik nanoparçacık yüzeylerde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile poli(etilenglikol)metiletermonometakrilat (PEGMA) sentezlenmiştir. 2-bromizobütirat (BIB) başlatıcısı (Fe₃O₄) nanoparçacıkların yüzeyine immobilize edilmiştir. Sonuçlar, poli(etilenglikolmonometakrilat) (PPEGMA)' ın manyetik nanoparçacıkların yüzeyine bağlandığını, taneciklerin boyutunun 20 nm olduğunu ve 2000 G manyetik alana sahip mıknatısla kolaylıkla toplanabildiğini göstermiştir [134].

Park ve grubunun 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, iki tür hidrofilik polimer; poli(oksietilenmetakrilat) (POEM) ve poli(stirensülfonikasit) (PSSA) TiO₂ nanotanecekleri üzerine yüzeyde başlatılan atom transfer radikal

polimerizasyonu (ATRP) ile bağlanmıştır. Klorla modifiye edilmiş TiO_2 nanotanecikler ($\text{TiO}_2\text{-Cl}$), ATRP başlatıcıları ile TiO_2 nin $-\text{OH}$ grubu ile 2-kloropropiyonilklorürün (CPC) reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Polimer zincirlerinin TiO_2 nanotaneciklerinin yüzeyine bağlandığı FT-IR, UV ve XPS ile ortaya çıkarılmıştır. Hidrofobik olarak modifiye edilmiş TiO_2 nanoparçacıklarının modifiye edilmemiş olanlara göre alkolde daha iyi dispers olduğu TEM sonuçlarından görülmüştür. TGA sonuçları, $\text{TiO}_2\text{-POEM}$ ve $\text{TiO}_2\text{-PSSA}$ nanotaneciklerinin her ikisi için bağlanma miktarının %10 olduğunu göstermiştir [135].

4. İMMÜNOSENSÖRLER

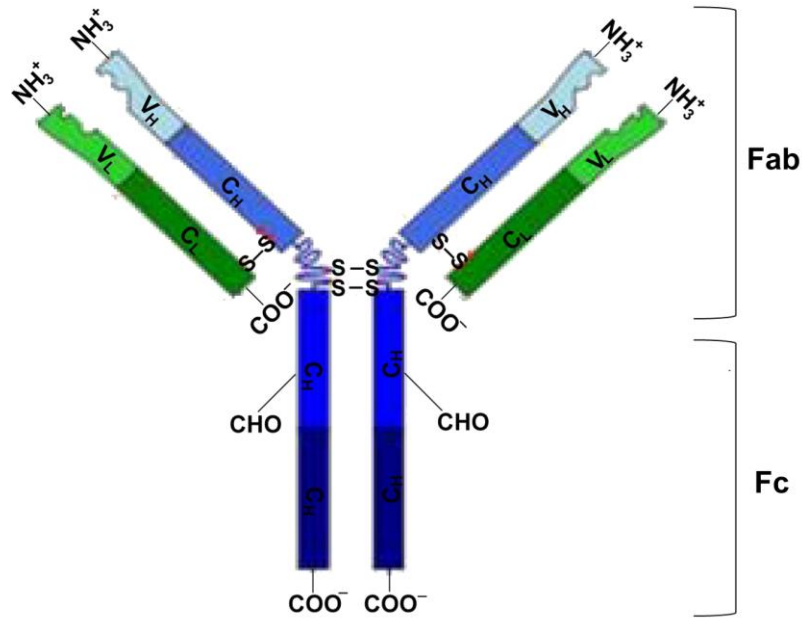
İmmünosensörler, biyospesifik duyar element olarak immünoaktif maddelerin kullanıldığı bir biyosensör tipidir ve uygun antijen ile antikorun kompleks oluşumu esasına dayanır. Antikor-antijen reaksiyonu son derece seçicidir [136]. İmmünosensör teknolojisi *klasik immünotest (immünoassay)* yaklaşımından ortaya çıkmıştır. Antijen veya antikorların sensör yüzeyine immobilizasyonu ile üretilen immünosensörler, genel olarak ölçüm prensibine göre sınıflandırılırlar. Elektrokimyasal (potansiyometrik, amperometrik, kondüktometrik), optik, piezoelektrik, akustik ve termometrik duyar elementler immünosensörler için sensör platformları olarak kullanılır. İmmünosensörlerin çoğu optik ya da elektrokimyasal esastır. Elektrokimyasal immünosensörlerde belirleme, genel olarak ya elektroaktif işaretleyiciler kullanılarak ya da enzim işaretleme yoluyla yapılmıştır. Ölçüm prensibine göre sınıflandırılmış olan bu immünosensörler, ayrıca direkt ve indirekt olarak da sınıflandırılmaktadır [137].

Direkt immünosensörler, sinyalde fiziksel değişim meydana getiren antikor /antijen kompleksi oluşturmak için tasarlanır. Elektrotlar, membranlar, piezoelektrik materyaller veya optikçe aktif yüzey materyalleri direkt immünosensör yapımı için yeterli duyarlılıktadır. Çözeltide hedef analit vardır ve duyarlı matriks üzerinde bulunan antikor ya da antijen ile etkileşir. İmmünokompleks formu, hedef analitin ölçülmesine izin veren elektrot potansiyeli, membran potansiyeli, gerçek piezofrekans veya optik özellikler gibi yüzeyin fiziksel özelliklerini değiştirir. Bununla beraber yüzeyde moleküllerin non-spesifik adsorpsiyonundan kaynaklanan potansiyel problemleri de söz konusudur [137]. İndirekt immünosensörler, bağlanmanın gözlemlenmesi için antikor ya da antijene konjuge edilen işaretleyiciler esasına dayanır. İşaretleyici olarak enzimler, elektrokimyasal aktif moleküller ve lipozomlar kullanılarak yüksek duyarlılıkta iletim sağlanır. İndirekt immünosensörlerde, bir immünokompleks bir çok değişik yolla oluşturulabilir,

fakat son adımda potansiyometrik, amperometrik, veya optik ölçümlerle belirlenebilen bir işaretleyicinin olması gerekmektedir. Doğrudan tayin, çoğunlukla düşük duyarlılık ve düşük kesinlik sebebiyle, potansiyelde küçük değişimlere neden olur. Ayrıca bu gibi sistemler, nonspesifik etkileşimlerden etkilenir. Bu sensörlerin duyarlılıklarını arttırmak için çoğunlukla, immünoreaktantlara enzim işaretleyiciler bağlanarak indirekt tayin yapılır [138].

4.1. Antikorlar

Antikorlar, vücudun immün (bağışıklık) sisteminin bir parçası olan B lenfositler tarafından gereksinim duyulduğunda üretilen ve vücuda giren yabancı maddeyi (antijen) tanıyarak immün sistemini harekete geçiren protein molekülleridir. “Ab” ile simgelenir. *Antijen* ise bir immün yanıtı neden olan ve vücut tarafından yabancı olarak tanınan herhangi bir moleküler maddedir ve “Ag” ile simgelenir. İmmunoglobülinler, serum proteinlerinin γ -globulin kesiminde bulunan proteinlerdir ve toplam plazma proteinlerinin % 20’sini oluştururlar. İmmünoglobülinler; immünoglobülin G (IgG), immünoglobülin M (IgM), immünoglobülin A (IgA), immünoglobülin D (IgD) , immünoglobülin E (IgE) olmak üzere beş ana gruba ayrılır. IgG serumdaki immünoglobulinlerin yaklaşık % 80’ini oluşturur ve virüslerle savaşta ön planda rol alır [139]. Bu sınıflar yapısal olarak, boyut, yük, aminoasit bileşimi ve karbonhidrat içeriği açısından farklı olan glikoproteinlerle alakalıdır [137].



Şekil 4.1. İmmünoglobülin G (IgG) proteini

Şekil 4.1' de IgG proteinin açık yapısı gösterilmiştir. Burada **V**: değişken, **C**: sabit bölgeleri tanımlar. Her bölge zincirin bir globüler bölgesidir ve yaklaşık 108- 110 aminoasitten oluşur. IgG molekülü iki hafif (L), iki ağır (H) zincirden oluşur. Hafif zincirler iki globüler bölge içerirken ağır zincirler bir değişken globüler bölge yanında 3 sabit globüler bölge içerir. IgG molekülünün ağırlığı 156 kD'dur [140].

İmmunoglobulin G proteini, ağır ve hafif zincirlerden oluşan Fab (the fragment antigen binding) parçasından, antijenle spesifik olarak birleşir. Antikoru antijen ile birleştiği yüzeyin büyüklüğü, 8-12 aminoasit veya 3-6 glikoz molekülük bir grubu kavrayacak kadardır. Antikoru antijen ile birleştiği bu bölge "paratop" olarak adlandırılmaktadır [140]. Antikorlar girişim etkileri varlığında uygun bir antijenin tanınmasına olanak veren, yüksek derecede spesifikliğe sahip olduğundan, biyolojik tanıma elementi olarak çok fazla tercih edilir. Antikorlar, düşük molekül ağırlıklı haptenlerden bakteri gibi büyük hacimli maddelere kadar, geniş bir alanda antijeni tanıma yeteneğine sahiptir. Antijenlerin sadece epitop denilen spesifik bölgeleri bu immün

cevaba neden olur. Epitop ayrıca, uygun antikor için bağlanma bölgesi olarak görev yapar [137].

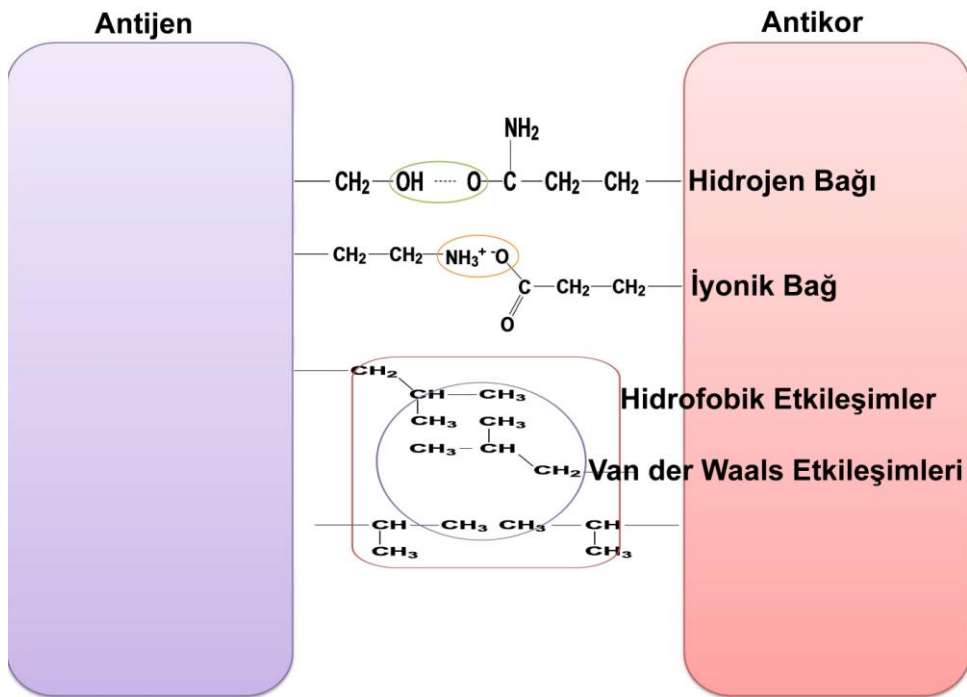
Teorikte antikorlar, sınırsız sayıda antijenik determinant için hazırlanabilmektedir. Antijen etkinliğine bağlı olarak, antikorların bir türü, aynı antijene cevap vermesine rağmen, antijenin farklı sitelerine bağlanarak ve bu antijen için farklı ilgilere sahip olarak üretilebilirler. Bu antikorlar farklı alt sınıflara aittir ve epitop spesifikliğinde farklılıklara sahiptirler. Aynı antijene cevap veren bu heterojen antikorlar poliklonal olarak adlandırılır. Monoklonal antikor teknolojisi, homojen antikorların büyük bir miktarının üretilmesi için imkan sağlar. Bu antikorlar, bir antijenin aynı epitopuna cevap verirler. Böylece, monoklonal antikorlar, verilen bir antijen için, aynı ilgi ve spesifikliğe sahiptir. Genelde, monoklonal antikorlar, poliklonal antikordardan daha yüksek bir spesifikliğe sahiptir, fakat daha düşük ilgi gösterirler. Bununla birlikte, poliklonal antikorların heterojenliğinin fazla olması büyük bir dezavantajdır [137].

4.2. Antikor-Antijen Bağlanma Özellikleri

Antijen-antikor birleşmesi özgüldür. Bir antijen sadece oluşumuna neden olduğu antikor ile birleşebilir. Özgüllük nedeniyle antijen veya antikordan biri elinizde olursa, diğerini araştırmak, tanımak ve saptamak mümkün olabilir. Bu özellikten yararlanarak yapılan serolojik testlerle mikrobik hastalıklarda tanı konur. Antijen-antikor birleşmesi, antijen yüzeyindeki epitop ile antikor molekülünün Fab kısmının ucundaki V bölgesi arasında olur. Ag-Ab birleşmesi kimyasal bir olaydır. Ancak bu birleşmede çok kuvvetli olmayan, düşük enerjili bağlar rol oynar ve olay tersinir özelliktedir (reversible). Birleşme sonunda antijen veya antikor yapısında değişiklik veya parçalanma olmaz. Ag-Ab birleşmesi, iki molekülün birbirlerine yakınlık derecesine ve bağlanma bölgelerinin birbirine uygunluk derecesine göre sıkı veya gevşek olabilmektedir. İki molekül birbirine ne kadar yakınsa ve bağlanma grupları ne

kadar birbirine uyum sağlarsa bağlanma o kadar güçlü olmaktadır. (Anahtar-kilit modelinde olduğu gibi) [136,137].

Herhangi bir biyomoleküler reaksiyon boyunca, var olan kuvvetler antikor ve antijen arasındaki etkileşimin kararlılığını sağlamaktan sorumludur. Bu kuvvetler; hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerdir. Antikor ve antijen arasında etkin olan bu kuvvetler Şekil 4.2' de şematize edilmiştir.



Şekil 4.2. Antijen-antikor bağlanmasında etkili olan kuvvetler

Elektrostatik etkileşimler, polaritesi yüksek moleküller arasında dipol-dipol etkileşimleri veya yüklü moleküller arasında ya itici ya da çekici kuvvetler olabilirler. Proteinlerde polipeptit omurgasının karbonil grupları ve polar aminler kalıcı dipollere yol açar. Ayrıca polar ve yüklü zincir bölgeleri dipollere katkıda bulunur. Hidrojen bağları elektrostatik etkileşimlerin bir alt grubu olarak düşünülür. Hidrojen bağları elektronegatifliği yüksek bir proton alıcı üzerindeki bağlanmamış bir çift elektron ile elektronegatifliği yüksek bir proton verici arasında meydana gelir. Amin grupları proton verici olarak görev

yapar ve karbonil grupları bir proton alıcı olarak görev yapar. Bu hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler bağlanmanın gücüne katkıda bulunurlar ve sulu çözeltide bu etkileşimler, moleküller arası kararlılık için oldukça fazla katkı sağlarlar. Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşimlerden daha zayıf dipoller arasında meydana gelir. Yakın moleküllerin elektrik alanları bu kuvvetlerden sorumlu geçici dipollerin oluşumuna sebep olur. Bu etkileşimler kısmen zayıf olmasına rağmen, birçok etkileşimden meydana geldiği için toplam bağlanma şiddetinin % 50'sini oluşturabilir [137]. Hidrofobik etkileşimler, polar olmayan moleküller ve su arasında meydana gelen itici güçlerdir. Termodinamik kararlılığın sağlanmasında, polar olmayan bölgeler entropinin etkisiyle bir reaksiyon bölgesinde bulunuyorsa, moleküller arası kararlılığın ve bağlanma şiddetinin artmasına yol açarlar. Antikorda var olan dipoller antijenin dipollarıyla etkileşir ve bağlanma için uygun bir yönelmeyi sağlamak için ortak hareket ederler. Bu elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları moleküller arası kararlılık için birincil katkı sağlarken, diğer güçler tamamlayıcı olarak görev yapar [137].

4.3. Antijen–Antikor Bağlanma Kinetiği

Çözeltide antikor antijen arasında gelişen etkileşimlerin temel termodinamik prensibi Eş. 4.1' deki gibidir.



Ab, serbest antikoru, Ag serbest antijeni, AbAg antijen antikor kompleksini gösterir ve k_a ve k_d sırasıyla birleşme (assosiasyon) ve ayrışma (dissosiasyon) sabitidir. İmmünosensörlerde kullanılan antikorlar ve antijenler tipik olarak bir katı yüzey üzerine immobilize edilirler. İmmobilizasyon antikoru (veya antijenin) yapısına göre değişebilir ve böylece bağlanma kinetiğini etkileyebilmektedir [137].

5. YÜZEY KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Yüzey özelliklerinin bilinmesi; polimerde, ambalaj maddelerinde, yarı iletken cihazlarda ve biyomalzemelerde önemlidir. Çünkü her malzemenin içinde bulunduğu veya kullanıldığı ortamda çevresi ile ilk temas ettiği yer, yüzeyi olmaktadır. Yüzeylerin içinde bulundukları ortam da kullanılabilirliği için ilk temel koşuldur. Hazırlanan yüzeyler hangi alanda uygulanacaksa o ortama uygun şekilde hazırlanmalıdır. Bu nedenle yüzey karakterizasyonu, yüzey özelliklerini ve uygulama alanlarını belirlemede önemli rol oynar.

5.1. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanı sırasında, atomdan ya da molekülden fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin ölçülmesi, elektron spektroskopisinin temelidir. Fırlatılan bu elektronlar, atomların iç kabuklarının birinden çıktığı için, bu olay sırasında oluşan iyon, uyarılmış bir iyondur. X-ışınları ile gerçekleştirilmiş bu tür elektron spektroskopisi türüne X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) veya Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) denilmektedir. Atomdan fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınının enerjisine ve elektronun örnek maddeye bağlanma enerjisine bağlıdır. Örnek tarafından adsorplanan X-ışını enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini (E_b) yenmek için kullanılır, kalan enerji ise elektronun kinetik enerjisi (E_k) olarak ortaya çıkar.

$$M + h\nu \longrightarrow M^+ + e^- \quad (5.1)$$

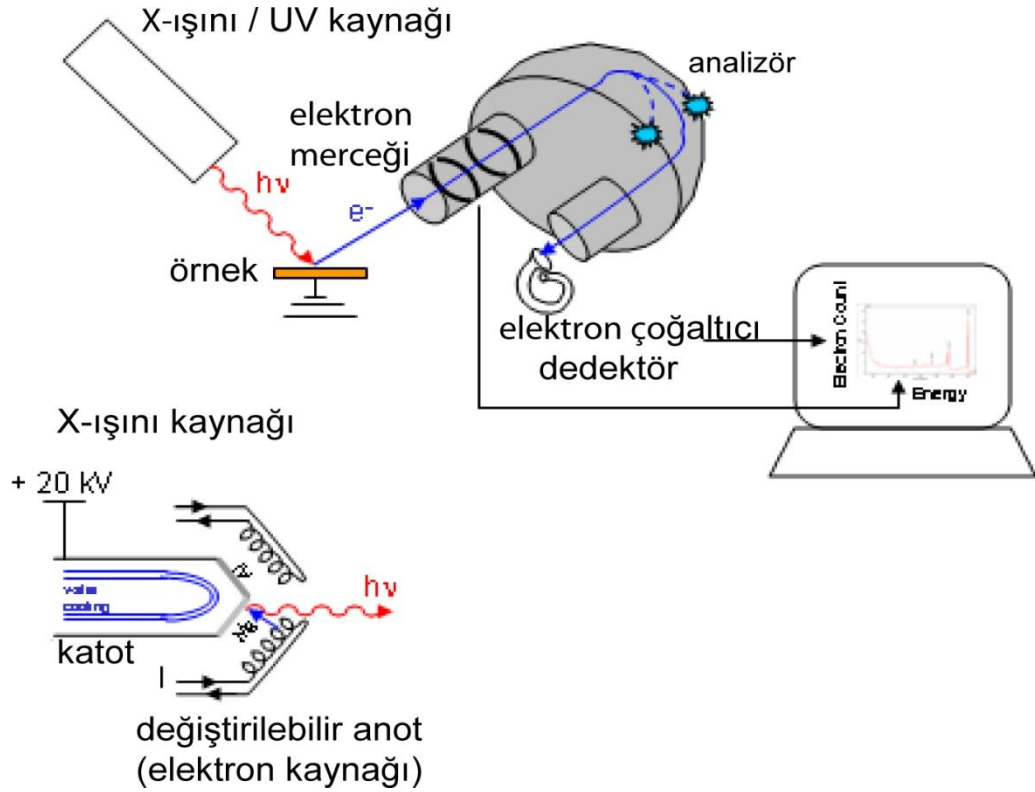
$$h\nu = E_b + E_k \quad (5.2)$$

Bağlanma enerjisi, her elementin her elektronu için sabit bir değerdir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde kullanılabilir. Ayrıca bağlanma enerjisinin değeri, örnek maddesinde bulunan bir elementin yükseltgenme sayısına ve o örnek maddesinin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Böylece, bağlanma enerjisinin ölçümü ile maddede bulunan belli element hakkında ayrıntılı bilgi edinmek mümkündür. Atomun bulunduğu bileşikte elektron yoğunluğunu etkileyen faktörlerin neden olduğu farklılıklar, elektronun ölçülen kinetik enerjisini değiştirir. Aynı elementin aynı tür elektronu için gözlenen bu değişiklikler, elektronun farklı çevrelerde farklı bağlanma enerjilerine sahip olmasından kaynaklanır. Bağlanma enerjilerinde ölçülen bu farklılıklar “kimyasal kayma” olarak adlandırılır. Her bir elementin belli orbitalinden fırlatılan elektronlar için ölçülen E_b değerleri tablolardan bulunabilir. Böylece kimyasal kayma değerleri nitel analiz amacı ile kullanılabilir.

XPS yönteminde X-ışınları kaynağı olarak Al veya Mg hedefli X-ışını tüpleri kullanılır. Bu elementlerin şiddetli olarak yaydıkları $K\alpha$ hatlarının oldukça keskin oluşu nedeniyle, ayrıca bir monokromatör kullanılmasına gerek kalmaz. Al veya Mg hedefli tüpte kullanılan bir Al veya Be pencere ile tüpten yayılan $K\beta$ hatlarının ve zemin ışımasının büyük bir kısmının tüpten çıkması önlenir. Al $K\alpha$ hattının dalga boyu 0.8342 nm (1487 eV enerjili)’dir. Daha kısa dalga boylu X-ışınları gerektiğinde 0.2294 nm (5406 eV enerjili) Cr $K\alpha$ hattını yayan tüp, daha uzun dalga boylu X-ışını gerektiğinde ise 9.34 nm dalga boylu (132.8 eV enerjili) hattını yayan tüp kullanılır [141]. Örnekten fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü elektron spektroskopisi yöntemlerinin temelini oluşturduğu için, örnek ile detektör arasına ayırma gücü oldukça yüksek olan ikinci bir enerji analizörünün yerleştirilmesi zorunludur. Bu amaçla en çok silindir veya küresel geometriye sahip elektrostatik enerji analizörleri kullanılır. Elektron spektroskopisinde detektör olarak genellikle elektron çoğaltıcı adı verilen düzenek kullanılır. Foto çoğaltıcılarda olduğu gibi bu düzeneklerde de belli bir yüzeye çarpan elektronlar bu yüzeyden daha çok sayıda elektron fırlatır. Fırlatılan elektronlar

başka bir yüzeye doğru yönlendirilir ve bu işlemin birkaç yüzeyde tekrarlanması sonucunda duyarlılık giderek artar. Fotoelektron spektroskopisinde örnek, hem kaynağa hem de enerji analizörüne olabildiğince yakın yerleştirilir. Böylece hem daha çok sayıda elektronun örnekle etkileşmesi sağlanır, hem de fırlatılan elektronların büyük bir kısmının enerji analizörüne ulaşması sağlanır. Elektronların başka parçacıklarla çarpışması sonucu kinetik enerjilerinde bir azalma olması da istenmeyen bir durum olduğundan, elektron spektrometreleri düşük vakum altında ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} mm Hg) çalıştırılır. XPS ile yüzey analizi Şekil 5.1' de gösterilmiştir.

XPS genellikle katı örneklerin yüzey analizlerinde kullanılır. Birçok maddenin iç kısımları ile yüzeyinin kimyasal yapısı farklı olabilir. Yüzey özellikleri ile maddenin iç kısımlarının yapısı aynı olan maddelerin nitel analizi gerçekleştirilebilir. Ancak yüzey ile iç kesimleri yapısı farklı olduğu durumda ise, yüzey hızlandırılmış argon iyonları ile bombardıman edilerek aşındırılır ve daha sonra iç kesimleri açığa çıkartılarak analizi yapılır. Elektron spektroskopisi analizinde, örnek maddesinin elektronlar ile bombardıman edilmesi sonucu oluşan pozitif yüklü iyonlardan dolayı yüzeyde bir pozitif yük birikmesi olur. Bu birikim yüzeyden elektronların fırlatılmasını engelleyebilir veya fırlatılan elektronların kinetik enerjilerini azaltabilir. Örnek maddesinin iletken olduğu durumda örnek ve spektrofotometre arasında bir temas kurulur. Örneğin elektriği iletmediği durumlarda ise, başka bir kaynaktan düşük enerjili elektronlar yüzeye gönderilerek yüzeyde pozitif yük birikimi önlenir.



Şekil 5.1. XPS ile yüzey analizi

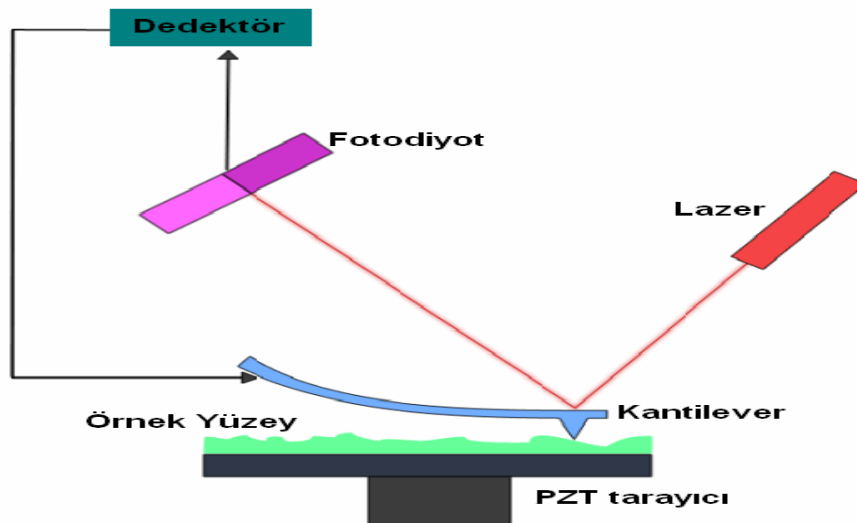
XPS ile nitel analizde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir. Örneğe gönderilen X-ışınları birkaç yüz nm derinliğe ulaşabilmesine rağmen, örnekten fırlatılan elektronlar sadece 5 nm kadar yol alabildiklerinden, yüzeye sadece birkaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi mümkün olmaktadır. XPS yöntemi katı hal fiziği, metalürji, malzeme bilimi ve jeokimya alanında geniş uygulama alanına sahiptir [141].

5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey topografisini angstrom ($\text{\AA}$) seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. AFM 1986'da Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiştir [142]. AFM ile incelenen numunenin; yüzey topografisinden büyüme modu, numunenin yüzey

pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. Tekniğin en büyük avantajı STM' nin aksine incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmemesidir. AFM; benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM, STM) gibi vakum gerektirmez, hava ve sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama vb. numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. Bu nedenle çok yönlü, hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. AFM' nin çözünürlüğü SEM' den daha iyidir, uygun şartlar sağlandığında STM ve TEM ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemedan etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır [143].

5.2.1. Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma ilkesi

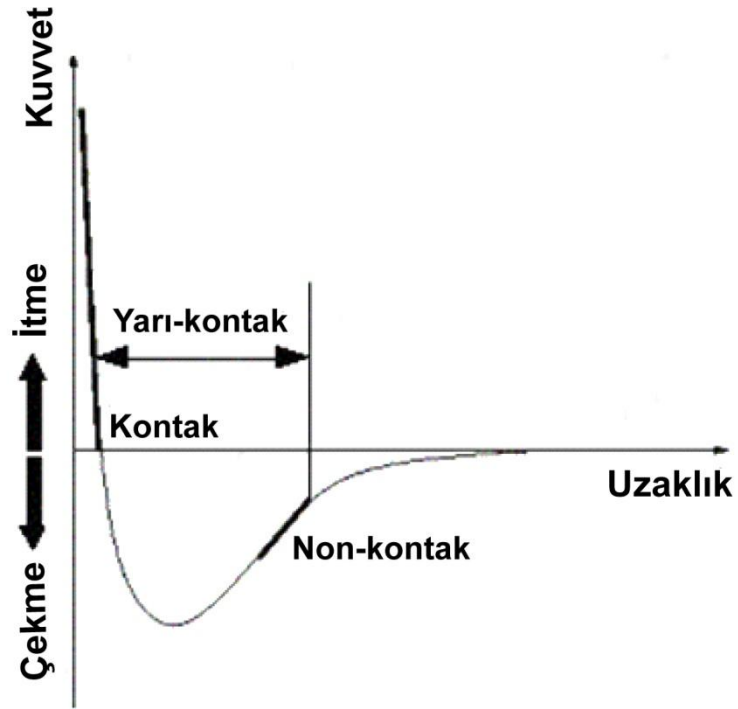


Şekil 5.2. AFM' nin çalışma prensibi

AFM tekniği, uç ile yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas almaktadır. Tipik bir AFM' nin çalışma prensibi oldukça basittir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi kantileverin sonuna yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası itici Van der Waals kuvvetleri (10^{-11} - 10^{-6} N)

kantileverin sapmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir. Modern AFM' ler 0.02 nm' lik düşey sapmayı algılayabilmektedir. Uçların yay sabitleri genellikle 10N/m mertebesindedir. Dolayısıyla AFM' ler de yüzey ile uç arasındaki itici kuvvetin büyüklüğü 0.2 nN mertebesindedir. Etkileşim sonucunda oluşan bu kuvvetler çok küçük olsa da, uç yüzey ile temas halindeyken, ucun yüzeye uyguladığı basınç çok yüksektir (~200 MPa). Bu nedenle, AFM uçları yumuşak yüzeylerde hasar oluşturabilmektedir. Yumuşak malzemelerde hasarı engellemek için düşük yay sabitli uçlar kullanılabileceği gibi, sıvı içerisinde görüntüleme yapılabilir [143].

AFM ölçümleri kontak, non-kontak ve yarı-kontak (semi-contact veya tapping) olmak üzere üç farklı modda gerçekleştirilir. İşlemin modu uç ile numune arasındaki uzaklığa göre belirlenir. Uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetlerin uzaklığa bağlı değişimi Şekil 5.3' de verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde, ucun numuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç ile numune yüzeyi arasında zayıf çekme kuvvetleri oluşur (eğrinin sağ tarafı). Uç ile numune arasındaki uzaklığın azalmasıyla birlikte bu çekme kuvvetleri, uç ve numune yüzeyindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Uzaklığın biraz daha azalması durumunda uç ile numune yüzeyi arasındaki itme kuvvetleri artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesindeki bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itme kuvvetleri baskındır (eğrinin sol tarafı).



Şekil 5.3. Uç-numune arasındaki van der Waals kuvvetlerinin uzaklık ile değişimi [144]

Kontak modda uç ile numune arasındaki uzaklık birkaç Å mertebesinde. Bu yüzden uç numune yüzeyi ile hafif fiziksel temas halindedir ve itme kuvvetleri (10^{-9} N) etkindir. Bu modda yüzey topografisi, sabit yükseklikte tarama sonucu kantilever sapmasından veya kantilever sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden olmak üzere iki değişik şekilde elde edilebilir. Non-kontak modda ise uç-numune uzaklığı yaklaşık 50-150 Å mertebesinde. Bu durumda uç ile yüzey arasında zayıf çekme kuvvetleri etkindir. Bu çekici kuvvetler kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve kuvvet-uzaklık eğrisinden de görüleceği gibi yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu yüzden bu modda yüzey topografisini elde etmek için kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Kantilever, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilir. Uç numuneye yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır. Non-kontak ölçümler dış titreşimlerden, uç ve kantilever kalitesinden çok etkilenir. Yarı-kontak mod ise non-kontak modun biraz değişik şeklidir. Bu modda kantilever kendi rezonans frekansında titreştirilir. Uç her bir salınımında numune yüzeyi ile anlık fiziksel temas sağlar.

Numuneye yaklaşma durumunda salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Ancak bu modda kuvvetler non-kontak moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır [144].

5.2.2. Atomik kuvvet mikroskobunun kullanım alanları

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), özellikle gıda, çevre ve tıp teknolojileri başta olmak üzere elektronik, telekomünikasyon, biyomedikal, kimyasal, otomotiv, uzay, havacılık ve enerji gibi alanları etkileyen geniş bir teknoloji aralığında proses ve malzeme problemlerini çözmek amacıyla kullanılmaktadır. İncelenen malzemeler, ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik membranlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenleri içermektedir. AFM ile aşınma, yapışma, temizleme, çürüme, kapiler davranış, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama gibi işlemlerinin materyal üzerindeki sonuçları da incelenebilmektedir [145]. AFM sisteminin özellikle biyolojik moleküller arasında etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesinde de kullanılmaktadır [146]. Bu uygulamalarda biyolojik moleküller (örneğin antikorlar) AFM ucuna ve eşleniği moleküller ise katı örnek yüzeyine kimyasal olarak bağlanmakta ve böylece ikisi arasında çekim kuvvetleri ölçülebilmektedir. Anlatılan bu özelliklere dayanarak son yıllarda yapılan çalışmalarda AFM' nin biyosensör olarak kullanımı gündeme gelmiştir. Bu amaçla albümin ve eşleniği antikor arasındaki etkileşim, streptavidin-biyotin etkileşimi gibi pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir [147,148].

5.3. Elipsometre

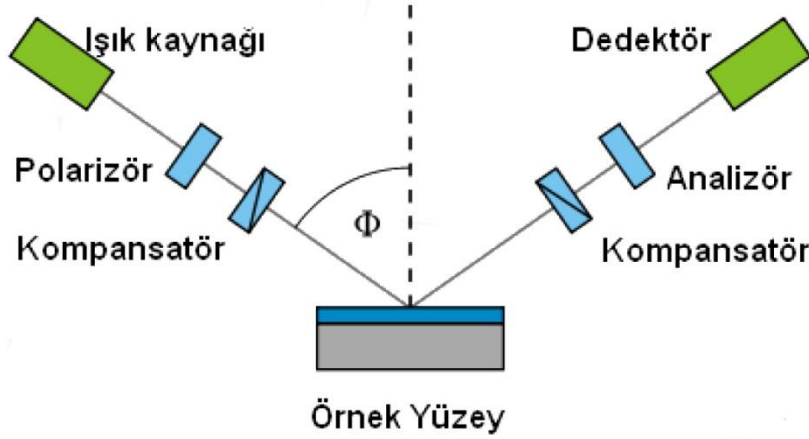
Günümüzde yüzey incelemeleri ve soğurucu yada soğurucu olmayan destekler üzerindeki filmlerin polarimetrik yöntemle incelenmesinde elipsometri yöntemi gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır [149,150]. Elipsometri eliptik kutuplanmış ışığın ölçümü ve analizine dayalı deneysel bir

tekniktir. Yansıma polarimetresi veya polarimetrik spektroskopi gibi adlarla da tanımlanan elipsometri ışığın kutuplanma durumu üzerinde yansıma etkisinin ölçümüdür [151]. Elde edilen ölçümler malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi verir. Spektroskopik elipsometri (SE) yöntemi bir elektromanyetik dalganın iki farklı ortamı ayıran arayüzeyden yansıması durumunda kutuplanma halindeki değişimi ölçer. Optik özelliklerin tayini genelde iki veya üç fazlı modellere dayalı olarak gerçekleştirilir. Boşluk ve malzemeden oluşan iki fazlı basit bir ortamda yüzey etkileri ihmal edildiğinde homojen malzemenin hacimsel (bulk) dielektrik fonksiyonu oldukça basittir ve aşağıdaki formülle ifade edilir [152].

$$\hat{\epsilon} = \sin^2 \phi \left[1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (5.3)$$

Burada ρ yukarıda belirtilen ışığın ara yüzeyde yansımasıyla kutuplanma durumunda oluşan değişmeyi temsil eden temel bir parametredir. ϕ ise ışığın yüzeye gelme açısıdır. Ancak bir ince filmin söz konusu olduğu üç fazlı modelde dielektrik fonksiyonu bu basit ifadeyle temsil etmek artık mümkün değildir. Sadece hava-film-alt tabakadan oluşan yapılar için değil, temelde iki fazlı olsa bile yüzey kusurları, bozunmalar ve kirlenmeler içeren yapılar içinde söz konusu ifade (iki fazlı model) geçerliliğini yitirmeye başlar [152-154].

5.3.1. Elipsometrenin çalışma ilkesi



Şekil 5.4. Elipsometre ve bölümleri

Şekil 5.4' de görüldüğü gibi sistemin temelinde ışık kaynağından çıkan kutupsuz ışık ilk önce bir çizgisel kutuplayıcıdan (polarizör) geçirilerek çizgisel kutuplanmış, daha sonra bir çeyrek dalga geciktiricisinden (kompansatör) geçirilerek eliptik kutuplanmışır. Numune üzerine gelen eliptik kutuplu ışık daha sonra yine bir çizgisel kutuplayıcıdan geçirilerek analizör üzerinden dedektöre düşürülür. Buradaki kutuplayıcının optik geçirgenlik eksenini ile ışığın gelme düzlemi arasındaki açı bir prizma yardımı ile hassas bir şekilde ayarlanabilir [154].

5.3.2. Elipsometrenin kullanım alanları

Elipsometrenin önemli bir üstünlüğü özellikle ince film yapılarının büyütülmesi esnasında yüzey kalitesinin, film kalınlığının ve dielektrik özelliklerinin eş zamanlı olarak kontrol edilmesine olanak sağlamasıdır. Çünkü elipsometrik ölçümler çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir. SE yönteminin önemli bir kullanım alanı da çok ince kalınlıktaki yapıların dielektrik fonksiyonlarının tam tayin edilmesidir. Bu yöntem yardımıyla birkaç atomik tabaka kalınlığındaki yarı iletken filmlerin bile gerçek dielektrik fonksiyonları hassas biçimde

belirlenebilmektedir. Özellikle en küçük kareler regresyon analizi ile birleştirildiğinde SE yöntemi;

- _ Çok tabakalı yapıların kalınlık profili,
 - _ Her bir tabakanın kalınlığı,
 - _ Her tabakadaki kristal derecesi,
 - _ Muhtemel bir üst kirlenme tabakasının kalınlık ve özellikleri,
 - _ Yüzeyin mikro yapıdaki pürüzlü tabakasının kalınlığı,
- hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir [152,153].

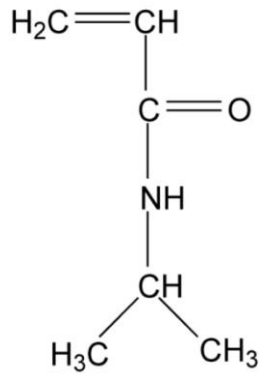
6. DENEYSEL KISIM

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan N-izopropilakrilamit (NIPAM, % 97) monomeri Aldrich firmasının bir ürünüdür ve kullanılmadan önce n-hekzan/benzen çözücü sisteminden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Dimetilformamit (DMF) (Aldrich, %99.5), Trietilamin (Aldrich, %99.5), Etilasetat (Aldrich, %99.5) çözücüleri saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Aldrich firmasından temin edilen Mutlak Etanol ($\geq$ % 99.5) ve Tetrahidrofuran (THF) (% 99.8) çözücüleri ise HPLC saflığında olacak şekilde kurutulmuşlardır. Polimerizasyon başlatıcısı 2-bromopropiyonil bromür (2-BPB) (Aldrich, %97) ve 2,2'-bipiridin (2-bpy) (Aldrich, %99) ligandı herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Cu(I)Br (Aldrich, %99.999) ve Cu(II)Br (Aldrich, %99.999) geçiş metal tuzları kullanılmadan önce ilk olarak asetik asit ile karıştırıldıktan sonra HPLC saflığındaki etil alkol ve ardından etil asetat ile muamele edildikten sonra siyah bantlı süzgeç kağıdından süzölmüştür. Ardından 24 saat boyunca 70 °C vakum etüvünde kurutulmuştur. Zincir aktarım maddeleri Sistamin (2-Merkaptoetilamin) (% 95.0) ve 2-Merkaptoetanol (% 99.0) Aldrich firmasından temin edilmiş ve kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Çalışmalarımızda yarı iletken yüzey olarak n-tipi Si(100) silisyum diskler kullanılmıştır. Bu substratlar Shin-etsu, Handoutai, Japonya' dan temin edilmiştir. Bu yüzeylerin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde; hidrojen peroksit [H_2O_2] (Aldrich, % 30 v/v), mutlak etanol, amonyum hidroksit [NH_4OH] (Aldrich, % 29.8 v/v) ve hidroklorik asit [HCl] (Aldrich, % 37.8 v/v) kullanılmıştır. Amin sonlu poli(N-izopropilakrilamit) Si(100) yüzeylerin protein bağlama özelliklerinin incelenmesinde Biotin (% 99.0) ve Streptavidin proteinleri kullanılmıştır. Elipsometri kombinasyonlu immünosensör tasarımı için biyotin ve streptavidinin yanısıra biyotinlenmiş protein A, IgG ve IgG-FITC kullanılmıştır. Bütün biyokimyasal maddeler Sigma firmasından sağlanmıştır. 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil) karbodiimid (EDAC) (% 99.0),

N-hidroksisüksinimit (NHS) (% 98.0) ise Aldrich firmasından temin edilmiştir ve kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve çalışmaların her aşamasında deiyonize su kullanılmıştır.

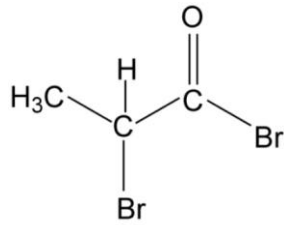
Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları aşağıda verilmiştir.



N - İzopropilakrilamit

(NIPAM)

Mol Kütlesi: 113.16 g/mol

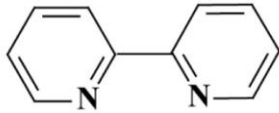


2 - Bromopropiyonil bromür

(2 - BPB)

Mol Kütlesi: 215.87 g/ mol

Yoğunluk : 2.061 g/mL (25 °C)



2,2' - Bipiridin (2,2' - Dipiridil)

Mol Kütlesi : 156.18 g/mol

CuBr Bakır (I) bromür

Mol Kütlesi : 143.45 g/mol

CuBr₂ Bakır (II) bromür

Mol Kütlesi : 223.35 g/mol



2- Merkптоetanol

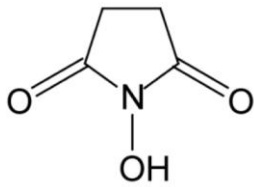
Mol Kütlesi : 78.13 g/mol

Yoğunluk : 1.114 g/mL (25 °C)



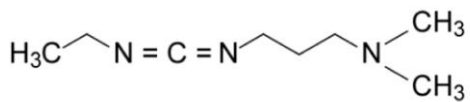
Sistamin (2- Merkптоetilamin)

Mol Kütlesi : 77.15 g/mol



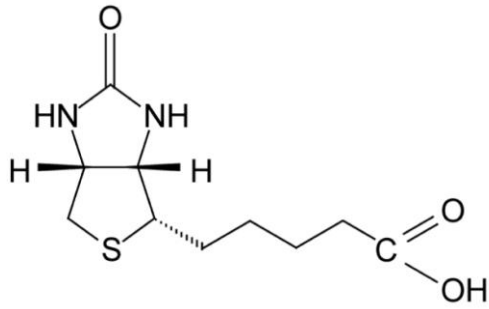
N-Hidroksisüksinimit (NHS)

Mol Kütlesi : 115.09 g/mol



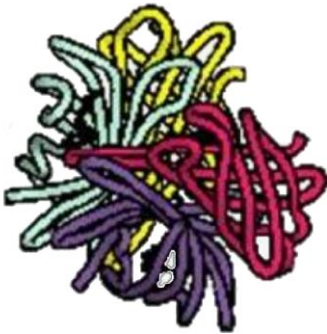
1- etil - 3 - (3-dimetilaminopropil) karbodiimid
(EDAC)

Mol Kütlesi : 191.50 g/mol



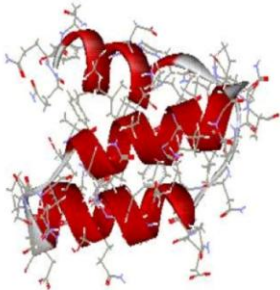
Biyotin

Mol Kütlesi : 244.31 g/mol



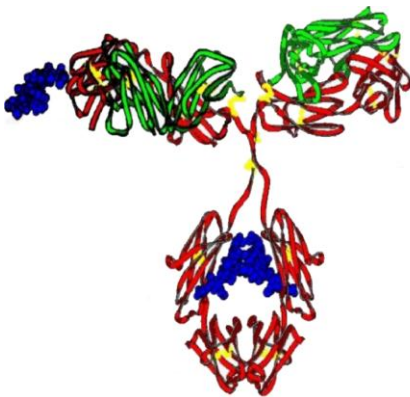
Streptavidin

Mol Kütlesi ~ 53 kDa



Protein A

Mol Kütlesi ~ 50.5 kDa



İmmünoglobülin G (IgG)

Mol Kütlesi ~ 156 kDa

6.2. Hidroksillenmiş Yüzeylerin Hazırlanması

Silikon yüzey ultrasonik banyoda 50 °C' da deiyonize su ile 15 dakika, daha sonra ultrasonik banyoda 50 °C' da 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 bu çözeltiden alınan yüzey ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dak boyunca yıkanmıştır. Bu işlemden 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 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.

6.3. Başlatıcı Tutturulmuş Yüzeylerin Hazırlanması

Islak aşındırma sonrasında UV/ O_3 hücresinde bekletilerek silanol gruplarının oluşturulduğu yüzey 0 °C'da kuru THF'de hazırlanmış olan 5 mL'lik 0,12 M trietilamin çözeltisinde yaklaşık 10 saniye bekletilmiş ve ardından bu çözelti üzerine kuru THF'de hazırlanmış 5 mL'lik 0,1 M 2-bromopropionil bromür (2-BPB) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bu tepkime yaklaşık 3 dakika sürmüştür ve N_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin ardından substrat kuru THF ile birkaç defa yıkanmış ve N_2 ile kurutulmuştur. Daha sonra yüzey sırasıyla etil asetat, mutlak etanol ve deiyonize su ile birkaç defa yıkanmış ve N_2 ile kurutulmuştur.

6.4. YB-ATRP ile PNIPAM Fırçaların Hazırlanması

Çözücü olarak seçilen dimetilformamit (DMF) (25 mL) içerisine başlatıcı immobilize edilmiş Si(100) yüzey konulduktan sonra kullanılmadan önce saflaştırılan CuBr (2.34×10^{-3} mol/L), 2,2'-bipiridin (2,2'-bpy) (2.34×10^{-3} mol/L) katalizör sistemi ve 2-BPB (2.34×10^{-3} mol/L) "serbest" başlatıcısı iki boyunlu reaksiyon balonuna konulmuş sıvı azot içerisine daldırıldıktan sonra

vakumlanarak çözelti ortamından çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda çözeltiye yaklaşık 1 dakika sonra kullanılmadan önce n-heksan/benzen çözücü sisteminden kristallendirildikten sonra kurutulan NIPAM monomeri (0.469 mol/L) ilave edilmiş ve azot atmosferinde 90 °C yağ banyosunda 12 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerleşmenin ardından substrat çözelti içerisinde alınmış ve polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaşması için taze THF ile ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca muamele edilmiştir. Daha sonra etilasetat ile birkaç defa yıkanan substrat N₂ atmosferinde kurutulmuştur.

6.5. YB-ATRP ile Hidroksil veya Amin Fonksiyonel Uçlu PNIPAM Fırçaların Hazırlanması

Çözücü olarak seçilen dimetilformamit (DMF) (25 mL) içerisine başlatıcı immobilize edilmiş Si(100) yüzey konulduktan sonra kullanılmadan önce saflaştırılan CuBr (2.34×10^{-3} mol/L), 2,2'-bipiridin (2,2'-bpy) (2.34×10^{-3} mol/L) katalizör sistemi ve 2-BPB (2.34×10^{-3} mol/L) “serbest” başlatıcısı iki boyunlu reaksiyon balonuna konulmuş sıvı azot içerisine daldırıldıktan sonra vakumlanarak çözelti ortamından çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda çözeltiye yaklaşık 1 dakika sonra kullanılmadan önce n-heksan/benzen çözücü sisteminden kristallendirildikten sonra kurutulan NIPAM monomeri (0.469 mol/L) ve beş farklı derişimde (0.007, 0.014, 0.028, 0.056, 0.112 mol/L) zincir aktarım maddesi olarak kullanılan 2-merkaptetanöl veya sistamin eklenerek azot atmosferinde 90 °C yağ banyosunda 12 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerleşmenin ardından substrat çözelti içerisinde alınmış ve polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaşması için taze THF ile ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca muamele edilmiştir. Daha sonra etilasetat ile birkaç defa yıkanan substrat N₂ atmosferinde kurutulmuştur.

6.6. Biyoaktif Yüzeylerin Hazırlanması

6.6.1. Amin uçlu PNIPAM fırçalarına biyotin bağlanması

Öncelikle biyotin (5 mg) asit uçlarının aktif hale gelmesi için, EDAC/ NHS (1:1 ,m/m) içeren pH 7.4 olan fosfat tampon çözeltisinde (PBS) (10 mL) 2 saat bekletilmiştir. Ardından PNIPAM-NH₂ sonlu yüzey aktif biyotin çözeltisi içerisinde +4 °C' da 2 saat boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda biyotin çözeltisinden alınan yüzey PBS tampon çözeltisi ile yıkanmış ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzey protein adsorpsiyonu için +4 °C'da muhafaza edilmiştir.

6.6.2. Biyotinlenmiş yüzeye streptavidin proteininin bağlanması

Biyotin sonlu yüzey, streptavidin çözeltisinde (0,5 mL streptavidin + 20 mL pH 7.5 PBS tampon çözeltisi) +4 °C' da 2 saat boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda streptavidin çözeltilerinden alınan yüzey PBS tampon çözeltisi ile yıkanmış ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzey elipsometrik ölçümler için +4 °C'da muhafaza edilmiştir.

6.6.3. Streptavidin sonlu yüzeye biyotinlenmiş protein A adsorpsiyonu

Streptavidin sonlu yüzey biyotinlenmiş Protein A çözeltisinde (1 mg biyotinlenmiş Protein A + 10 mL pH 7.4 PBS tampon çözeltisi) +4 °C'da 2 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda biyotinlenmiş Protein A çözeltisinden alınan yüzey PBS tampon çözeltisi ile yıkanmış ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzey elipsometrik ölçümler için +4 °C'da muhafaza edilmiştir.

6.6.4. Protein A sonlu yüzeye yönlendirilmiş immünoglobülin G (IgG) adsorpsiyonu

Biyotinlenmiş protein A ile modifiye edilen yüzey, PBS tampon çözeltisinde dört farklı derişimde hazırlanan IgG (0.025, 0.05, 0.1, 0.15 mg/mL) çözeltilerinde +4 °C'da 3 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerden alınan yüzeyler PBS tampon çözeltisi ile yıkanmış ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzeyler elipsometrik ölçümler için +4 °C'da muhafaza edilmiştir.

Aynı şekilde Biyotinlenmiş protein A ile modifiye edilen yüzey, farklı sürelerde IgG (1 mg IgG + 10 mL pH 7.4 PBS tampon çözeltisi) çözeltisinde bekletilmiştir. Belirlenen sürelerin sonunda çözeltilerden alınan yüzey PBS tampon çözeltisi ile yıkanmış ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzey elipsometrik ölçümler için +4 °C'da muhafaza edilmiştir. Biyotinlenmiş protein A ile modifiye edilen yüzey, PBS tampon çözeltisinde hazırlanan etiketli IgG (1 mg IgG-FITC + 10 mL pH 7.4 PBS tampon çözeltisi) çözeltisinde +4 °C'da 1 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltide alınan yüzeyler PBS tampon çözeltisi ile yıkanmıştır ve N₂ gazı ile kurutulmuştur. Hazırlanan bu yüzey Floresan mikroskopuyla yüzey deseninin belirlenmesi için +4 °C'da karanlıkta muhafaza edilmiştir.

6.7. Yüzey Karakterizasyonu

6.7.1. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Yüzeylerin kimyasal analizi SPECS ESCA (Berlin, ALMANYA) marka Mg/Al çift anotlu XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10⁻⁹ torr ultra yüksek vakumda yapılmıştır. Örnekler 90° lik açıyla X ışınlarına tabi tutulmuştur.

6.7.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktifleştirilmiş, başlatıcı bağlı, PNIPAM, PNIPAM-NH₂ ve PNIPAM-OH fırçalarının büyütüldüğü yüzeylerin yapısal karakterizasyonu için Thermo Nicolet 6700 marka (ABD) MCT dedektörlü FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

6.7.3. Statik ve dinamik su değme açısı ölçümleri

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktifleştirilmiş, başlatıcı bağlı, PNIPAM, PNIPAM-NH₂ ve PNIPAM-OH fırçalarının büyütüldüğü yüzeylerin statik ve dinamik su değme açıları flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA100 marka su değme açısı ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

6.7.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktifleştirilmiş, başlatıcı bağlı, PNIPAM, PNIPAM-NH₂ ve PNIPAM-OH fırçalarının büyütüldüğü yüzeylerin 2- ve 3- boyutlu yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde Park Systems XE70 SPM Controller LSF-100HS AFM sistemi kullanılmıştır. Ölçümler, non-kontak modda gerçekleştirilmiştir.

6.7.5. Ellipsometre

Hazırlanan bütün yüzeylerin kalınlıkları Ellipsometre (DRE, EL X-02C, Ratzeburg, Almanya) ile ölçülmüştür. 632.8 nm lazer kullanılmış ve ölçümler 70° 'lik açıda alınmıştır. Ayrıca ölçümleri gerçekleştirebilmek için Si, SiO₂, Organik katman ve hava modeli oluşturulmuştur. Ölçümler hazırlanan yüzeylerin üç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir.

6.7.6. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK)

ATRP tekniği ile hazırlanan PNIPAM, PNIPAM-NH₂, PNIPAM-OH polimerlerinin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları 0.5×10^3 - 5.16×10^4 g/mol Polistiren (PS) (Shodex) standartlar kullanılarak Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (Waters, Breeze) ile ölçülmüştür. BAK ölçümleri Waters R410 Differansiyel Refraktif indeks dedektör ve ikili HPLC pompa sistemi kullanılarak Styragel kolonlarda THF çözücü sisteminde, 1.0 mL/dakika akış hızında, 25 °C' da gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlıkları Universal Kalibrasyon ile belirlenmiştir.

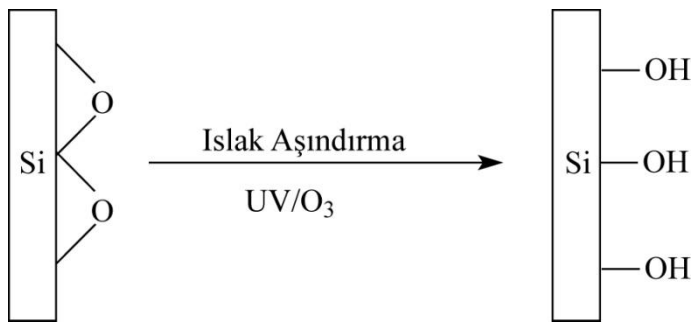
6.6.7 Floresan mikroskobu

Floresan etiketli İmmünoglobülin G (IgG-FITC) moleküllerin bağlanması ile hazırlanan yüzeydeki istiflenme Olympus BX51 Floresan Mikroskop sistemi ile incelenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak civa lambası kullanılmıştır. Ölçümler 100 büyütme ile kırmızı filtre kullanılarak karanlıkta alınmıştır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

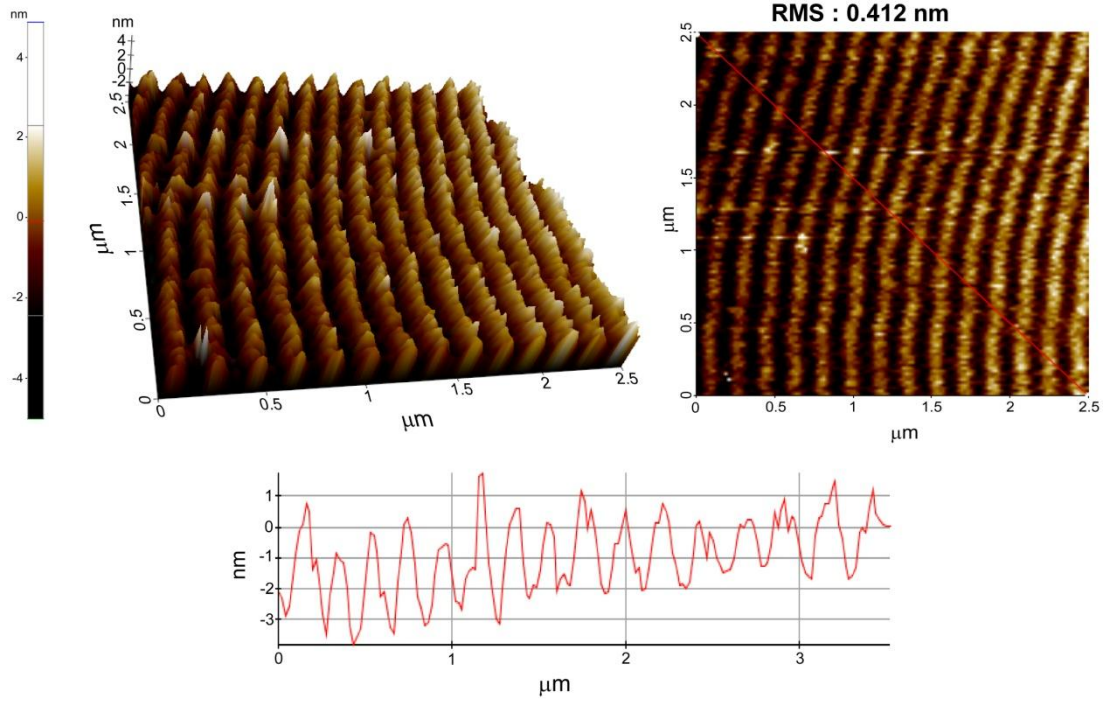
7.1. 2-BPB Başlatıcısının Hidroksillenmiş Si(100) Yüzeyine İmmobilizasyonu

Bölüm 6.2’ de anlatıldığı gibi hidroksillenerek aktif hale getirilen yüzey Şekil 7.1’ de şematize edilmiştir.



Şekil 7.1. Hidrofilik yüzeyin şematik gösterimi

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktif hale getirilen yüzeyin morfolojisi AFM ile incelenmiştir. Ölçümler, non-kontak modda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.2. Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidroksillenmiş yüzeyin 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 7.2' de ıslak aşındırma ve UV/O₃ tekniği aktif hale getirilen yüzeyin 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidroksillenmiş yüzeyin 2.5x2.5 μm² lik bir alanda RMS değeri 0.412 nm olarak belirlenmiştir. AFM işlemleri sırasında yüzeyde atmosferden kaynaklanan organik kirlenmelerden dolayı RMS değeri yüksek çıkmış olabilir. [155,156].

Yüzeylerin hidrofobik-hidrofilik özelliklerinin belirlenmesi birçok biyokimyasal uygulamada büyük önem taşımaktadır. Yüzeylerin hidrofilik-hidrofobik karakterlerinin belirlenmesi için yüzeylerin su değme açısı ölçümleri alınmaktadır. Değme açısı, yüzeyin pürüzlülüğüne, hazırlama yöntemine, temizliğine ve kimyasal heterojenliğine bağlıdır [157]. Değme açısı ölçümleri ile yüzey gerilimi ve çeşitli sıvılara karşı yüzeylerin gösterdiği ıslanma davranışları incelenebilir [158]. Değme açısı 0° ile 90° arasında değişen ,yüzeylerin hidrofilik özellik gösterdiği ve sıvının yüzeyi ıslattığı bilinmektedir.

Islak aşındırma yapılmadan önce silisyum disk yüzeyinin değme açısı $62.82 \pm 1.05^\circ$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.3. Hidroksillenmeden önceki silisyum yüzeyin su değme açısı görüntüsü

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidroksillenerek aktif hale getirilen Si(100) yüzeyin su değme açısı ise $3.00 \pm 0.20^\circ$ olarak ölçülmüştür. (Şekil 7.4)



Şekil 7.4. Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidroksilenmiş hidrofilik yüzeyin su değme açısı görüntüsü

Yüzeyin su değme açısının 3° olması yüzeyin hidroksil grubunca zengin hale geldiğini ve hidrofilik karakter kazandığını göstermektedir.

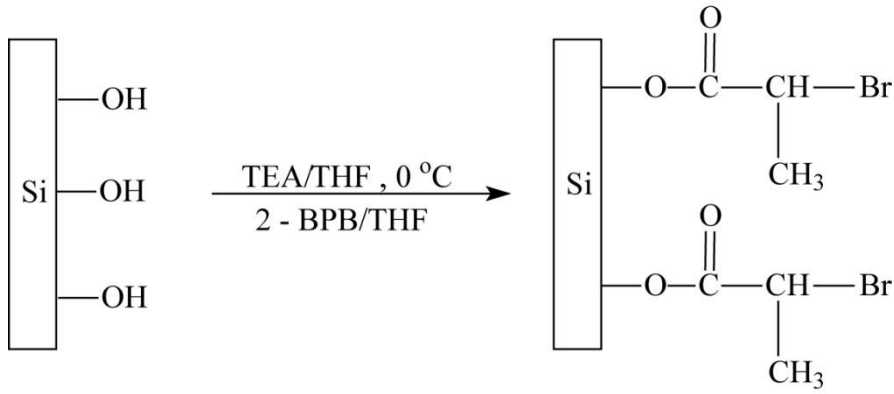
Whitten ve grubunun 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada hidroksillenerek aktif hale getirilen silisyum yüzeyin su değme açısı $3 \pm 1^\circ$ olarak ölçülmüştür [159].

Toworfe ve çalışma arkadaşlarınca 2006 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, hidroksillenmiş silisyum yüzeylerin su değme açısı 0° olarak belirlenmiştir [160].

Satyanarayana ve Sinha ise silikon yüzeyler için su ile ölçülen değme açısını 27° olarak bulmuşlardır [155].

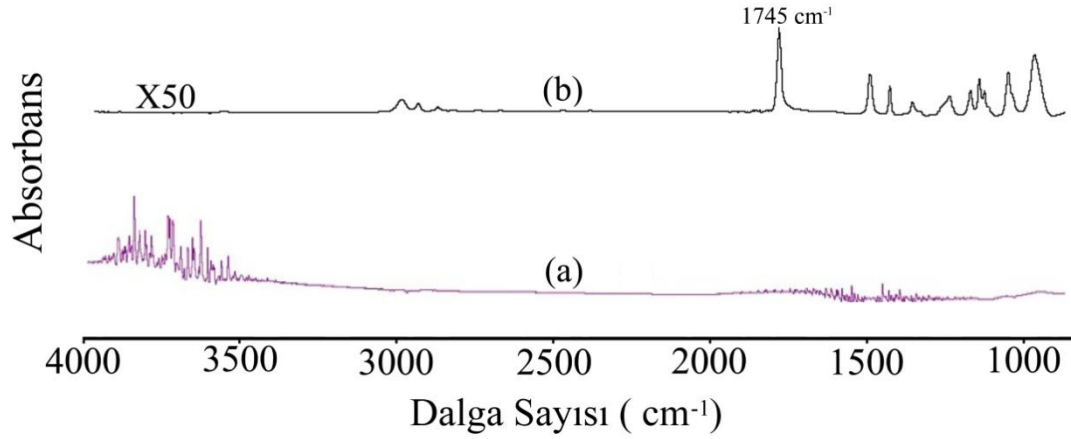
Genel olarak hidroksillenmiş bir silisyum yüzeyin su değme açısı yüzeyin hidrofilik karakterinden dolayı 15–20°’den az olmalıdır [161].

Yüzeyde düzgün ve sıkı istiflenmiş polimer fırçalar hazırlayabilmek için, polimerizasyon başlatıcısının yüzeye homojen ve yoğun bir şekilde bağlanması gerekmektedir. Bu amaçla ATRP başlatıcısı olan 2-BPB yüzeye Bölüm 6.3’ de anlatıldığı gibi kovalent bağlanmıştır. Başlatıcı tutturulmuş yüzey Şekil 7.5’ de şematize edilmiştir.



Şekil 7.5. Başlatıcı tutturulmuş yüzeylerin şematik gösterimi

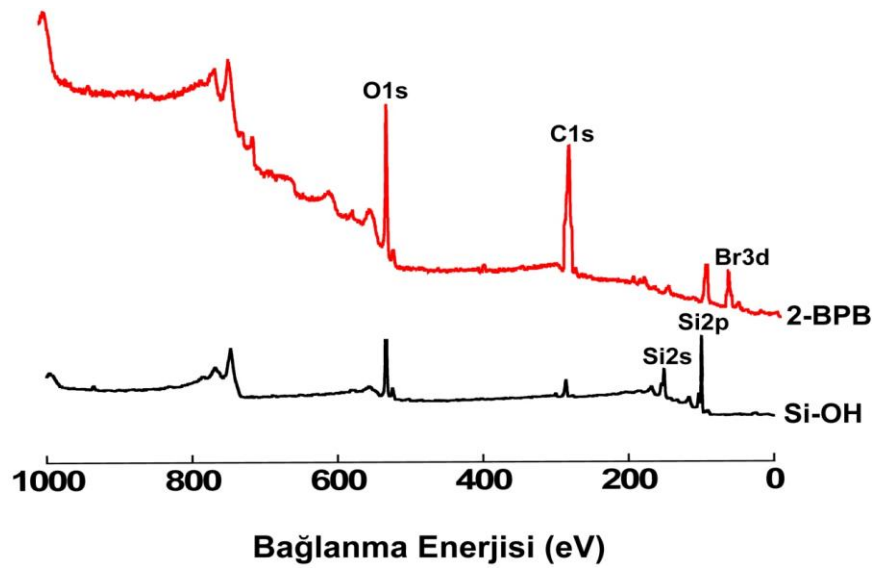
Yüzeyin 2-BPB ile modifikasyonundan sonra, başlatıcı tabakasının yüzeyde oluşumunu kanıtlamak için MCT dedektörlü FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidroksillenmiş ve 2-BPB immobilize edilmiş yüzeyin FT-IR spektrumları Şekil 7.6’ da verilmiştir.



Şekil 7.6. (a) Hidroksillenmiş, (b) 2-BPB bağlı yüzeylere ait FT-IR spektrumları

Bu spektrumda, 1745 cm^{-1} de gözlenen karbonil bandı 2-BPB' nin yüzeye bağlandığını göstermektedir [162].

2-BPB bağlı yüzeyin kimyasal bileşimi XPS ile belirlenmiştir. Hidroksillenmiş ve 2-BPB bağlı yüzeylerin optimum koşullarda elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 7.7' de verilmiştir.

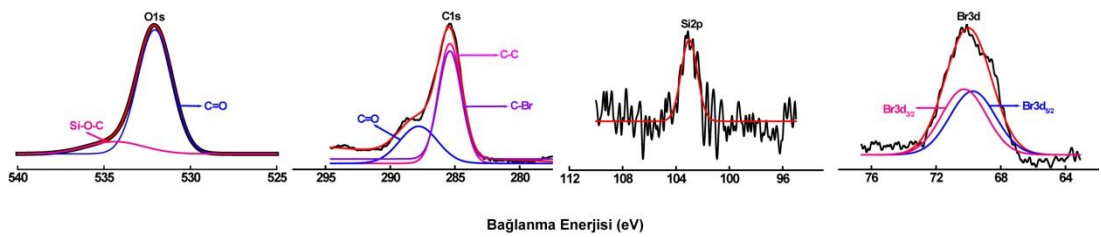


Şekil 7.7. Hidroksillenmiş ve 2-BPB bağlı yüzeyin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Hidroksillenmiş yüzeye ait XPS spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.7.), yüzeylerdeki O1s piki silikon yüzeylerinin ıslak aşındırılması sonucu oluşturulan silanol gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca spektrumda görüldüğü gibi düşük şiddette C1s piki gözlenmektedir. Bu pik XPS işlemlerinden önce atmosferden adsorplanan ya da ıslak aşındırma işlemlerinden kaynaklanan organik kirliliklerden kaynaklanmış olabilir. [155,163].

Şekil 7.7' de başlatıcı bağlanmış yüzeyin XPS spektrumu incelendiğinde, yüzeydeki O1s, C1s, Si2p ve Br3d elementlerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 532.30 eV, 285.00 eV, 103.00 eV ve 70.50 eV olarak belirlenmiştir. Hidroksillenmiş yüzeydekine göre C1s pik şiddetinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durum yüzeye 2-BPB başlatıcısının bağlanması ve buna bağlı olarak yüzeydeki karbon miktarının artması şeklinde açıklanabilir. Spektrumda gözlenen Br3d piki yüzeye 2-BPB molekülünün bağlandığının en somut kanıtıdır. Ayrıca Si2p pik şiddetinin azalması da yüzeye başlatıcı bağlandığının bir göstergesidir.

Şekil 7.8' de başlatıcı bağlı yüzeydeki O1s, C1s, Si2p ve Br3d atomlarına ait XPS fit eğrileri verilmiştir.



Şekil 7.8. 2-BPB bağlı yüzeyin O1s, C1s, Si2p ve Br3d XPS fit eğrileri

O1s elementine ait fit eğrisi incelendiğinde C=O oksijeni ve Si-O-C oksijenine ait iki farklı oksijen piki gözlenmektedir. Karbonil oksijeninin bağlanma enerjisi 532.30 eV iken, Si-O-C grubundaki oksijenin bağlanma enerjisinin 532.74 eV olduğu belirlenmiştir. 2-BPB bağlı yüzeydeki C=O oksijeninin bağıl miktarı % 86 iken, Si-O-C grubundaki oksijenin bağıl miktarı

% 14' tür. Yüzeydeki toplam oksijen içeriğinin bağıl olarak % 42.0 olduğu belirlenmiştir.

2-BPB bağlı yüzeyde üç farklı kimyasal çevreye sahip C atomunun olduğu belirlenmiştir. Bunlar C-C, C-Br ve C=O gruplarına ait karbonlardır. Bu karbon atomlarının bağlanma enerjileri sırasıyla 285.0 eV, 285.5 eV ve 288.0 eV' tur. Br ve O bağlı karbonların alifatik karbon atomlarına göre daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip oldukları görülmektedir. C1s atomunun bağlanma enerjisindeki artış bu karbona daha elektronegatif atomlarının bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Spektrumda yüksek bağlanma enerjisinde gözlenen omuz başlatıcının yapısındaki karbonil grubundan kaynaklanmaktadır. Bu omuzun varlığı başlatıcının yüzeye bağlandığının bir göstergesidir. Bu üç C atomunun bağıl oranları ise sırasıyla %42 , %37 ve %21 olarak belirlenmiştir. Yüzeydeki toplam karbon içeriği ise % 44.8 tür.

2-BPB bağlı yüzeye ait spektrumda, 103 eV bağlanma enerjisine sahip olan Si2p piki başlatıcının kovalent bağlandığı yüzeydeki silisyum atomlarından kaynaklanmaktadır [164]. Yüzeydeki toplam Si içeriği ise % 6.9 dur.

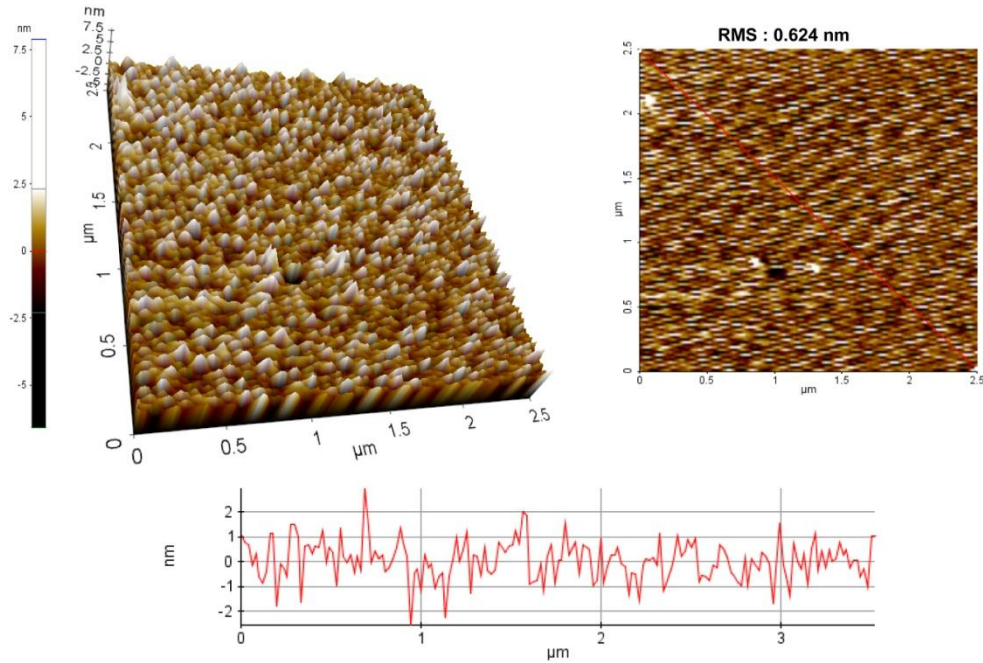
2-BPB bağlı yüzeydeki Br3d atomunun XPS eğrisinden bağlanma enerjisinin 70.5 eV olduğu görülmektedir. Br3d_{5/2} ve Br3d_{3/2} gibi 2 farklı bileşenden oluşan Br3d atomuna ait XPS fit eğrisi incelendiğinde, bu bileşenlerden Br3d_{5/2} atomunun bağlanma enerjisinin yaklaşık 69.7 eV olduğu, Br3d_{3/2} atomunun bağlanma enerjisinin ise yaklaşık 71.2 eV olduğu tespit edilmiştir. Yüzeydeki toplam Br içeriğinin bağıl olarak % 6.3 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzeydeki toplam Br içeriğinin % 49.73' ü Br3d_{5/2}' den, % 50.27' si ise Br3d_{3/2}' den gelmektedir. Bu sonuçlar yüzeye başlatıcının kovalent olarak immobilize edildiğinin en güçlü kanıtıdır.

Wang ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, kendiliğinden düzenlenme ile 3-aminopropiltrietoksisilan bağlanmış silika jel yüzeyine amidizasyon tepkimesi ile 2-BPB başlatıcısı bağlanmış ve Br3d atomunun

yüzeye bağlanma enerjisi 71 eV olarak belirlenmiştir. Ayrıca $\text{Br}3d_{5/2}$ atomunun bağlanma enerjisi yaklaşık 69.5 eV, $\text{Br}3d_{3/2}$ atomunun bağlanma enerjisi yaklaşık 71.6 eV olarak belirlenmiştir. Yüzeydeki Br içeriğinin ise % 6 olduğu tespit edilmiştir [165].

Yüzeye bağlı başlatıcının yapısındaki karbon, oksijen ve brom miktarlarının beklenen teorik değerleri $\text{C}:\text{O}:\text{Br}=3:2:1$ olduğu halde, deneysel sonuçlar bu değerlerin $\text{C}:\text{O}:\text{Br}=7.1:6.7:1.0$ olduğunu göstermektedir. Bu sapmanın nedeni, kaçınılmaz bir durum olan atmosferik gazlar ve organik kirliliklerden dolayı yüzeylerin kontamine olmasıdır [165].

2-BPB bağlı yüzeyin morfolojisi AFM ile incelenmiştir. Ölçümler, non-kontak modda gerçekleştirilmiştir. ATRP başlatıcısı bağlı yüzeyin 2-boyutlu ve 3-boyutlu görüntüleri Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.9. 2-BPB bağlı yüzeyin 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri

ATRP başlatıcısı (2-BPB) bağlanmış yüzeyin $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ lik alanda yüzey pürüzlülük değeri (RMS) değeri 0.624 nm olarak belirlenmiştir. RMS değerinin hidroksillenmiş yüzeyin RMS değerine göre artması, yüzeye başlatıcının bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 2-BPB bağlı yüzeyin 3-boyutlu AFM görüntüsünden başlatıcının yüzeye homojen bir şekilde bağlandığı görülmektedir. Böylece yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile hazırlanacak polimer fırçaların da homojen olacağı sonucuna ulaşılabilir.

7.1.1. 2-BPB bağlı yüzeyin “aşılama” parametreleri

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek hidroksillenmiş ve 2-BPB bağlı yüzeylerin kalınlıkları Elipsometre ile ölçülmüştür. Ölçümler 632.8 nm dalga boyunda lazer kullanılarak 70° lik açı ile alınmıştır. Ayrıca ölçümleri gerçekleştirebilmek için Si, SiO₂, organik katman ve hava modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde kırılma indisleri sırasıyla; 3.8650, 1.4605, 1.518, 1.000 alınmıştır. Ölçümler hazırlanan yüzeylerin üç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir.

Hidroksillenmiş yüzeyin kalınlığı 1.7 ± 0.29 nm olarak belirlenmiştir. Oluşturulan modelde yüzey pürüzlülüğü dikkate alınmamıştır. Bu sebeple elde edilen değerler kesin kalınlık değerleri olarak değil ancak etkin kalınlık değerleri olarak düşünülmelidir. Bu bilgi ışığında hidroksillenmiş yüzeyin kalınlık değerinin yüksek olması modelde yer almayan pürüzlülükten kaynaklanmış olabilir. Ayrıca temiz yüzey üzerindeki doğal oksit tabakası veya organik kirlenmelerden dolayı kalınlık değeri yüksek çıkmış olabilir.

2-BPB bağlı Si(100) yüzeyin kalınlığı 0.68 ± 0.09 nm olarak ölçülmüştür. 2-BPB molekülünün teorik moleküler uzunluğu yaklaşık olarak 0.45 nm' dir. Elipsometrik kalınlığın beklenen teorik kalınlıktan daha yüksek çıkması oluşturulan Si/SiO₂/organik tabaka/hava modelinde yüzey pürüzlülüğünün göz önünde bulundurulmamış olmasının yanı sıra -Br sonlu yüzeylerin

oldukça kararsız olması sebebiyle yüzeylerin hızlı bir şekilde bozunmuş olmasından kaynaklanıyor olabilir. Ancak 2 nm' den daha düşük olan kalınlık değeri, ATRP başlatıcısı olan 2-BPB molekülünün yüzeye tek tabaka halinde bağlandığına açık bir kanıt olabilir [166].

Lopez ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, Au yüzeyine öncelikle kendiliğinden düzenlenme ile 11-merkaptoundekanol bağlanmış ve ardından 2-BPB başlatıcısı kovalent olarak yüzeye bağlandıktan sonra başlatıcı bağlı yüzeyin kalınlık değeri 0.4 ± 0.2 nm olarak belirlenmiştir [167].

Elipsometrik kalınlıklardan yararlanılarak yüzeye adsorbe olmuş (makro)moleküllerin kantitatif analizi yapılabilir [168,169]. Yüzey derişimi, Γ (mg/m^2), tek tabaka kalınlığı, h (nm) ve molekül yoğunluğu, ρ (g/cm^3) olmak üzere Eş. 7.1 ile hesaplanır.

$$\Gamma = h \rho \quad (7.1)$$

Bağlanma yoğunluğu (makromolekül için zincir yoğunluğu), Σ (molekül / nm^2), N_A Avagadro sayısı, M_w (g/mol) başlatıcının molekül ağırlığı olmak üzere Eş. 7.2 ile hesaplanır.

$$\Sigma = \Gamma N_A 10^{-21} / M_w = (6.023 \Gamma \times 100) / M_w \quad (7.2)$$

Yüzey üzerine adsorbe olan moleküller arası uzaklık olan D (nm) ise Eş. 7.3 ile hesaplanır.

$$D = (4 / \pi \Sigma)^{1/2} \quad (7.3)$$

Bu bilgiler sayesinde yüzeye bağlanan moleküllerin yüzey derişimi ve yüzey yoğunluğu (bağlanma yoğunluğu) hakkında bilgiler elde edilebilir.

2-BPB bağı yüzey için elipsometrik kalınlıktan yola çıkılarak yüzeyin kantitatif analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 7.1’ de verilmiştir. Burada 2-BPB başlatıcısının yoğunluğu 2.061 g/cm^3 olarak alınmıştır.

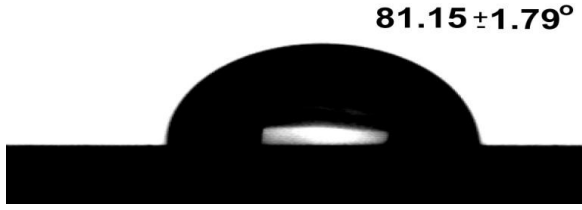
Çizelge 7.1. 2-BPB bağı yüzeyin “aşılama” parametreleri

	h (nm)	Γ (mg/m²)	M_w (g/mol)	Σ (başlatıcı/nm²)	D (nm)
Teorik	0.45	0.93	215.87	2.59	0.70
Deneysel	0.68	1.40	215.87	3.91	0.57

Çizelge 7.1’ de görüldüğü gibi, başlatıcının yüzey derişimi $1,40 \text{ mg/m}^2$, bağlanma yoğunluğu ise $3.91 \text{ başlatıcı/nm}^2$ olarak bulunmuştur. Teorik molekül boyundan hesaplanan yüzey derişiminin 0.93 mg/m^2 olduğu, bağlanma yoğunluğunun ise $2.59 \text{ başlatıcı/nm}^2$ olduğu belirlenmiştir. Deneysel olarak ölçülen kalınlıktan elde edilen bağlanma yoğunluğunun daha yüksek olması 2-BPB başlatıcısının yüzeye oldukça yoğun bir şekilde bağlanmasından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca yüzey derişimi değerleri de bu sonucu destekler niteliktedir. Bunun yanı sıra zincirler arası uzaklık değerleri (D, nm) karşılaştırıldığında deneysel değer teorik değerden daha düşük olması yüzeyde daha sıkı bir istiflenmenin olduğunu göstermektedir. Başlatıcının bağlanma yoğunluğunun fazla olmasından etkin bir başlama reaksiyonunun olabileceğini göstermektedir [170].

7.1.2. 2-BPB bağı yüzeyin ıslanabilirliği

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidrosillenerek aktif hale getirildikten sonra ATRP başlatıcısı olan 2-BPB molekülünün kovalent bağlandığı silisyum yüzeyin su değme açısı $81.15 \pm 1.79^\circ$ olarak ölçülmüştür. 2-BPB bağı yüzeyin su değme açısı görüntüsü Şekil 7.10.’ da verilmiştir.



Şekil 7.10. 2-BPB bağlı yüzeyin su değme açısı

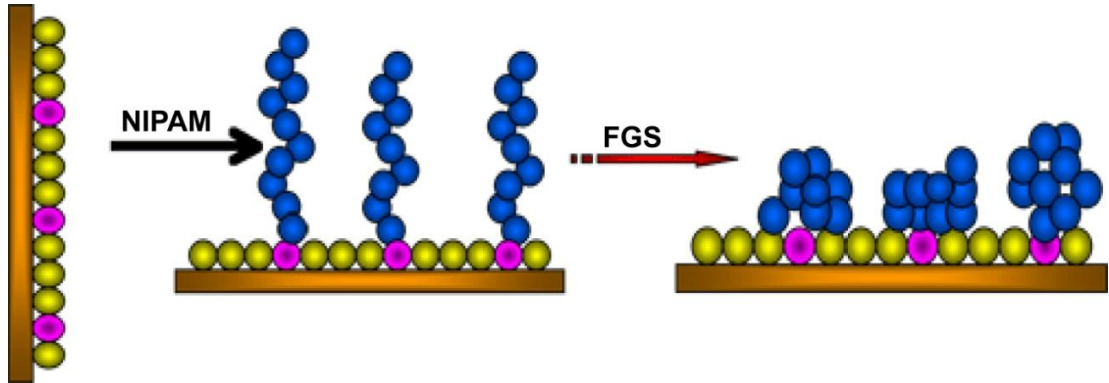
Yüzeyin su değme açısının $\sim 81^\circ$ olması yüzeyin ıslak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile aktifleştirilen yüzeye göre hidrofilik özelliğinin çok az olduğunu göstermektedir.

Lopez ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, 11-merkaptoundekanolün Au yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmesi hazırlanan yüzeye 2-BPB başlatıcısı kovalent bağlandıktan sonra su değme açısı $86^\circ \pm 1^\circ$ olarak belirlenmiştir [167].

Kong ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, 9 C' lu bromosilan molekülünün kendiliğinden düzenlenme ile Si(100) yüzeyine bağlanmasından sonra -Br sonlu yüzeyin su değme açısı 77.1° olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada aminopropilsilan ile modifiye edilen yüzeye 2-bromo-2-metil propiyonik asit molekülü kovalent bağlanmış ve hazırlanan -Br sonlu yüzeyin su değme açısı 69.9° olarak ölçülmüştür. Ölçülen her iki su değme açısı da yüzeyin hidrofilik karakterde olduğunu göstermekle birlikte hidrofilik özelliklerinin birbirinden farklı olduğunu belirtmektedir. Bu durum Br atomunun Si yüzeyine hangi atomdan bağlandığıyla ilgili olabilir. 1. yüzeyde Br atomu yüzeye O atomundan bağlanırken 2. yüzeyde Br atomu yüzeye N atomundan bağlanmaktadır. Ve her iki Br atomunun da elektronik çevreleri birbirinden farklıdır. [164].

7.2. YB-ATRP ile PNIPAM Fırçaların Hazırlanması

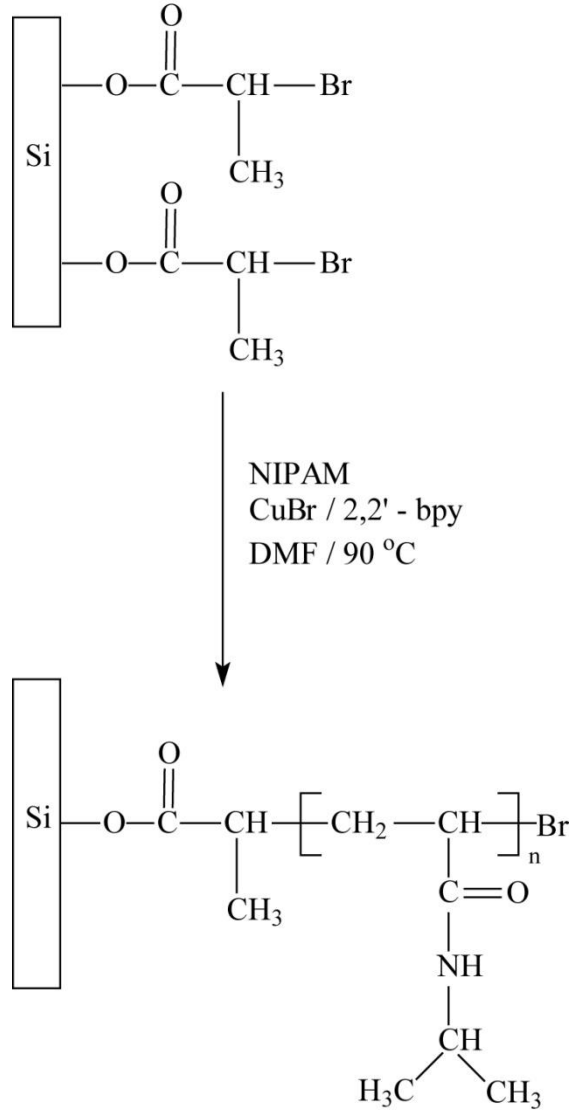
Poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAM), çevresel uyarılara karşı en iyi tepki veren polimerlerden birisidir ve ~ 32 °C' da sulu çözeltide faz geçişine uğramaktadır [171-174]. Bu sıcaklığın altındaki değerlerde, su PNIPAM için iyi bir çözücüdür ve polimer zincirleri hidratlaşarak rasgele sarmal konformasyonda düzenlenmektedir. Faz geçiş sıcaklığının üstündeki değerlerde ise, su kötü çözücüdür ve PNIPAM dehidratize olarak küresel konformasyonda çöker [171]. Bu geçiş, su içerisinde dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir ve Şekil 7.11' de şematize edilmiştir [174]. Bu polimer bir katı yüzeyine adsorbe olduğu zaman, yüzeyin ıslanabilirlik, kalınlık gibi sıcaklıkla değişebilen özellikleri de değişmektedir [175-177]. Bu özelliği ile PNIPAM, sıcaklık duyarlı membranların, bakteriyel biyofilmlerin hazırlanmasında ve proteinlerin adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır [178-180].



Şekil 7.11. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların faz geçiş sıcaklığında gösterdiği konformasyonel değişiklik

PNIPAM fırçalar Bölüm 6.4' de anlatıldığı gibi NIPAM monomerinin Cu(I)Br/2,2'-bpy katalizör sisteminde DMF çözücüsünde 90 °C' da YB-ATRP' si ile hazırlanmıştır.

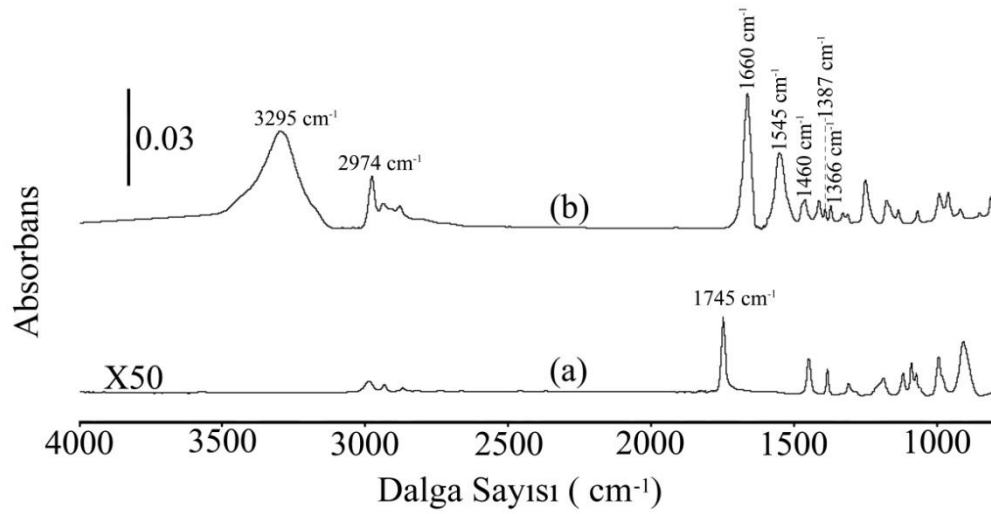
YB-ATRP ile silikon yüzeyde hazırlanan PNIPAM fırçalar Şekil 7.12' de şematize edilmiştir.



Şekil 7.12. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçalar

7.2.1. YB- ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu

YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların yapısal karakterizasyonu MCT dedektörlü FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. PNIPAM fırçaların FT-IR spektrumu Şekil 7.13’ de verilmiştir.



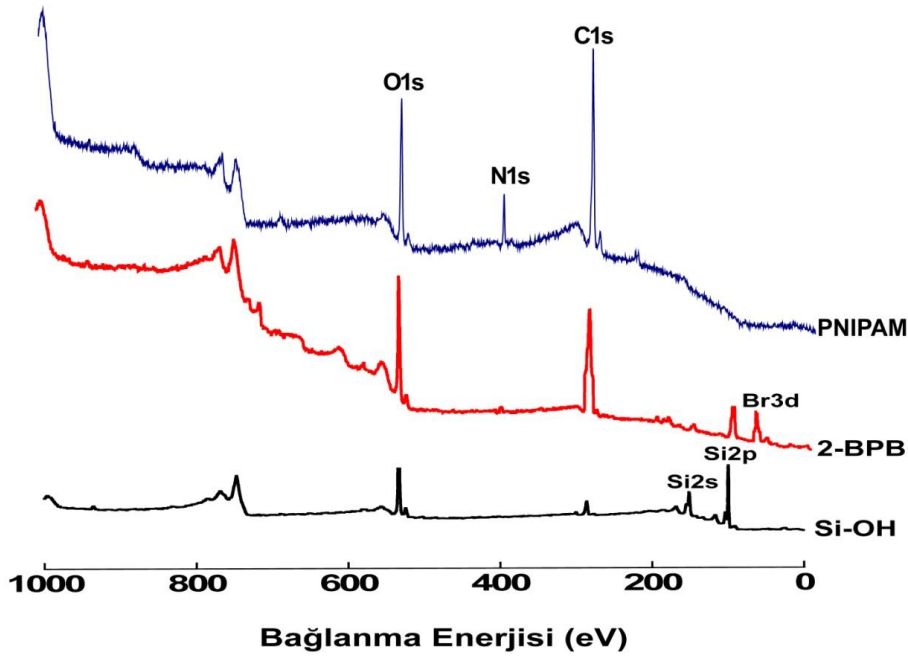
Şekil 7.13. (a) 2-BPB bağlı yüzeye (b) PNIPAM fırçalarına ait FT-IR spektrumları

2-BPB bağlı yüzeyden alınan FT-IR spektrumu Bölüm 7.1’ de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 7.13(b) incelendiğinde, NIPAM monomerinin $-C=C-$ ikili bağına ait bant gözlenmediği için polimerizasyonun gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Bunun yanı sıra yüzeyden alınan bu spektrumun, çözeltide polimerleşen lineer PNIPAM’ a ait spektrum ile hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir [181]. Dolayısıyla YB-ATRP ile Si(100) yüzeyinde PNIPAM fırçaların hazırlandığı söylenebilir. 3295 cm^{-1} ’ de gözlenen absorpsiyon bandı $-NH$ gruplarındaki hidrojene ait gerilmelerden kaynaklanmaktadır. 2974 cm^{-1} ’ de gözlenen band ise yapıda bulunan $-CH_3$ gruplarının antisimetrik titreşim gerilmelerinden dolayı ortaya çıkmaktadır. 1660 cm^{-1} ’ de gözlenen güçlü band $C=O$ grubuna bağlı ikincil amit titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $-CH_3$ gruplarının antisimetrik bükülme

deformasyonlarına ait band 1460 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1366 cm^{-1} ve 1387 cm^{-1} 'de hemen hemen eşit şiddette gözlenen bandların ise izopropil yapısındaki $-\text{CH}_3$ gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak hidroksillenmiş ve 2-BPB bağlı yüzeylerin FT-IR spektrumlarıyla karşılaştırıldığında gözlenen bütün absorpsiyon bandları yüzeyde PNIPAM zincirlerinin oluştuğunu göstermektedir.

7.2.2. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların XPS ile kimyasal karakterizasyonu

PNIPAM fırçalarının XPS yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır ve C, O ve N elementlerinin varlığı ve bağlı miktarları belirlenmiştir. 2-BPB ve PNIPAM bağlı yüzeylerin optimum koşullarda elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 7.134' de verilmiştir.

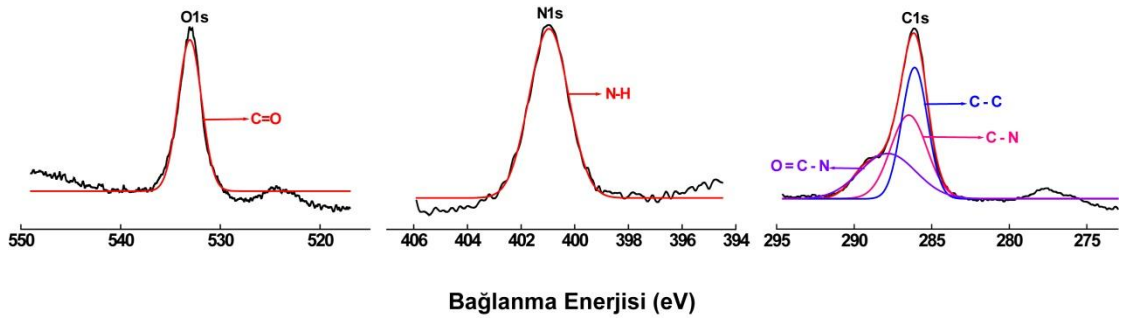


Şekil 7.14. 2-BPB ve PNIPAM bağlı yüzeylerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçalarına ait XPS spektrumu incelendiğinde C1s, N1s, O1s elementlerine ait bağlanma enerjilerinin

sırasıyla 285.00 eV, 400.60 eV, 532.20 eV olduğu belirlenmiştir. Literatürde C-N bağındaki N1s' in bağlanma enerjisi 399 eV [182], C=O bağlanmasındaki O1s' in bağlanma enerjisinin ise 530 eV olarak bildirilmiştir [183,184]. Bu durumda Si(100) yüzeyine bağlanmış PNIPAM' a ait spektrumdaki C1s, N1s, O1s elementlerinin varlığı PNIPAM zincirlerinin Si(100) yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca PNIPAM fırçalarına ait XPS spektrumundan C1s ve O1s pik şiddetlerinin 2-BPB bağlı yüzeydeki karbon ve oksijen atomlarının pik şiddetlerine göre arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum başlatıcı tutturulmuş yüzeyden polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. PNIPAM zincir yapısında amit grubu azotu bulunmaktadır ve PNIPAM fırçalarına ait XPS spektrumunda N1s piki görülmektedir. Bu pikin varlığı yüzeyde polimerleşmeye kanıt olarak gösterilebilir.

Ayrıca 2-BPB bağlı yüzeyde 103 eV' da Si2p piki ve 70.5 eV bağlanma enerjisinde sahip Br3d piki gözlenirken PNIPAM fırçalarına ait spektrumda bu piklere rastlanmamıştır. Bu durum yüzeyin tamamen polimer tabakası ile kaplanmış olmasının bir sonucu olabilir. Yüzeyde başlatılan polimerizasyondan sonra elde edilen 5 nm kalınlığın üzerindeki polimer filmlerinde Si2p ve Br3d pikleri saptanamayabilir ve bu durum yüzeyde polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [185]. Sonuç olarak, silikon yüzeydeki PNIPAM fırçalarına ait spektrumdaki O1s, N1s, C1s piklerinin varlığı YB-ATRP ile yüzeyin PNIPAM tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Şekil 7.15 PNIPAM fırçalarının O1s,C1s ve N1s atomlarına ait XPS fit eğrilerini göstermektedir.



Şekil 7.15. PNIPAM fırçaların O1s, C1s ve N1s XPS fit eğrileri

O1s spektrumu incelendiğinde, yüzeye bağlı PNIPAM' nın yapısında yalnızca karbonil grubuna ait O atomu vardır. C=O grubundaki oksijenin bağlanma enerjisinin 532.20 eV olduğu belirlenmiştir. PNIPAM bağlı yüzeydeki O atomunun bağıl oranı % 16.8 olarak belirlenmiştir.

W. Yin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada C=O grubundaki oksijenin bağlanma enerjisi 531.79 eV olarak verilmektedir [182]. Ayrıca Beamson ve Briggs karbonil oksijeninin bağlanma enerjisinin yaklaşık 530 eV civarlarında olduğunu bildirmişlerdir [182, 186].

PNIPAM' a ait N1s spektrum PNIPAM polimerinin tek bir kimyasal çevreye sahip azot atomunun varlığını açıkça göstermektedir. C-N grubuna ait azotun bağlanma enerjisi 400.60 eV olarak belirlenmiştir. PNIPAM bağlı yüzeydeki N atomunun bağıl oranı % 16.6 olarak belirlenmiştir.

W. Yin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada -NH grubuna ait azotun bağlanma enerjisi 400.25 eV olarak belirlenmiştir [182]. Beamson ve Briggs C-N azotunun bağlanma enerjisini yaklaşık 399 eV olduğunu belirlemişlerdir [186].

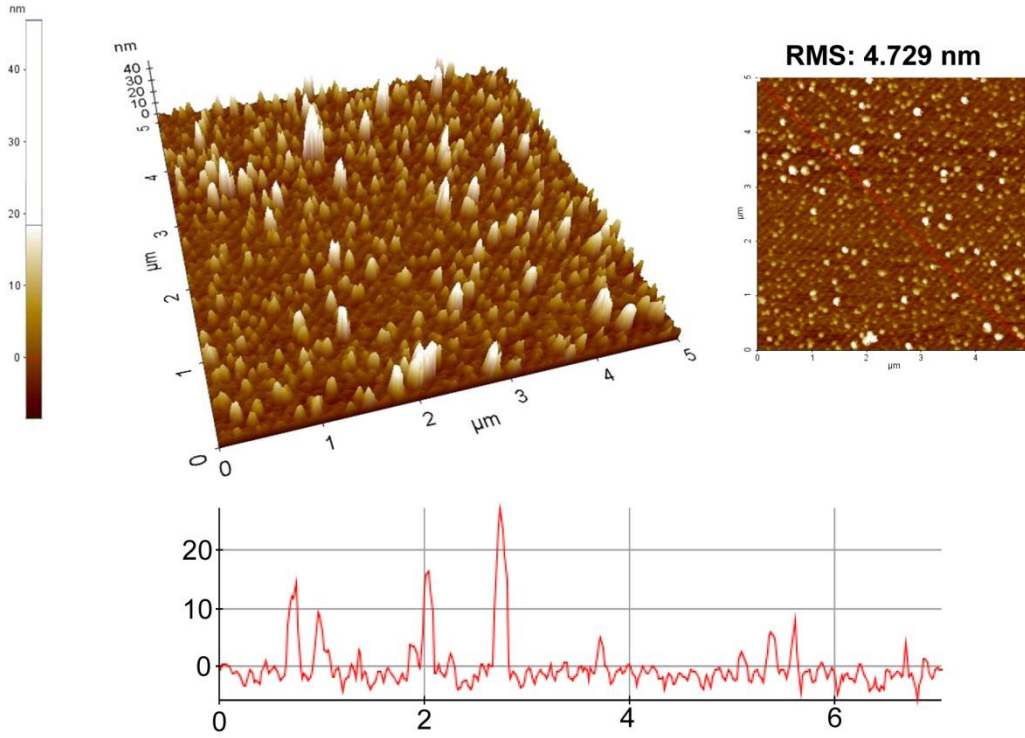
PNIPAM' ın üç farklı kimyasal çevreye sahip C1s' e ait XPS spektrumu incelendiğinde, alifatik C' un bağlanma enerjisinin 285 eV olduğu, ikincil amin C (C - N)' unun bağlanma enerjisinin 286.1 eV olduğu ve amit C (O=C-N)' unun bağlanma enerjisinin ise 287.9 eV olduğu belirlenmiştir. [181,184,187,

188]. Ayrıca spektrumda gözlenen omuz C=O pikinden kaynaklanmaktadır [184, 189]. Alifatik C' un bağıl oranı % 66.1 iken, ikincil amine ait C' un bağıl oranı % 18.2 ve amit C' unun bağıl oranı ise % 15.7 olarak belirlenmiştir. Ayrıca PNIPAM bağlı yüzeydeki C atomunun bağıl oranı % 66.6 olarak belirlenmiştir.

Cole ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, alifatik C' un bağlanma enerjisinin 285 eV olduğu, ikincil amin C (C-N)' unun bağlanma enerjisinin 286.15 eV olduğu ve amit C (O=C-N)' unun bağlanma enerjisinin ise 287.79 eV olduğu belirlenmiştir. Alifatik C' un bağıl oranı % 65.3 iken, ikincil amine ait C' un bağıl oranı %17.3 ve amit C' unun bağıl oranı ise % 17.4 olarak belirlenmiştir [189].

7.2.3. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların morfolojisi

2-BPB bağlı yüzeyde başlatılan ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların bağlı olduğu yüzeyin morfolojisinin belirlenmesinde AFM sistemi kullanılmıştır. Ölçümler, non-kontak moda gerçekleştirilmiştir. PNIPAM fırçalarının 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.16' da verilmiştir.



Şekil 7.16. PNIPAM fırçaların 2- ve 3-boyutlu AFM görüntüleri

PNIPAM fırçaların $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik bir alanda yüzey pürüzlülük değeri (RMS) değeri 4.729 nm olarak belirlenmiştir. PNIPAM bağlı yüzeyin yüzey pürüzlülük değerinin başlatıcı bağlı yüzeyin pürüzlülük değerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, beklenildiği gibi PNIPAM bağlı yüzeyin başlatıcı bağlı yüzeye göre daha pürüzlü olduğunu söylemek mümkündür. 3- boyutlu AFM görüntüsü incelendiğinde PNIPAM zincirlerinin yüzeyde istenildiği gibi fırça şeklinde büyütüldüğü açıkça görülmektedir. 2- boyutlu AFM görüntüsünde açık renkli düzenlenmeler yüzeydeki daha yüksek olan noktaları temsil etmektedir. Yüzeyde gözlenen bu değişiklik yüzeyde etkin bir polimerleşme tepkimesi sonucunda yüzeyde PNIPAM fırçalarının büyütülmesinin bir sonucudur. Ayrıca polimerizasyon başlatıcısının yüzeye homojen ve yoğun bir şekilde bağlanması sebebiyle yüzeyde düzgün ve sıkı istiflenmiş polimer fırçalar hazırlanabilmiştir.

Cho ve arkadaşlarının yüzeyde başlatılan UV polimerleşmesi ile Au yüzeye PNIPAM film tabakası kapladıkları bir çalışmada RMS değerinin 1.18 nm olduğu belirlenmiştir [183].

Zauscher ve ekibinin yaptığı bir çalışmada ise, N,N,N,N,N-Pentametildietilentriamin (PMDETA)/CuBr katalizör sistemi kullanılarak metanol çözücüsünde YB-ATRP tekniği ile Au yüzey üzerinde anemon şeklinde PNIPAM polimer fırçalar büyütülmüş ve kontak mod AFM görüntüleri alınarak, oluşan polimerik fırçaların kalınlıkları belirlenmiştir [190].

Montagne ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ise, Au yüzeyler kendiliğinden düzenlenme ile PNIPAM film ile kaplanmış ve alınan AFM görüntülerinden RMS değerinin 1.45 nm olduğu belirlenmiştir [191].

7.2.4. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların molekül ağırlığı

YB-ATRP yöntemiyle hazırlanan PNIPAM polimerinin molekül ağırlığının belirlenmesi için serbest çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı 0.43×10^3 - 4.16×10^4 g/mol Polistiren (PS) (Shodex) standartlar kullanılarak Büyükçe Ayırma Kromatografisi ile ölçülmüştür. BAK ölçümleri Waters R410 Differansiyel Refraktif-indeks dedektör ve ikili HPLC pompa sistemi kullanılarak Styragel kolonlarda THF çözücü sisteminde, 1,0 mL/dakika akış hızında, 25 °C' da gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlıkları Universal Kalibrasyon ile belirlenmiştir. Ayrıca monomer dönüşüm yüzdesi gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Sayıca ortalama molekül ağırlığının teorik değeri Eş. 7.4 ile hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra başlatıcı etkinliği olan f değeri Eş. 7.5 ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2' de verilmiştir.

$$\bar{M}_{n,teo}=(\%dönüşüm/100) \times ([M]_0/[I]_0) \times M_w \quad (7.4)$$

$[M]_0$: Başlangıçtaki monomer derişimi

$[I]_0$: Başlangıçtaki serbest başlatıcı derişimi

M_w : Monomerin mol kütlesi

$$f = \bar{M}_{n,teo} / \bar{M}_{n,BAK} \quad (7.5)$$

Burada $[M]_0 = 0.469 \text{ mol/L}$, $[I]_0 = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.2. PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri

	% Dönüşüm	HI	$\bar{M}_{n,BAK}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,teo.}$ (g/mol)	f
PNIPAM	79.86	1.15	20700	18100	0.873

Çizelge 7.2 incelendiğinde, monomer, başlatıcı ve katalizör sisteminin sabit derişiminde, monomer dönüşümünün % 79.86 olduğu, BAK ile belirlenen molekül ağırlığının teorik olarak beklenen molekül ağırlığından daha yüksek olması başlatıcı etkinliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. İyi kontrollü bir polimerizasyonda HI değeri genelde 1.20' den düşüktür. Belirlenen HI değerinin 1.30' dan düşük olması polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığının bir göstergesidir. Eğer başlatıcı çok hızlı bir şekilde reaksiyonu başlatamazsa polimerizasyon kontrolü sağlanamaz dolayısıyla polimerizasyon tepkimesinin klasik radikal polimerleşme tepkimesinden bir farkı kalmaz.

7.2.5. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüştür. 632.8 nm dalga boyunda lazer kullanılmış ve ölçümler 70° 'lik açıda alınmıştır. Ölçümleri gerçekleştirebilmek için Si, SiO₂, organik katman ve hava modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde kırılma indisleri sırasıyla; 3.8650, 1.4605, 1.4700, 1.000 alınmıştır [191,192]. Ölçümler hazırlanan yüzeylerin birkaç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir.

PNIPAM fırçaların kalınlığı elipsometre ile 33.52±0.89 nm olarak ölçülmüştür. Ancak daha öncede belirtildiği gibi modelde yer almayan pürüzlülüktен dolayı bulunan bu değer etkin kalınlık olarak düşünölmelidir. Hazırlanan yüzeyin birçok noktasından alınan kalınlık değeri yüzeyin polimer film tabakası ile homojen bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

Lopez ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, 11-merkaptoundekanolün Au yüzeyinde kendiliğinden düzenlenmesi ile hazırlanan 2-BPB başlatıcısı yüzeye bağlandıktan sonra CuBr/Me₄Cyclam katalizör sistemi kullanılarak DMF çözücüsünde oda sıcaklığında gerçekleştirilen YB-ATRP ile PNIPAM bağlı Au yüzey hazırlanmış ve PNIPAM bağlı yüzeyin elipsometrik kalınlığı 51.7±0.4 nm olarak belirlenmiştir [167]. Literatürdeki kalınlık değeri ile bu çalışmadaki kalınlık değeri arasındaki fark, kullanılan katalizör sisteminin ve polimerleşme sıcaklığının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Li ve grubunun yaptığı bir çalışmada, silikon disk yüzeyi azot vasıtalı polimerleşme ile PNIPAM filmleri ile kaplanmış ve PNIPAM' in sıcaklık duyarlılığından faydalanılarak sıcaklık ile film kalınlığının değişimi incelenmiştir. Sonuçta PNIPAM' in faz geçiş sıcaklığı olan 32°C' un üstündeki sıcaklıklara çıkıldıkça kalınlığın ~200 nm' den ~120nm' ye azaldığı

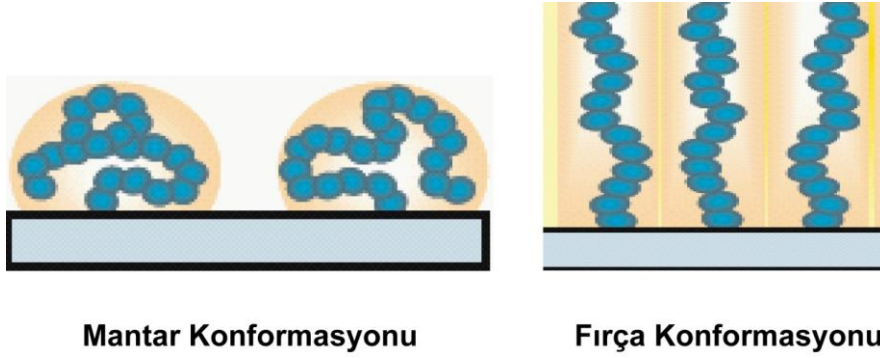
belirlenmiştir. Bu durum sıcaklık arttıkça polimer zincirlerinin hidrofobik etkileşimlerden dolayı büzülmesinden kaynaklanmaktadır [193].

Kent ve arkadaşlarının CuBr/ Me₄Cyclam katalizör sistemi ve DMF çözücüsü kullanarak YB-ATRP ile Au yüzeyde PNIPAM fırçaları büyüttükleri bir çalışmada, nötron yansıtma (NR) ölçümleri ile yüzeydeki film kalınlığını 21.5 nm olarak belirlemişlerdir [194].

Bohn ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada ise, YB-ATRP ile Au yüzeyde PNIPAM fırçaları büyütülmüş ve kalınlığın sıcaklıkla değişimi incelenerek PNIPAM' in faz geçiş sıcaklığı ~31.4 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda hidrofilik etkileşimlerin etkin olmasından dolayı yüzey kalınlığının arttığı, üstündeki sıcaklıklarda ise hidrofobik etkileşimlerin baskın hale gelmesinden dolayı kalınlığın azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca faz geçiş sıcaklığı olarak belirlenen 31.4 °C' da film kalınlığı 157 nm olarak ölçülmüştür [195].

Bölüm 7.1.1' de anlatıldığı gibi tek tabakalı yüzeylerin kantitatif analizinin yapılabildiği gibi polimer bağlı yüzeylerin de kantitatif analizi yapılabilir. Bu amaçla Eş. 7.1,7.2 ve 7.3 kullanılarak yüzey derişimi, Γ (mg/m²), bağlanma yoğunluğu, Σ (zincir/nm²) ve zincirler arası uzaklık D (nm) hesaplanabilir.

Fakat burada bağlanma yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan M_w monomerin moleköl ağırlığı olarak alınmalıdır. Bunun yanı sıra yüzeye adsorbe olmuş makromoleküller arası uzaklık (D) ve makromolekölün jirasyon yarıçapı (Rg), karşılaştırılarak adsorbe olmuş polimerin konformasyonu belirlenebilir. Eğer $D < 2Rg$ ise adsorbe olan polimer fırça konformasyonunda, $D > 2Rg$ ise adsorbe olan makromoleküller mantar konformasyonundadır.[170]. Şekil 7.17' de fırça ve mantar konformasyonları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.17. Mantar ve fırça konformasyonlarının şematik gösterimi

Jirasyon yarıçapı, “a” istatistiksel segment uzunluğu, “ $\overline{DP}_n$ ” sayıca ortalama polimerizasyon derecesi olmak üzere Eş. 7.6 ile hesaplanır:

$$R_g = a (\overline{DP}_n / 6)^{1/2} \quad (7.6)$$

PNIPAM’ in yoğunluğu 1.27 g/cm^3 olarak alınmıştır. Ayrıca a değeri $0,3 \text{ nm}$ olarak alınmıştır [191]. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.3’ te verilmiştir.

Çizelge 7.3. PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

	h (nm)	Γ (mg/m ²)	$\overline{M}_{n,BAK}$ (g/mol)	Σ (zincir/nm ²)	D (nm)	R_g (nm)
PNIPAM	33.52	42.57	20700	1.24	1.01	1.66

Çizelge 7.3 incelendiğinde, m² başına adsorlanan polimer miktarının yani yüzey derişiminin ~43 mg olduğu, yüzeydeki bağlanma yoğunluğunun ise nm² başına 1.24 polimer zinciri olduğu belirlenmiştir.

Yim ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, PNIPAM (yoğunluğu nötron relectivity ile 1.76 g/cm^3 olarak belirlenmiş) polimerinin silikon yüzeyine bağlanma yoğunluğunun 1×10^{-4} zincir/Å²’ den 2×10^{-4} zincir/Å²’ ye değiştiği ve PNIPAM polimer tabakasının silikon yüzeyine düşük yoğunlukta bağlandığı tespit edilmiştir [196, 197].

Yine Yim ve arkadaşlarının PNIPAM polimerinin silikon yüzeyine bağlanma yoğunluğuna konformasyonel değişikliklerin ve molekül ağırlığının etkisini inceledikleri diğer çalışmalarda silikon yüzeyine en yüksek PNIPAM bağlanma yoğunluğunu 5.4×10^{-3} zincir/Å² olarak belirlemişlerdir. Sıcaklık duyarlı bir polimer olan PNIPAM' ın faz geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ölçülen kalınlık değerlerinin bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ölçülen kalınlık değerlerinden daha yüksek olmasından yola çıkılarak ATRP ile daha düşük molekül ağırlıklı PNIPAM sentezleyerek konformasyonel değişikliklerin yüzeye bağlanma yoğunluğuna etkisi incelenmiş sonuçta fırça kalınlığı arttıkça ve molekül ağırlığı azaldıkça yüzeye bağlanma yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir [194,198].

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda 1.24 zincir/nm² olarak belirlenen bağlanma yoğunluğunun oldukça iyi bir değer olduğu sonucuna ulaşılabilir. Bu durum başlatıcının yüzeye yoğun ve etkin bir şekilde bağlanmış olmasının bir sonucu olabilir. Ancak PNIPAM fırçaların bağlanma yoğunluğunun 2-BPB' nin bağlanma yoğunlundan (3.91 başlatıcı/nm²) daha düşük olması yüzeye bağlı başlatıcının aktifliğini yitirmesinden kaynaklanmaktadır. Polimerin bağlanma yoğunluğunun başlatıcının bağlanma yoğunluğuna oranında başlatıcı etkinliği 0.317 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 1' den daha düşük olması yüzeydeki aktif bölgelerin az olmasından kaynaklanmaktadır. Polimerleşmeyi başlatacak aktif bölgelerin az olması sonucunda polimer zincirleri yüzeye düşük yoğunlukta bağlanmaktadır.

PNIPAM bağlı yüzeydeki zincirler arası uzaklık değeri ile jirasyon yarıçapı birlikte incelendiğinde D değerinin $2R_g$ ' den küçük olması sebebiyle PNIPAM' ın yüzeyde fırça konformasyonunda bulunduğunu söylemek mümkündür. Bir yüzeye bağlı olan polimer zincirlerinin bağlanma yoğunluğu yeterince yüksek ise, polimer zincirleri yüzeyden uzağa gerilmeye zorlanırlar. Çözünebilen polimer zincirlerinin bu konformasyonu "polimer fırça" olarak adlandırılırlar [199,200].

7.2.6. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların ıslanabilirliği

YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçalarının su değme açısı $28.50 \pm 2.0^\circ$ olarak ölçülmüştür. PNIPAM fırçalarının su değme açısı görüntüsü Şekil 7.18.' de verilmiştir.

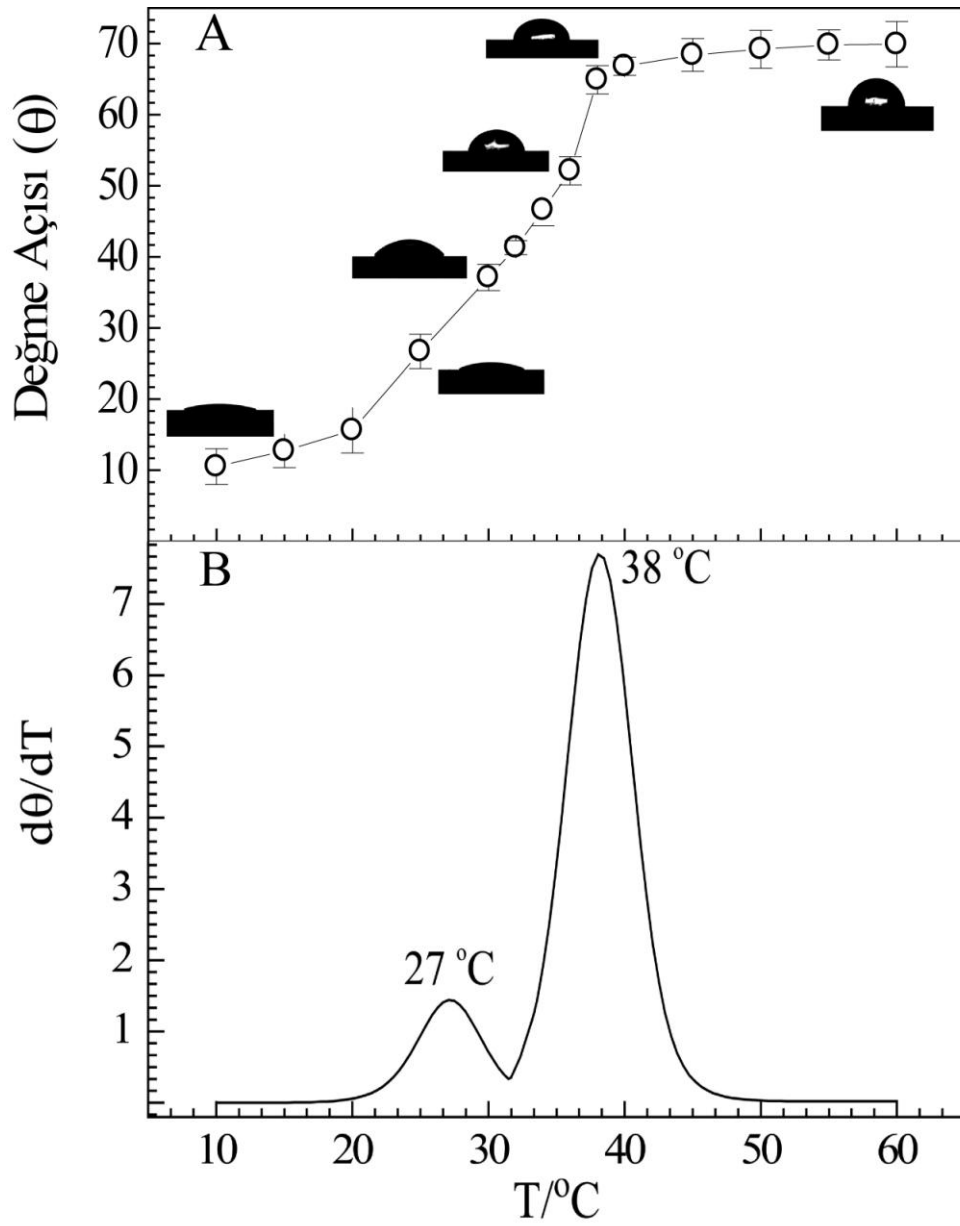


Şekil 7.18 PNIPAM fırçaların su değme açısı görüntüsü

YB-ATRP ile silikon yüzeyinde büyütülen PNIPAM fırçalarının yüzeye hidrofilik bir özellik kazandırmasından dolayı su değme açısı düşük çıkmıştır.

Lopez ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, YB-ATRP ile PNIPAM bağlı Au yüzey hazırlanmış ve PNIPAM fırçaların su değme açısı $66 \pm 1^\circ$ olarak belirlenmiştir [167]. Bu değer PNIPAM fırçaların hidrofilikliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum yüzeyde büyütülen PNIPAM zincirlerinin oldukça uzun olması dolayısıyla bükülmelere uğrayarak yüzeye hidrofobik özellik kazandırmasından kaynaklanıyor olabilir.

PNIPAM' ın sıcaklık duyarlılığından faydalanarak, polimer bağlı yüzeyin statik su değme açılarının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Sıcaklık-değme açısı ve ölçülen değme açılarının sıcaklığa göre alınan 1. türev eğrileri Şekil 7.19' da verilmiştir.



Şekil 7.19. (A) PNIPAM fırçalarının sıcaklık-değme açısı eğrisi
(B) $T - d\theta/dT$ eğrisi

Şekil 7.19(A) incelendiğinde, düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda su değme açısının sıcaklıkla çok fazla değişmediği üç farklı bölge olduğu ve bu bölgeler arasında iki yumuşak geçiş görülmüştür. Yüzeye kovalent olarak bağlanmış PNIPAM'ın 27 °C ve 38 °C' da 2 farklı faz geçiş sıcaklığına sahip olduğu Şekil 7.19(B)' dan açıkça görülmektedir. Sıkı istiflenmiş kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaların yüzeyin en dıştaki 0.5-1 nm' lik kısımlarının su değme açıları ölçümlerine duyarlı olduğu belirlenmiştir [201]. Tenhu ve

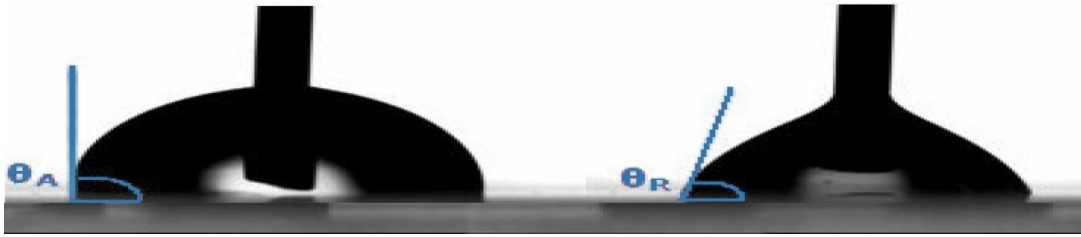
arkadaşlarının hibrid altın nanoparçacıklarına PNIPAM bağladıkları bir çalışmada yüzeydeki polimer tabakasının derişim farkları sebebiyle iki faz geçiş sıcaklığına sahip olduklarını belirlemişlerdir [202]. PNIPAM zincirlerinin iç bölgelerdeki kesrinin dış bölgelerdeki kesrine göre daha fazla olması sebebiyle iç bölgelerdeki zincirleri daha düşük sıcaklıkta faz geçişine sahiptirler. Yüzeyin dış kısmındaki PNIPAM fırçaları yüzeydeki tüm film tabakasından çok farklı bir davranış sergilediği Şekil 7.18' den görülmektedir. Bu durum yüzeydeki fırçanın en dıştaki bölgesinde yer alan polimer zincirlerinin faz geçiş sıcaklığına kadar yüksek derecede solvatize olması sebebiyle olabilir. Bu sırada yoğun bir şekilde istiflenmiş fırçanın alt tabakasındaki polimer zincirleri bu sıcaklık aralığında dehidrasyon ve büzülme eğilimindedirler. Ayrıca PNIPAM fırçalarının bu ısıl yanıtı, yüzeydeki doğru kimyasal düzenlenmenin ve kararlı kimyasal bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Yüzeye yakın polimer segmentleri yoğun bir şekilde istiflenmişlerken, dıştaki zincirler su ile daha çok etkileşen esnek tabakayı oluştururlar. Zincirlerin rasgele sarmal konformasyonda düzenlendiği polimer fırçaların bu özelliği, çözeltideki esnek polimer zincirlerinden farklıdır [199,203].

Literatür açısından ilk defa polimer kaplı bir yüzeyin faz geçiş sıcaklığının değme açısı ölçümü ile belirlenmesi orijinallik taşımaktadır. Bu çalışma ile yüzeylerin P(NIPAM)'dan dolayı faz geçiş sıcaklığı altında hidrofilik ve faz geçiş sıcaklığının üzerinde hidrofobik özellik gösterdiği belirlenerek FT-IR ve XPS sonuçlarından sonra değme açısı ölçümleriyle de PNIPAM polimerinin yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile yüzeye bağlandığı belirlenmiştir.

7.2.7. YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların değme açısı karmaşası (Histerizi)

YB-ATRP ile PNIPAM fırçaların bağlı olduğu yüzeyin pürüzlülüğünün belirlenebilmesi için dinamik değme açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 7.20 ilerleyen ve gerileyen değme açılarının görüntüleridir.



Şekil 7.20. PNIPAM fırçaların ilerleme ve gerileme değme açıları

PNIPAM fırçalarının dinamik değme açısı ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Su, yüzeyin kimyasal bileşimine ve yüzeyin pürüzlülüğüne en duyarlı sıvı olduğu için değme açısı ölçümleri su ile yapılmıştır [204-207]. İlerleyen ve gerileyen değme açıları ile bu değerler arasındaki fark olan histerizi değeri Çizelge 7.4' te verilmiştir.

Çizelge 7.4. PNIPAM fırçalarının dinamik su değme açısı ölçümleri

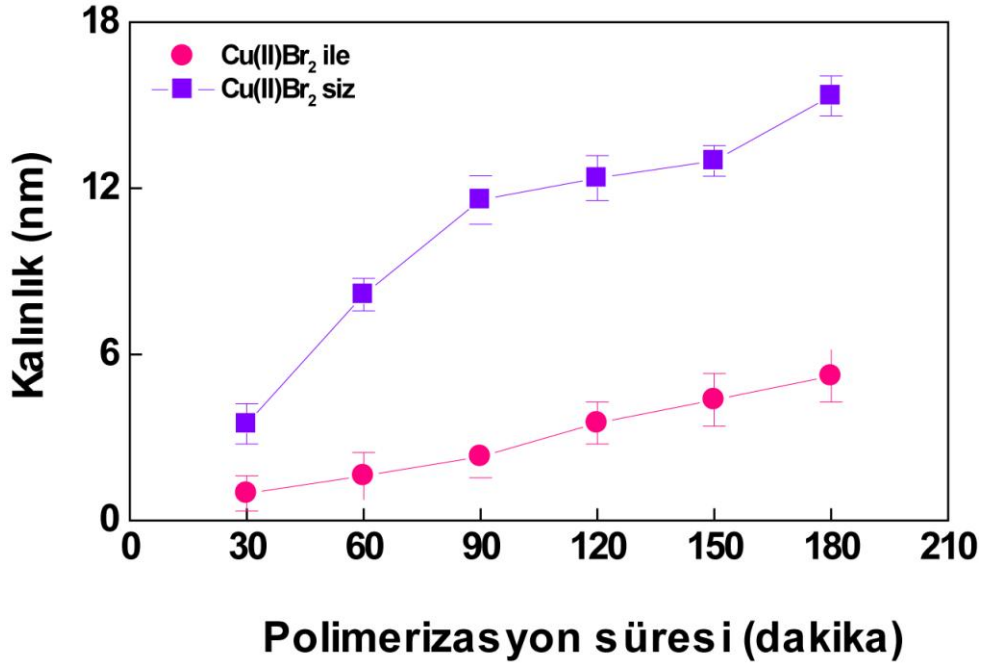
	θ_A	θ_R	θ_H
PNIPAM	32.60	6.00	26.60

Çizelge 7.4 incelendiğinde, PNIPAM fırçalarının histerizi değerinin 26.60° olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzeyin pürüzlülüğünün bir sonucudur. Çünkü histerizi, sıvı ve yüzey arasındaki moleküler etkileşimlerden veya pürüzlülük ve heterojenlik gibi yüzeydeki beklenmeyen değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Bu etkilerden hiçbirisi değme açısına yüzey pürüzlülüğü kadar etki etmemektedir [208]. Good' a göre pürüzlülük histeriziye sebep

olmaktadır [209]. Pürüzlülük katının mikro seviyedeki yapısına bağlıdır [210] . Kimyasal homojenliğe sahip ve pürüzsüz olan yüzeylerde tek bir değme açısı ölçülür. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise, damla temas eden hatlar boyunca farklı değme açıları gösterir. Bu açılar arasındaki fark histerizi verir. Çok düzgün yüzeylerde histerizi sıfır olmaktadır. Ancak yüzey pürüzlülüğü artıkça histerizi artmaktadır. YB-ATRP ile PNIPAM fırçaların büyütüldüğü Si(100) yüzeyin pürüzlülüğünün fazla olması sebebiyle histerizi değeri yüksek çıkmıştır. Ayrıca kuru yüzeydeki adhezyon işinin önceden ıslatılmış yüzeye göre daha az olması sebebiyle ilerleyen değme açısı gerileyen değme açısından daha büyük olmaktadır.

7.2.8. YB-ATRP kinetiği

ATRP yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Çünkü radikalleri tüketen tersinmez sonlanma reaksiyonları çok düşük radikal derişimlerinde ihmal edilir. Düşük radikal derişimleri deaktivasyon basamağının aktivasyon basamağından çok daha hızlı olmasından kaynaklanmaktadır. YB-ATRP' de serbest radikal derişimi, eğer büyüyen radikallere monomerlerin transferi sabitse polimerizasyon süresi ile fırça kalınlığı arasında lineer bir ilişkiye sebep olmalıdır [211]. Yüzeydeki fırça kalınlığının polimerizasyon süresi ile değışimini incelemek amacıyla, NIPAM monomerinin YB-ATRP' si deaktivatör olarak kullanılan CuBr_2 eklenerek ve eklenmeksizin DMF çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. PNIPAM fırçalarının kalınlığı polimerizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 7.21' de gösterilmiştir.



Şekil 7.21. CuBr₂ eklenerek ve eklenmeksizin hazırlanan PNIPAM fırça kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi

Grafik incelendiğinde CuBr₂ eklenmeksizin gerçekleştirilen polimerizasyonda, başlangıçta PNIPAM fırça kalınlığında hızlı bir artış gözlenmiş ardından büyüme hızında bir yavaşlama söz konusu olmuştur. Bunun sebebi, katalizör aktifliğinin kaybı veya büyüyen radikallere monomerin sınırlı transferinin yüzeyde polimerizasyonu sınırlaması olabilir [211]. Ayrıca tipik bir yüzeyde başlatılan polimerizasyonda, monomerler çözücü içerisinde çözünürler ve yüzeydeki aktif türler ile etkileşimde bulunurlar. Yüzeyde radikallere monomerin sınırlı transferinin etkisi sonucunda, yüzeyin yakınındaki etkin $[M]/[I]$ oranı, görünen orandan çok daha düşüktür ve bu durum polimerizasyon derecesinin tahmin edilen teorik değerden çok daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Bunun aksine, yüzeyden uzakta $[M]/[I]$ oranı, sınırsızdır. Daha da ötesi monomerin çözücü molekülleri ile yan reaksiyonları da gerçekleşmektedir ve bu durum bu oranın sınırsızlığını teşvik edicidir. Her iki etki de yüzeyde polimerizasyonu engelleyicidir ve polimerizasyon derecesinin düşmesine sebep olmaktadır [193].

Ayrıca polimerizasyonda Cu(II)Br_2 yokluğunda istenmeyen bimoleküler sonlanmaların gerçekleşmesi yüzeydeki PNIPAM fırça kalınlığı polimerizasyon süresi ile lineer bir değişim göstermemesine sebep olmuş olabilir. Polimerizasyon çözeltisine, aktivatör olarak kullanılan Cu(I) ile eşit derişimde Cu(II) ilave edildiğinde ise, PNIPAM fırça kalınlığının polimerizasyon süresi ile lineer olarak arttığı ancak polimerleşme hızının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, CuBr_2 serbest radikalleri uyuyan tür olan polimer zincirlerine deaktive ettiğinin bir göstergesidir. Sonuç olarak, yüzeyde polimerizasyonun en iyi kontrolü (en düşük sonlanma) monomer çözeltisine Cu(II) eklemekle sağlanabilir [212-214]. YB-ATRP'lerde, yüzeydeki başlatıcının mutlak miktarı oldukça az olacağı ve çözeltideki CuBr_2 derişimi ihmal edilebilir olacağı için radikaller yüzeyde oluşturuldukları andan itibaren, kolayca ölü (cansız) duruma dönemeyecekler ve sonunda birleşme ile sonlanacaklardır. Bu nedenle, yüzeyde polimerizasyonun en başında CuBr_2 eklenmesi tersinir radikal oluşumu ve radikal sonlanma reaksiyonlarının engellenmesi için zorunludur [211, 215].

Katı yüzeylerdeki ATRP' yi daha iyi anlamak $[\text{CuX}]/[\text{CuX}_2]$ oranının bir fonksiyonu olarak polimerizasyon derecelerinin belirlenmesi ile olur. Matyjjzewski, Patten ve Xia, atom transfer radikal polimerizasyonunun hızını, R_p ,

$$R_p = k_p (k_a/k_d)[\text{PNIPAM-Br}][\text{NIPAM}][[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]] \quad (7.7)$$

olarak belirlemişlerdir [60,106,216].

Burada ;

k_p : büyüme hız sabitini,

$[\text{PNIPA-Br}]$: aşılınmış polimerin büyüyen sonlarının derişimini,

$[\text{NIPAM}]$: çözeltideki serbest monomer derişimini,

$[\text{CuBr}]$: CuBr derişimini,

$[\text{CuBr}_2]$: CuBr_2 derişimini göstermektedir.

Yüzey üzerindeki polimer tabakasının kalınlığı, h , polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı ile ilişkilidir.

$$h = \bar{M}_n (\Sigma / \rho N_A) \quad (7.8)$$

Burada;

Σ : polimerin aşılama yoğunluğunu,

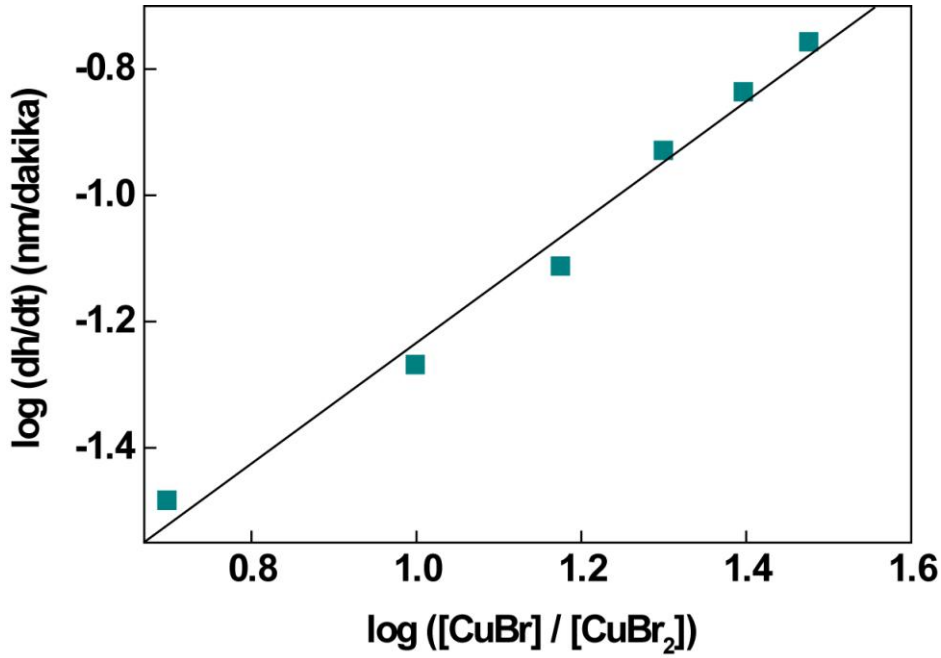
ρ : polimerin yoğunluğunu,

N_A : Avogadro sayısını göstermektedir.

$R_p \sim dh/dt$ kabul edilir ve polimerizasyon süresince oranın sabit olduğu düşünülürse Eş. 7.9' daki gibi polimerizasyon hızının aktivatör derişiminin deaktivatör derişimine oranına göre 1. dereceden olduğu sonucuna varılır [216].

$$dh/dt \sim ([CuBr]/[CuBr_2])^1 \quad (7.9)$$

Yüzeyde başlatılan polimerizasyon derecesinin belirlenmesi ve deaktivatör kullanmaksızın gerçekleştirilen polimerizasyonda büyüme hızının azalmasındaki en önemli faktörün katalizör aktivitesinin kaybı olduğu düşünüldüğü için $[CuBr]/[CuBr_2]$ oranı 5-30 aralığında değiştirilerek yüzeyde polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Farklı derişim oranlarında katalizör sistemi ile hazırlanan PNIPAM fırçaların kalınlıkları zamanın fonksiyonu olarak elipsometre ile ölçülmüştür. Şekil 7.22 $[CuBr]/[CuBr_2]$ oranının zamanın fonksiyonu olarak ölçülen kalınlık ile derişimini göstermektedir.



Şekil 7.22. 90 °C' da DMF çözücüsünde YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçalarının yüzey kinetik eğrisi

Eş. 7.7 ile öne sürülen görüş, yüzeyde gerçekleşen polimerizasyon için ATRP hızından türetilmiştir ve sınırlama etkilerini hesaba katmaz [211,217]. $\log[CuBr]/[CuBr_2]$ ' ye karşı çizilen $\log(dh/dt)$ grafiğinin eğimi alınarak YB-ATRP ile DMF içerisindeki PNIPAM fırçalarının büyüme kinetiği türetilmiştir ve Eş. 7.10 ile verilmiştir.

$$\log(dh/dt) = 0.956 \log([CuBr]/[CuBr_2]) - 2.189 \quad (7.10)$$

Burada hız büyüme hızıdır ve nm/dakika olarak verilmektedir. Çizilen $\log[CuBr]/[CuBr_2] - \log(dh/dt)$ grafiğinin eğim değeri olan 0.956, polimerizasyon derecesini göstermektedir. Bu değer 1'e oldukça yakın olması yüzeyde gerçekleşen polimerizasyonun 1. derece polimerizasyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, $CuBr_2$ ' nin $CuBr$ ' ye göre daha pozitif şelatlaşma merkezlerine sahip olması ve çözeltideki aktif $CuBr$ türlerinin çözünürlüğünü ve liganda bağlanma etkinliğini azaltması nedeniyle çok yüksek derişimlerde $CuBr_2$ kullanılması YB-ATRP ile hazırlanan fırçaların

büyüme hızını düşürmektedir. Çok düşük derişimlerde CuBr_2 kullanılması halinde ise polimerizyon kontrol edilemez ve erken tersinmez sonlanma reaksiyonları etkin hale gelebilir. Bu da YB-ATRP ile hazırlanan fırçaların büyüme hızını düşürmektedir [117,213,215,218].

$[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]$ oranları değiştirilerek yapılan yüzeyde ATRP ile yüzey kalınlığının büyüyen PNIPAM fırçaların molekül ağırlığı ile değişimi incelenmiştir. Başlatıcı derişimi, aktivatör-deaktivatör oranı üzerindeki etkiyi azaltmak için çözeltide deaktivatör kadar düşük tutulmuştur [211]. BAK ile belirlenen molekül ağırlıkları, molekül ağırlık dağılımları ve hesaplanan bağlanma yoğunlukları Çizelge 7.5' de verilmiştir. Çözeltide büyüyen PNIPAM' dan elde edilen molekül ağırlıklarının aynı koşullar altında yüzeydeki PNIPAM fırçalarının molekül ağırlıkları ile aynı olduğu varsayılmaktadır [219-221]. Çünkü ATRP, yüzeydeki polimer fırça kalınlığının ve çözeltideki serbest polimerin molekül ağırlığının polimerizasyon süresi ile doğrusal olarak arttığı bir "yaşayan" polimerizasyon yöntemidir [222].

Çizelge 7.5 Farklı $[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]$ oranlarında belirlenen polimer parametreleri

$[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]$	h (nm)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	HI	Σ (zincir/nm ²)
5	5.89	5700	1.04	0.79
10	9.67	7500	1.09	0.99
15	13.86	10000	1.12	1.06
20	21.12	14100	1.14	1.14
25	26.16	15800	1.17	1.27
30	31.32	18500	1.23	1.30

Çizelge incelendiğinde, $[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]$ oranı arttıkça polimerlerin sayıca ortalama molekül kütlelerinin, molekül ağırlık dağılımlarının ve yüzeye bağlanma yoğunluklarının arttığı belirlenmiştir. Bu durum, eklenen CuBr_2

deaktivatörünün düşük derişimlerinin daha kontrolsüz sonlanmaya sebep olduğunu göstermektedir [117,223].

7.2.9 Çözeltide ATRP kinetiğı

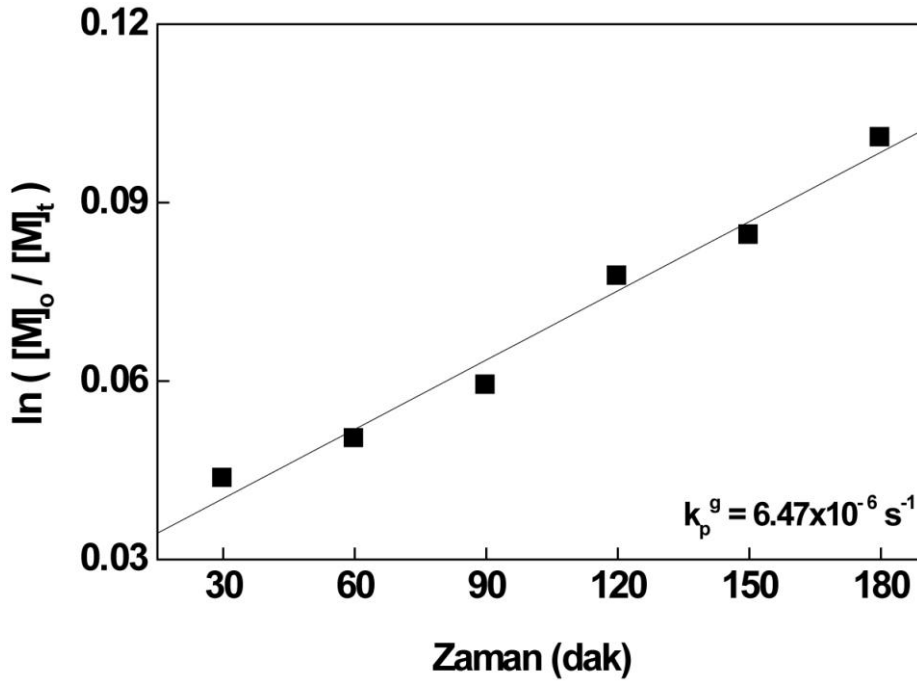
ATRP, kontrollü radikal polimerizasyon türlerinin içinde en başarılı şekilde kontrolün sağlandığı yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle çok iyi tanımlanmış polimerler, polimer fırçalar ve fonksiyonel materyaller hazırlanabilmektedir [65,68,83,106,123]. ATRP, serbest radikal polimerizasyonundan tersinir aktivasyonundan dolayı ayrılmaktadır. ATRP' de polimerizasyon hızı, polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı Eş. 7.11 ve Eş. 7.12 ile belirlenebilir [62,81,123].

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = \frac{k_p K_{ATRP} [P_m X] [Cu(I)]}{[Cu(II)]} t \quad (7.11)$$

$$PDI = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{k_p ([RX]_0 - [RX])}{k_d [Cu(II)]} (2/p-1) \quad (7.12)$$

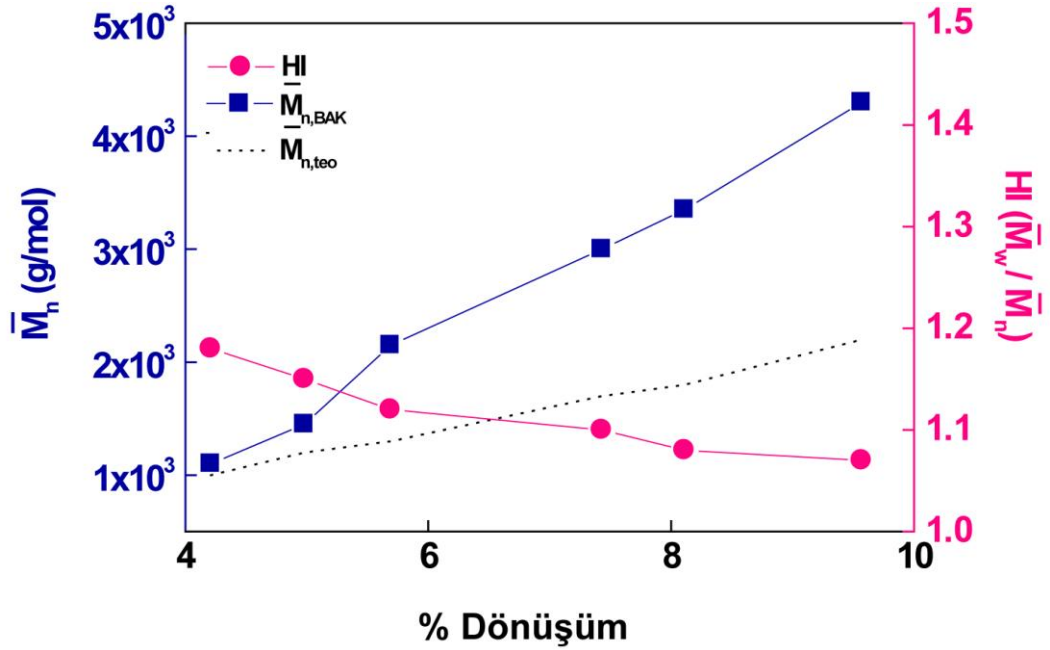
Burada RX başlatıcıyı, p ise monomer dönüşümünü göstermektedir.

ATRP' nin kinetiğini daha iyi anlamak için sıcaklık duyarlı NIPAM monomerinin, 2-BPB başlatıcısı ile CuBr/CuBr₂/2-bpy katalizör sisteminde 90 °C' da DMF çözücüsü içerisinde zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları belirlenmiştir. Monomer dönüşüm yüzdeleri gravimetrik yöntem ile hesaplanmış ve düşük monomer dönüşümleri için yarı-logaritmik kinetik eğrisi ve % dönüşüm-molekül ağırlığı-heterojenlik indeksi eğrisi çizilmiştir.



Şekil 7.23. NIPAM monomerinin çözeltide gerçekleşen ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrisi.
 [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[CuBr₂]:[2-bpy]=200:1:1:1:1, DMF, 90 °C

NIPAM monomerinin CuBr/CuBr₂/2-bpy katalizör sistemi kullanılarak yapılan çözeltide ATRP' nin yarı-logaritmik kinetik eğrisi incelendiğinde, çözeltide polimerizasyonun yüzeyde gerçekleşen polimerizasyon ile aynı eğilimi gösterdiği yani her ikisinin de 1. dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Yarı-logaritmik kinetik eğrisinin eğiminden polimerizasyonun görünen hız sabiti $k_p^g = 6.47 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Çözeltideki polimerizasyonda sonlanma katkısının ihmal edilerek, başlama aşamasında başlatıcının tamamen tükendiği ve düşük molekül ağırlık dağılımı için dengeye hızlı ulaşıldığı söylenebilir. Çözeltiye serbest başlatıcı eklenmesiyle gerçekleşen polimerizasyonda başlatıcı moleküllerinin miktarı yüzeye kovalent bağlı olan başlatıcı moleküllerinin miktarına göre oldukça fazla olduğu için çözeltideki sonlanma reaksiyonları daha ihmal edilebilir olmaktadır [215,224].



Şekil 7.24. NIPAM monomerinin çözeltide gerçekleşen ATRP' sinde dönüşümün bir fonksiyonu olarak $\bar{M}_n$ ve HI grafiği
 [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[CuBr₂]:[2-bpy]=200:1:1:1,DMF,90 °C

Şekil 7.24 incelendiğinde, yüzde monomer dönüşümü arttıkça PNIPAM' ın teorik ve deneysel sayıca ortalama molekül ağırlıklarının arttığı, molekül ağırlık dağılımlarının ise azaldığı belirlenmiştir. Heterojenlik indeksi değerlerinin 1.20' den daha düşük olması kontrolün sağlandığına bir kanıttır. Çünkü iyi kontrollü bir polimerizasyonda HI değeri genelde 1.30' dan düşüktür [225]. HI değerlerinin düşmesi molekül ağırlığının ve monomer dönüşümünün artmasıyla olmaktadır. Ayrıca büyüyen zinciri deaktive eden bir katalizörün kullanılması da düşük polidispersiteye neden olmaktadır. Zamanla monomer dönüşümünün artması ise başlangıçta polimerizasyon ortamına eklenen deaktivatörün polimerleşmeyi artırmasından kaynaklanmaktadır. Tüm bunların yanı sıra başlatıcı derişimi çok yüksek tutulmadığı sürece çözeltide gerçekleşen homojen ATRP' lerde deaktivatör eklenmesini gerektirmez. Çünkü deaktivatör derişimi doğrudan polimerizasyonun ilk aşamasında polimerleşmeyi artırır [222]. BAK' dan elde

edilen deneysel sayıca ortalama molekül ağırlıklarının teorik sayıca ortalama molekül ağırlıklarından daha yüksek olması bu durumun bir sonucudur.

Çizelge 7.6.NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP' sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri

Zaman (dakika)	% Dönüşüm	HI	$\bar{M}_{n,BAK}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,teo.}$ (g/mol)	f
30	4.21	1.18	1100	1000	0.909
60	4.98	1.15	1450	1200	0.828
90	5.69	1.12	2150	1300	0.605
120	7.43	1.10	3000	1700	0.567
150	8.11	1.08	3350	1800	0.537
180	9.57	1.07	4300	2200	0.512

Ayrıca deneysel molekül ağırlıklarının beklenenden yüksek çıkması zamanla başlatıcının aktifliğini kaybetmesinden kaynaklanmaktadır [226-228]. Bu nedenle, $\bar{M}_{n,teo.}/\bar{M}_{n,BAK}$ oranından bulunan f (başlatıcı etkinliği değerleri) azalmaktadır.

Sonuç olarak, çözeltide yürüyen ATRP ile sentezlenen PNIPAM' a ait yarı-logaritmik kinetik eğrisi ve % dönüşüm- $\bar{M}_n$ -HI eğrileri, çözeltide kontrollü radikal polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Belirlenen monomer dönüşümünün, polimerin molekül ağırlığının ve molekül ağırlık dağılımının Eş. 3.1, 7.11 ve 7.12' de kullanılmasıyla polimerizasyonun

aktivasyon hız sabiti, k_a , deaktivasyon hız sabiti, k_d , ve büyüme hız sabiti, k_p , değerleri belirlenmiştir.

$k_a = 1.376 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_d = 249 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p = 0.276 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerlerinden aktivasyon hız sabitinin yüksek olması başlama basamağının hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca kullanılan 2-BPB başlatıcısının polimerizasyon için uygun olduğunu göstermektedir. Deaktivasyon hız sabitinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu değer yüksek olması uyuyan ve aktif türler arasındaki dinamik dengenin uyuyan tür yönüne olduğunun ve deaktivasyon basamağının çok hızlı olduğunun bir göstergesidir. Büyüme hız sabitinin küçük olması ise $\text{Cu}(\text{Br})_2$ kullanımından dolayı zincir büyümesinin daha yavaş ilerlediğine bir kanıt olabilir.

Matyjaszewski ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, 90°C ' da stirenin PEBR başlatıcısı ve $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/\text{PMDETA}$ katalizör sistemi kullanılarak yürütülen ATRP' sinde $k_a = 0.79 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_d = 8.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p = 900 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kullanılan monomerin, başlatıcının ve ligandin değiştirilmesi ile ATRP hızı değişmektedir [229].

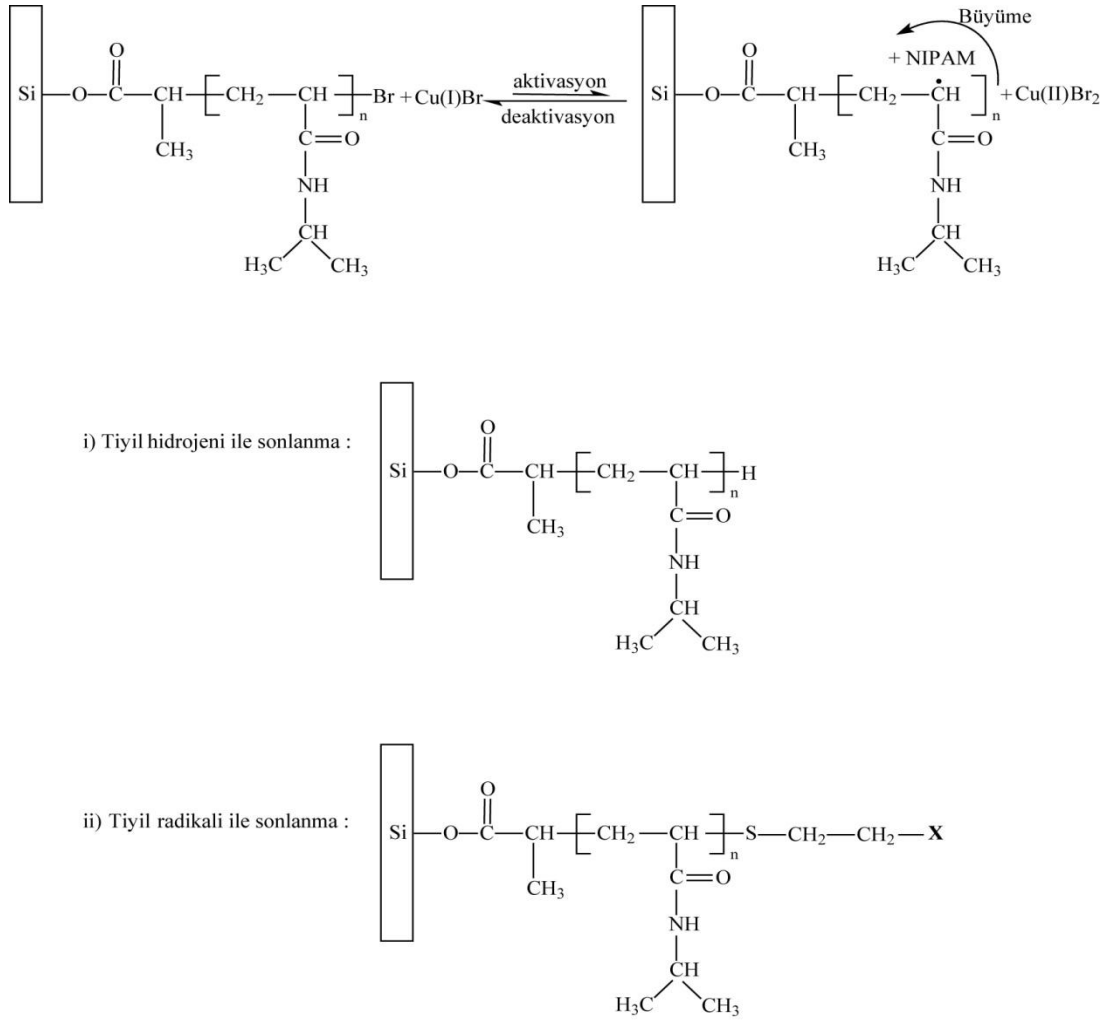
7.3. YB-ATRP ile Hidroksil veya Amin Fonksiyonel Uçlu PNIPAM Fırçaların Hazırlanması

Fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçalar Bölüm 6.5 ve 6.6' da anlatıldığı gibi NIPAM monomerinin $\text{Cu}(\text{I})\text{Br}/2,2'\text{-bpy}$ katalizör sisteminde DMF çözücüsünde 90°C ' da 5 farklı derişimde zincir aktarım maddesi (2-merkaptotanol veya sistamin) kullanılarak YB-ATRP ile hazırlanmıştır.

Yüzeyde gerçekleşen kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonlarda fonksiyonel uç gruplu polimerik fırçalar, tiyol grupları içeren zincir aktarım maddeleri ile hazırlanmaktadır. Genel olarak tiyol grubu içeren zincir aktarım maddeleri polimer zincir sonlarına fonksiyonellik kazandırmak ve polimerlerin molekül ağırlıklarını kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır [230-233]. Zincir

aktarım süreci aynı anda ilerleme gösteren iki adımdan oluşmaktadır. Bu adımlardan biri büyüyen polimer zincirine tiyil hidrojeninin transferi ile sonlanmadır. Diğer adım ise tiyil radikalının büyüyen aktif zincirlere eklenmesiyle sonlanmadır ve bu aşamada fonksiyonel uç gruplu polimer zincirleri elde edilmektedir. Böylece tiyol grubu polimer zincirinin sonuna uç grup olarak bağlanmaktadır ve polimere fonksiyonellik kazandırmaktadır [230,233, 234].

Yüzeyde gerçekleşen bu sonlanma reaksiyonlarının olası mekanizmaları Şekil 7.25' de verilmiştir.

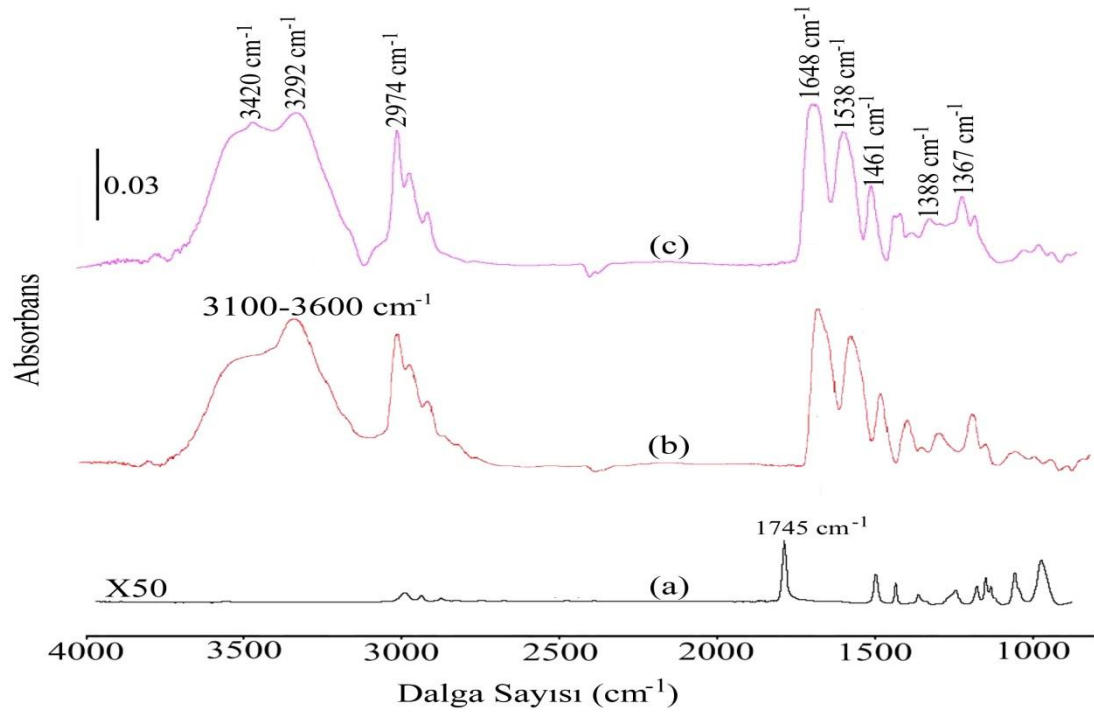


Şekil 7.25. Zincir aktarım maddesi kullanılarak YB-ATRP ile hazırlanan fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçalarda olası sonlanma reaksiyonları

YB-ATRP ile farklı derişimlerde 2-merkaptetanol veya sistamin zincir aktarım maddeleri kullanılarak hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uç gruplu PNIPAM bağlı yüzeyde, polimerizasyonun tiyil hidrojeni transferi ve tiyil radikali transferi gibi olası reaksiyonlarla sonlandığı kabul edilmektedir. Tiyil radikali transferiyle gerçekleşen sonlanma reaksiyonu sonucunda yüzeydeki polimer zincirlerine uç grup değişikliği ile fonksiyonellik kazandırılmıştır.

7.3.1. YB- ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu

YB-ATRP ile farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan –OH veya –NH₂ fonksiyonel uç gruplu PNIPAM fırçaların yapısal karakterizasyonları MCT dedektörlü FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. YB-ATRP ile 0,112 mol/L zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH, PNIPAM-NH₂ ve 2-BPB bağlı yüzeylerin yüzeyden alınan FT-IR spektrumları Şekil 7.26’ da verilmiştir.

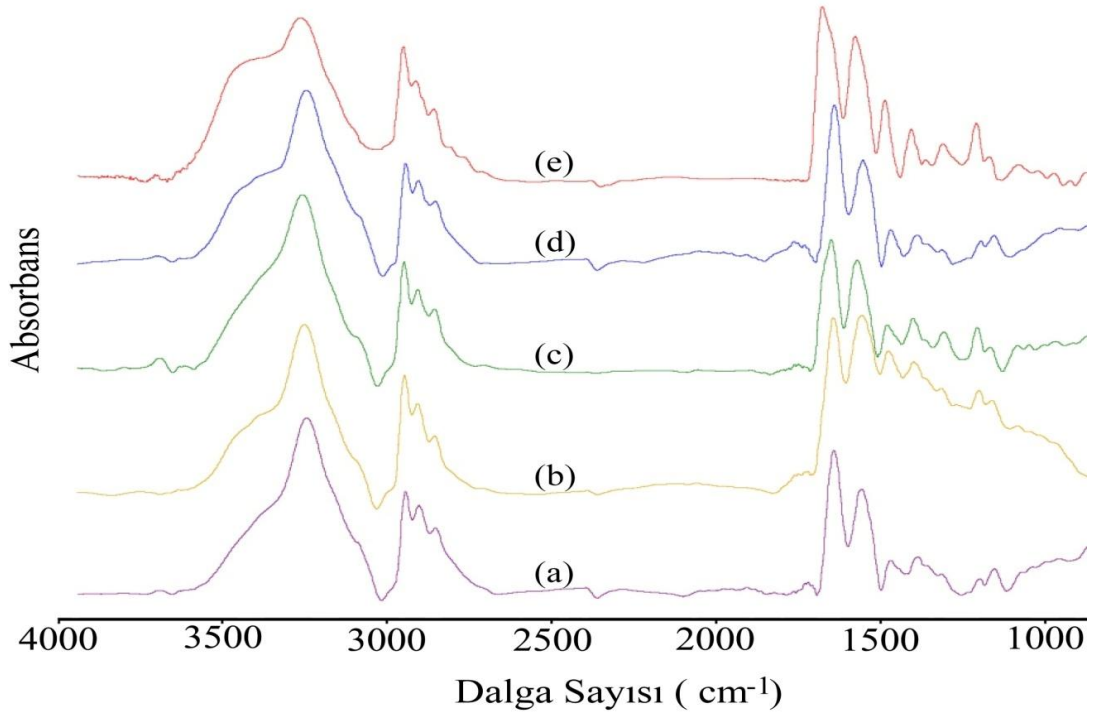


Şekil 7.26. (a) 2-BPB (b) 0.112 mol/L 2-merkaptoetanol (c) 0,112 mol/L sistamin ile hazırlanan PNIPAM-OH ve PNIPAM-NH₂ fırçaların FT-IR spektrumları

2-BPB bağlı yüzeyden alınan FT-IR spektrumu daha önce Şekil 7.22’ de ayrıntılı olarak incelenmiştir. 0.112 mol/L zincir aktarım maddesi ile hazırlanan PNIPAM-OH ve PNIPAM-NH₂ yüzeylerine ait FT-IR spektrumları

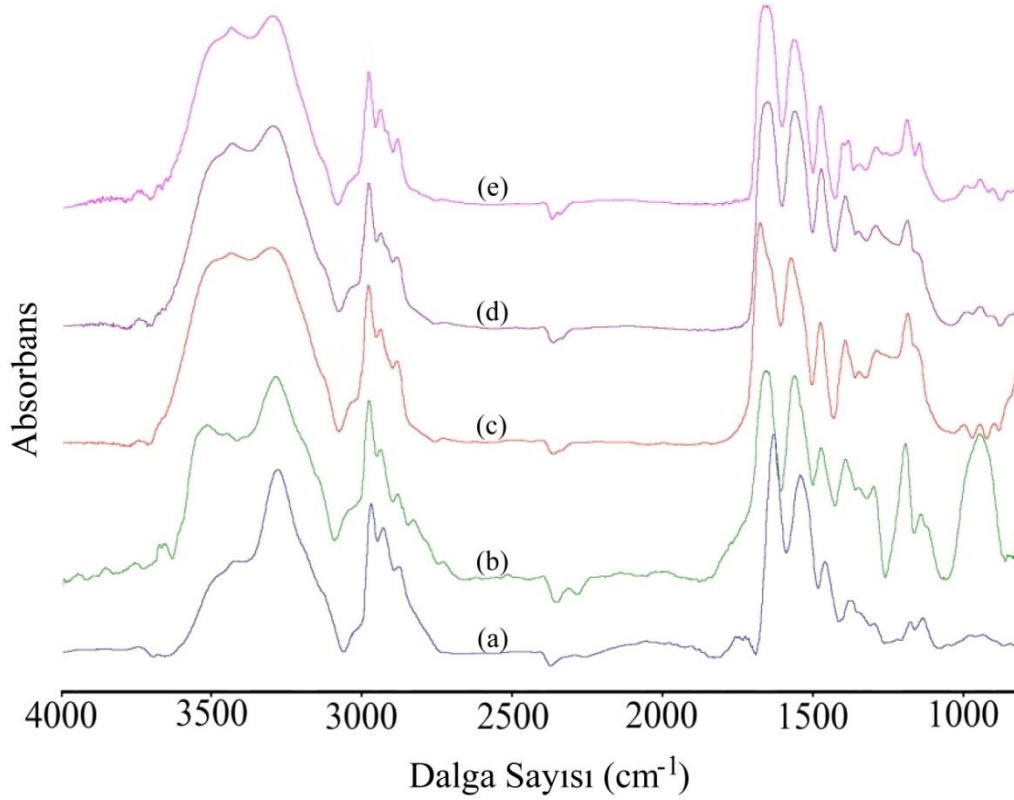
incelendiğinde (Şekil 7.26 (b) ve (c)), NIPAM monomerinin $-C=C-$ ikili bağına ait absorpsiyon bandı gözlenmediği için yüzeyde polimerizasyonun gerçekleştiği söylenebilir. Her iki spektrumda da 2974 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı $-CH_3$ gruplarının antisimetrik gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. $-CH_3$ gruplarının antisimetrik bükülme deformasyonlarından kaynaklanan band 1461 cm^{-1} de gözlenmektedir. 1367 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} deki yaklaşık olarak eşit şiddetteki bandların izopropil yapısındaki metil gruplarından kaynaklanmaktadır. $C=O$ gerilmelerinden kaynaklanan amit I bandının 1648 cm^{-1} de ve $N-H$ gerilmelerinden kaynaklanan amit II bandının 1538 cm^{-1} de olduğu belirlenmiştir. $-OH$ uçlu PNIPAM fırçalarına ait FT-IR spektrumunda (Şekil 7.26 (b)) $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş bandın polimer zincirindeki $-OH$ gerilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. PNIPAM- NH_2 yüzeyinin FT-IR spektrumunda (Şekil 7.26 (c)) 3292 cm^{-1} ve 3420 cm^{-1} de gözlenen çatallanma polimer zincirindeki $-NH_2$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, hazırlanan yüzeylerin hidroksil veya amin grubunca zenginleştiğine bir kanıt olabilir.

Beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan $-OH$ ve $-NH_2$ uçlu PNIPAM fırçaların yüzeyden alınan FT-IR spektrumları Şekil 7.27' ve Şekil 7.28' de verilmiştir.



Şekil 7.27. (a) 0.007 (b) 0.014 (c) 0.028 (d) 0.056 (e) 0.112 mol/L
2-merkaptanoetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların
FT-IR spektrumları

Şekil 7.27 incelendiğinde, zincir aktarım maddesi olarak kullanılan 2-merkaptanoetanol derişimi arttıkça 3100-3600 cm^{-1} aralığında gözlenen -OH gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon bandının genişliğinin ve şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum yüzeyde gerçekleşen polimerizasyonda kullanılan zincir aktarım maddesi sebebiyle yüzeyin -OH grubunca zenginleşmesinin bir sonucu olabilir.



Şekil 7.28. (a) 0.007 (b) 0.014 (c) 0.028 (d) 0.056 (e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaların FT-IR spektrumları

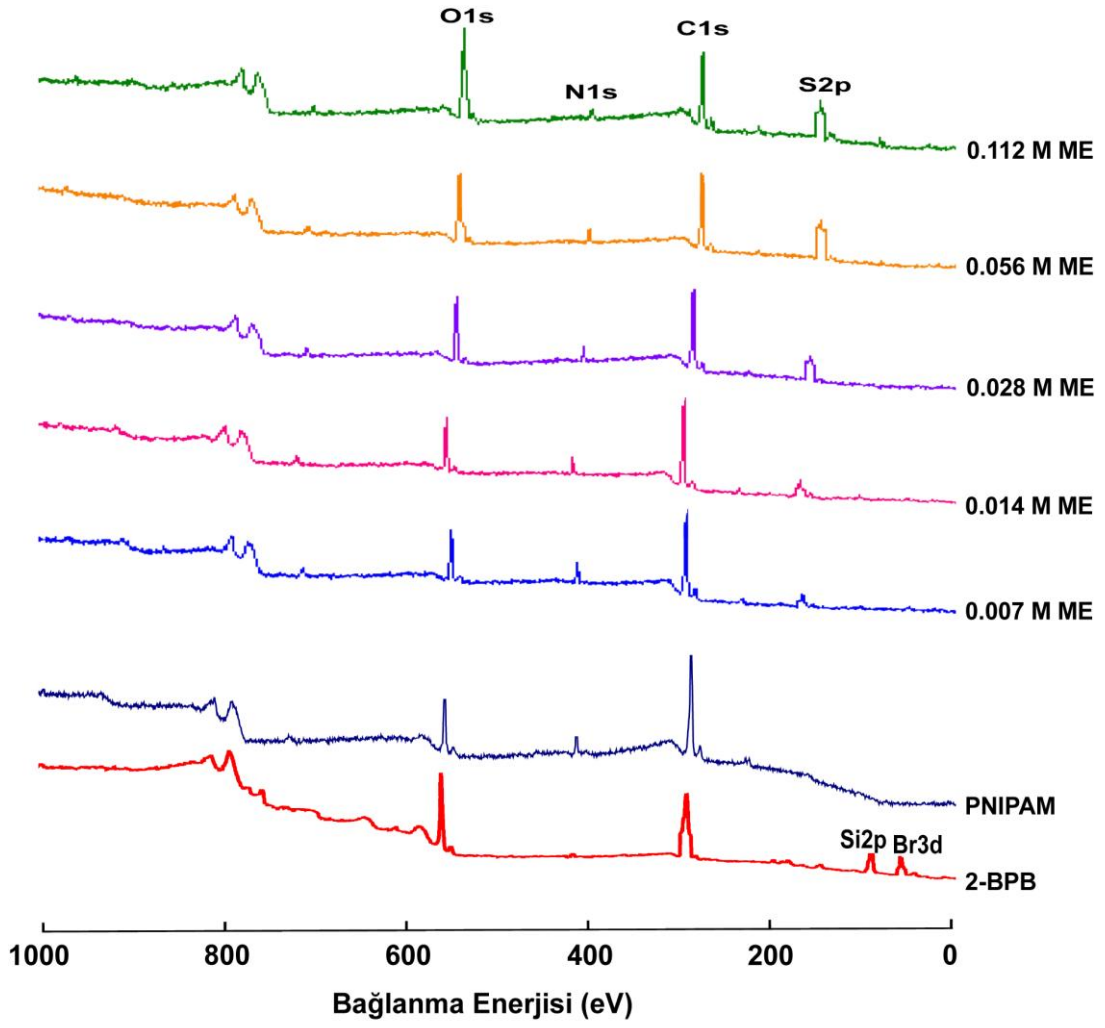
Şekil 7.28' de ise sistamin derişimi arttıkça 3420 cm⁻¹' de gözlenen -NH₂ gerilmesinden kaynaklanan absorpsiyon bandının genişliğinin ve şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum yüzeyde gerçekleşen polimerizasyonda kullanılan zincir aktarım maddesi sebebiyle yüzeyin -NH₂ grubunca zenginleşmesinin bir sonucu olabilir.

Polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla yüzeydeki tiyil radikaliyle sonlanmalar artmakta dolayısıyla polimer zincir sonları fonksiyonellik kazanmaktadır. Ayrıca zincir aktarım maddesi kullanımıyla polimer zincirlerinin boyları kısaltmakta ve yüzeyde polimer zincirlerinin daha sıkı istiflendiği düşünülmektedir. Yüzeyden alınan FT-IR spektrumları yüzeyde polimerleşmenin ve polimer zincir uçlarına zincir aktarım maddesi kullanılarak -NH₂ fonksiyonelliği kazandırıldığına açık bir kanıt olarak gösterilebilir.

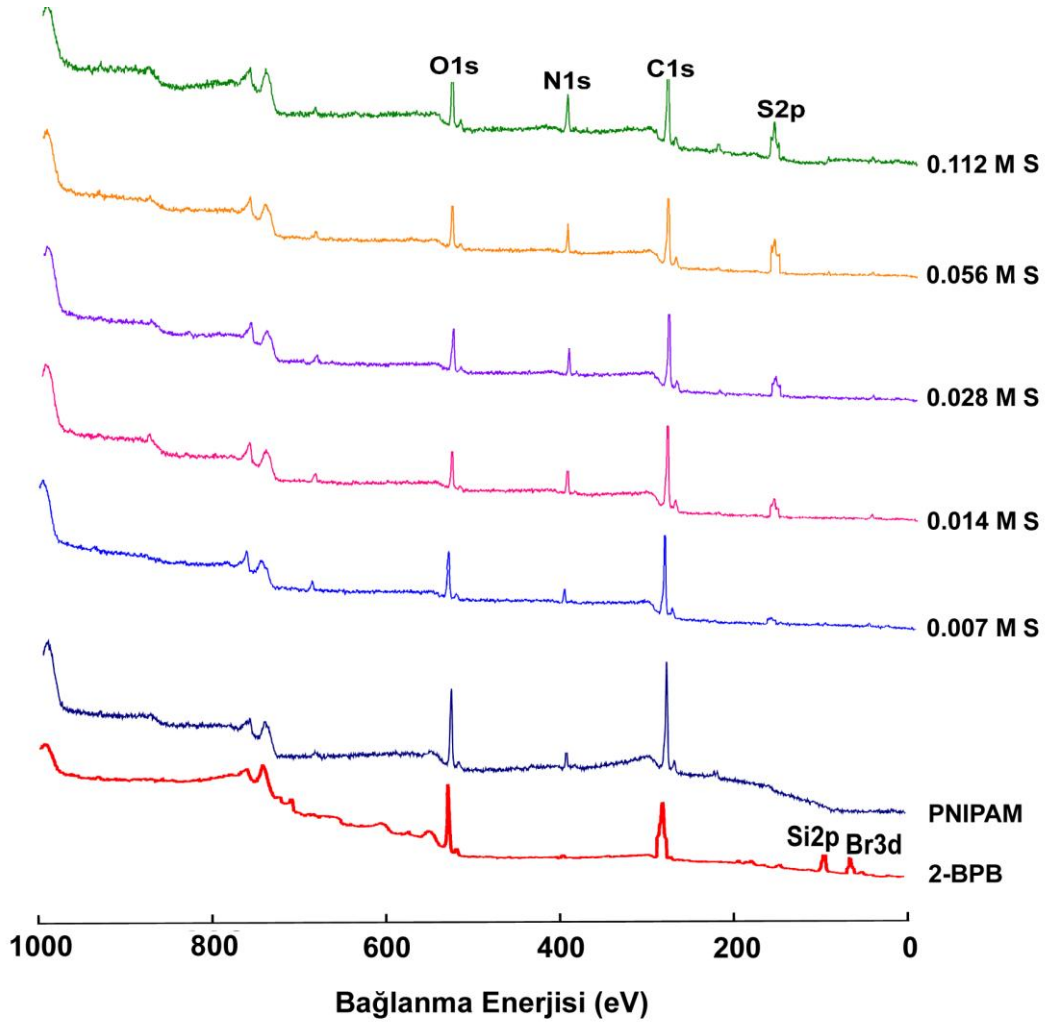
Polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla yüzeydeki tiyl radikaliyle sonlanmalar artmakta dolayısıyla polimer zincir sonları fonksiyonellik kazanmaktadır. Ayrıca zincir aktarım maddesi kullanımıyla polimer zincirleri kısalmakta ve yüzeyde polimer zincirlerinin daha sıkı istiflendiğı düşünölmektedir. Yüzeyden alınan FT-IR spektrumları yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğine ve polimer zincir uçlarına zincir aktarım maddesi kullanılarak –OH veya –NH₂ fonksiyonelliğı kazandırıldığına açık bir kanıt olarak gösterilebilir.

7.3.2. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların XPS ile kimyasal karakterizasyonu

YB-ATRP ile beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan –OH veya –NH₂ uçlu PNIPAM fırçaların XPS ile kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır ve polimer yapısında bulunan O, N, C ve S elementlerinin varlığı ve bağıl oranları belirlenmiştir. 2-BPB, PNIPAM ve beş farklı derişimde 2-merkaptetanöl veya sistamin kullanılarak hazırlanan fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların optimum koşullarda elde edilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 7.29 ve Şekil 7.30' da verilmiştir.



Şekil 7.29. 2-BPB, PNIPAM ve -OH uçlu PNIPAM fırçaların XPS spektrumları



Şekil 7.30. 2-BPB, PNIPAM ve $-NH_2$ uçlu PNIPAM fırçaların XPS spektrumları

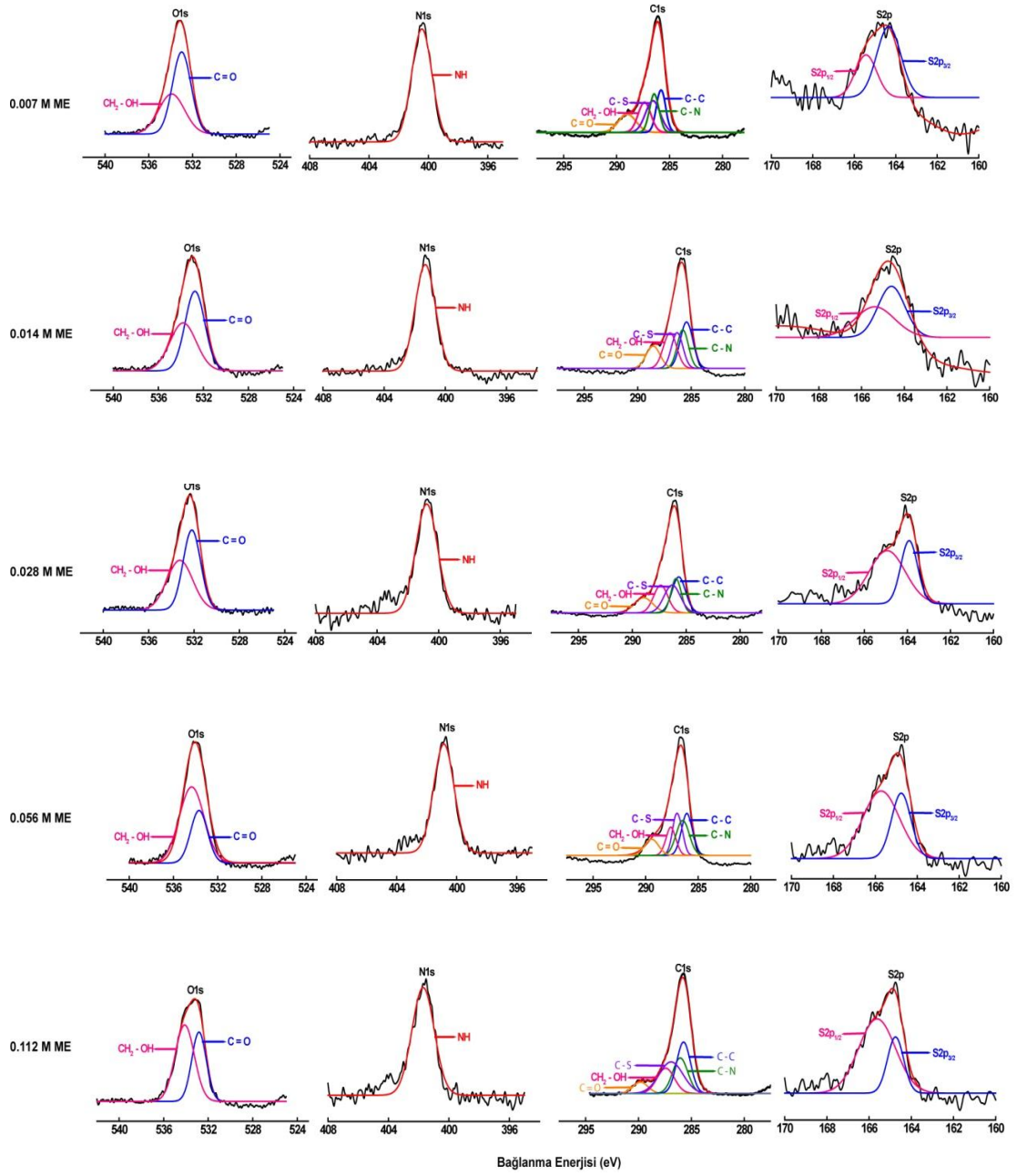
Beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH veya PNIPAM- NH_2 sonlu yüzeylerin XPS spektrumları incelendiğinde, O1s, N1s, C1s ve S2p elementlerine ait bağlanma enerjilerinin yaklaşık olarak sırasıyla 532.20 eV, 400 eV, 285 eV ve 165 eV olduğu belirlenmiştir. PNIPAM ile farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH ve PNIPAM- NH_2 fırçalarına ait XPS spektrumlarından, zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça C1s pik şiddetindeki azalma yüzeyde gerçekleşen ATRP' de zincir aktarım maddesi kullanımıyla zincir sonlanmalarının artması sonucunda daha kısa fonksiyonel uç gruplu zincirlerin oluştuğunu göstermektedir. PNIPAM-OH fırçalarına ait

spektrumdan, O1s pik şiddetinin zincir aktarım maddesi derişimi ile arttığı, PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerde ise O1s pik şiddetinin zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla azaldığı belirlenmiştir. PNIPAM-OH sonlu yüzeylerin O1s pik şiddetlerindeki bu artış, yüzeydeki radikal derişiminin artışıyla sonlanma reaksiyonlarının artması ve dolayısıyla zincirlerin kısılmasının ve yüzeylerin -OH grubunca zenginleşmesinin bir sonucu olabilir. Bunun yanı sıra PNIPAM-OH sonlu yüzeylerde N1s pik şiddeti zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla azalırken, PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerde ise N1s pik şiddeti artmaktadır. Amin uçlu PNIPAM fırçalarının N1s pik şiddetindeki bu artış yüzeylerin -NH₂ grubunca zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Zincir aktarım maddesi olarak kullanılan 2-merkaptetanöl veya sistamin zincir aktarımının ihmal edildiği atom transfer radikal polimerizasyonu ortamına polimerleşme esnasında katılarak tiyil hidrojeninin transferi ve tiyil radikalının transferiyle sonlanmalara neden olarak polimerin uç grubunun değişmesini (-OH veya -NH₂ uçlu PNIPAM) ve daha kısa polimer zincirlerinin oluşmasını sağlar. Hidroksil ve amin uçlu PNIPAM fırçalara ait XPS spektrumlarının her ikisinde de bulunan S2p elementine ait pikin PNIPAM bağlı yüzeyde olmadığı belirlenmiştir. Bu pikin varlığı zincir aktarım maddesi ile PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerin hazırlandığının bir kanıtı olabilir. Aynı zamanda zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça S2p pik şiddetlerinde beklendiği gibi bir artış gözlenmektedir. Ayrıca polimer bağlı yüzeylerin XPS spektrumları ile başlatıcı bağlı yüzeye ait XPS spektrumu karşılaştırıldığında 103 eV bağlanma enerjisine sahip Si2p piki yalnızca 2-BPB bağlı yüzeyde gözlenmiştir. Yüzeyde başlatılan polimerizasyondan sonra elde edilen 5 nm kalınlığın üzerindeki polimer filmlerinde Si2p piki saptanamayabilir ve bu durum yüzeyde polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [185,235]. Sonuç olarak, Si(100) yüzeyine bağlanmış -OH veya -NH₂ uçlu PNIPAM fırçalarına ait spektrumdaki O1s, N1s, C1s, S2p elementlerine ait piklerin varlığı zincir aktarım maddesi eşliğinde yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğini açıkça göstermektedir.

Şekil 7.31 ve 7.32 farklı derişimlerde 2-merkaptöetanol ve sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH ve PNIPAM-NH₂ fırçalarına ait XPS fit eğrilerini göstermektedir.

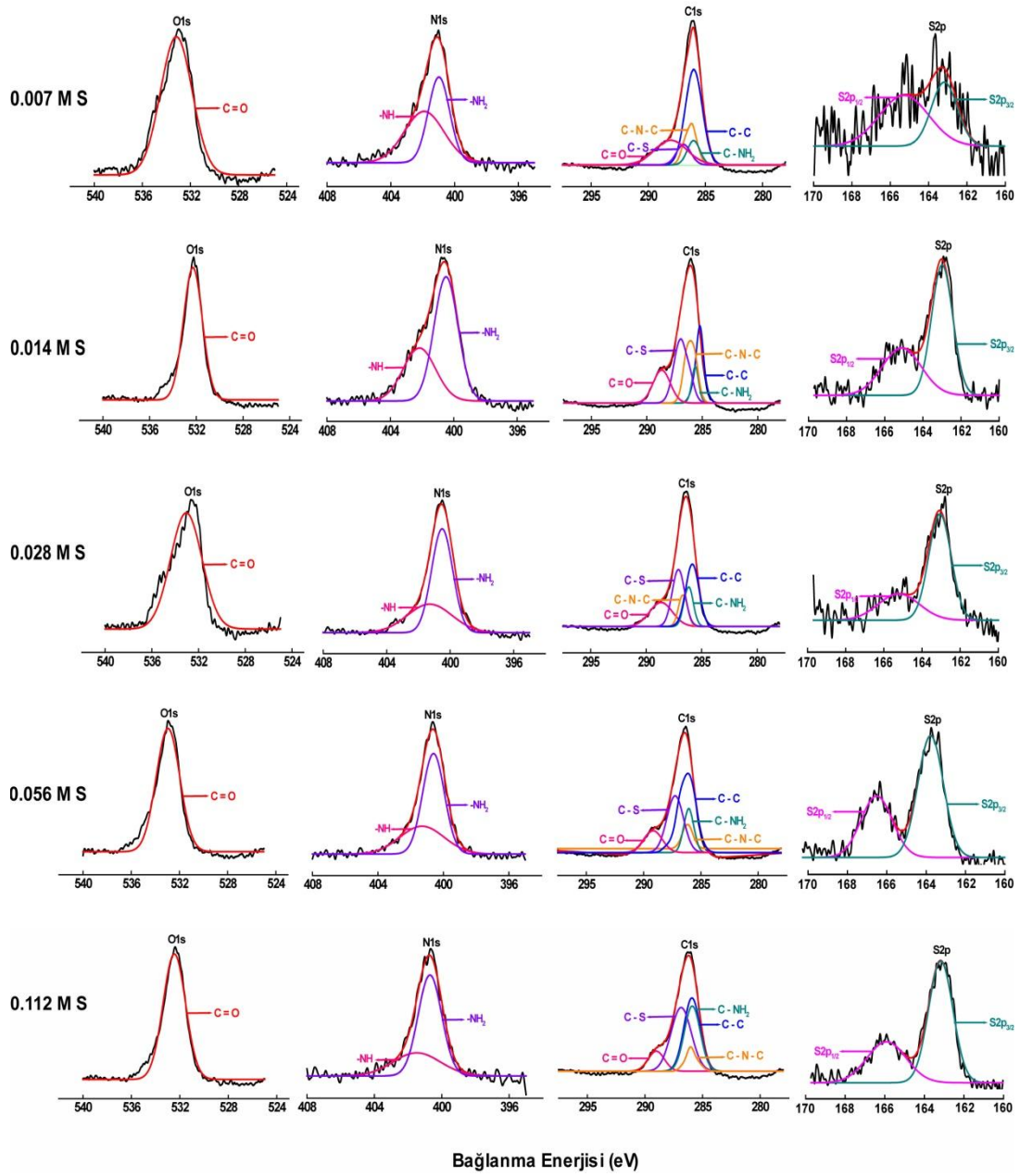
Çizelge 7.7 ve 7.8 hidroksil ve amin uçlu PNIPAM fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin 2-merkaptöetanol ve sistamin derişimi ile değişimini göstermektedir.



Şekil 7.31. 2-merkптоetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların O1s, N1s, C1s ve S2p XPS fit eğrileri.

Çizelge 7.7. PNIPAM-OH fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin 2-merkaptotanol derişimi ile değışimi

2-merkaptotanol derişimi (mol/L)	O1s		N1s		C1s			S2p		
	C=O	CH ₂ -OH	O=C-NH	C-C/C-H	C-N	C=O	C ₂ H ₂ -OH	C-S	S2p _{1/2}	S2p _{3/2}
0.007										
% Bağıl Oran	59.6	40.4		34.6	19.6	17.7	12.6	15.5	34.8	65.2
BE (eV)	532.29	533.39	400.44	285.0	286.1	288.2	287.2	286.6	165.4	164.3
0.014										
% Bağıl Oran	55.4	44.6		38.0	17.5	15.0	13.6	15.9	48.1	51.9
BE (eV)	532.75	533.80	400.30	285.0	286.1	288.6	287.6	286.9	165.4	164.4
0.028										
% Bağıl Oran	52.2	47.8		39.4	15.8	13.1	14.3	17.4	64.6	35.4
BE (eV)	532.19	533.25	400.78	285.0	286.1	288.5	287.6	286.6	165.0	164.0
0.056										
% Bağıl Oran	42.8	57.2		41.0	13.3	10.8	16.6	18.2	66.0	34.0
BE (eV)	532.28	534.15	400.85	285.0	286.2	288.2	287.1	286.7	165.7	164.8
0.112										
% Bağıl Oran	40.5	59.5		41.4	10.5	9.4	17.9	20.8	75.0	25.0
BE (eV)	532.23	534.11	400.70	285.0	286.1	288.4	287.5	286.7	165.6	164.8



Şekil 7.32. Sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaların O1s, N1s, C1s ve S2p XPS fit eğrileri

Çizelge 7.8. PNIPAM-NH₂ fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin sistamin derişimi ile değişimi

Sistamin derişimi (mol/L)	O1s	N1s			C1s			S2p		
	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}-\underline{\text{N}}\text{H}$	$\text{CH}_2-\underline{\text{N}}\text{H}_2$	$\underline{\text{C}}-\text{C}/\underline{\text{C}}-\text{H}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}_2$	$\underline{\text{C}}-\text{N}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}-\text{S}$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\text{S}2\text{p}_{1/2}$	$\text{S}2\text{p}_{3/2}$
0.007 % Bağıl Oran BE (eV)	533.17	52.6 401.91	47.4 400.40	39.2 285.0	13.5 285.77	16.8 286.32	14.2 286.64	16.3 288.86	31.3 166.1	68.7 162.8
0.014 % Bağıl Oran BE (eV)	532.29	46.6 401.97	53.4 400.50	39.6 285.0	14.7 285.65	15.4 286.06	15.5 286.84	14.8 288.66	35.2 167.1	64.4 162.9
0.028 % Bağıl Oran BE (eV)	533.06	40.7 401.29	59.3 400.51	40.4 285.0	16.1 285.84	14.1 286.18	16.4 286.68	13.0 288.57	38.8 167.5	61.2 163.5
0.056 % Bağıl Oran BE (eV)	532.81	35.9 401.31	64.1 400.60	41.9 285.0	17.4 285.51	12.1 286.06	16.9 286.56	11.7 288.47	40.1 165.9	59.9 162.6
0.112 % Bağıl Oran BE (eV)	532.45	31.4 401.49	68.6 400.70	43.1 285.0	18.4 285.68	10.6 286.16	17.8 286.86	10.1 288.38	60.3 165.9	39.7 162.7

Şekil 7.31 beş farklı derişimde 2-merkaptetanöl ile hazırlanan hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarına ait yüksek çözünürölükölü XPS fit eğrilerini göstermektedir. Her bir yüzeyin O1s atomuna ait XPS fit eğrisinde, farklı kimyasal çevreye sahip iki oksijen atomu bulunmaktadır. Bunlar polimer yapısında bulunan C=O grubundaki oksijeni ve uç gruptaki birincil alkol (CH_2 -OH) oksijenidir. C=O grubundaki oksijen atomunun bağlanma enerjisi yaklaşık 532 eV olarak verilmektedir [182-184,186]. Birincil alkol grubundaki O atomunun bağlanma enerjisi 533 eV olarak belirtilmektedir [236].

Çizelge 7.7 ise hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin 2-merkaptetanöl derişimi ile değışimini göstermektedir. Zincir aktarım maddesi derişimi 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye arttıkça C=O grubundaki O1s atomunun bağlanma enerjisinin 532.29 eV' dan 532.23 eV' a, birincil alkol grubundaki O1s atomunun bağlanma enerjisinin ise 533.19 eV' dan 534.11 eV' a değıştiğı belirlenmiştir.

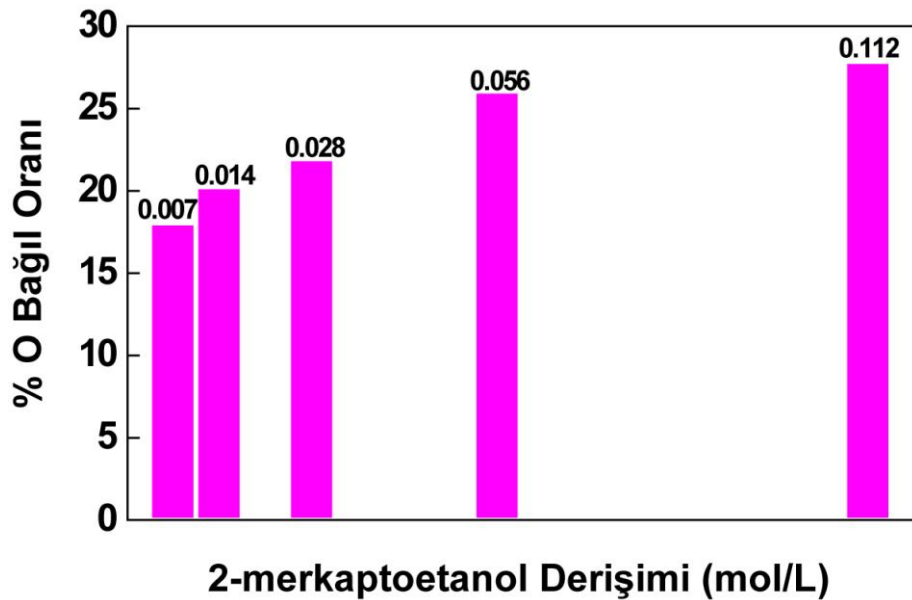
Şekil 7.32 beş farklı derişimde sistamin kullanılarak hazırlanan amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait yüksek çözünürölükölü XPS fit eğrilerini göstermektedir. Amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait O1s spektrumu incelendiğinde, polimerin yapısında kimyasal çevresi farklı olan tek oksijen atomunun karbonil grubu oksijeni olduğı görölmektedir.

Çizelge 7.8 PNIPAM-NH₂ fırçalarının O1s, N1s, C1s ve S2p bileşenlerinin bağıl oranlarının ve bağlanma enerjilerinin sistamin derişimi ile değışimini göstermektedir. Çizelgede göröldüğü gibi, sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla karbonil grubu oksijeninin bağlanma enerjisinin 533.17 eV' dan 532.45 eV' a değıştiğı belirlenmiştir.

Beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerdeki O1s atomlarının bağlanma enerjilerinin beklenenden daha yüksek çıkması örneklerin elektronlarla

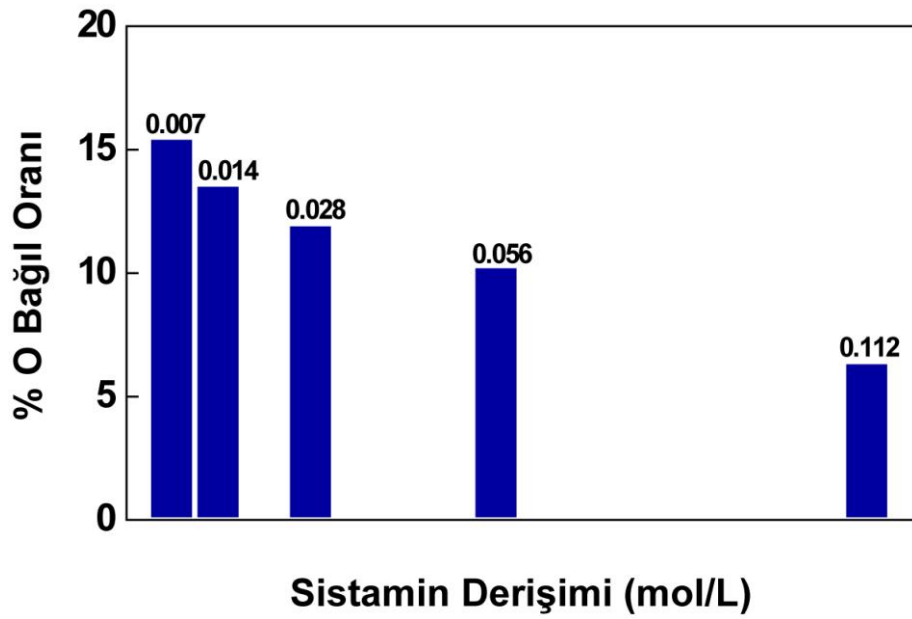
bombardıman edilmesi sırasında oluşan pozitif yüklü iyonlardan dolayı yüzeyde oluşan pozitif yük birikimi sonucunda fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin azalması dolayısıyla bağlanma enerjilerinin artmasının bir sonucu olabilir [237,238].

Beş farklı derişimde 2-merkapttoetanol kullanılarak hazırlanan –OH uçlu PNIPAM fırçaların O1s atomuna ait XPS spektrumunda 2-merkapttoetanol derişiminin artmasıyla C=O grubundaki O1s atomunun pik şiddetinin azaldığı, birincil alkol grubundaki O1s atomunun pik şiddetinin ise arttığı görölmektedir. Zincir aktarım maddesi derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzeydeki C=O grubu oksijeninin bağıl oranının % 59.6' dan % 40.5' e azaldığı, CH₂-OH oksijeninin bağıl oranının ise % 40.4' ten % 59.5' e arttığı belirlenmiştir. Bu durum, 2-merkapttoetanol derişiminin artışıyla yüzeydeki tiyil radikaliyle sonlanmalarının artması sonucunda polimer zincir sonlarının fonksiyonellik kazanması ve yüzeyin hidroksil grubunca zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.33. PNIPAM-OH fırçaların oksijen miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

Şekil 7.33 farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi ile hazırlanan PNIPAM-OH sonlu yüzeylerdeki oksijen miktarının 2-merkaptetanol derişimi ile değişimini göstermektedir. Zincir aktarım maddesi derişimi artışıyla yüzeydeki % bağıl oksijen miktarının 17.9' dan 27.7' ye artması polimer zincir sonlarının fonksiyonellik kazanması ve yüzeyin -OH grubunca zenginleşmesinin bir sonucudur.



Şekil 7.34. PNIPAM-NH₂ fırçaların oksijen miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

Şekil 7.34 PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerdeki oksijen miktarının sistamin derişimi ile değişimini göstermektedir. Zincir aktarım maddesi derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artışıyla yüzeydeki % bağıl oksijen miktarının 15.4' ten 6.3'e azalması zincir aktarım maddesi kullanımıyla yüzeyde gerçekleşen tiyil radikaliyle sonlanmalardan dolayı daha kısa polimer zincirlerinin oluşmasının bir sonucu olabilir.

Farklı derişimlerde 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan -OH sonlu yüzeylerin N1s atomuna ait yüksek çözünürlüklü XPS fit eğrisinde, tek bir kimyasal çevreye sahip N atomu bulunmaktadır. Literatürde PNIPAM

yapısında bulunan ikincil amin grubundaki N atomunun bağlanma enerjisi 400,25 eV olarak bildirilmektedir [182].

Hidroksil sonlu PNIPAM-OH fırçalarına ait Çizelge 7.7 incelendiğinde, zincir aktarım maddesi derişimi 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye arttıkça ikincil amin grubundaki N1s atomunun bağlanma enerjisinin 400.44 eV' dan 400.70 eV' a değiştii belirlenmiştir.

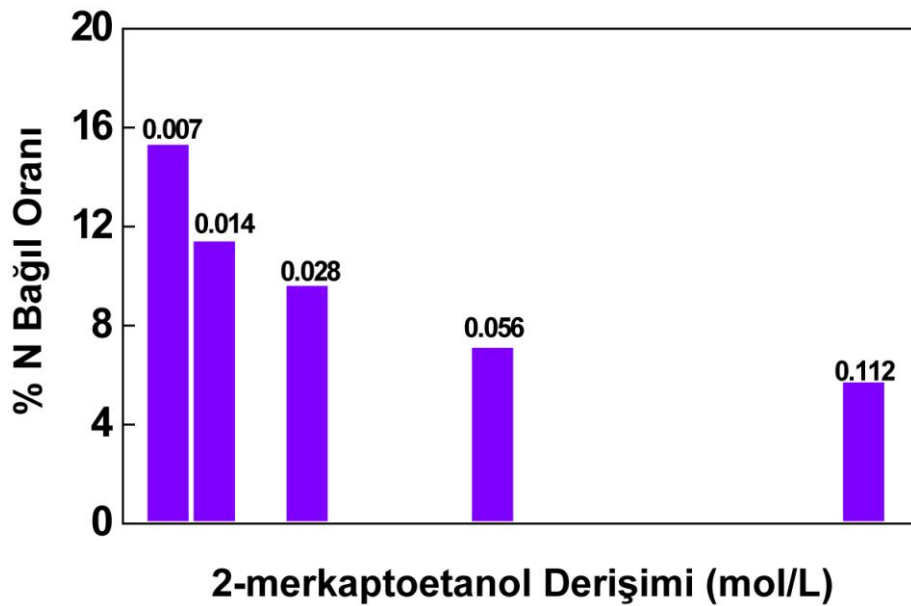
Şekil 7.32' de amin sonlu yüzeylere ait N1s spektrumu incelendiğinde, polimer yapısında amit grubu azotu ve birincil amin grubu azotu olmak üzere iki farklı kimyasal çevreye sahip azot atomunun olduğu görölmektedir. Literatürde polimer uç grubundaki birincil amin grubuna ait azot atomunun bağlanma enerjisi 399 eV olarak verilmektedir [239].

Çizelge 7.8'de sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla amit grubu azotunun bağlanma enerjisinin 401.91 eV' dan 401.49 eV' a değiştii ve birincil amin azotunun bağlanma enerjisinin ise 400.40 eV' dan 400.60 eV' a arttii belirlenmiştir. Sonuçta N1s spektrumlarındaki piklerin her ikisinin bağlanma enerjileri yüzeye bağlı polimer zincirindeki azot atomu varlığını göstermektedir [239].

Amin, amit, nitril, üre ve aromatik halkaya bağlı azot içeren organik bileşiklerin XPS spektrumlarından N1s atomunun bağlanma enerjisinin 399-400 eV aralığında olduğu bildirilmektedir [236,239,240]. Dolayısıyla bu grupları içeren organik bileşiklerdeki azot atomlarının bağlanma enerjileri birbirine çok yakın çıkmaktadır.

Farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi ile hazırlanan hidroksil veya amin sonlu yüzeylerdeki N1s atomlarının bağlanma enerjilerinin beklenenden yüksek çıkması, katının değerlik elektronlarının uyarılması ile katı yüzeyindeki fotoelektronların yayılan atomlardan taşınması sırasında fırlatılan elektronların kinetik enerji kaybından kaynaklanıyor olabilir [241].

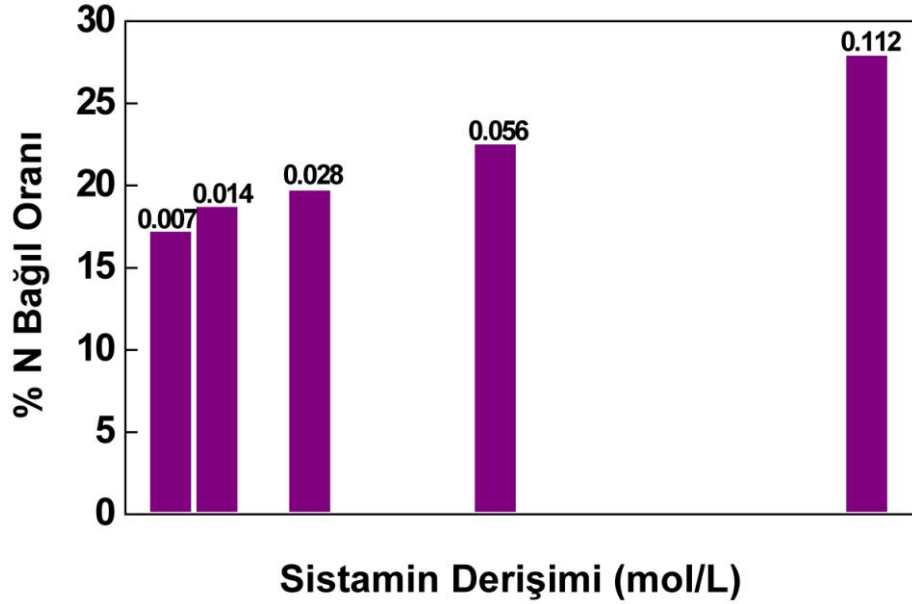
Beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan $-NH_2$ uçlu PNIPAM fırçaların N1s atomuna ait XPS spektrumunda, sistamin derişiminin artmasıyla amit grubundaki N1s atomunun pik şiddetinin azaldığı, birincil amin grubundaki N1s atomunun pik şiddetinin ise arttığı açıkça görülmektedir. Zincir aktarım maddesi derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzeydeki amit grubu azotunun bağıl oranının % 52.6' dan % 31.4' e azaldığı, birincil amin azotunun bağıl oranının ise % 47.4' ten % 68.6' ya arttığı belirlenmiştir. Bu durum, sistamin derişimindeki artışla yüzeydeki tiyil radikaliyle sonlanmalarının ve zincir aktarım reaksiyonlarının artması sonucunda polimer zincir sonlarının fonksiyonellik kazanmasından ve yüzeylerin amino grubunca zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.35. PNIPAM-OH fırçaların azot miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

Şekil 7.35 beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi ile hazırlanan PNIPAM-OH sonlu yüzeylerdeki azot miktarının 2-merkaptoetanol derişimi ile değışimini göstermektedir. Zincir aktarım maddesi derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artışıyla yüzeydeki % bağıl azot miktarının 15.3' den 5.7' ye azalması zincir aktarım maddesi kullanımıyla yüzeyde gerçekleşen tiyil

radikaliyle sonlanmalardan dolayı daha kısa polimer zincirlerinin oluşmasının bir sonucu olabilir.



Şekil 7.36. PNIPAM-NH₂ fırçaların azot miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

Şekil 7.36' dan da görüldüğü gibi, zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla amin sonlu yüzeydeki % bağıl azot miktarının 17.2' den 27.9' a artması polimer zincir sonlarının fonksiyonellik kazanması ve yüzeylerin amino grubunca zenginleşmesinin bir sonucudur.

Zincir aktarım maddesinin farklı derişimlerde kullanılmasıyla hazırlanan –OH uçlu PNIPAM' ın beş farklı kimyasal çevreye sahip C atomu olduğu hazırlanan polimerin açık yapısından görülmektedir. Şekil 7.29' daki C1s spektrumları incelendiğinde, alifatik C' a göre (C-C/C-H), ikincil amin C' u (C-N), karbonil C' u (O=C), C-S grubundaki C ve birincil alkol C'unun (CH₂-OH) daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip oldukları belirlenmiştir. C1s atomunun bağlanma enerjisindeki artış bu karbona daha elektronegatif atomlarının bağlanmasından kaynaklanmaktadır [236]. Ayrıca yaklaşık 288 eV bağlanma enerjisinde C=O grubundan kaynaklanan geniş bir omuz bulunmaktadır [182-184,186]. Literatürde alifatik C' un bağlanma enerjisi

285,0 eV, ikincil amin C' unun bağlanma enerjisi 286.0 eV, C-S grubundaki C' unun bağlanma enerjisi 286.5 eV, birincil alkol C' unun bağlanma enerjisi 287 eV ve karbonil C' unun bağlanma enerjisi 288 eV olarak verilmektedir [236,240].

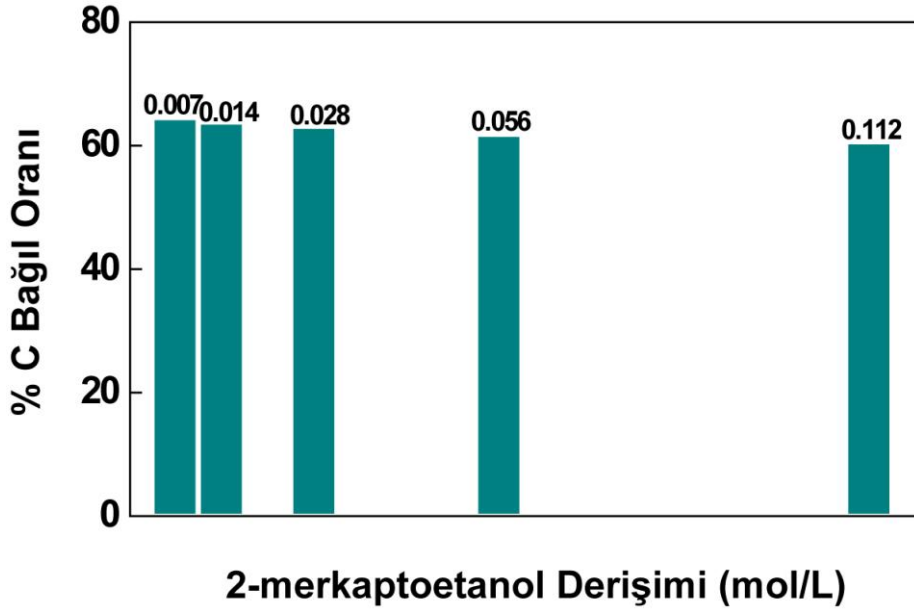
Çizelge 7.7 incelendiğinde alifatik C' un bağlanma enerjisinin hazırlanan tüm yüzeyler için aynı olduğu görülmektedir. Bütün XPS analizlerinde alifatik karbonun bağlanma enerjisi standart olarak alınmaktadır ve diğer karbonların bağlanma enerjilerindeki değişimler bu değere göre belirlenmektedir. İkincil amin grubundaki karbonun bağlanma enerjisinde zincir aktarım maddesinin derişimindeki değişimle literatür değerine göre yaklaşık 0.1 eV' luk bir kayma olduğu belirlenmiştir. 2-merkaptotanol derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla, C-S grubu karbonunun bağlanma enerjisinin 286.6-286.7 eV aralığında değiştiği, birincil alkol karbonunun bağlanma enerjisinin 287.2 eV' dan 287.5 eV' a arttığı ve karbonil grubu karbonunun bağlanma enerjisinin 288.2 eV' dan 288.4 eV' a değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 7.32' deki amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait C1s spektrumları incelendiğinde, polimerin beş farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomunun olduğu belirlenmiştir. Bunlar alifatik karbon, polimer zincirinin ucundaki birincil amin karbonu, C-S grubu karbonu, ikincil amin karbonu ve karbonil grubu karbonudur. Literatürde birincil amin karbonunun bağlanma enerjisi 285.3 eV olarak bildirilmektedir [236,240].

Amin uçlu PNIPAM fırçalar için verilen Çizelge 7.8' den alifatik C' un bağlanma enerjisinin hazırlanan tüm yüzeyler için aynı olduğu görülmektedir. Sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla, birincil amin grubundaki karbon atomunun bağlanma enerjisinin 285.77-285.65 eV aralığında değiştiği, ikincil amin karbonunun bağlanma enerjisinin 286.32 eV' dan 286.16 eV' a azaldığı, C-S grubu karbonunun bağlanma enerjisinin 286.64 eV' dan 286.7 eV' a arttığı ve karbonil grubundaki C1s atomunun bağlanma enerjisinin 288.86 eV- 288.38 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçalarındaki C1s atomları bileşenlerinin bağlanma enerjilerindeki artış fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Foto uyarılma işleminden hemen sonra, foto elektronun atomdan ayrılmasından önce gerçekleşen "son durum etkisi" ya da "iç hareketlenme" olarak bilinen aniden yaratılmış olan iç boşluklar ile etkileşimleri, değerlik bantlarındaki boş bölgelere değerlik elektronlarının uyarılmalarını arttırır. Bu da yayılan iç elektronların kinetik enerjisini azalmakta ve bunun sonucunda fotoelektron spektrumundaki bağlanma enerjilerinde bir artış gözlenmektedir [236,240].

Hidroksil uçlu PNIPAM fırçaların C1s atomuna ait XPS spektrumunu gösteren Şekil 7.31 incelendiğinde, 2-merkaptotanol derişimindeki artışla yüzeydeki alifatik karbon miktarının arttığı, ikincil amin ve karbonil karbonlarının % bağıl oranlarının azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, yüzeyde polimerleşmenin gerçekleştiğine bir kanıt olabilir. Zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla C-S ve birincil alkol grubundaki karbon miktarlarının artması beklenen bir durumdur. Çünkü zincir aktarımıyla polimerleşmenin gerçekleşmesi ve uç grup değişikliği monomerlerin reaktifliği veya zincir aktarım maddesinin derişimine bağlıdır [230]. Zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça, zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikali derişimi artmaktadır. Yüzeydeki tiyil radikallerinin yoğun olması nedeniyle büyüyen serbest zincirlerin sonlanması artmaktadır. Dolayısıyla tiyil radikallerinin yüzeye bağlanması ve polimer zincir sonlarının fonksiyonelliği artmaktadır.

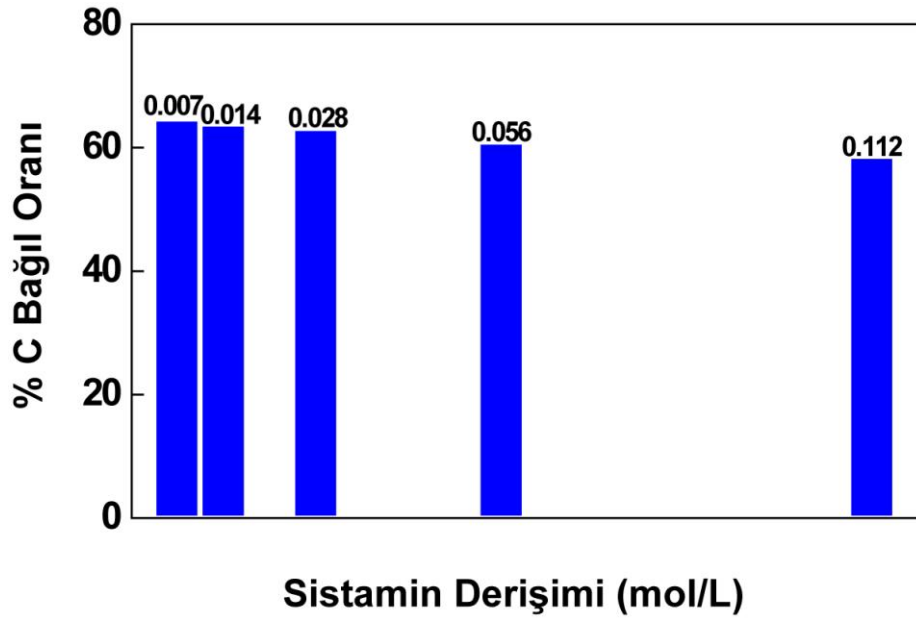


Şekil 7.37. PNIPAM-OH fırçaların karbon miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

Şekil 7.37 farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH sonlu yüzeylerdeki toplam karbon miktarındaki değişimi göstermektedir. Zincir aktarım maddesi derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artışıyla yüzeydeki karbon miktarının % 64.1' den % 60.2' ye azalması zincir aktarım maddesi kullanımıyla yüzeyde gerçekleşen tiyil radikaliyle sonlanmaların daha kısa polimer zincirlerinin oluşmasına sebep olmasından kaynaklanmaktadır.

Sistaminin zincir aktarım maddesi olarak kullanıldığı amin uçlu PNIPAM fırçaların C1s atomuna ait XPS spektrumunu gösteren Şekil 7.30 ve Çizelge 7.8 birlikte incelendiğinde, zincir aktarım maddesi derişimi 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzeylerdeki alifatik karbon miktarının % 39.2' den % 43.1' e arttığı, yapıdaki azot kaynaklarından biri olan ikincil amindeki karbon miktarının % 16.8' den % 10.6' ya azaldığı, amit grubundaki karbonun % 16.3' den % 10.1' e azaldığı, zincir aktarım maddesinin yüzeye bağlandığı C-S grubundaki C miktarının % 14.2' den % 17.8' e arttığı ve son olarak uç grupta bulunan birincil amin grubundaki karbon miktarının % 13.5'

den % 18.4' e arttığı belirlenmiştir. Karbon şiddetlerindeki bu değişimler yüzeyde fonksiyonel uçlu polimer zincirlerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 7.38. PNIPAM-NH₂ fırçaların karbon miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

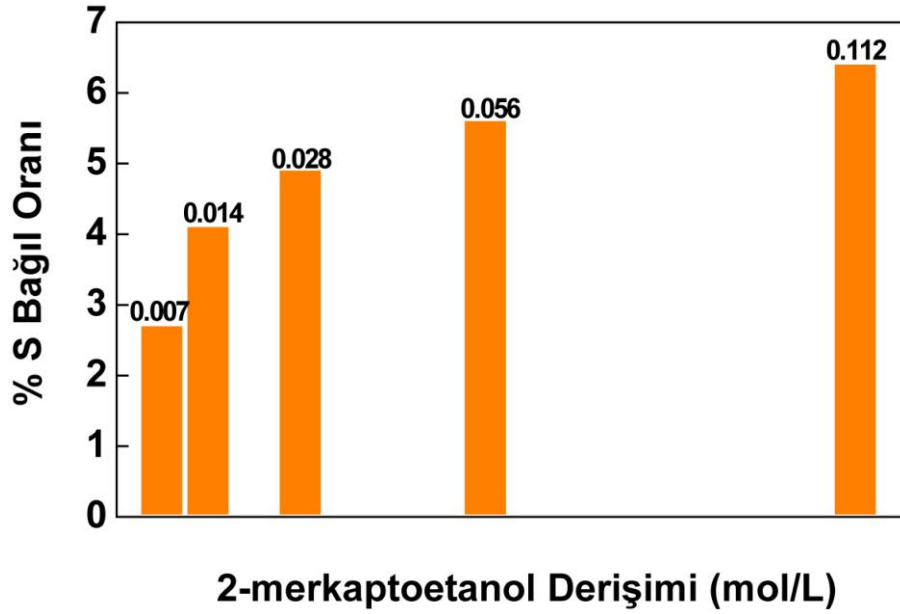
Şekil 7.38' de sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzeydeki karbon miktarının % 64.2' den % 58.2' ye azalması zincir aktarım maddesi kullanımıyla yüzeyde gerçekleşen tiyil radikaliyle sonlanmaların daha kısa polimer zincirlerinin oluşmasına sebep olmasından kaynaklanmaktadır.

Hidroksil veya amin sonlu yüzeylerin S2p atomuna ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 7.31 ve Şekil 7.32' de gösterilmektedir. Burada kükürt sinyallerinin oldukça ilginç olduğu belirlenmiştir. Çünkü bu sinyaller altın yüzeyinde kendiliğinden düzenlenme ile oluşturulan merkaptoundekanoik asitin yapısındaki kükürt atomu ile altın yüzey arasındaki kovalent tiyolat bağının verdiği sinyale benzemektedir [242]. Fakat aralarındaki tek fark altın yüzeyine bağlanan kükürt atomunun bağlanma enerjisi 162 eV iken, karbon-kükürt bağının 163.6 eV' luk bir bağlanma enerjisine sahip olmasıdır [243-246]. Bu durumda, 163-166 eV bölgesindeki pikler silikon yüzeyinden

büyüyen PNIPAM yapısındaki karbon ile kükürt arasındaki etkileşimlerini göstermektedir.

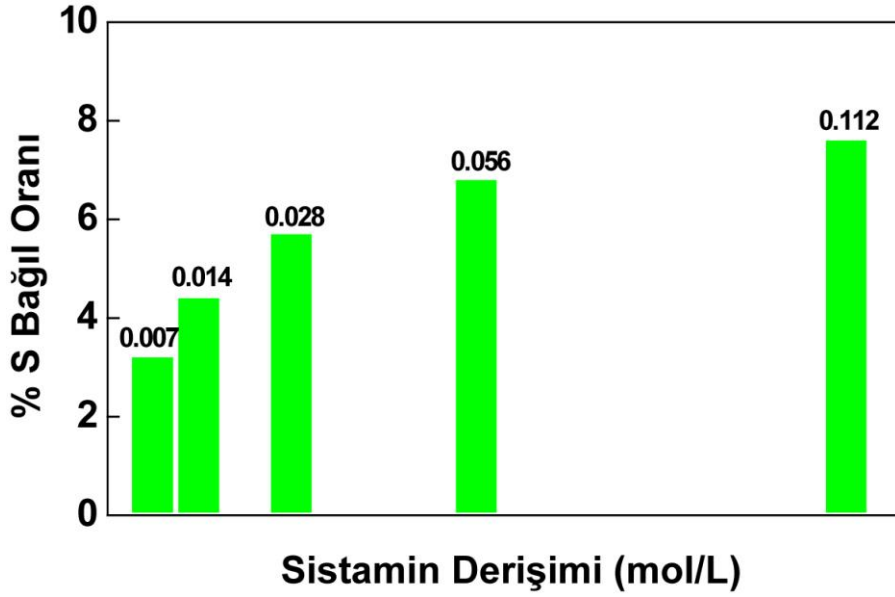
S2p atomu S2p_{1/2} ve S2p_{3/2} olmak üzere iki farklı bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin bağlanma enerjileri literatürde sırasıyla 165 eV ve 164 eV olarak verilmektedir [243-246]. Ayrıca her iki fonksiyonel uçlu yüzeyin S2p spektrumlarından, kükürt atomunun S2p_{1/2} bileşeninden kaynaklandığı düşünülen bir omuz olduğu belirlenmiştir. Çünkü bu bileşenin bağıl oranı arttıkça omuzun şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Hidroksil veya amin sonlu yüzeylerin S2p atomlarına ait XPS spektrumlarındaki benzerliklere rağmen, PNIPAM-NH₂ fırçaların S2p piklerindeki omuzların daha şiddetli olması iki yüzey arasında hemen göze çarpan bir farktır. Hidroksil uçlu fırçalarda bu omuzun şiddeti zincir aktarım maddesi derişimiyle artarken, amin sonlu yüzeylerde bu durumdan bahsedilemez.

Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8 incelendiğinde, hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçaların yapısındaki kükürt atomunun S2p_{1/2} ve S2p_{3/2} bileşenlerinin bağlanma enerjilerinin, zincir aktarım maddesi derişimindeki artışla daha yüksek değerlere kaydığı belirlenmiştir. Bağlanma enerjilerindeki bu artış, polimerdeki karbon atomuna bağlanan kükürdün lokal yükünün daha pozitif olmasından kaynaklanmaktadır [247].



Şekil 7.39. PNIPAM-OH fırçaların kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

Şekil 7.39 beş farklı derişimde 2-merkaptoetanol kullanılarak YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM-OH sonlu yüzeylerdeki toplam kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimini göstermektedir. 2-merkaptoetanol derişimi 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye arttıkça yüzeyin toplam kükürt içeriği % 2.7' den % 6.4' e artmıştır.



Şekil 7.40. PNIPAM-NH₂ fırçaların kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

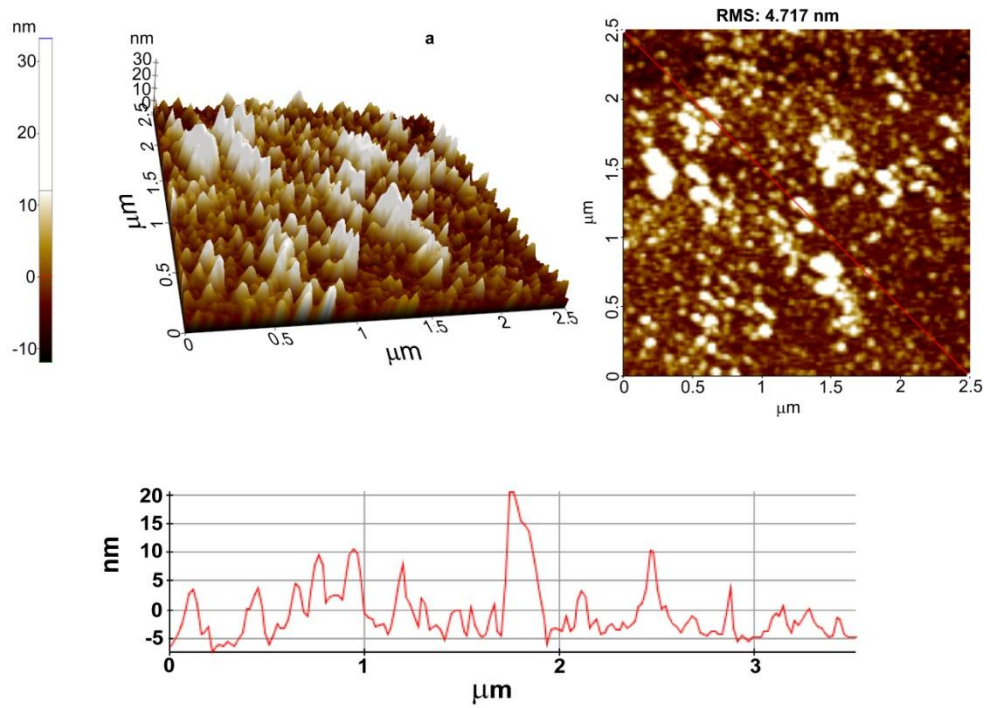
Şekil 7.40 ise beş farklı derişimde sistamin kullanılarak amin sonlu yüzeylerdeki toplam kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimini göstermektedir. Sistamin derişimi 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye arttıkça yüzeyin toplam kükürt içeriği % 3.2' den % 7.6' ya artmıştır.

Hidroksil veya amin sonlu yüzeylerdeki toplam kükürt miktarının zincir aktarım maddesi derişimiyle artması beklenen bir durumdur. Çünkü polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikali derişimi artmaktadır. Yüzeydeki tiyil radikallerinin yoğun olması nedeniyle büyüyen serbest zincirlerin sonlanması artmaktadır. Dolayısıyla polimer zincirindeki karbon atomuyla kovalent bağlanan kükürt miktarında artış gözlenmektedir.

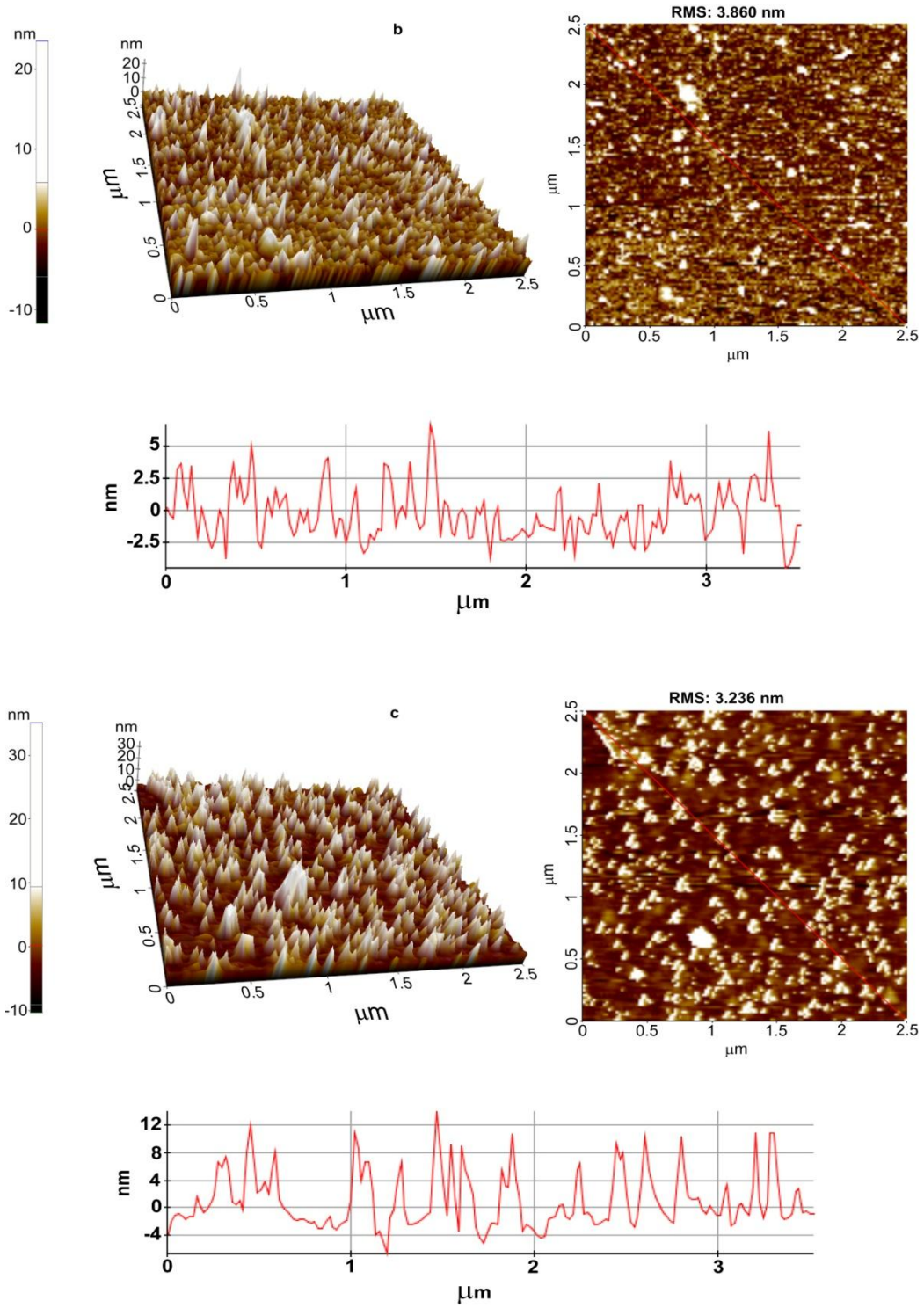
7.3.3. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların morfolojisi

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktif hale getirildikten sonra kovalent olarak 2-BPB bağlı YB-ATRP ile beş farklı derişimde zincir aktarım

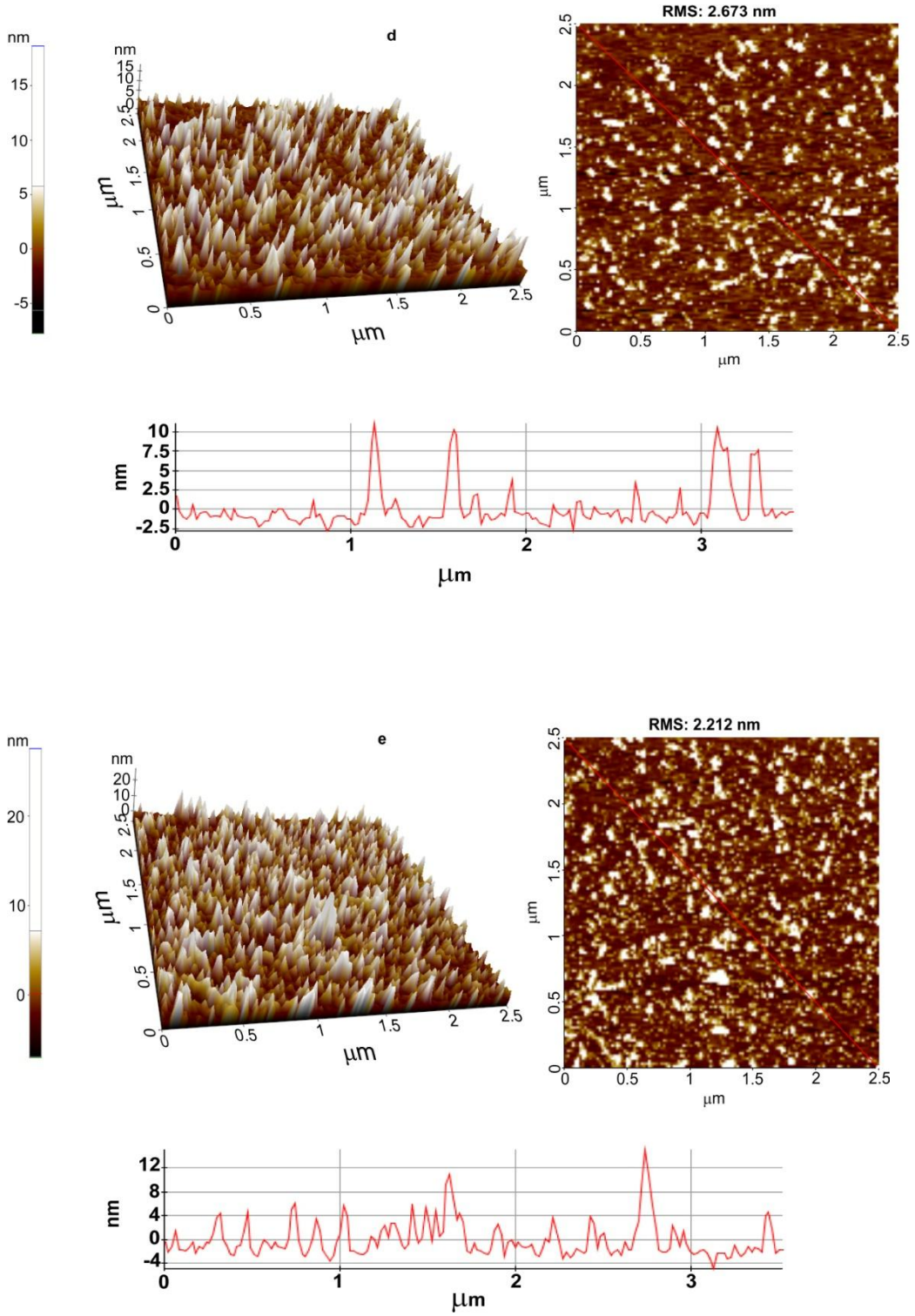
maddesi kullanılarak hazırlanan $-OH$ veya $-NH_2$ fonksiyonel uç gruplu PNIPAM bağlı yüzeylerin morfolojileri AFM ile incelenmiştir. Ölçümler, non-kontak modda gerçekleştirilmiştir. Hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçaların 2-boyutlu ve 3-boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.41 ve Şekil 7. 42' de verilmiştir.



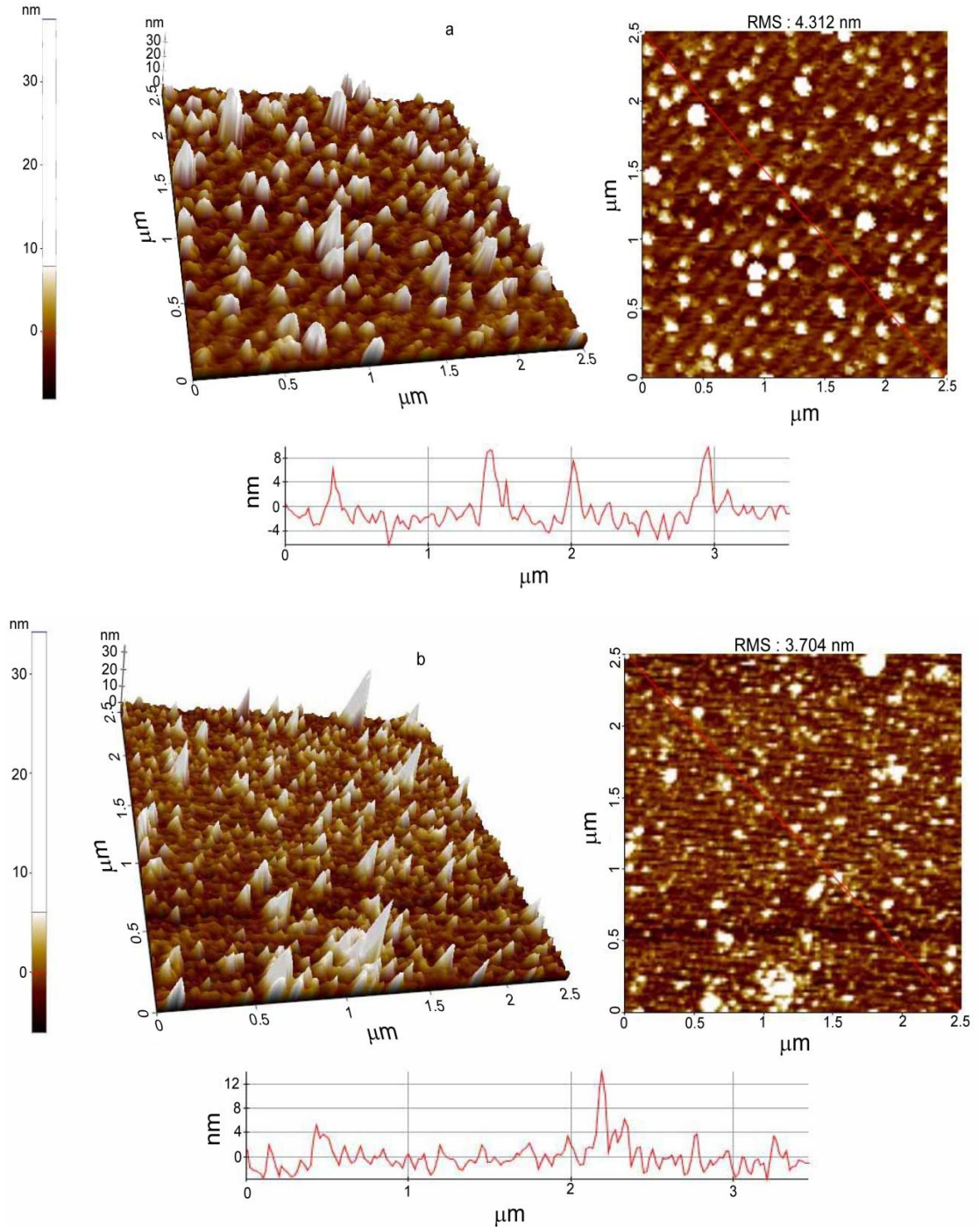
Şekil 7.41. a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0,.056; e) 0.112 mol/L 2-merkaptöetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri



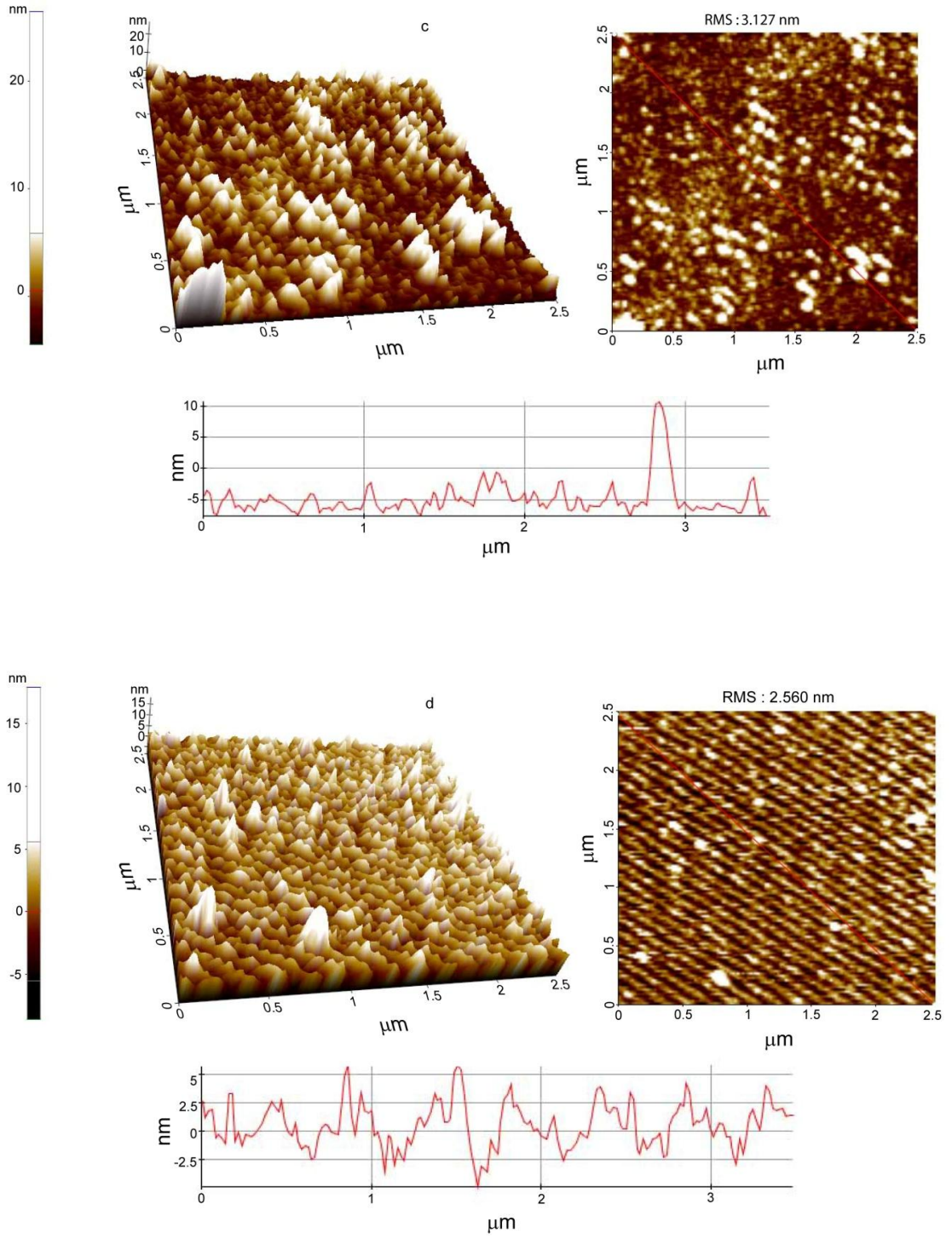
Şekil 7.41. (Devam) a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri



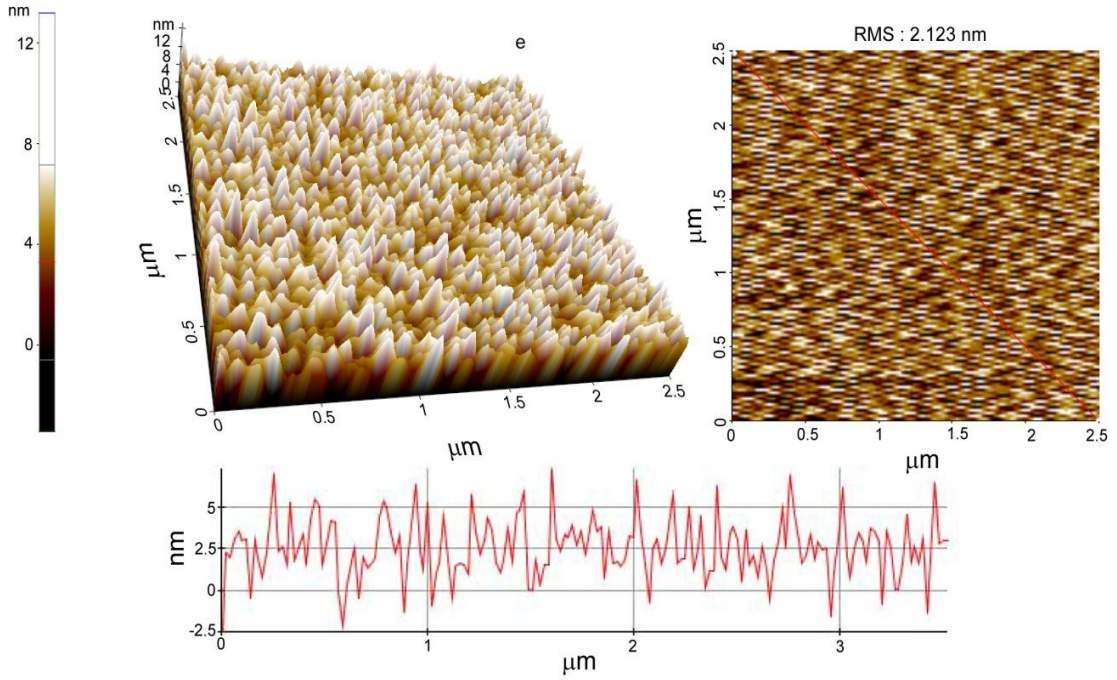
Şekil 7.41. (Devam) a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 7.42. a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 7.42. (Devam) a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 7.42. (Devam) a) 0.007; b) 0.014; c) 0.028; d) 0.056; e) 0.112 mol/L sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçalarının 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri

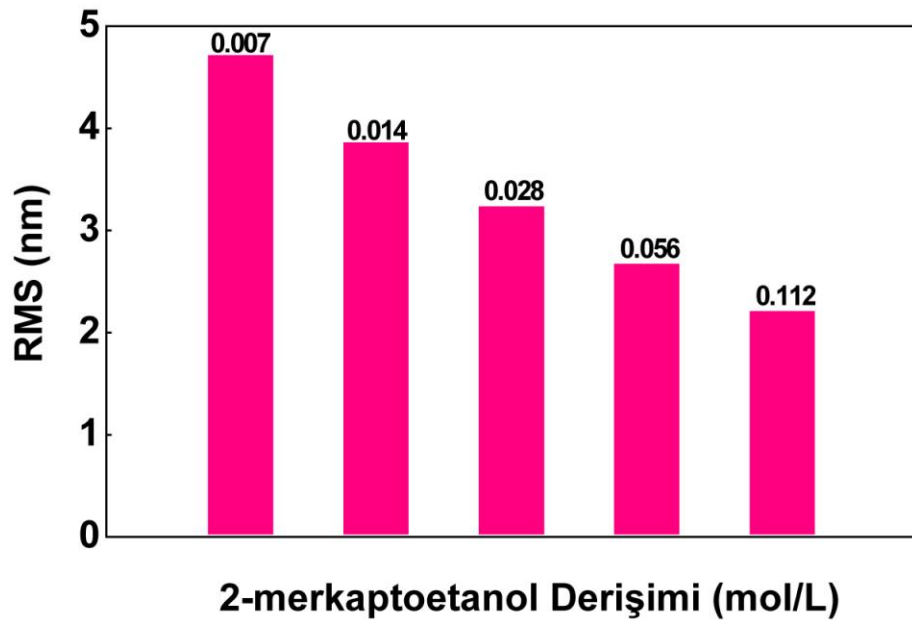
Şekil 7.41' de beş farklı derişimde 2-merkaptetanol kullanılarak hazırlanan -OH fonksiyonel uç gruplu PNIPAM fırçaların 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir.

Şekil 7.42' de ise beş farklı derişimde sistamin kullanılarak hazırlanan -NH₂ uçlu PNIPAM fırçaların 2- ve 3- boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir.

Şekil 7.41a ve Şekil 7.42a 0.007 mol/L zincir aktarım maddesi, Şekil 7.41e ve Şekil 7.42e ise 0.112 mol/L zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan yüzeylere ait 2- ve 3- boyutlu AFM görüntülerdir. Görüntüler incelendiğinde zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça hazırlanan yüzeylerde polimer fırçaların daha sıkı istiflendiği gözlenmiştir. Zincir aktarım maddesinin, büyüyen polimer zincirlerini tiyil hidrojeninin ve tiyil radikalının transferiyle sonlandırması nedeniyle yüzeyde daha kısa zincirler oluşmakta ve bu da daha sıkı istiflenmeye sebep olmaktadır. Bu sıkı istiflenmenin sonucunda

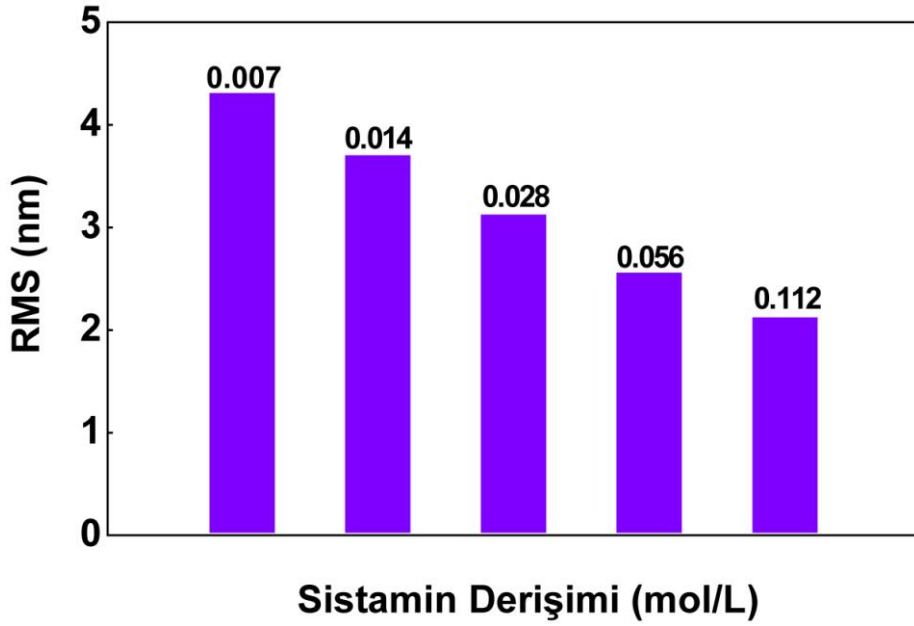
komşu zincirler arasındaki etkileşimler artarak, zincirlerin yüzeyden uzağa gerilmesine ve fırça konformasyonunda düzenlenmesine neden olmaktadır. Zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça yüzeyde gözlenen bu değışiklik, yüzeyde etkin bir zincir aktarım reaksiyonu olduğunu göstermektedir [248,249].

PNIPAM-OH fırçaların $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ alanında yüzey pürüzlülük değeri (RMS) 2-merkaptetanol derişimi ile değışimi Şekil 7.43' de verilmiştir.



Şekil 7.43. PNIPAM-OH fırçaların yüzey pürüzlülük değeri (RMS) 2-merkaptetanol derişimi ile değışimi

PNIPAM-NH₂ fırçaların $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ alanında yüzey pürüzlülük değeri (RMS) sistamin derişimi ile değışimi ise Şekil 7.44' de verilmiştir.



Şekil 7.44. PNIPAM-NH₂ fırçaların yüzey pürüzlülük değerlerinin (RMS) sistamin derişimi ile değişimi

-OH uç gruplu PNIPAM fırçaların hazırlanmasında zincir aktarım maddesi olarak kullanılan 2-merkaptetanol derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzey pürüzlülük değerinin 4.717 nm' den 2.212 nm' ye düştüğü belirlenmiştir.

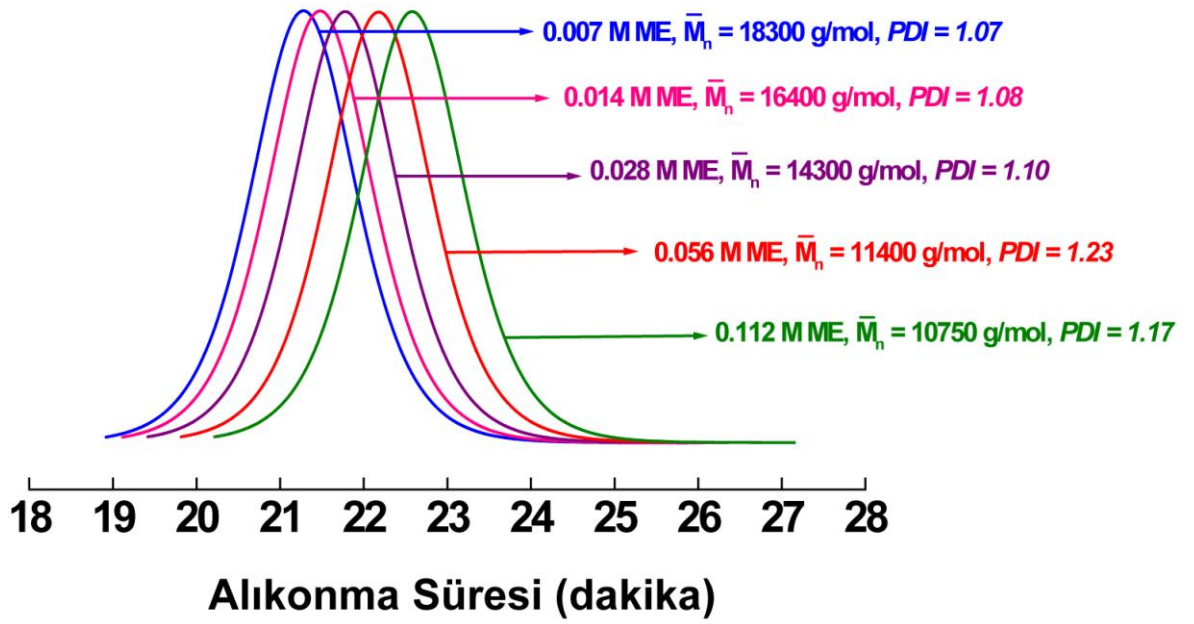
Amin uçlu PNIPAM fırçaların hazırlanmasında zincir aktarım maddesi olarak kullanılan sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzey pürüzlülük değerlerinin ise 4.312 nm' den 2.123 nm' ye düştüğü belirlenmiştir.

Azalan yüzey pürüzlülük değerleri zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça daha düzgün yüzeylerin hazırlandığını göstermektedir. Zincir aktarım maddesi kullanımı polimer fonksiyonalitesini ve yüzey topolojisinin kontrolünü sağlamaktadır [250]. Ayrıca zincir aktarım maddesi derişimindeki artış polimer zincirlerinin kısalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, büyüyen serbest zincirlerinin sonlanmasının artmasından kaynaklanmaktadır. Polimer zincirlerinin kısalması yüzeyde daha sıkı istiflenmeye yol açtığı için hidroksil

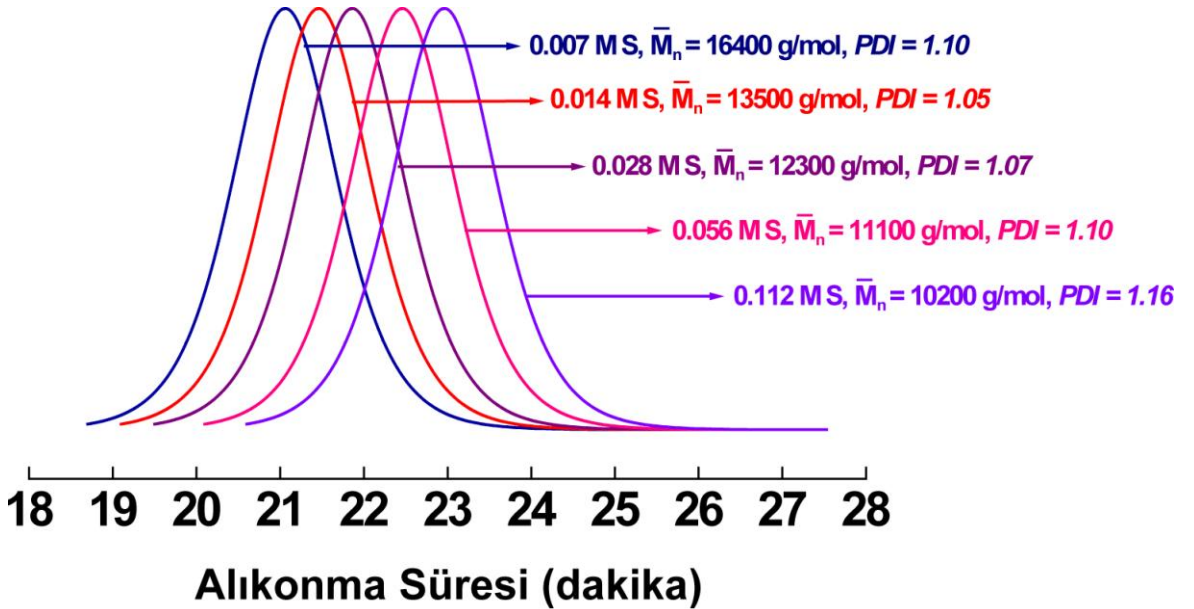
veya amin sonlu polimer zincirlerinin yoğunluğu artmıştır. Zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla daha sıkı istiflenen polimer zincirleri yüzey pürüzlülüğünün düşmesini de sağlamıştır.

7.3.4. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların molekül ağırlıkları

YB-ATRP yöntemiyle hazırlanan hidroksil veya amin uçlu PNIPAM polimerinin molekül ağırlığının belirlenmesi için serbest çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı 0.43×10^3 - 4.16×10^4 g/mol Polistiren (PS) standartlar kullanılarak Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile ölçülmüştür. BAK ölçümleri Waters R410 Differansiyel Refraktif-indeks dedektör ve ikili HPLC pompa sistemi kullanılarak Styragel kolonlarda THF çözücü sisteminde, 1.0 mL/dakika akış hızında, 25 °C' da gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlıkları Universal Kalibrasyon ile belirlenmiştir. Elde edilen molekül ağırlıklarının alıkonma süresi ile değişimi Şekil 7.45 ve Şekil 7.46' da verilmiştir. Ayrıca sayıca ortalama molekül ağırlığının teorik değeri Eş. 7.5 ile hesaplanmıştır. Burada monomer dönüşüm yüzdesi gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra başlatıcı etkinliği olan f değeri Eş. 7.6 ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9 ve Çizelge 7.10' da verilmiştir.



Şekil 7.45. PNIPAM-OH fırçaların molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi



Şekil 7.46. PNIPAM-NH₂ fırçaların molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değişimi

Şekil 7.45 ve Şekil 7.46 incelendiğinde, farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi ile sentezlenen hidroksil veya amin uçlu PNIPAM polimerlerinin alıkonma sürelerinin zincir aktarım maddesi derişiminin artışıyla arttığı açıkça görülmektedir [225]. Bilindiği gibi büyüklükçe ayırma kromatografisinde polimerin molekül ağırlığı azaldıkça kolondaki alıkonma süresi artmaktadır. Zincir aktarım maddesi, zincir aktarım reaksiyonlarının ihmal edildiği ATRP' de zincir aktarım reaksiyonlarına sebep olmaktadır ve bu durum erken zincir sonlanmaları ile sonuçlanmaktadır. Zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça, zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikallerinin yoğun olması nedeniyle büyüyen serbest zincirlerin sonlanması artmaktadır. Bu artış polimer zincirlerinin daha kısa olmasına dolayısıyla molekül ağırlıklarının azalmasına sebep olmaktadır. Sonuçta polimer zincirleri kolonda daha uzun süre tutulmaktadır.

Burada $[M]_0 = 0.469 \text{ mol/L}$, $[I]_0 = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.9. Hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri

2-merkaptetanöl derişimi (mol/L)	% Dönüşüm	HI	$\bar{M}_{n,BAK}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,teo}$ (g/mol)	f
0.007	62.86	1.07	18300	14200	0.776
0.014	55.62	1.08	16400	12600	0.768
0.028	49.58	1.10	14300	11200	0.783
0.056	44.21	1.23	11400	10000	0.877
0.112	40.69	1.17	10750	9200	0.856

Çizelge 7.10. Amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri

Sistamin derişimi (mol/L)	% Dönüşüm	HI	$\bar{M}_{n,BAK}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,teo}$ (g/mol)	f
0.007	57.43	1.10	16400	13000	0.793
0.014	51.47	1.05	13500	11700	0.867
0.028	46.25	1.07	12300	10500	0.854
0.056	40.63	1.10	11100	9200	0.829
0.112	37.28	1.16	10200	8500	0.833

Hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçalarına ait BAK verileri incelendiğinde, monomer, başlatıcı ve 2,2'-bpy/CuBr sisteminin sabit derişiminde monomer dönüşümünün zincir aktarım maddesi derişiminin artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Düşük radikal derişiminden dolayı sonlanma reaksiyonlarının ihmal edildiği ATRP' de zincir aktarım maddesi kullanımıyla zincir sonlanmalarının algılanabilir düzeye gelmesi sonucunda monomer dönüşümü zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile azalmıştır [228].

İyi kontrollü bir yaşayan polimerizasyonda HI değeri genelde 1.30' dan düşüktür. Belirlenen HI değerlerinin 1.30' dan düşük olması polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığının bir göstergesidir. Eğer başlatıcı çok hızlı bir şekilde reaksiyonu başlatamazsa polimerizasyon kontrolü sağlanamaz dolayısıyla polimerizasyon tepkimesinin klasik radikal polimerleşme tepkimesinden bir farkı kalmaz.

Polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile polimer zincirlerinin BAK ile belirlenen molekül ağırlıklarının azaldığı Çizelge 7.9 ve Çizelge 7.10' dan görülmektedir. Bu durum daha öncede belirtildiği gibi, zincir aktarım maddesi derişiminin artmasıyla serbest polimerizasyon çözeltisindeki tiyil radikallerinin artışı sonucunda zincir sonlanmalarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca monomer dönüşümünün azalmasıyla hazırlanan polimerlerin molekül ağırlıklarının azaldığı teorik $\bar{M}_n$ değerlerinden açıkça görülmektedir. Bu durum ihmal edilebilir düzeyde

olması gereken zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonlarının ihmal edilemez düzeye gelmesinden kaynaklanıyor olabilir [228].

Yaşayan/kontrollü polimerizasyonda düşük radikal derişimlerinden dolayı zincir aktarım ve zincir sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak çalışmada polimer uç grubunun fonksiyonellik kazanabilmesi amacıyla kullanılan 2-merkaptetanol veya sistamin polimerizasyon ortamında zincir sonlanmalarına neden olmaktadır. Dolayısıyla daha kısa zincirler ve sonuçta daha düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimer zincirleri oluşmaktadır. Aynı zamanda monomer dönüşümü azaldıkça polimerlerin molekül ağırlık dağılımları artmaktadır. Çizelgelerden görüldüğü gibi zincir aktarım maddesinin derişimindeki artış ile hazırlanan polimer fırçaların molekül ağırlık dağılımlarının artması açıklanan durumların bir sonucudur.

Farklı derişimlerde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan polimerlerin % dönüşüm değerleri kullanılarak hesaplanan teorik sayıca ortalama molekül kütlelerinin BAK' dan elde edilen sayıca ortalama molekül kütlelerinden daha düşük olması başlatıcı etkinliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır [227]. Eş. 7.6 kullanılarak hesaplanan f (başlatıcı etkinliği) değerleri de bu durumu kanıtlar niteliktedir. Başlatıcı aktifliği karbon-halojen bağının türüne bağlıdır. Güçlü karbon-halojen bağı olan başlatıcı kullanıldığı zaman başlatıcı etkinliği düşük olmaktadır [226]. Kullanılan sistemde başlatıcı etkinliğinin düşük olması bu durumun bir sonucu olabilir. Ayrıca Matyjaszewski ve grubunun bildirimlerine göre ikincil (sekonder) veya üçüncül (tersiyer) –Br içeren başlatıcılar birincil (primer) - Br içeren başlatıcılara göre oldukça aktiftir ve dolayısıyla başlatıcı etkinliği yüksek olur [226]. Bu çalışmada kullanılan 2-BPB başlatıcısının primer –Br grubu içermesinden dolayı aktifliği düşük olmuş olabilir. PNIPAM-OH fırçalarının monomer dönüşümünün PNIPAM-NH₂ fırçalarının monomer dönüşümünden daha düşük olması başlatıcı etkinliğinin daha düşük olmasının bir sonucu olabilir.

7.3.5. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

YB-ATRP ile beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan -OH veya -NH₂ uçlu PNIPAM bağlı yüzeylerin kalınlıkları elipsometre ile ölçülmüştür. Ölçümler 632.8 nm lazer kullanılarak 70° lik açı ile alınmıştır. Ölçümleri yapabilmek Si, SiO₂, organik katman ve hava modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde kırılma indisleri (n) sırasıyla; 3.8650, 1.4605, 1.4700, 1.000 olarak, ekstinksiyon katsayıları (k) ise sırasıyla; 0.02, 0.00, 0.00, 0.00 olarak alınmıştır [191, 192, 251]. Ölçümler hazırlanan yüzeylerin birkaç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir. Ancak daha öncede belirtildiği gibi modelde yer almayan pürüzlülüktten dolayı bulunan kalınlık değerleri etkin kalınlık olarak düşünölmelidir. Hazırlanan yüzeylerin birçok noktasından alınan kalınlık değerleri yüzeylerin polimer film tabakası ile tekdüze bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

Elipsometre ile ölçölen kalınlık değerleri “yüzeyden” aşılama parametrelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Hidroksil veya amin sonlu yüzeyler için ölçölen kalınlık değerleri ve belirlenen “yüzeyden” aşılama parametreleri Çizelge 7.11 ve Çizelge 7.12’ de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Hidroksil uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

2-merkaptöetanol derişimi (mol/L)	h (nm)	Γ (mg/m ²)	Σ (zincir/nm ²)	D (nm)	Rg (nm)
0.007	29.43 ± 0.91	37.38	1.23	1.02	1.56
0.014	25.12 ± 1.02	31.90	1.17	1.04	1.47
0.028	21.53 ± 0.83	27.34	1.15	1.05	1.38
0.056	17.06 ± 0.56	21.67	1.14	1.06	1.23
0.112	15.07 ± 1.13	19.14	1.07	1.09	1.19

Çizelge 7.12. Amin uçlu PNIPAM fırçaların “yüzeyden” aşılama parametreleri

Sistamin derişimi (mol/L)	h (nm)	Γ (mg/m ²)	Σ (zincir/nm ²)	D (nm)	R _g (nm)
0.007	27.51 ± 0.58	34.94	1.28	1.00	1.47
0.014	21.48 ± 0.73	27.28	1.22	1.02	1.34
0.028	19.15 ± 1.01	24.32	1.19	1.03	1.28
0.056	16.13 ± 0.92	20.49	1.11	1.07	1.21
0.112	14.23 ± 1.08	18.07	1.07	1.09	1.16

Zincir aktarım maddesi derişiminin artmasıyla, zincir uzunluğunun azalması hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçaların etkin kalınlık değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Bu durum, zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikallerinin büyüyen serbest zincirlerin sonlanmasını artırmasından kaynaklanmaktadır. Amin sonlu yüzeylerin etkin kalınlık değerlerinin hidroksil sonlu yüzeylerin etkin kalınlık değerlerine göre daha küçük olması zincir aktarım maddesi olarak kullanılan sistaminin 2-merkaptetanole göre daha reaktif olmasından kaynaklanıyor olabilir. Çünkü eşit derişimde kullanılan ancak daha reaktif olan zincir aktarım maddesi daha çok zincir sonlanma reaksiyonuna sebep olmaktadır. Bu durum yüzeyde büyütülen amin uçlu fırçaların kalınlıklarının daha düşük olmasına sebep olmaktadır.

Hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçaların yüzey derişimleri etkin kalınlık değerlerinden hesaplanmıştır (Eş.7.2). Zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile yüzey derişiminin, Γ (mg/m²), azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, sonlanma ve zincir aktarım reaksiyonlarının ihmal edildiği YB-ATRP’ de zincir aktarım maddesi kullanımıyla meydana gelen zincir sonlanma reaksiyonlarının sayıca ortalama polimerizasyon derecesini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikallerinden kaynaklanan sonlanma reaksiyonları arttıkça daha kısa dolayısıyla daha düşük molekül ağırlığına sahip zincirler oluşmaktadır. Bu da sayıca ortalama polimerizasyon derecesinin düşmesine neden olmaktadır.

Genellikle yüzey derişimi sayıca ortalama polimerizasyon derecesi ($\overline{DP}_n$) ile lineer olarak değişmektedir [169,170].

Polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçaların bağlanma yoğunluklarının, Σ (zincir/nm²), azaldığı belirlenmiştir. 2-merkaptoetanol veya sistamin derişiminin artmasıyla, yüzeyde meydana gelen sonlanma reaksiyonlarının artması sonucunda azalan sayıca ortalama polimerizasyon derecesi yüzey derişiminin azalmasına sebep olmuştur. Bu durumun sonucunda birim alan başına bağlanan zincir sayısı olan bağlanma yoğunluğu azalmıştır.

Teorik olarak YB-ATRP' de polimerizasyon süresi ne olursa olsun polimerin bağlanma yoğunluğunun başlatıcının bağlanma yoğunluğuyla aynı olması gerekmektedir. Başka bir deyişle, başlatıcı etkinliği 1 veya 1' e çok yakın olmalı ve polimerizasyon süresince sabit kalmalıdır [252]. Ancak hidroksil veya amin uçlu PNIPAM fırçalarının bağlanma yoğunluklarının yüzeye bağlı 2-BPB başlatıcısının bağlanma yoğunluğundan düşük olması yüzeye kovalent bağlı başlatıcının etkinliğinin azalmasının bir sonucudur. Bu amaçla, yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı etkinliği Eş. 7.13 ile belirlenir.

$$BE = \Sigma_{\text{polimer}} / \Sigma_{\text{başlatıcı}} \quad (7.13)$$

Burada; BE başlatıcı etkinliği, Σ_{polimer} yüzeydeki polimerin bağlanma yoğunluğu (zincir/nm²), $\Sigma_{\text{başlatıcı}}$ yüzeye kovalent bağlı başlatıcının bağlanma yoğunluğu (başlatıcı/nm²) olarak verilmektedir.

Ayrıca $\Sigma_{\text{başlatıcı}}$ değeri Bölüm 7.1.1' de 3.91 başlatıcı/nm² olarak belirlenmiştir ve bütün yüzeyler için sabittir. Bu durumda beş farklı derişimde 2-merkaptoetanol veya sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH veya

PNIPAM-NH₂ yüzeylerinin bağlanma yoğunlukları kullanılarak hesaplanan başlatıcı etkinliği değerleri Çizelge 7.13 ve Çizelge 7.14’ de verilmiştir.

Çizelge 7.13.Hidroksil uçlu PNIPAM fırçalarda başlatıcı etkinliği

2-merkaptetanol derişimi (mol/L)	Başlatıcı Etkinliği (BE)
0.007	0.314
0.014	0.299
0.028	0.294
0.056	0.292
0.112	0.274

Çizelge 7.14. Amin uçlu PNIPAM fırçalarda başlatıcı etkinliği

Sistamin derişimi (mol/L)	Başlatıcı Etkinliği (BE)
0.007	0.327
0.014	0.312
0.028	0.304
0.056	0.284
0.112	0.274

Beş farklı derişimde zincir aktarım maddesi kullanılarak hazırlanan hidroksil veya amin sonlu yüzeylerde kovalent bağlı 2-BPB başlatıcısının etkinliğinin, başlatıcının sabit bağlanma yoğunluğunda zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile azaldığı Çizelge 7.13 ve Çizelge 7.14’ den açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca BE değerlerinin 1’ den çok düşük olması yüzeydeki polimerleşmeyi başlatabilecek aktif bölgelerin çok az olduğunun bir göstergesidir [252]. Bunun yanı sıra başlatıcı etkinliğinin % 25-35 aralığında değişmesi yüzeydeki her 3-4 başlatıcı grubundan birinin polimerleşmeyi başlatabildiğini göstermektedir. Başlatıcı etkinliğinin düşük değerleri, yüzeydeki aktif bölgelerin monomer ve katalizör sistemine erişebilirliğinin de düşük olmasına sebep olmaktadır ve bu durum polimerin daha düşük

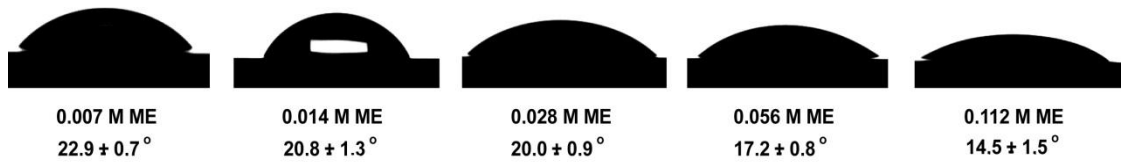
yoğunlukta bağlanmasıyla sonuçlanmaktadır [119]. Bunlara ek olarak, YB-ATRP' de erken zincir sonlanmaları düşük bağlanma yoğunluklarına sebep olan en önemli faktördür [252]. Başlatıcı bölgelerin yani aktif merkezlerin çok yoğun olduğu yüzeylerde, birçok hareketli zincir aktif uç gruplara sahiptir ve bu zincirler birbirlerine çok yakındırlar. Bu yakınlığın sonucunda yüzeyde birleşme ile sonlanma reaksiyonlarının olma olasılığı artmaktadır. Bu erken sonlanma reaksiyonları başlatıcı etkinliğinin azalmasına sebep olmaktadır [252]. Sonuç olarak, zincir aktarım maddesi derişiminin artmasıyla, yüzeyde tiyil radikalleri yoğunlaşmakta dolayısıyla yüzeydeki sonlanma reaksiyonları artmakta ve başlatıcı etkinliği azalmaktadır. Yüzeydeki başlatıcı etkinliğinin azalması, PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ polimer zincirlerinin bağlanma yoğunluklarının ve derişimlerinin azalmasına sebep olmaktadır.

Polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça zincirler arası uzaklığın artması zincirler arasındaki gerilmelerin artmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile yüzeyde büyütülen polimer zincirlerinin jirasyon yarıçaplarının ve uçtan uca uzaklıklarının azalması sayıca ortalama polimerizasyon derecesinin azalması veya polimer zincirlerinin kısalmasıyla zincirler arası sterik etkilerin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7.11 ve Çizelge 7.12 incelendiğinde, farklı derişimlerde 2--merkaptotanol veya sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerdeki zincirler arası uzaklık (D , nm) değerlerinin polimer zincirlerinin jirasyon yarıçap (R_g , nm) değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi eğer $D < 2R_g$ olursa yüzeye aşıl原因an polimer zincirleri fırça konformasyonundadır. YB-ATRP ile hazırlanan fonksiyonel uçlu PNIPAM zincirlerinin sıkı istiflenmesi ve komşu zincirler arasındaki etkileşimler nedeniyle bu zincirler yüzeyden uzağa gerilirler ve fırça konformasyonunda düzenlenirler [225]. Sonuç olarak, hidroksil veya amin sonlu yüzeylerdeki polimer zincirlerinin fırça konformasyonunda olduğunu söylemek mümkündür.

7.3.6. YB-ATRP ile hazırlanan hidroksil veya amin fonksiyonel uçlu PNIPAM fırçaların ıslanabilirliği

YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptolanol veya sistamin kullanılarak hazırlanan hidroksil veya amin sonlu PNIPAM fırçaların hidrofilik/hidrofobik karakterleri hakkında bilgi edinebilmek için su değme açıları ölçölmüş ve sonuçlar Şekil 7.47 ve Şekil 7.48' de verilmiştir.



Şekil 7.47. PNIPAM-OH fırçaların su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi



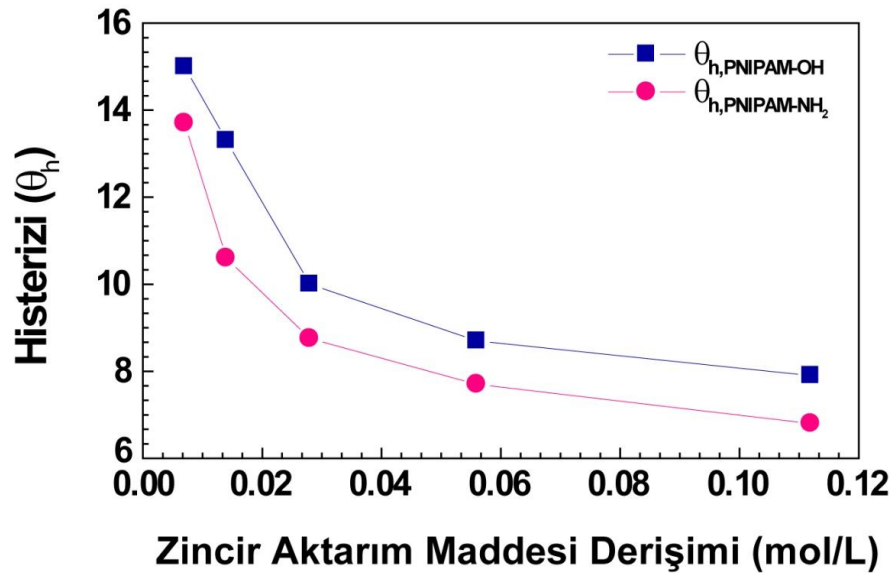
Şekil 7.48. PNIPAM-NH₂ fırçaların su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

Şekil 7.47 ve Şekil 7.48 incelendiğinde, su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimindeki değışim ile azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, zincir aktarım maddesi kullanılarak YB-ATRP ile PNIPAM zincirlerinin fonksiyonellik kazandığının bir göstergesidir. Bilindiğı gibi hidrofilik yüzeylerde su temas alanı büyük iken su değme açısı küçüktür ve dolayısıyla yüzeyin ıslanabilirliği fazladır. Bu durumda, yüzeydeki -OH veya -NH₂ grubu derişimi arttıkça yüzeylerdeki su temas alanlarının artması ve dolayısıyla su değme açılarının azalması yüzeyin daha hidrofilik bir karakter kazandığını dolayısıyla ıslanabilirliğinin arttığını göstermektedir. Değme açısının (θ) büyüklüğü, sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile katı-sıvı

arasındaki çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlıdır. Eğer kohezyon kuvvetleri adezyon kuvvetlerinden daha büyük ise, ölçülen değme açısı o kadar büyük olur. PNIPAM-OH sonlu yüzeylerin değme açılarının daha düşük olması birincil alkol oksijeninin su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağının, PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerdeki birincil amin grubu azotunun su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağından daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır.

7.3.7. YB-ATRP ile hazırlanan fonksiyonel uçlu (hidroksil veya amin) PNIPAM fırçaların değme açısı karmaşası

YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptetanol veya sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ sonlu yüzeylerin pürüzlülüklerinin belirlenebilmesi için dinamik değme açısı ölçümleri yapılmıştır. Hidroksil veya amin sonlu PNIPAM fırçaların histerizi değerleri Şekil 7.49 ' de verilmiştir.



Şekil 7.49. PNIPAM-OH veya PNIPAM-NH₂ fırçaların dinamik su değme açılarının zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

Şekil 7.49 incelendiğinde, hidroksil veya amin sonlu yüzeylerin histerizi değerlerinin zincir aktarım maddesi derişiminin artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu durum yüzeyin pürüzlülüğünün azalmasının bir sonucudur. Çünkü histerizi, sıvı ve yüzey arasındaki moleküler etkileşmelerden veya pürüzlülük ve heterojenlik gibi yüzeydeki beklenmeyen değışiklerden kaynaklanmaktadır. Bu etkilerden hiçbirisi değme açısına yüzey pürüzlülüğü kadar etki etmemektedir [208]. Good' a göre pürüzlülük histeriziye sebep olmaktadır [209]. Pürüzlülük katının mikro seviyedeki yapısına bağlıdır [210] . Kimyasal homojenliğe sahip ve pürüzsüz olan yüzeylerde tek bir değme açısı ölçülür. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise, damla temas eden hatlar boyunca farklı değme açıları gösterir. Bu açılar arasındaki fark histeriziye verir. Çok düzgün yüzeylerde histerizi 0 olmaktadır. Ancak yüzey pürüzlülüğü artıkça histerizi artmaktadır. Sonuçta yüzey ne kadar temiz, pürüzsüz ve ideale yakın ise, ilerleyen ve gerileyen değme açıları arasındaki fark o kadar küçüktür. Ayrıca kuru yüzeydeki adezyon işinin önceden ıslatılmış yüzeye göre daha az olması sebebiyle ilerleyen değme açısı gerileyen değme açısından daha büyük olmaktadır. YB-ATRP ile fonksiyonel uçlu fırçaların büyütüldüğü Si(100) yüzeylerinin histerizi değerlerinin zincir aktarım maddesi ile azalması yüzeylerin pürüzlülüklerinin azalmasının bir sonucudur. Ayrıca histerizi değerlerine bakılarak amin sonlu yüzeylerin hidroksil sonlu yüzeylere göre daha pürüzsüz olduğu söylenebilir.

7.3.8. Zincir aktarım sabitlerinin belirlenmesi

Polimerizasyon tepkimelerinde, başlatıcı derişimi artırılarak veya polimerizasyon ortamına tiyol grubu içeren zincir aktarım maddesi ilave edilerek polimer zincirlerinin molekül ağırlığı düşürölmektedir [232]. Bir zincir aktarım maddesi, bütün polimerizasyon hızını etkilemeksizin polimerin molekül ağırlığını düşürebilir [250]. Molekül ağırlığının düşmesine, zincir aktarım maddesinden ayrılan bir atomun serbest zincirlerin sonlanmasını artırması neden olmaktadır. Çözeltideki polimerizasyonlarda atomların ayrılması sonucu oluşan serbest radikaller yeni zincirleri başlatabilirler. Ancak

bu radikaller monomere karşı reaktif ise ve sonlanmadan başka bimoleküler sonlanma yoksa bütün polimerizasyon hızında hiçbir önemli azalma olmayacaktır. Tabi ki eğer kullanılan zincir aktarım maddesi hem molekül ağırlığını hem de polimerizasyon hızını düşürüyorsa geciktirici olarak sınıflandırılmaktadır [249].

Zincir aktarım tepkimelerinin gözlenmediği ATRP' de, polimerizasyon ortamına tiyol grubu içeren zincir aktarım maddelerinin eklenmesi zincir aktarım reaksiyonlarına neden olacağı için polimerizasyon derecesi düşecektir. Monomer katmayı sürdürebilecek aktif bir zincir, aktarım tepkimesiyle aktifliğini yitirerek daha küçük boyda sonlanır. Bu nedenle, zincir aktarım reaksiyonlarının etkin olduğu sistemlerde polimerizasyon derecesinin büyüklüğü aktarım tepkimelerinin de etkisi göz önüne alınarak incelenir. Zincir aktarım reaksiyonunun en genel haliyle S zincir aktarımına giren herhangi bir molekülü, R_n^* aktif polimer zincirini göstermek üzere Eş. 7.14' deki gibi yazılır [232].



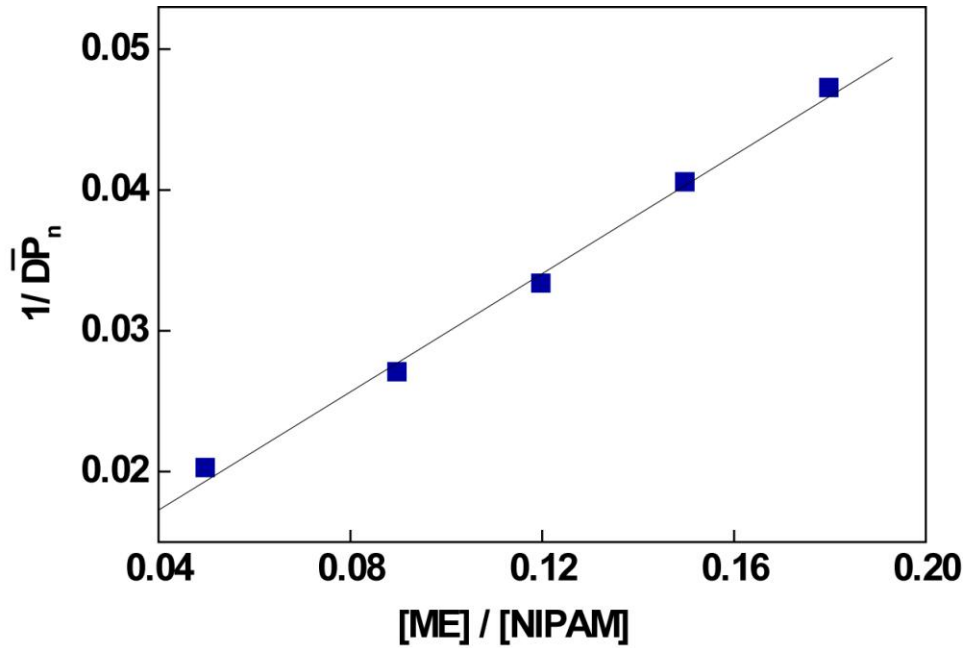
Bu reaksiyon, büyüyen aktif radikale H atomunun aktarımı sonucunda yeni küçük bir S^* radikalinin oluşmasıyla ve aynı zincir uzunluklarına sahip polimer zincirlerinin oluşmasıyla devam eder. Bu süreç, sayıca ortalama polimerizasyon derecesinin düşmesine sebep olmaktadır [232].

Merkaptanlar gibi etkin zincir aktarımcısının bulunduğu polimerizasyon sisteminde diğer zincir aktarım tepkimeleri anlamını yitirir. Polimerizasyon derecesi de Mayo eşitliği olarak bilinen Eş. 7.15 ve Eş. 7.16' daki gibi yazılır [232].

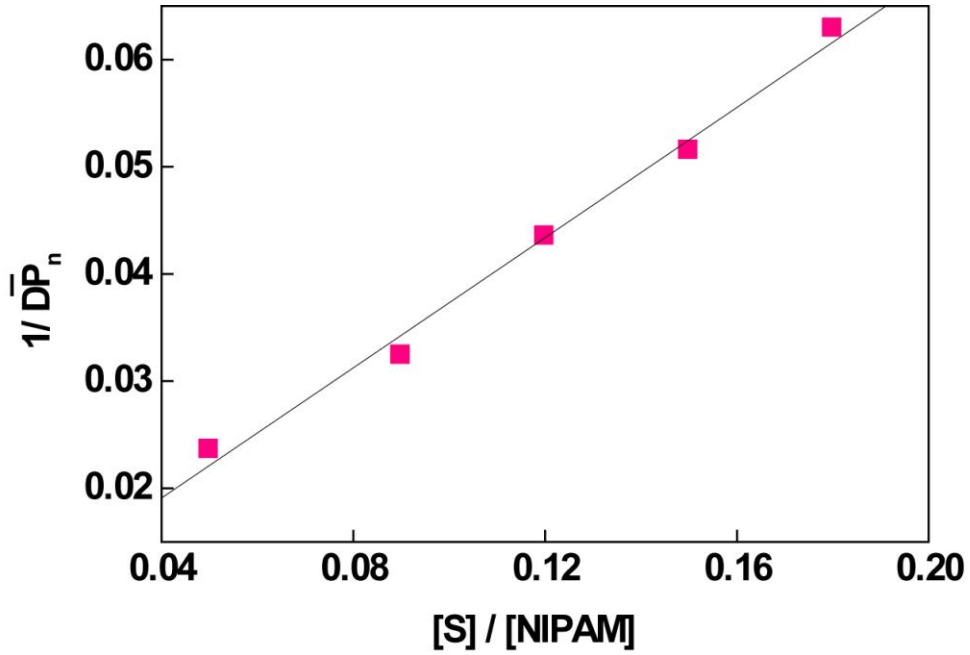
$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{(k_{tc} + 2k_{td})R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr,S} \frac{[S]}{[M]} \quad (7.15)$$

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{(\overline{DP}_n)_0} + C_{tr,S} \frac{[S]}{[M]} \quad (7.16)$$

Zincir aktarım sabitinin belirlenmesi için, yukarıda anlatılan Mayo eşitliği kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltide ve yüzeydeki ATRP, NIPAM monomeri ve zincir aktarım maddelerinin derişim oranları değıştirilerek yürütölmüştür. Serbest çözeltideki polimerlerin (yüzeydeki polimer fırçalar ile aynı molekül ağırlığına sahip olduğu varsayımına dayanarak) molekül ağırlıkları BAK ile belirlendikten sonra her bir derişim oranı için polimer zincirlerinin sayıca ortalama polimerizasyon derecesi hesaplanmıştır. $[X]/[M]$ oranına karşı çizilen hesaplanan sayıca ortalama polimerizasyon dereceleri eğrisinin eğiminden her iki zincir aktarım maddesi için de ayrı ayrı zincir aktarım sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 7.50. 2-merkaptöetanol varlığında yürütölen ATRP için Mayo eğrisi



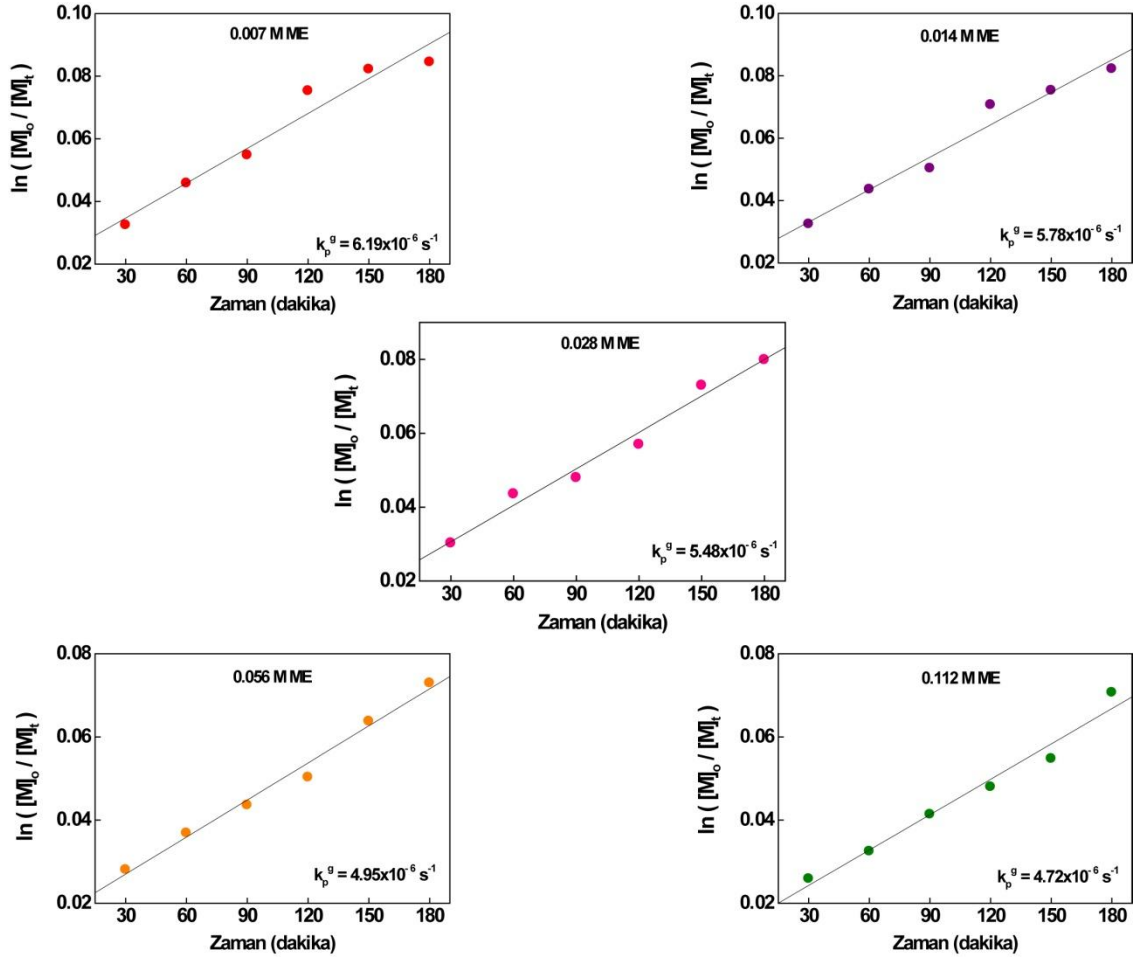
Şekil 7.51. Sistamin varlığında yürütülen ATRP için Mayo eğrisi

2-merkaptetanol veya sistamin varlığında gerçekleştirilen ATRP'lerin Mayo eğrilerinin her ikisinin de oldukça iyi uyum gösterdikleri Şekil 7.50 ve Şekil 7.51' den görülmektedir. Bu durum, zincir aktarım reaksiyonlarının gerçekleştiğine bir kanıt olarak gösterilebilir.

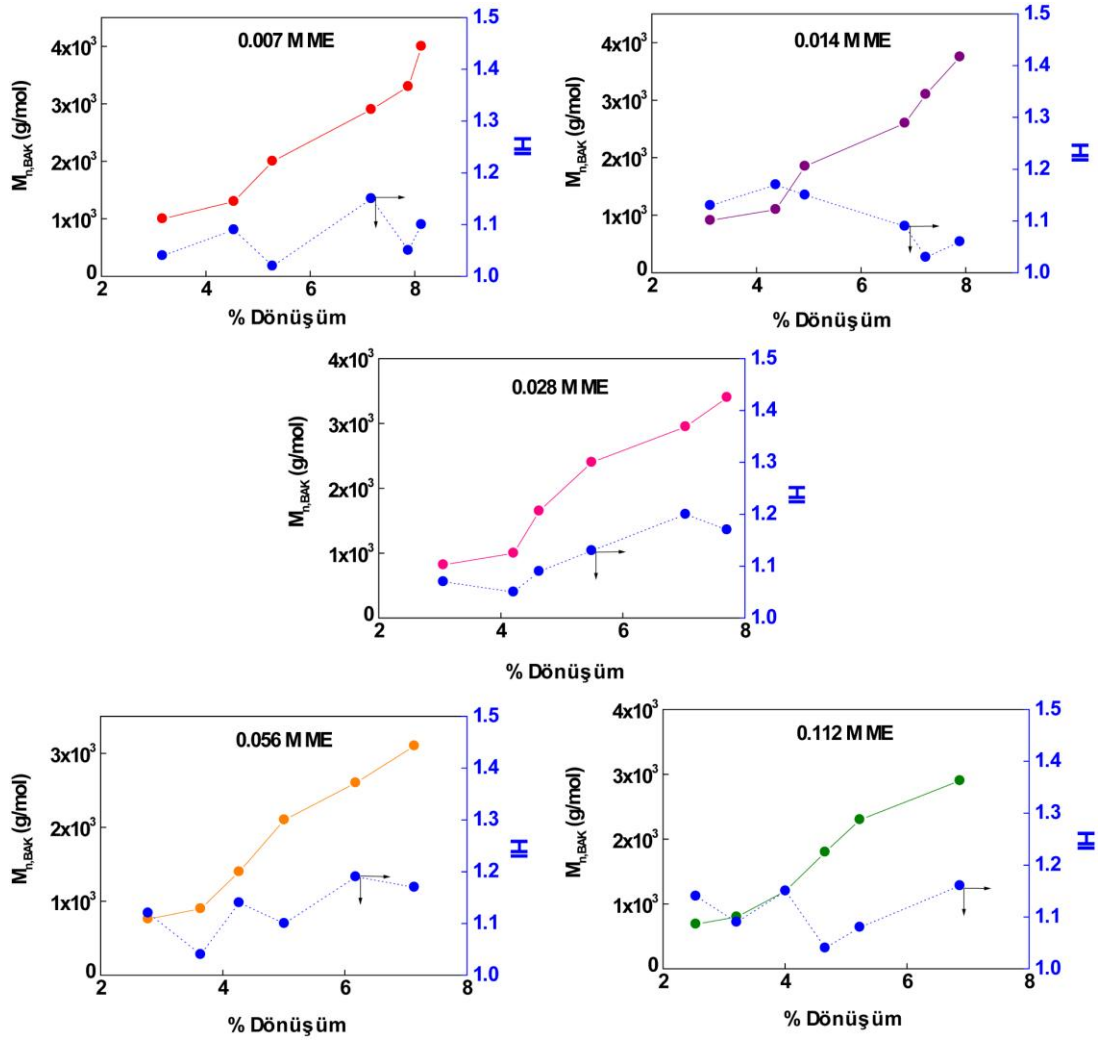
2-merkaptetanol zincir aktarım maddesi ile yürütülen ATRP' de zincir aktarım sabiti $C_{tr,ME} = 0.210$, sistamin varlığında yürütülen ATRP' de zincir aktarım sabiti $C_{tr,S} = 0.304$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, DMF ortamında 90 °C' da NIPAM monomerinin ATRP ile polimerleştirilmesinde zincir aktarım maddesi kullanımı ile zincir aktarım reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Zincir aktarım sabiti arttıkça zincir aktarım reaksiyonları da artmaktadır. Zincir aktarım reaksiyonlarının artması sayıca ortalama polimerizasyon derecesini düşürmektedir. Bu durumda, sistaminin zincir aktarım sabitinin daha yüksek olması, zincir aktarım maddesi olarak daha aktif olduğunu ve dolayısıyla elde edilen polimer zincirlerinin daha düşük molekül ağırlığına sahip olmasına sebep olur.

7.3.9. Zincir aktarım maddesi varlığında çözeltide ATRP kinetiği

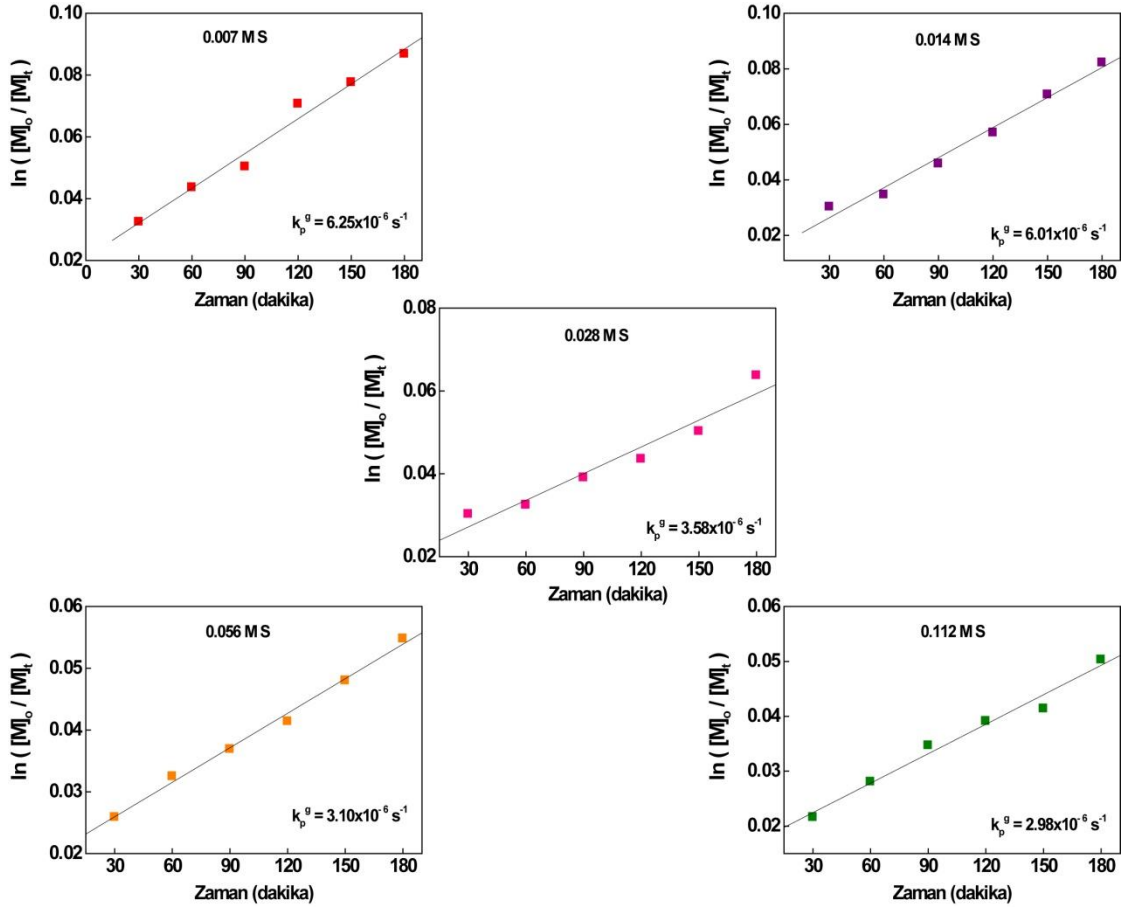
Zincir aktarım maddesinin polimerizasyon hızına etkisini anlamak için sıcaklık duyarlı NIPAM monomerinin, 2-merkaptetanol veya sistamin zincir aktarım maddeleri varlığında 2-BPB başlatıcısı ile CuBr_2 eklenmeksizin $\text{CuBr}/2\text{-bpy}$ katalizör sisteminde $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' da DMF çözücüsü içerisinde zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları belirlenmiştir. Monomer dönüşüm yüzdeleri gravimetrik yöntem ile hesaplanmış ve düşük monomer dönüşümleri için yarı-logaritmik kinetik eğrileri ve % dönüşüm-molekül ağırlığı-heterojenlik indeksi eğrileri hem hidroksil uçlu için hem de amin uçlu PNIPAM polimerleri için çizilmiştir.



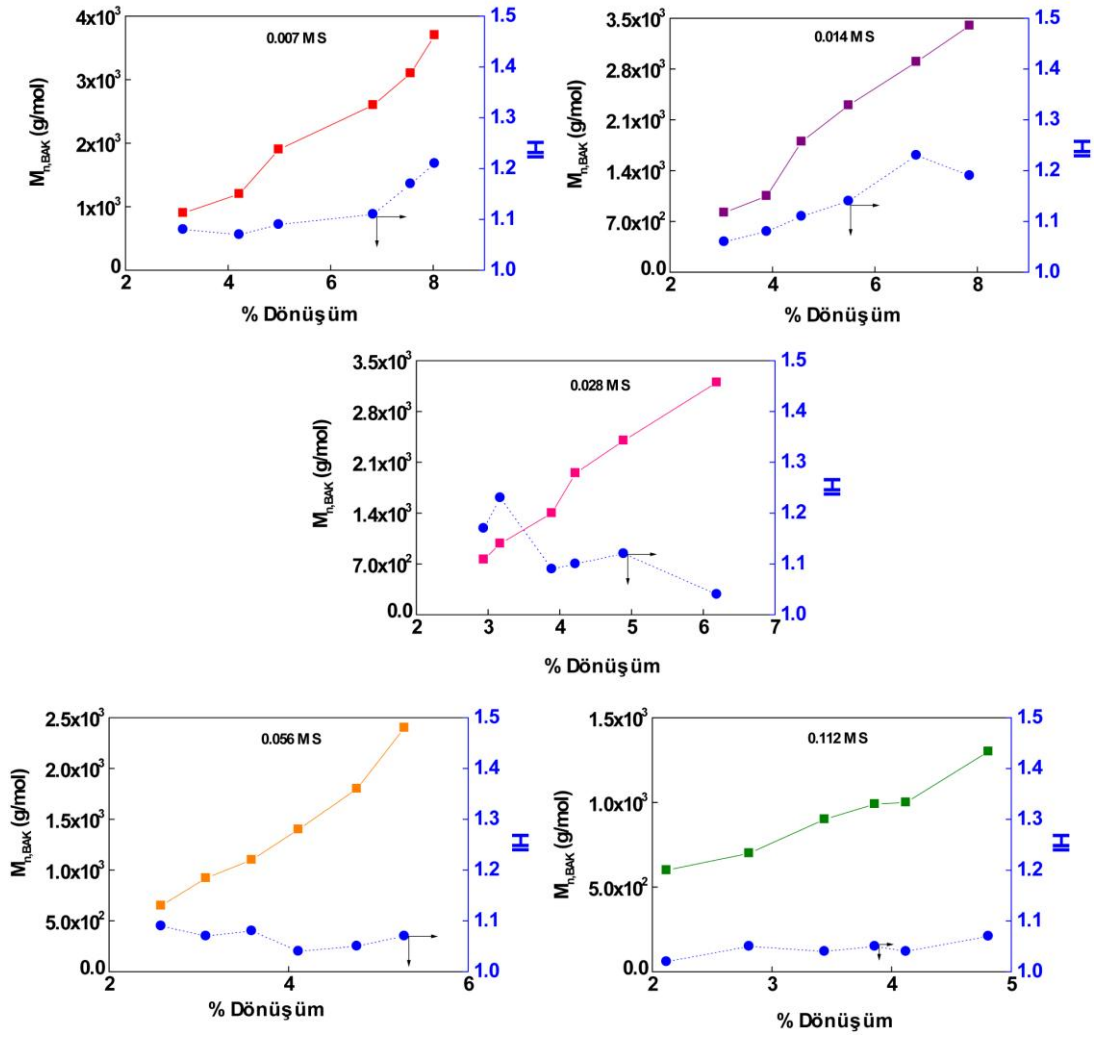
Şekil 7.52. 2-merkaptetanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrileri
 [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C



Şekil 7.53 2-merkaptetanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için dönüşümün fonksiyonu olarak $\bar{M}_n$ ve HI eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C



Şekil 7.54. Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için yarı-logaritmik kinetik eğrileri
 [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C



Şekil 7.55 Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide ATRP' si için dönüşümün fonksiyonu olarak M_n ve HI eğrileri [NIPAM]:[2-BPB]:[CuBr]:[2-bpy]=200:1:1:1, DMF, 90 °C

Hidroksil veya amin uçlu PNIPAM polimerlerine ait yarı-logaritmik kinetik eğrileri incelendiğinde, çözeltide polimerizasyonun 1. dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir [62,82,87,106,123.]. Yarı-logaritmik kinetik eğrilerinin eğiminden polimerizasyonların görünen hız sabitleri olarak belirlenmiştir ve Çizelge 7.15 ve 7.16' da verilmiştir.

Çizelge 7.15. 2-merkaptotanol varlığında yürütülen ATRP hız sabitlerinin zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

2-merkaptotanol derişimi	$k_p^g \times 10^6$
(mol/L)	(s⁻¹)
0.007	6.19
0.014	5.78
0.028	5.48
0.056	4.95
0.112	4.72

Çizelge 7.16. Sistamin varlığında yürütülen ATRP hız sabitlerinin zincir aktarım maddesi derişimi ile değışimi

Sistamin derişimi	$k_p^g \times 10^6$
(mol/L)	(s⁻¹)
0.007	6.25
0.014	6.01
0.028	3.58
0.056	3.10
0.112	2.98

Çizelge 7.15 ve 7.16 incelendiğinde, polimerizasyon ortamındaki zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça polimerizasyonun görünen hız sabitinin dolayısıyla polimerizasyon hızının azaldığı görülmektedir. Bu durum çözeltide yürütülen polimerizasyonda sonlanmadan başka bimoleküler sonlanmaların da olduğunu göstermektedir. Sistamin varlığında yürütülen polimerizasyonun görünen hız sabiti değerlerinin daha düşük olması bu zincir aktarım

maddesinin zincir aktarım sabitinin daha büyük olması dolayısıyla daha çok zincir sonlanmalarına neden olmasından kaynaklanmaktadır. Zincir sonlanmalarının çok olduğu polimerizasyon ortamında zincir büyüme hızı da düşük olacaktır.

Hidroksil veya amin sonlu polimerlerin dönüşümün fonksiyonu olarak çizilen $\overline{M}_n$ ve HI eğrilerinden, monomer dönüşümü arttıkça hidroksil veya amin sonlu polimerlerin teorik ve deneysel sayıca ortalama molekül ağırlıklarının arttığı, molekül ağırlık dağılımlarında ise düzgün bir değişme olmadığı açıkça görülmektedir. Heterojenlik indeksi değerlerinin 1.20' den daha düşük olması çok düşük Cu(II)Br_2 derişimlerinde ve zincir aktarım maddesi varlığında da kontrolün sağlandığına bir kanıt olabilir. Zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça monomer dönüşümündeki artışın düşmesi erken zincir sonlanma reaksiyonlarının fazla olması sebebiyle daha kısa zincirlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Zincir aktarım maddesi derişimi arttıkça polimerlerin molekül ağırlıklarının azalması ise, zincir aktarım maddesinden ayrılan tiyil radikallerinin serbest zincirlerin sonlanmasını artırmasından kaynaklanmaktadır. Amin sonlu polimerlerin molekül ağırlıklarının hidroksil uçlu polimerlerinkine göre daha düşük olması, sistaminin daha çok zincir aktarımına sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 7.17 ve 7.18' de PNIPAM-OH ve PNIPAM-NH₂ serbest polimerlerine ait BAK sonuçları verilmektedir. BAK' den elde edilen deneysel sayıca ortalama molekül ağırlıklarının teorik sayıca ortalama molekül ağırlıklarından daha düşük olması başlatıcının aktifliğini kaybetmesinden ve zincir aktarım maddesinin neden olduğu sonlanmalardan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7.17. 2-merkaptotetanol varlığında NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP' sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri

2-merkaptotetanol derişimi (mol/L)	Zaman (dakika)	% Dönüşüm	HI	M _{n,BAK} (g/mol)	M _{n,teorik} (g/mol)	f
0.007	30	3.17	1.04	1000	720	0.720
	60	4.54	1.09	1300	1050	0.808
	90	5.28	1.02	2000	1200	0.600
	120	7.17	1.15	2900	1650	0.569
	150	7.88	1.05	3300	1800	0.545
0.014	180	8.13	1.10	4000	1850	0.463
	30	3.12	1.13	910	700	0.769
	60	4.37	1.17	1100	1000	0.909
	90	4.93	1.15	1850	1120	0.605
	120	6.84	1.09	2600	1550	0.596
0.028	150	7.24	1.03	3100	1650	0.532
	180	7.89	1.06	3750	1800	0.480
	30	3.06	1.07	820	690	0.841
	60	4.21	1.05	1000	950	0.950
	90	4.63	1.09	1650	1050	0.636
0.056	120	5.49	1.13	2400	1250	0.521
	150	7.03	1.20	2950	1600	0.542
	180	7.71	1.17	3400	1750	0.515
	30	2.78	1.12	760	650	0.855
	60	3.64	1.04	900	850	0.944
0.112	90	4.27	1.14	1400	1000	0.714
	120	5.01	1.10	2100	1150	0.548
	150	6.18	1.19	2600	1400	0.538
	180	7.14	1.17	3100	1620	0.523
	30	2.54	1.14	690	580	0.841
0.112	60	3.21	1.09	800	750	0.938
	90	4.01	1.15	1200	900	0.750
	120	4.66	1.04	1800	1050	0.583
	150	5.23	1.08	2300	1200	0.522
	180	6.87	1.16	2900	1550	0.534

Çizelge 7.18. Sistamin varlığında NIPAM monomerinin çözeltide yürüyen ATRP' sinin zamanın bir fonksiyonu olarak BAK verileri

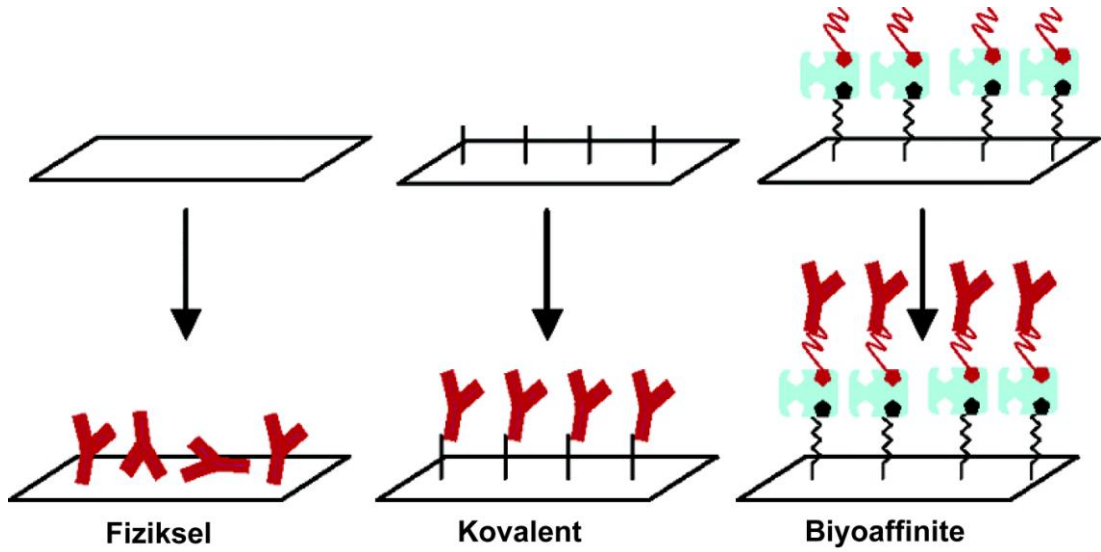
Sistamin derişimi (mol/L)	Zaman (dakika)	% Dönüşüm	HI	M _{n,BAK} (g/mol)	M _{n,teorik} (g/mol)	f
0.007	30	3.13	1.08	900	700	0.778
	60	4.22	1.07	1200	960	0.800
	90	4.99	1.09	1900	1130	0.595
	120	6.83	1.11	2600	1550	0.596
	150	7.56	1.17	3100	1700	0.548
	180	8.03	1.21	3700	1820	0.492
0.014	30	3.06	1.06	820	690	0.841
	60	3.89	1.08	1050	880	0.838
	90	4.57	1.11	1700	1050	0.618
	120	5.49	1.23	2300	1250	0.543
	150	6.81	1.19	2900	1550	0.534
	180	7.85	1.06	3400	1780	0.524
0.028	30	2.94	1.17	760	670	0.882
	60	3.17	1.23	980	720	0.735
	90	3.89	1.09	1400	880	0.629
	120	4.22	1.10	1950	960	0.492
	150	4.89	1.12	2400	1100	0.458
	180	6.19	1.04	3200	1400	0.438
0.056	30	2.58	1.09	650	580	0.892
	60	3.08	1.07	800	700	0.875
	90	3.59	1.08	1100	820	0.745
	120	4.11	1.04	1400	930	0.664
	150	4.76	1.05	1800	1100	0.611
	180	5.29	1.07	2400	1200	0.500
0.112	30	2.12	1.02	600	500	0.833
	60	2.81	1.05	700	650	0.929
	90	3.44	1.04	900	780	0.867
	120	3.86	1.05	990	880	0.889
	150	4.12	1.04	1000	950	0.950
	180	4.81	1.07	1300	1100	0.846

7.4. Biyoaktif Yüzeyler

Antikor temelli immünotestler, bağışıklık sistemi hastalıklarının tanısı ve tedavisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Ayrıca biyomoleküllerin analizinde en hızlı gelişen alandır [253]. Antikor temelli biyosensörler, fiziksel bir çevirici ve antikor tabakasının yüzeye adsorpsiyonu ile hazırlanmaktadır. Bununla birlikte, yüzeye adsorbe olan antikorların konfigürasyonlarının kontrolü biyosensörlerin duyarlılığı ve seçiciliği için çok önemlidir [254,255]. Yüzeye adsorbe olan immüoglobülin G (IgG), anti-immüoglobülin G (anti-IgG) gibi antikorlar protein yapısındadırlar ve hedef antijene yüksek seçicilikle bağlanmaktadır. Bu yüksek seçicilik, farklı yüzeylere adsorbe olan antikorların, immünosensörler, hastalık tanı testleri ve antikor saflaştırılması gibi birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, antikorlar bir katı yüzeye adsorbe oldukları zaman, bağlanma aktiviteleri sulu fazdaki çözünür antikora göre daha düşük olmaktadır. Aktivitedeki bu düşüşün sebeplerinden biri, moleküllerin yüzeyde sterik olarak engellenmesidir. Diğer olası sebep ise, yüzeye adsorbe olan antikor molekülünün gelişigüzel yönlenmesi olabilir. Bu nedenle, antikorların katı yüzeylere adsorpsiyonunda gösterdikleri yönlenme davranışı immünosensörlerin duyarlılığı açısından çok önemlidir [256]. Bundan dolayı, antikor aktifliğinin korunabilmesi için immobilizasyon metodunun seçimi en önemli noktalardan biridir [253]. Katı yüzeyinde antikor moleküllerinin düzgün yönlenmesi immünosensörlerin duyarlılığı kadar seçiciliğinin iyi olması için gereklidir [257]. Antikorlar, fiziksel adsorpsiyon, kovalent bağlanma veya antijen kaplı yüzeyler kullanılarak yönlendirilmiş immobilizasyonla katı yüzeylerde düzenlenebilirler [258]. Protein yapısındaki antikorlar, katı yüzeyler üzerine kolaylıkla fiziksel adsorpsiyonla immobilize olurlar. Protein moleküllerinin denatürasyonundan dolayı bu yöntem basit olmasına karşın tekrarlanabilirliği düşük olduğu için az kullanılmaktadır [259]. Proteinlerin daha spesifik ve güçlü adsorpsiyonu kovalent modifikasyonla gerçekleştirilmektedir[258]. Bununla birlikte, kovalent immobilizasyon, biyomoleküllerin düzensiz yönlenmeleri nedeniyle biyolojik aktivitelerinin düşmesine yol açabilir. Bu sebeple, uygun antijen immobilize

edilmiş yüzeyler kullanılarak antikorların yüzeyde düzgün yönlenmeleri sağlanmaktadır [260].

İyi tanımlanmış bir immünosensörün tasarımı için katı yüzeyine IgG, anti-IgG gibi antikorların immobilizasyonu çok önemlidir. Y şeklindeki IgG, spesifik antijen bağlanma bölgesi olan iki Fab kısmından ve antikor etkileşim bölgesi olan bir Fc (kristallenebilen bölge) kısmından oluşmaktadır. IgG kimyasal immobilizasyon sonucunda yüzeyde düzensiz yönlenmişse Fab bölgeleri gizlenebilir ve bu durumda antikor-antijen bağlanması engellenir. Ayrıca IgG'nin düzensiz yönlenmesi biyolojik aktivitesinin kaybolmasına neden olur [261]. IgG yüzeye immobilize olduğunda Fab bölgeleri antijen-antikor bağlanmasının kolayca gerçekleşebilmesi için yüzeyden ileri doğru gitmelidir. Bu nedenle, IgG'nin yüzeyde yönlendirilmiş immobilizasyonunu sağlamak için protein A ile modifiye edilmiş yüzeyler kullanılmaktadır. Çünkü *Staphylococcus aureus* bakterisinin hücre duvarı bileşeni olan Protein A, pek çok memelideki IgG'nin özellikle Fc kısmına bağlanırken Fab kısımlarını antijen bağlanması için bırakır. Böylece protein A molekülleri IgG antikorlarının yüzeyde yönlenmesini sağlamaktadır [253]. Böylece protein A tabakası üzerine antikor immobilizasyonu, daha etkin immünoreaksiyonlara ve biyosensörün algılama performansının artmasına sebep olur [262].



Şekil 7.56. IgG molekülünün fiziksel, kovalent ve yönlendirilmiş immobilizasyonu

Bae ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 11-Merkaptoundekanoik asit (11-MUA) bağlı altın yüzeyler ve tiyollenmiş Protein G adsorbe edilmiş altın yüzeyler üzerine IgG immobilizasyonu araştırılmış ve Protein G tabakası üzerine IgG immobilizasyonun daha düzgün yönlenmeyle sonuçlandığı bildirilmiştir [261].

Vashist ve grubu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, protein A, protein G ve nötravidin (biyotinlenmiş IgG ile kullanılmış) molekülleri kullanılarak altın kaplı silisyum yüzey üzerinde immünosensörler hazırlanmış ve IgG immobilizasyonu incelenmiştir. En fazla immobilizasyonun Protein A ile hazırlanmış yüzeyler üzerinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir [263].

Bu nedenlerden dolayı çalışmamızda, IgG immobilizasyonundan önce yüzeylere Protein A adsorbe edilmiştir.

Bunlara ek olarak, proteinlerin kontrollü yönlenmesinde biyotin ve streptavidin molekülleri arasındaki güçlü etkileşimler önemli rol oynar [264]. Streptavidin kaplı yüzeyler üzerine biyotinlenmiş biyomoleküllerin immobilizasyonu ile

gerçekleştirilen çalışmalar biyomoleküllerin yönlendirilmiş immobilizasyonu için kullanılmıştır.

Jung ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 2-(biotinamido) etantiyol ve merkaptohexanol ile tasarlanan altın yüzeylere sırasıyla streptavidin, biyotinlenmiş Protein G ve antikorlar (monoklonal ve poliklonal) immobilize edilmiştir. Elde edilen immünosensörler yüzey plazma rezonans ile karakterize edilmiştir [264].

Yam ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise, sistamin kaplı altın yüzeylere N-süksinimit ile modifiye edilmiş biyotin molekülü bağlanmış ve hazırlanan bu yüzeylerin streptavidin molekülünü tanıması incelenmiştir [265].

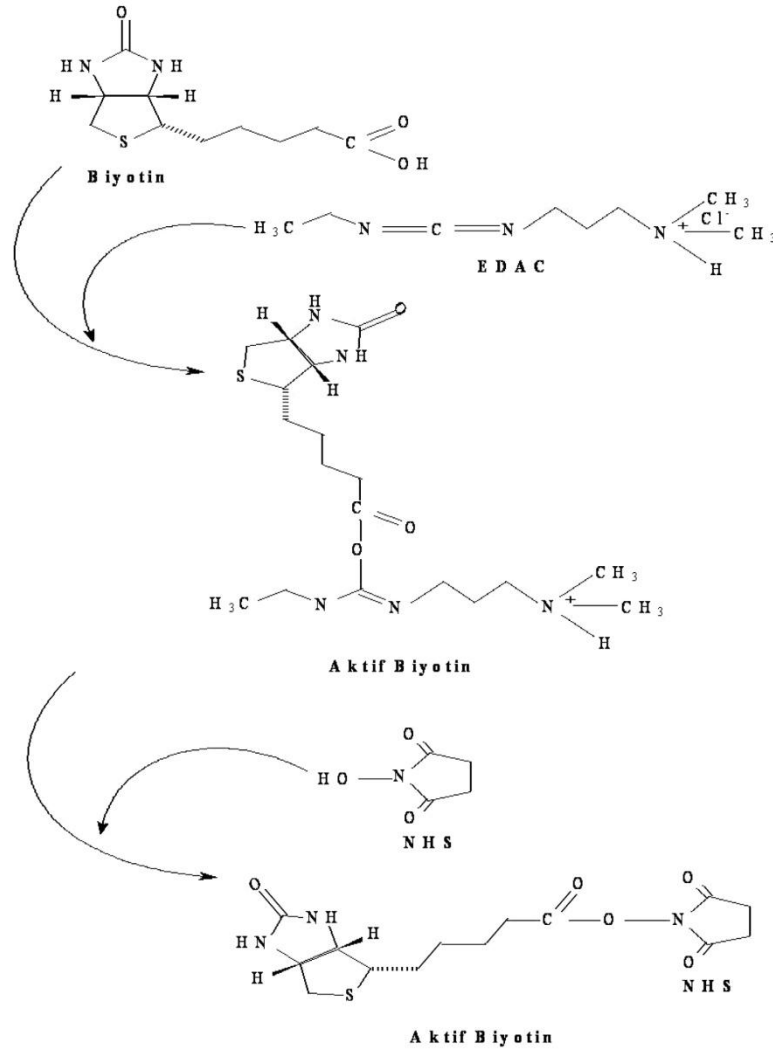
Yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi yönlendirilmiş IgG immobilizasyonu için, biyotin, streptavidin (nötravidin veya avidin türevi) ile Protein A biyomolekülleri kullanılmaktadır.

7.4.1. Amin uçlu PNIPAM fırçalara biyotin bağlanması

Biyotin, literatürde, H vitamini veya B₇ vitamini olarak da adlandırılan ve güncel haberlerde karşımıza sıklıkla "güzellik vitamini" adıyla çıkan bir vitamindir. Kimyasal formülü C₁₀H₁₆N₂O₃S olan biyotin, suda çözünen bir B kompleksi vitaminidir. Kalın bağırsaktaki bakteriler tarafından da üretilen biyotin sağlıklı bir yaşam için gerekli olan önemli bir vitamindir. Yağ, protein ve karbonhidrat metabolizmalarında koenzimdir. Aynı zamanda hücre gelişimine katkıda bulunur, kanın şeker seviyesini ortalama düzeyde tutmaya yardımcı olur. Özellikle kemik iliği için çok önemli olmasının yanı sıra sağlıklı sinir dokuları için de gereklidir. Biyotinin son zamanlarda "güzellik vitamini" olarak anılmasının en büyük sebebi saçlara ve tırnaklara olan pozitif etkisidir. Bugün bu özelliği yüzünden, biyotin birçok kozmetik ürününde bulunmaktadır.

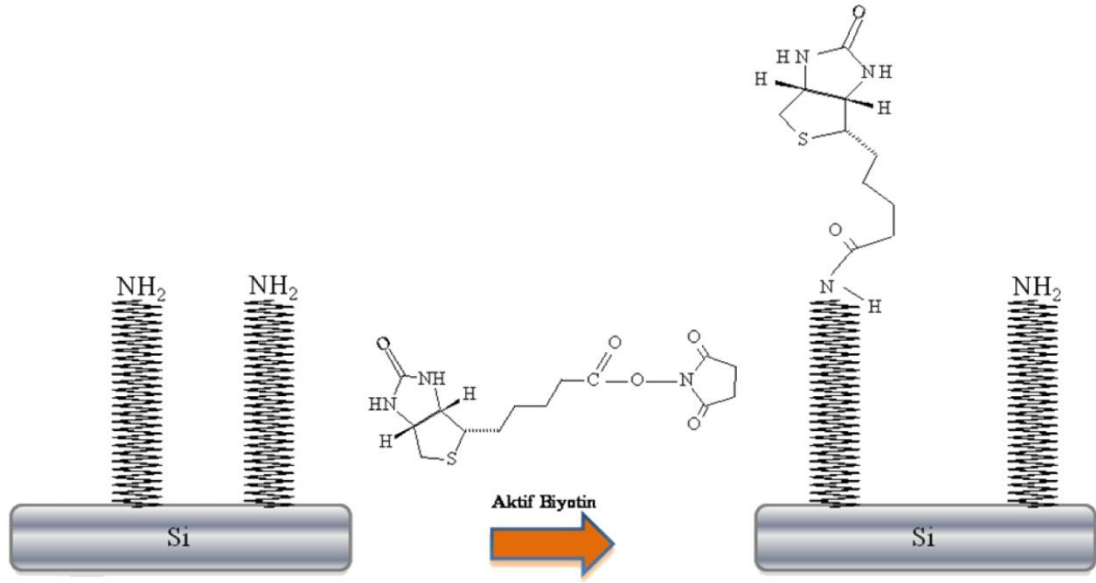
Bu tez çalışmasının amacı doğrultusunda, yüzey kalınlığı ve pürüzlülüğü en düşük, istiflenmesi en sıkı, bağlanma yoğunluğu en yüksek olan 0.112 mol/L sistamin varlığında hazırlanan $-NH_2$ uçlu PNIPAM fırçalar elipsometri kombinasyonlu immünosensör tasarımı için seçilmiştir. Çünkü amin sonlu yüzeyler biyoaktif moleküllerin spesifik olarak bağlanabilmesi için uygun yüzeylerdir [239]. Ayrıca hidroksil sonlu yüzeylerde karboksilik asit uçlu biyotin moleküllerin kovalent bağlanması için aktif uçların olmaması bu yüzeylerin immünosensör tasarımında kullanılmaması için bir etkidir.

Bu amaçla, öncelikle biyotinin asit uçlarının aktif hale gelmesi sağlanmıştır. Bu aktifleşmenin gerçekleşmesi Şekil 7.57' de şematize edilmiştir.



Şekil 7.57. Biyotinün asit ucunun EDAC/NHS varlığında aktiflenmesi

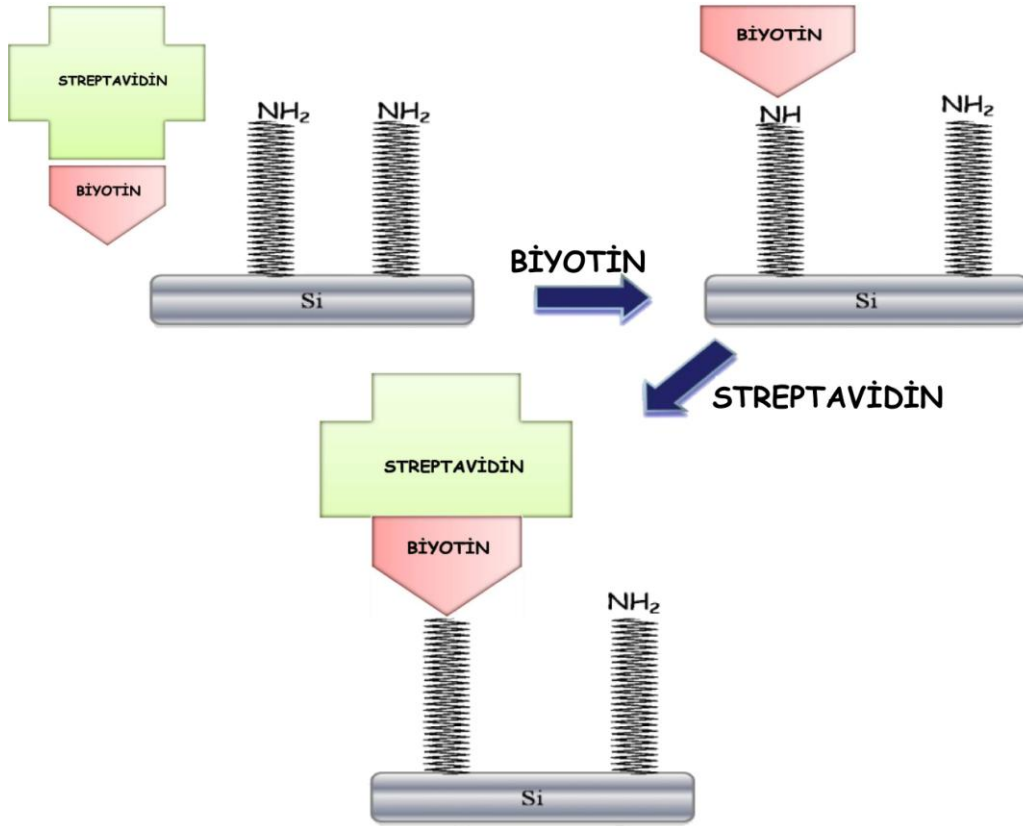
EDAC/NHS varlığında aktif hale gelen biyotin molekülün $-\text{COOH}$ uçları amin molekülü ile seçici bir şekilde amit bağı oluşturmak için hazır durumdadır. İmmünoşansör tasarımı için seçilen PNIPAM- NH_2 sonlu yüzeyler aktif biyotin çözeltilerinde Bölüm 6.6.1' de anlatıldığı gibi bekletilerek amit bağları oluşturulmuştur. Karboksilik asit uçlu biyotin molekülü ile amino uçlu yüzeyin amin grupları arasında 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid (EDAC) ve N-hidroksisüksinimit (NHS) varlığında amit bağları oluşur. Oluşan bu amit bağları amin grubu ile karboksilat grubu arasında seçici bir bağlanmanın olduğunu göstermektedir [265]. Yüzeylere biyotin molekülünün seçici bağlanması Şekil 7.58' de gösterilmiştir.



Şekil 7.58. EDAC/NHS varlığında amit bağı oluşumu

7.4.2. Biotin uçlu polimer fırçalara streptavidin proteininin bağlanması

Amin sonlu yüzeye biyotin molekülünün bağlanmasından sonra, biyotin ile fonksiyonelleştirilen yüzeydeki istiflenmenin belirlenmesi için Bölüm 6.6.2' de anlatıldığı şekilde yüzeye streptavidin molekülü bağlanmıştır. Yüzeydeki biyotin-streptavidin etkileşimleri Şekil 7.59' da gösterilmiştir.



Şekil 7.59. Streptavidin sonlu yüzeylerin şematik gösterimi

Streptavidin ise yumurta akında bulunan, 52.8 kDa molekül ağırlığına sahip bir tür proteindir. Bu iki molekülün birbirleri ile etkileşimi oldukça önemli ve spesifiktir [266-269]. Streptavidin, *Streptomyces avidinii* tarafından salgılanan, biyotine sıkıca bağlanabilen dört eşit bağlanma bölgesine sahip bir proteindir. Bu bölgelerden ikisi aynı bölgedeyken, diğer ikisi karşı bölgededir. Bu bölgeler, streptavidinin dört farklı biyotinlenmiş moleküle aynı anda tersinmez olarak bağlanmasını sağlamaktadır. Bu tersinmez bağlanma ikincil moleküllerin katalitik aktivite, spesifik tanıma gibi biyolojik aktivitelerini minimum düzeyde etkilemektedir. Biotin ile streptavidin arasındaki bu spesifik etkileşim için bağlanma sabiti oldukça yüksektir ($K_a=10^{13} \text{ M}^{-1}$) [264]. Bu özel etkileşim kullanılarak yüzeyler üzerinde akıllı biyolojik aktiviteye sahip tasarımlar yapılabilir. Bağlanma sabitinin bu kadar yüksek olması biyotin-streptavidin sisteminin birçok çalışmada kullanılmasına sebep olmuştur. Bu yüksek bağlanma kapasitesi herhangi bir şekilde biyotinlenmiş molekülün streptavidin kaplı yüzeylere bağlanmasını sağlamaktadır.

Biyotin uçlu yüzeye streptavidin bağlanmasıyla hazırlanan yüzeyin kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Protein kaplı yüzeyin kalınlığı Elipsometre ile ölçülmüştür. 632.8 nm lazer kullanılmış ve ölçümler 70° 'lik açıda alınmıştır. Ayrıca ölçümleri gerçekleştirebilmek için Si, SiO₂, protein tabakası ve hava modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde kırılma indisleri sırasıyla; 3.8650, 1.4605, 1.4600, 1.000 alınmıştır [270]. Ölçümler yüzeyin üç farklı noktasından alınmış ve ortalama değer olarak verilmiştir. Protein tabakası için ölçülen bu kalınlık değeri temel yüzey kalınlığı çıkarılarak belirlenmiştir. De Fejter ve arkadaşları tarafından önerilen kırılma indisi-etkin kalınlık değeri ilişkisini gösteren Eş. 7.17' nin kullanılmasıyla yüzey yoğunluğu hesaplanmıştır [270].

$$\Gamma = h [(n_1 - n_2)/(dn/dc)] \quad (7.17)$$

Burada;

Γ : birim alandaki proteinin yüzey yoğunluğunu,

h : protein tabakasının ortalama kalınlığını,

n_1 : protein tabakasının ortalama refraktif indeksini (1.46),

n_2 : kullanılan tampon çözeltinin kırılma indisini (1.32),

dn/dc : farklı derişimlerdeki protein çözeltilerinin kırılma indislerinin derişimle değişimini (0.21 cm³/g) göstermektedir.

Eş. 7.17 kullanılarak, streptavidin kalınlığı ile kırılma indisi arasında bir ilişki kurularak protein tabakası kalınlığı yüzeye protein bağlanma yoğunluğuna dönüştürülmüştür.

Streptavidin bağlı yüzeyin kalınlığı elipsometre ile 2.51±0.98 nm olarak ölçülmüştür. Ölçülen kalınlık değeri streptavidin proteininin biyotin ile spesifik etkileşmelerinden dolayı yüzeye tek tabaka halinde bağlandığını göstermektedir. Bu kalınlık değerinin Eş. 7.17' de kullanılmasıyla birim

alandaki protein yoğunluğu 1.67 ng/mm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, yüzeyin protein bağlama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

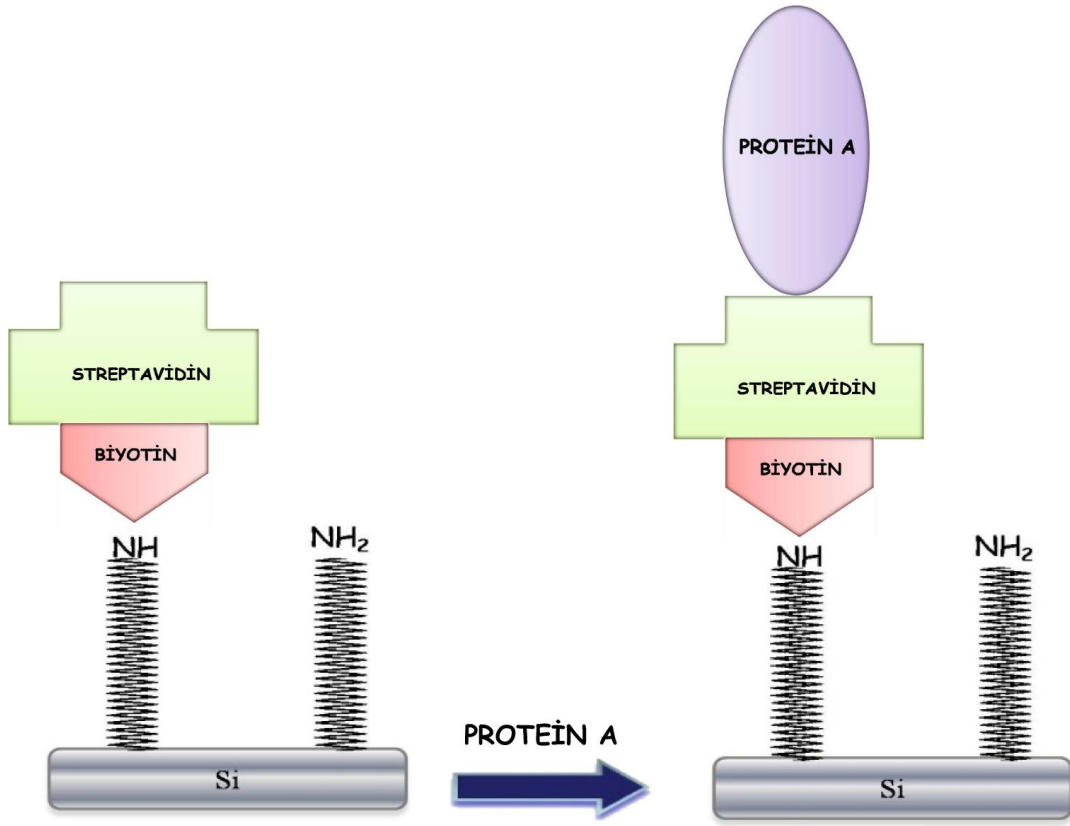
Corn ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, DNA adsorbe olan yüzeye streptavidin bağlandığında protein tabakasının kalınlığı SPR ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla 2.42 nm olarak belirlenmiştir. Yüzeydeki protein yoğunluğunun ise 1.32 ng/mm^2 olduğu bildirilmiştir [271].

Kim ve grubunun yaptığı başka bir çalışmada ise, Poli(amidoamin) bağlı yüzeye biyotin bağlandıktan sonra streptavidin bağlandığında protein tabakasının kalınlığı 3.6 nm olarak ölçülmüştür. De Fejter' in önerdiği eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan yüzeydeki protein yoğunluğunun ise 2.6 ng/mm^2 olduğu bildirilmiştir [270].

7.4.3. Streptavidin uçlu polimer fırçalara protein A adsorpsiyonu

Streptavidin ile fonksiyonelleştirilen yüzeye Bölüm 6.6.3' de anlatıldığı şekilde biyotinlenmiş protein A molekülü bağlanmıştır. Çünkü Protein A, kristal yapısına bağlı olmakla birlikte β tabakalı yapıya sahip, 2.6 nm çapında, 5.7 nm uzunluğunda bir protein türüdür [261]. Protein A' nın yapısında bulunan özel gruplar sayesinde IgG' yi tanıma ve IgG üzerindeki tamamlayıcı bölgeye bağlanma yeteneği vardır. Bu yetenek sayesinde IgG molekülünün yüksek bir derece yönlenmesini sağlar ve immobilize olmuş IgG moleküllerinin serbest halde bulunan IgG moleküllerine yakın bir aktiviteye sahip olmasına olanak verir. Böylece yüksek hassasiyette tanı kitlerinin tasarımına olanak verir. Bu nedenle streptavidin sonlu yüzeyler üzerine ilk olarak protein A adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Streptavidin sonlu yüzeylere protein A molekülünün sıkıca bağlanmasını sağlamak için biyotinlenmiş protein A kullanılmıştır.

Streptavidin sonlu yüzeye biyotinlenmiş protein A bağlanması Şekil 7.60' da şematize edilmiştir.



Şekil 7.60. Protein A uçlu yüzeyin şematik gösterimi

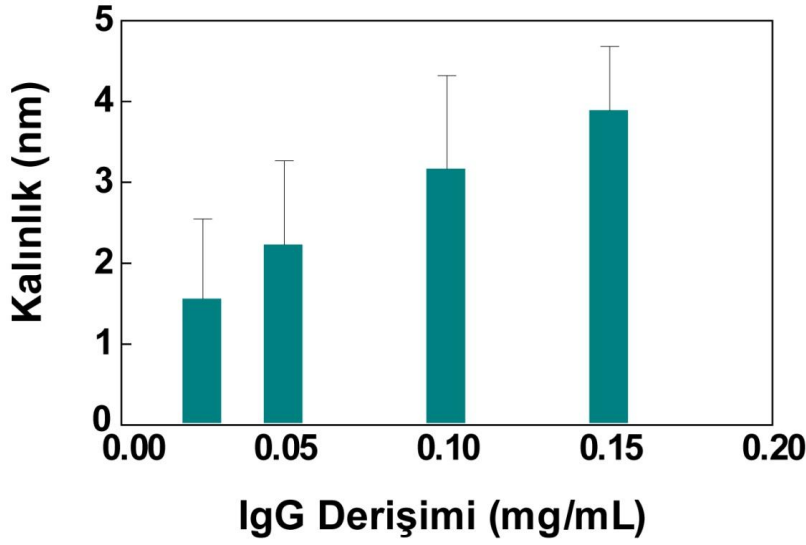
Streptavidin sonlu yüzeye etiketsiz biyotinlenmiş protein A bağlanarak kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Ölçülen ortalama kalınlık değeri Bölüm 7.4.2' de anlatıldığı şekilde yüzey yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmıştır. Eş. 7.17' deki, n_1 değeri protein A molekülü için 1.45 olarak alınmış, dn/dc ise $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak alınmıştır.

Protein A sonlu yüzeyin kalınlığı elipsometre ile $3.72 \pm 1.13 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Ölçülen bu kalınlık değerinin protein A' nın uzunluğundan daha düşük olması, streptavidin ile biyotin arasındaki spesifik etkileşmelerinden dolayı biyotinlenmiş protein A' nın yüzeye tek tabaka halinde adsorbe olmasının bir sonucudur. Bu kalınlık değerinin Eş. 7.17' de kullanılmasıyla birim alandaki protein yoğunluğu 2.69 ng/mm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, yüzeyin yoğun bir şekilde protein A ile kaplandığını göstermektedir.

7.4.4. Protein A sonlu yüzeylerde yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonu

Organizmaya girdiğinde kendisine karşı bir bağışıklık oluşmasına yol açan ve bu cevap sonucu oluşan ürün olan antikor ile spesifik olarak etkileşen antijenin birleşmesi kimyasal bir temele dayanmaktadır. Ancak antijen molekülünün tümü bu birleşmeye katılmaz. Antijen molekülünün yüzeyinde, antikor sentezinde rol oynayan ve sentezlenen kendisine özgü antikor ile birleşmeyi sağlayan, molekülün çıkıntısı şeklinde, “Epitop” adı verilen basit kimyasal yapılar bulunur ve çoğu antijen antikoru ile bu bölgeden etkileşerek birbirlerine bağlanır. Protein A ile İmmunoglobulin G (IgG) arasında etkileşimde ise olay farklıdır. Protein A molekülü, IgG’in Fc (kristallenebilen bölge) kısmı ile spesifik olarak bağlanma özelliğine sahiptir.

Çalışmamızda antijen-antikor etkileşimlerini incelemek üzere hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçalarına sırasıyla biyotin, streptavidin ve proetin A molekülleri bağlanmıştır. Bu işlemlerin ardından hazırlanan çok tabakalı biyolojik aktiviteye sahip yüzey öncelikle 4 farklı derişimde hazırlanan IgG çözeltisinde 3 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerden alınan yüzeylerin kalınlık değerleri elipsometre ile ölçülerek maksimum adsorpsiyonun olduğu antikor derişimi belirlenmiştir. Ölçülen ortalama kalınlık değerlerinin IgG derişimi ile değışimi Şekil 7.61’ de verilmiştir.



Şekil 7.61. Yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonuna derişim etkisi

IgG, 156 kDa molekül ağırlığında ve Y şeklinde, kalınlığı 4 nm yüksekliği ise 12 nm olan bir proteindir. Böylece IgG molekülü yüzeye paralel bir şekilde immobilize olduğunda tabaka kalınlığı 4 nm olmaktadır [261].

Grafik incelendiğinde, IgG derişimi arttıkça tabaka kalınlığının arttığı 0.15 mg/mL IgG derişiminde ise kalınlık değerinin 3.89 ± 0.79 nm olduğu ve bu derişimde IgG molekülünün yüzeye paralel bir şekilde immobilize olduğu söylenebilir. Çünkü protein A molekülünün, IgG moleküllerinin Fab kısımlarını açıkta bırakarak yüzeyde yönelmesini sağladığına bir kanıt olabilir.

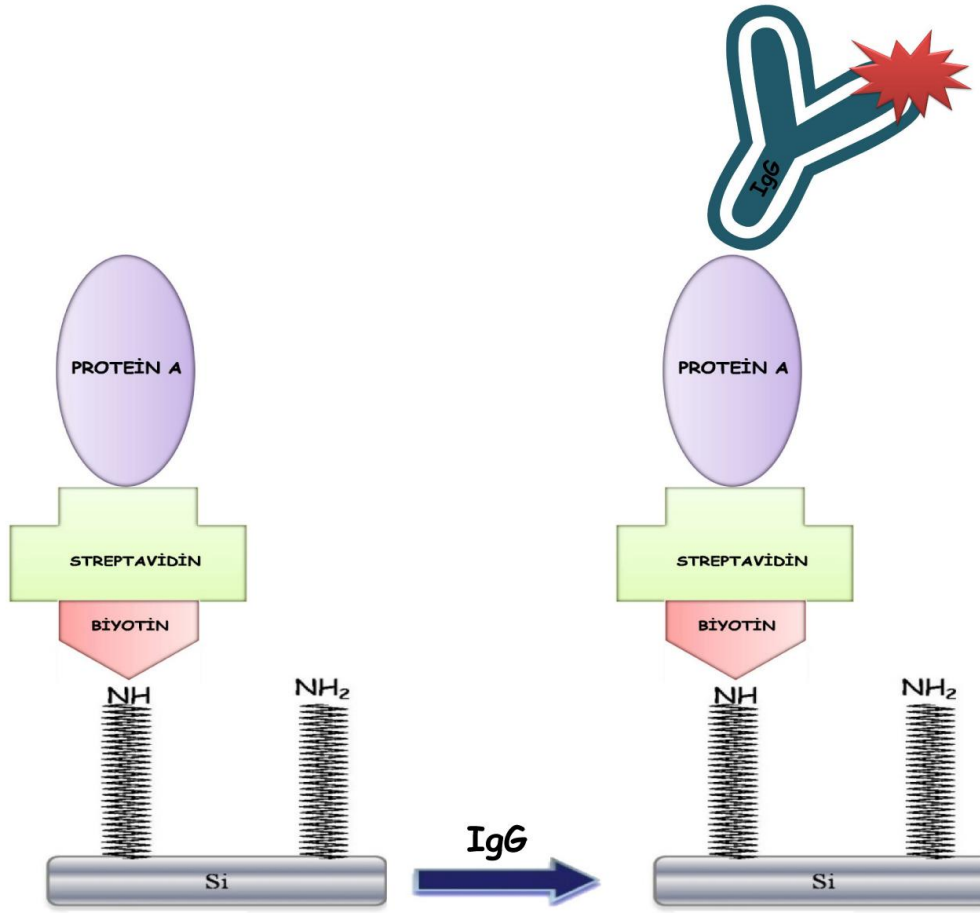
Ayrıca farklı IgG derişimlerindeki kalınlık değerlerinin Eş. 7.17' de kullanılmasıyla yüzey yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 7.19' da verilmiştir. Eş. 7.18' deki, n_1 değeri IgG molekülü için 1.54 ve dn/dc ise $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak alınmıştır [261].

Çizelge 7.19. Yüzey yoğunluğuna IgG derişiminin etkisi

IgG Derişimi (mg/mL)	h (nm)	Γ (ng/mm²)
0.025	1.56±0.99	1.43
0.050	2.23±1.04	2.04
0.100	3.17±1.15	2.91
0.150	3.89±0.79	3.57

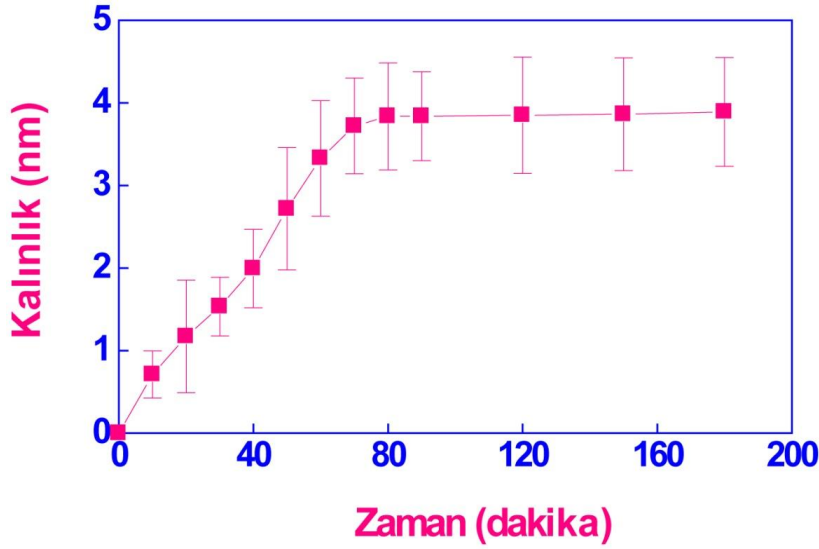
Çizelge 7.19 incelendiğinde IgG derişimi arttıkça yüzey kalınlığının ve yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu artış protein A molekülünün, IgG'in Fc (kristallenebilen bölge) kısmı ile spesifik olarak bağlanarak yüzeyin IgG ile doyurulmasını sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Bu durumda protein A sonlu yüzeyde yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonu Şekil 7.62' de şematize edilmiştir.



Şekil 7.62. Yönlendirilmiş IgG adsorpsiyonunun şematik gösterimi

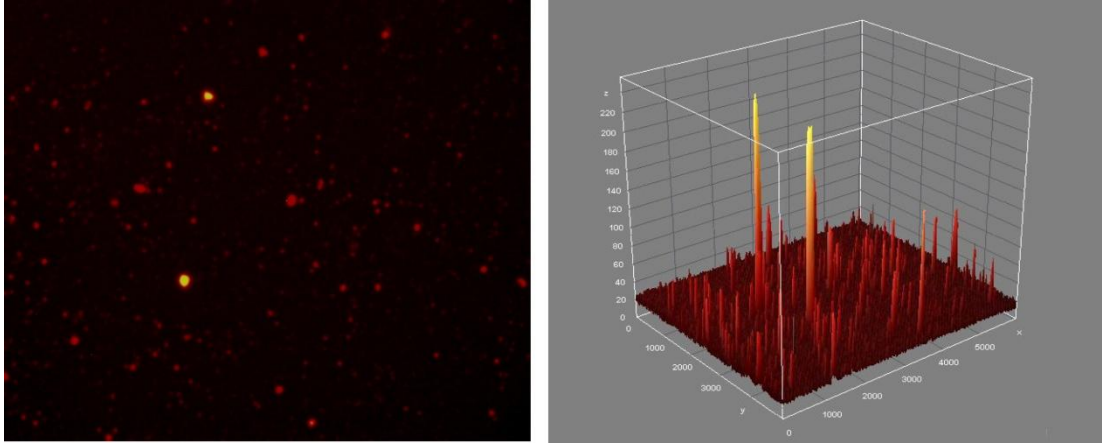
Maksimum IgG adsorpsiyonunun gerçekleştiği derişimin belirlenmesinden sonra bu derişimde yüzeylere maksimum IgG adsorpsiyon süresinin tayini için protein A sonlu yüzey 0.15 mg/mL derişimindeki IgG çözeltisinde farklı zaman aralıklarında bekletilerek yüzey kalınlığının zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen kinetik eğrisi Şekil 7.63' de verilmiştir.



Şekil 7.63. Protein A bağlı yüzeye IgG adsorpsiyon kinetiği

Grafik incelendiğinde IgG molekülünün adsorplandığı yüzeyde 70. dakikaya kadar kalınlık artışı gözlenmektedir. Bu durum, protein A bağlı yüzeydeki antijen-antikor etkileşmelerinin ilk 70 dakikada gerçekleşmesinin bir sonucudur. Bu sürenin sonunda IgG adsorpsiyonuyla yüzey kalınlığının fazla değişmeyerek sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Çünkü bu sürenin sonunda yüzeyler üzerinde bulunan protein A (antijen) molekülünün IgG (antikor) moleküllerine doyarak daha fazla miktarda molekül adsorplayamamaktadır.

Bunlara ek olarak, maksimum IgG adsorpsiyonun olduğu derişim ve sürede protein A uçlu yüzey floresan etiketli IgG çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki antijen-antikor etkileşimlerinin kontrolü yapılmıştır. Floresan etiketli IgG ile hazırlanan immünosensörün 100 büyütme ile alınan 2- ve 3- boyutlu floresan görüntüleri Şekil 7.64' de verilmiştir.



Şekil 7.64. Yönlendirilmiş IgG adsorplanmış yüzeylerin 2- ve 3- boyutlu floresan görüntüleri

Görüntüler incelendiğinde, yüzeyler üzerinde kuvvetli floresan sinyalleri tespit edilmiştir dolayısıyla yüzeye adsorbe olan IgG moleküllerinin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzeydeki antijen molekülleri olan protein A ile IgG antikorunun spesifik etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüzeyde bu kadar yoğun sinyallerin alınması yüzeyde sıkı bir istiflenmenin olduğuna bir kanıt olabilir.

8. SONUÇLAR

- ❖ Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile hidrokssillenerek aktifleştirilen yüzeyin AFM ile RMS değeri 0.412 nm, elipsometre ile kalınlığı 1.7±0.29 nm, su değme açısı 3.00±0.20° olarak ölçülmüştür.
- ❖ 2-BPB bağlı yüzeyin XPS ile gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyonunda 532.30 eV bağlanma enerjisinde O1s, 285 eV bağlanma enerjisinde C1s, 103 eV bağlanma enerjisinde düşük şiddetteki Si2p ve 70.5 eV bağlanma enerjisindeki Br3d piklerinin varlığı 2-BPB başlatıcısının yüzeye kovalent bağlandığının göstermiştir. Başlatıcı bağlı yüzeyin % 42 oksijen, % 44.8 karbon, % 6.9 silisyum ve % 6.3 brom içerdiği belirlenmiştir.
- ❖ 2-BPB bağlı yüzeyin AFM ile RMS değeri 0.624 nm, elipsometre ile kalınlığı 0.68±0.09 nm, su değme açısı 81.15±1.79° olarak ölçülmüştür.
- ❖ 2-BPB' nin yüzey derişimi 1.40 mg/m², bağlanma yoğunluğu 3.91 başlatıcı/nm² ve moleküller arası uzaklık değeri 0.57 nm olarak hesaplanmıştır.
- ❖ YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların XPS ile C1s, N1s, O1s elementlerine ait bağlanma enerjilerinin sırasıyla 285.00 eV, 400.60 eV, 532.20 eV olduğu belirlenmiştir. PNIPAM fırçalarının % 16.8 oksijen, % 66.6 karbon ve % 16.6 azot içerdiği belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların AFM ile RMS değeri 4.729 nm, elipsometre ile kalınlığı 33.52±0.89, su değme açısı 28.50±2.0° olarak ölçülmüştür.

- ❖ YB-ATRP ile hazırlanan PNIPAM fırçaların yüzey derişimi 42.57 mg/m^2 , bağlanma yoğunluğu 1.24 zincir/nm^2 , zincirler arası uzaklık 1.01 nm ve jirasyon yarıçap değeri 1.66 nm olarak bulunmuştur.
- ❖ Sıcaklığa bağlı olarak su değme açıları ölçümlerinden PNIPAM fırçaların 27°C ve 38°C da iki farklı faz geçiş sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Farklı derişim oranlarında $[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]$ kullanılarak YB-ATRP' nin 1. dereceden polimerizasyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Yarı-logaritmik kinetik eğrisinin eğiminden polimerizasyonun görünen hız sabitinin $k_p^g = 6.47 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca çözeltide yürütölen ATRP' nin aktivasyon hız sabiti $k_a = 1.376 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, deaktivasyon hız sabiti $k_d = 249 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve büyüme hız sabiti $k_p = 0.276 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptöetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların XPS C1s, N1s, O1s, S2p elementlerine ait bağlanma enerjilerinin sırasıyla 285.00 eV , 400.00 eV , 532.20 eV ve 165 eV olduğu belirlenmiştir. Çözeltide 2-merkaptöetanol derişimi arttıkça polimer fırçaların S2p ve O1s pik şiddetlerinin arttığı, C1s ve N1s pik şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca PNIPAM-OH fırçalarının zincir aktarım maddesi derişimi 0.007 mol/L 'den 0.112 mol/L ye artmasıyla yüzeydeki bağıl oksijen miktarının $\% 17.9$ ' dan $\% 27.7$ ye arttığı, bağıl azot miktarının $\% 15.3$ ' den $\% 5.7$ ye azaldığı, bağıl karbon miktarının $\% 64.1$ ' den $\% 60.2$ ye azaldığı ve bağıl kükört miktarının $\% 2.7$ den $\% 6.4$ e arttığı belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptöetanol kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların AFM ile RMS değeriinin 2-merkaptöetanol derişiminin 0.007 mol/L den 0.112 mol/L ye artmasıyla 4.717 nm ' den 2.212 nm ye düştüğü, yüzey kalınlıklarının $29.43 \pm 0.91 \text{ nm}$

den 15.07 ± 1.13 nm' ye azaldığı ve su değme açılarının $22.9 \pm 0.7^\circ$ 'den $14.5 \pm 1.5^\circ$ ye düştüğü belirlenmiştir.

- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptetanöl kullanılarak sentezlenen PNIPAM-OH fırçalarının molekül ağırlığının belirlenmesi için serbest çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ile belirlenmiştir. 2-merkaptetanöl derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla monomer dönüşümünün % 62.86' dan % 40.69' a azaldığı, polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarının 18300 g/mol' den 10750 g/mol' e azaldığı ve molekül ağırlık dağılımlarının ise 1.07' den 1.17' ye değiştiği belirlenmiştir. Polimerlerin teorik olarak beklenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları ise 14200 g/mol' den 9200 g/mol' e azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca başlatıcı etkinlik değerlerinin ise 0.776' dan 0.856' ya değiştiği belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde 2-merkaptetanöl kullanılarak hazırlanan PNIPAM-OH fırçaların yüzey derişiminin zincir aktarım maddesi derişimindeki artış ile 37.38 mg/m^2 den 19.14 mg/m^2 ye, bağlanma yoğunluğunun 1.23 zincir/nm^2 den 1.07 zincir/nm^2 ye azaldığı, yüzeydeki zincirleri arası uzaklıkların 1.02 nm den 1.09 nm ye arttığı ve polimerlerin jirasyon yarıçaplarının 1.56 nm den 1.19 nm ye azaldığı bulunmuştur.
- ❖ Polimerlerin beklenen teorik sayıca ortalama molekül ağırlıkları monomer dönüşümleri kullanılarak hesaplanmıştır. PNIPAM-OH polimerlerinin düşük dönüşümleri için çizilen yarı-logaritmik kinetik eğrisinin zincir aktarım maddesi varlığında çözeltide başlatılan ATRP' nin 1. dereceden polimerizasyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Yarı-logaritmik kinetik eğrilerinin eğiminden polimerizasyonun görünen hız sabitlerinin 2-merkaptetanöl derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artışıyla $k_p^g = 6.19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ den $k_p^g = 4.72 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e düştüğü belirlenmiştir.

- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaların XPS C1s, N1s, O1s, S2p elementlerine ait bağlanma enerjilerinin sırasıyla 285.00 eV, 400.00 eV, 532.20 eV ve 165 eV olduğu belirlenmiştir. Çözeltide sistamin derişimi arttıkça polimer fırçaların S2p ve N1s pik şiddetlerinin arttığı, C1s ve O1s pik şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca PNIPAM-NH₂ fırçalarının zincir aktarım maddesi derişimi 0.007 mol/L'den 0.112 mol/L' ye artmasıyla yüzeydeki bağıl oksijen miktarının % 15.4' den % 6.3' e azaldığı, bağıl azot miktarının % 17.2' den % 27.9' a arttığı, bağıl karbon miktarının % 64.2' den % 58.2' ye azaldığı ve bağıl kükürt miktarının % 3.2' den % 7.6' ya arttığı belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaların AFM ile RMS değerlerinin sistamin derişiminin 0.007mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla 4.312 nm' den 2.123 nm' ye düştüğü, yüzey kalınlıklarının 27.51±0.58 nm' den 14.23±1.08 nm' ye azaldığı ve su değme açılarının 27.92±1.4°den 16.3±1.1°' ye düştüğü belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde sistamin kullanılarak sentezlenen PNIPAM-NH₂ fırçalarının, çözeltideki sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artmasıyla monomer dönüşümünün % 57.43' den % 37.28' e azaldığı, polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarının 16400 g/mol' den 10200 g/mol' e azaldığı ve molekül ağırlık dağılımlarının ise 1.10' dan 1.16' ya değiştiği bulunmuştur. Polimerlerin teorik olarak beklenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları ise 13000 g/mol' den 8500 g/mol' e azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca başlatıcı etkinlik değerlerinin ise 0.776' dan 0.856' ya değiştiği belirlenmiştir.
- ❖ YB-ATRP ile beş farklı derişimde sistamin kullanılarak hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaların yüzey derişiminin zincir aktarım maddesi

derişimindeki artış ile 34.94 mg/m²' den 18.07 mg/m²' ye, bağlanma yoğunluğunun 1.28 zincir/nm²' den 1.07 zincir/nm²' ye düştüğü, yüzeydeki zincirleri arası uzaklıkların 1.02 nm' den 1.09 nm' ye arttığı ve polimerlerin jirasyon yarıçaplarının 1.47 nm' den 1.16 nm' ye azaldığı belirlenmiştir.

- ❖ Polimerlerin beklenen teorik sayıca ortalama molekül ağırlıkları monomer dönüşümleri kullanılarak hesaplanmıştır. PNIPAM-NH₂ polimerlerinin düşük dönüşümleri için çizilen yarı-logaritmik kinetik eğrisinin zincir aktarım maddesi varlığında çözeltide başlatılan ATRP' nin 1. dereceden polimerizasyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Yarı-logaritmik kinetik eğrilerinin eğiminden polimerizasyonun görünen hız sabitlerinin sistamin derişiminin 0.007 mol/L' den 0.112 mol/L' ye artışıyla $k_p^g = 6.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ' den $k_p^g = 2.98 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ' e azaldığı bulunmuştur.
- ❖ 0.112 mol/L sistamin varlığında hazırlanan PNIPAM-NH₂ fırçaları immünosensör tasarımı için seçilmiştir. Amin sonlu PNIPAM fırçalara biyotin molekülünün bağlanmasının ardından streptavidin molekülü bağlanmıştır. Streptavidin sonlu yüzeyin kalınlığı elipsometre ile $2.51 \pm 0.98 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Kalınlık değeri kullanılarak birim alandaki streptavidin yoğunluğu 1.67 ng/mm^2 olarak hesaplanmıştır.
- ❖ Streptavidin ile fonksiyonel hale getirilen yüzeye biyotinlenmiş protein A molekülü bağlanmıştır. Protein A uçlu yüzeyin kalınlığı elipsometre ile $3.72 \pm 1.13 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Birim alandaki streptavidin yoğunluğu 2.69 ng/mm^2 olarak hesaplanmıştır.
- ❖ Protein A bağlı yüzeye 4 farklı derişimde IgG bağlandığında yüzeylerin kalınlık değerleri sırasıyla $1.56 \pm 0.99 \text{ nm}$, $2.23 \pm 1.04 \text{ nm}$, $3.17 \pm 1.15 \text{ nm}$ ve $3.89 \pm 0.79 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Birim alandaki IgG yoğunlukları ise sırasıyla 1.43 ng/mm^2 , 2.04 ng/mm^2 , 2.91 ng/mm^2 ve 3.57 ng/mm^2 olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Taylor,J., “New Dimensions for Manufacturing. A Strategy for Nanotechnology”, **UK Advisory Group on Nanotechnology Publishing**, London, 16, (2002).
2. Meyer, M., Persson, O., Power, Y, “Nanotechnology Expert Group and Eurotech Data Mapping Excellence In Nanotechnologies Preparatory Study”, **Nanotechnology Expert Group and Eurotech Data, European Commission**, 7, (2001).
3. Lehn, J.M. “Supramolecular Chemistry”, **Journal of Chemical Sciences**,106:915-922, (1994).
4. Denizci, Ö.M., “Bilişim Çağında Nanoteknoloji Olgusu ve İletişim Sürecine Yansımaları”, Doktora Tezi, **Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, İstanbul, 106, (2008).
5. Nanoteknoloji Strateji Grubu, “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri”, **Vizyon 2023 Projesi**, Ankara,16-17, (2004).
6. Cheng, J., Sheldon, E.L., Wu, L., Uribe, A., Gerrue, L.O., Carrino, J., Heller, M.J., O’Connel, J.P., “Preparation and hybridization analysis of DNA / RNA from E. Coli on Microfabricated bioelectronic chips”, **Nature Biotechnology**, 16: 541-546, (1998).
7. Kim, T.E., Park, S.W., Cho, N.Y., Chai, S.Y., Yong, T.S., Nahm, B.H., Lee, J., Nah, G., “Quantitative measurment of serum allergen specific Ig E on protein chip”, **Exp. Mol. Med.**, 34: 152-158, (2003).
8. Vericat, C., Vela, M.E., Salvarezza, R.C., “Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics”, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 7: 3258-3268, (2005).
9. Schreiber,F., “Structure and growth of self-assembling monolayers”, **Progress in Surface Science**, 65: 151-256, (2000).
- 10.Prucker, O., R  he, J., “Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators”, **Macromolecules**, 31: 592-601, (1998).
- 11.Edmondson, S., Osborne, V.L., Huck, W.T.S., “Polymer Brushes via surface-initiated polymerization ”**Chemical Society Reviews**, 33: 14-22, (2004).

12. Wu, T., Efimenko, K., Vlček, P., Šubr, V., Genzer, J., "Formation and Properties of Anchored Polymers with a Gradual Variation of Grafting Densities on Flat Substrates", **Macromolecules**, 36: 2448-2453, (2003).
13. Osborne, V. L., Jones, D. M., Huck, W. T. S., "Controlled growth of triblock polyelectrolyte brushes", **Chemical Communications**, 17: 1838-1839, (2002).
14. Kong, X., Kawai, T., Abe, J., Iyoda, T., "Amphiphilic polymer brushes grown from the silicon surface by atom transfer radical polymerization", **Macromolecules**, 34: 1837-1844, (2001).
15. 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 prepared by atom transfer radical polymerization", **Macromolecules**, 35: 4960-4967, (2002).
16. Advincula, R.C., Brittain, W.J., Caster, K.C., R  he, J., "Polymer Brushes", **WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA**, Germany, 1-77, (2004).
17. Advincula, R.C., "Surface Initiated Polymerization from Nanoparticle Surfaces", **Journal of Dispersion Science and Technology**, 24:343-361, (2003).
18. Grest, G.S., "Polymers in Confined Environments", **Advance in Polymer Science**, 138:149-183, (1999).
19. Klein, J., Kamiyama, Y., Yoshizawa, H., Israelachvili, J.N., Fredrickson, G.H., Pincus, P., Fetters, L.J., "Lubrication forces between surfaces bearing polymer brushes", **Macromolecules**, 26:5552-5560, (1993).
20. Reiter, G., Khanna, R., "Real-time determination of the slippage length in autophobic polymer dewetting", **Physical Review Letters**, 85:2753-2756, (2000).
21. Reiter, G., Khanna, R., "Kinetics of Autophobic Dewetting of Polymer Films", **Langmuir**, 16:6351-6357, (2000).
22. Reiter, G., Auroy, P., Auvray, L., "Instabilities of Thin Polymer Films on Layers of Chemically Identical Grafted Molecules", **Macromolecules**, 29:2150-2157, (1996).
23. Hooper, A. E., Werho, D., Hopson, T., Palmer, O., "Evaluation of amine and amide-terminated self assembled monolayers as molecular glues for Au and SiO₂ substrates", **Surface and Interface Analysis**, 31: 809-814, (2001).

24. Smith, K. R., Lewis, A. P., Weiss, S. P., "Patterning self-assembled monolayers", ***Progress in Surface Science***, 75: 1-65, (2004).
25. Tiller, J. C., Lee, S. B., Lewis, K., Klibanov, A. M., "Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-*N*-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria", ***Biotechnology and Bioengineering***, 79: 465-471, (2002).
26. Kelley, T.W.; Schorr, P.A.; Johnson, K.D.; Tirrell, M.; Frisbie, C.D. Direct force measurements at polymer brush surfaces by atomic force microscopy. ***Macromolecules***, 31: 4297–4300, (1998).
27. Hong, J., Gennes, P.G., "Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem", ***Macromolecules***, 26: 520-525, (1993).
28. Joanny, J.F., "Lubrication by molten polymer brushes", ***Langmuir***, 8: 989-998, (1992).
29. Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., Klok, H.A., "Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications", ***Chemical Reviews***, 109:5437-5527, (2009).
30. Ravindranath, R., Ajikumar, P.K., Bahulayan, S., Hanafiah, N.B.M, Baba, A. , Advincula, R.C., Knoll, W., Valiyaveetil, S., "Ultrathin Conjugated Polymer Network Films of Carbazole Functionalized Poly(*p*-Phenylenes) via Electropolymerization", ***The Journal of Physical Chemistry***, 23:6336-6343, (2007).
31. Sakellariou, G., Park, M., Advincula, R., Mays, J. W., Hadjichristidis, N., "Homopolymer and block copolymer brushes on gold by living anionic surface-initiated polymerization in a polar solvent", ***Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry***, 44: 769-782, (2006).
32. Belder, G. F., Brinke, G. T., Hadziioannou, G., "Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers", ***Langmuir***, 13: 4102-4105, (1997).
33. Beyer, D. , Knoll, W., Ringsdorf, H., Elender, G., Sackmann, E., "Covalently attached polymer mono- and multilayers on silanized glass substrates", ***Thin Solid Films***, 284-285:825-828, (1996).
34. Yang, M., Koutsos, V., Zaiser, M., "Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study", ***The Journal of Physical Chemistry***, 109:10009-100014, (2005).

35. Ryu, D. Y., Shin, K., Drockenmuller, E., Hawker, C. J., Russell, T. P., "A generalized approach to the modification of solid surfaces", **Science**, 308: 236-239, (2005).
36. Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P., Hawker, C., "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes", **Science**, 275: 1458-1460, (1997).
37. Sidorenko, A., Zhai, X.W., Simon, F., Pleul, D., Tsukruk, V. V., "Hyperbranched Molecules with Epoxy-Functionalized Terminal Branches: Grafting to a Solid Surface", **Macromolecules**, 35: 5131-5139, (2002).
38. Mezzenga, R., Boogh, L., Manson, J.A.E., "Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy-Amine Groups", **Macromolecules**, 33:4373-4379, (2000).
39. Sidorenko, A., Zhai, X.W., Peleshanko, S., Greco, A., Shevchenko, V.V., Tsukruk, V.V., "Hyperbranched Polyesters on Solid Surfaces", **Langmuir**, 17:5924-5931, (2001).
40. Sidorenko, A., Zhai, X.W., Greco, A., Tsukruk, V.V., "Hyperbranched Polymer Layers as Multifunctional Interfaces", **Langmuir**, 18:3408-3412, (2002).
41. Coulembier, O., Degee, P., Gerbaux, P., Wantier, P., Barbaud, C., Flammang, R., Guerin, P., Dubois, P., "Synthesis of Amphiphilic Poly((R,S)- β -malic acid)-graft-poly(ϵ -caprolactone): "Grafting From" and "Grafting Through" Approaches", **Macromolecules**, 38:3141-3150,(2005).
42. Cheng, C., Powell, K.T., Khoshdel, E., Wooley, K.L., "Polydimethylsiloxane- (PDMS-) Grafted Fluorocopolymers by a "Grafting through" Strategy Based on Atom Transfer Radical (Co)polymerization" **Macromolecules**, 40:7195-7207, (2007).
43. El-Salmawi, K.M., Abu Zaid, M.M., Ibraheim, S.M., El-Naggar, A.M., Zahran, A.H., "Sorption of dye wastes by poly(vinyl alcohol)/poly(carboxymethyl cellulose) blend grafted through a radiation method", **Journal of Applied Polymer Science**, 82:136-142, (2001).
44. Kaneyoshi, H., Matyjaszewski, K., "Synthesis of a linear polyethylene macromonomer and preparation of polystyrene-graft-polyethylene copolymers via grafting-through atom transfer radical polymerization", **Journal of Applied Polymer Science**, 105:3-13, (2007).

45. Biesalski, D., Johannsmann, J., R  he, J., "Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush", ***Journal of Chemical Physics***, 117:4988-4994, (2002).
46. Biesalski, D., R  he, J., "Synthesis of a poly(p-styrenesulfonate) brush via surface-initiated polymerization", ***Macromolecules***, 36:1222-1227, (2003).
47. Tran, Y., Auroy, P., "Synthesis of Poly(styrene sulfonate) Brushes", ***Journal of the American Chemical Society***, 123:3644-3654, (2001).
48. Zhou, Q., Fan, X., Xia, C., Mays, J., Cristofoli, W., Advincula, R., "Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of Styrene from Clay Nanoparticles Using Surface Bound 1,1-Diphenylethylene (DPE) Initiators", ***Langmuir***, 18:4511-4518, (2002).
49. Advincula, R., Zhou, Q., Park, M., Wang, S., Mays, J., Sakellariou, G., Pispas, S., Hadjichristidis, N., "Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiO_x) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers", ***Langmuir***, 18:8672-8684, (2002).
50. Quirk, R.P., Mathers, R.T., Cregger, T., Foster, M.D., "Anionic Synthesis of Block Copolymer Brushes Grafted from a 1,1-Diphenylethylene Monolayer", ***Macromolecules***, 35:9964-9974, (2002).
51. Fan, X., Xia, C., Fulghum, T., Park, M.K., Locklin, J., Advincula, R.C., "Polymer Brushes Grafted from Clay Nanoparticles Adsorbed on a Planar Substrate by Free Radical Surface-Initiated Polymerization", ***Langmuir***, 19:916-923, (2003).
52. Jordan, R., "Surface-Initiated Polymerization I", ***Advanced Polymer Science***, 197: 1-45, (2006).
53. Matyjaszewski, K., Wang, J.S., "Controlled/Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes", ***Journal of the American Chemical Society***, 117:5614-5615, (1995).
54. Matyjaszewski, K., Lin, C.H., "Exchange reactions in the living cationic polymerization of alkenes", ***Macromolecular Chemistry Macromolecular Symposium***, 47: 221-237, (1991).
55. Litvinienko, G., M  ller, A.H.E., "General Kinetic Analysis and Comparison of Molecular Weight Distributions for Various Mechanisms of Activity Exchange in Living Polymerizations", ***Macromolecules***, 30: 1253-1266, (1997).

56. Szwarc, M., "Living Polymers" **Nature**, 178, 1168-1169, (1956).
57. Matyjaszewski, K., Davis, T.P., "Handbook of Radical Polymerization", **Wiley-Interscience A John Wiley & Sons, Inc. Publication**, USA, 362-406, (2002).
58. Matyjaszewski, K., "From "Living" Carbocationic to "Living" Radical Polymerization", **Journal of Macromolecular Science, Part A Pure Applied Chemistry**, 31:989-1000, (1994).
59. Matyjaszewski, K., Lin, Sigwalt, P., "Unified approach to living and non-living cationic polymerization of alkenes", **Polymer International**, 35:1-26, (1994).
60. Patten, T.E., Matyjaszewski, K., "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials", **Advanced Materials**, 10: 901-910, (1998).
61. Coessens, V., Pintaur, T., Matyjaszewski, K., "Functional Polymers by atom transfer radical polymerization", **Progressive Polymer Science**, 26:337-377, (2001).
62. Matyjaszewski, K., Xia, J.H., "Atom transfer radical polymerization", **Chemical Reviews**, 101: 2921-2990, (2001).
63. Liu, Y., Klep, V., Zdyrko, B., Luzinov, I., "Polymer Grafting via ATRP Initiated from Macroinitiator Synthesized on Surface", **Langmuir**, 20:6710-6718, (2004).
64. Kong, X., Kawai, T., Abe, J., Iyoda, T., "Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 34:1837-1844, (2001).
65. Matyjaszewski, K., Paik, H.J., Zhou, P., Diamanti, S.J., "Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 34:5125-5134, (2001).
66. Neugebauer, D., Matyjaszewski, K., "Copolymerization of *N,N*-Dimethylacrylamide with *n*-Butyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 36:2598-2603, (2003).

67. Hong, S.C., Lutz, J.F., Inoue, Y., Strissel, C., Nuyken, D., Matyjaszewski, K., "Use of an Immobilized/Soluble Hybrid ATRP Catalyst System for the Preparation of Block Copolymers, Random Copolymers, and Polymers with High Degree of Chain End Functionality", **Macromolecules**, 36:1075-1082, (2003).
68. Pyun, J., Jia, S., Kowalewski, T., Patterson, G.D., Matyjaszewski, K., "Synthesis and Characterization of Organic/Inorganic Hybrid Nanoparticles: Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films", **Macromolecules**, 36:5094-5104, (2003).
69. Hong, S.C., Paik, H.J., Matyjaszewski, K., "An Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System for Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 34:5099-5102, (2001).
70. Hong, S.C., Matyjaszewski, K., "Fundamentals of Supported Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Application of an Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System to ATRP", **Macromolecules**, 35:7592-7605, (2002).
71. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization", **Macromolecules**, 28:1721-1723, (1995).
72. Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T., Shipp, D.A., "Controlled/Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems", **Macromolecules**, 31:1527-1534, (1998).
73. Inoue, Y., Matyjaszewski, K., "Dual Catalyst System for Atom Transfer Radical Polymerization Based on a Halogen-Free Neutral Cu(I) Complex", **Macromolecules**, 36:7432-7438, (2003).
74. Singha, N.K., Klumperman, B., "Atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) using CuSCN as the catalyst", **Macromolecular Rapid Communications**, 21:1116-1120, (2000).
75. Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., "Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts", **Macromolecules**, 33:6746-6751, (2000).

76. Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., "Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene: $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$ Initiating Systems", **Macromolecules**, 32:2420-2424, (1999).
77. Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., "Design of initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by ruthenium(II) complex", **Tetrahedron**, 53:15445-15457, (1997).
78. Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., Wang, J.L., Grimaud, T., Patten, T.E., "Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 31:6836-6840, (1998).
79. Summers, G.J., Beebejaun, B.M.P., Summers, C.A., "Synthesis of aromatic carboxyl functionalized polymers by atom transfer radical polymerization", **Polymer International**, 49:1722-1728, (2000).
80. Zhang, X., Matyjaszewski, K., "Synthesis of Functional Polystyrenes by Atom Transfer Radical Polymerization Using Protected and Unprotected Carboxylic Acid Initiators", **Macromolecules**, 32:7349-7353, (1999).
81. Goto, A., Fukuda, T., "Determination of the activation rate constants of alkyl halide initiators for atom transfer radical polymerization", **Macromolecular Rapid Communications**, 20:633-636, (1999).
82. Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., "Reversible Activation of Carbon-Halogen Bonds by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$: Halogen Exchange Reactions in Living Radical Polymerization", **Macromolecules**, 33:2189-2824, (2000).
83. Shipp, D.A., Wang, J.L., Matyjaszewski, K., "Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 31:8005, (1998).
84. Tong, J.D., Moineau, G., Leclere, Ph., Bredas, J.L., Lazzaroni, R., Jerome, R., "Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) Triblocks. Ligated Anionic Polymerization Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 33:470-479, (2000).
85. Leclere, P., Moineau, G., Minet, M., Dubois, P., Jerome, R., Bredas, J.L., Lazzaroni, R., "Direct Observation of Microdomain Morphology in "All-Acrylic" Thermoplastic Elastomers Synthesized via Living Radical Polymerization", **Langmuir**, 15:3915-3919, (1999).

86. Moineau, G., Minet, M., Teyssie, P., Jerome, R., "Direct Observation of Microdomain Morphology in "Synthesis of fully acrylic thermoplastic elastomers by atom transfer radical polymerization (ATRP), 2. Effect of the catalyst on the molecular control and the rheological properties of the triblock copolymers", **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201:1108-1114, (2000).
87. Wang, J.S., Matyjaszewski, K., "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process", **Macromolecules**, 28:7901-7910, (1995).
88. Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T., Wei, M., "Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene", **Tetrahedron**, 53:15321-15329, (1997).
89. Brandts, J.A.M., Van de Geijn, P., Van Faassen, E.E., Boersma, J., van Koten, G., "Controlled radical polymerization of styrene in the presence of lithium molybdate(V) complexes and benzylic halides", **Journal of Organometallic Chemistry**, 584:246, (2000).
90. Del Rio, I., Van Koten G., Lutz, M., Spek, A.L., "Haloalkane C-X Bond Activation by a Ruthenium(II) Complex: X-ray Characterization of a Ruthenium(III) Intermediate Species in the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", **Organometallics**, 19:361-364, (2000).
91. Simal, F., Demonceau, A., Noels, A.F., "Kharasch addition and controlled atom transfer radical polymerisation (ATRP) of vinyl monomers catalysed by Grubbs' ruthenium-carbene complexes", **Tetrahedron Letters**, 40:5689-5693, (1999).
92. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., "Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis", **Macromolecules**, 29:3665-3668, (1996).
93. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., Teyssie, P., "Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides", **Macromolecules**, 29:8576-8582, (1996).
94. Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M., Sawamoto, M., "Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", **Macromolecules**, 30:2249-2253, (1997).

95. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssies, P., Jerome, R., "Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride", **Macromolecules**, 30:7631-7633, (1997).
96. Woodworth, B.E., Metzner, Z., Matyjaszewski, K., "Copper Triflate as a Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Acrylate", **Macromolecules**, 31:7999-8004, (1998).
97. Xia, J., Zhang, X., Matyjaszewski, K., "In Transition Metal Macromolecular Design", **Boffa, L.S., Novak, B.M. Eds. ACS Symposium Series**, American Chemical Society, Washington DC, 760:207-223, (2000).
98. Tang, W., Nanda, A. K., Matyjaszewski, K., "Effect of [pyridylmethanimine]/[CuI] ratio, ligand, solvent and temperature on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization", **Macromolecular Chemistry and Physics**, 206:1171-1177, (2005).
99. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J., McDermott, N.E., "Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes", **Macromolecules**, 30:8161-8164, (1997).
100. Bedranek, M., Biedron, T., Kubisa, P., "Studies of atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates by MALDI TOF mass spectrometry", **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201:58-66, (2000).
101. Acar, M.H., Biçak, N., "Synthesis of Hexylated Triethylenetetramine: New Ligand for Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 41:1677-1680, (2003).
102. Matyjaszewski, K., "Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization", **Chemistry-A European Journal**, 5:3095-3104, (1999).
103. Matyjaszewski, K., "New Catalysts for Controlled/Living Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)", **Science and Technology Catalysis**, 45:3-11, (2002).
104. Jain, P., Dai, J., Baker, G.L., Bruneing, M.L., "Rapid Synthesis of Functional Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of An Acidic Monomer", **Macromolecules**, 41:8413-8417, (2008).

105. Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Vairon, J.P., "Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1phenylethane/Copper(I)Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide", **Macromolecules**, 32:1432-1437, (1999).
106. Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J., "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene", **Journal of the American Chemical Society**, 119:674-680, (1997).
107. Matyjaszewski, K., "Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations", **Boffa, L.S., Novak, B.M. Eds. ACS Symposium Series**, American Chemical Society, Washington DC, 768:2-26, (2000).
108. Lodge, T.P., Muthukumar, M., "Physical Chemistry of Polymers: Entropy, Interactions and Dynamics", **The Journal of Physical Chemistry A**, 100:13275-13292, (1996).
109. Huang, X.Y., Wirth, M.J., "Surface-Initiated Radical Polymerization on Porous Silica", **Analytical Chemistry**, 69:4577-4580, (1997).
110. Huang, X.Y., Doneski, L.J., Wirth, M.J., "Surface-Confined Living Radical Polymerization for Coatings in Capillary Electrophoresis", **Analytical Chemistry**, 70:4023-4029, (1998).
111. Ejaz, M., Yamamoto, S., Ohno, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., "Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir-Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques", **Macromolecules**, 31:5934-5936, (1998).
112. Husseman, M., Malmstroem, E.E., Mcnamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D.G., Hedrick, J.L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T.P., Hawker, C.J., "Controlled Synthesis of Polymer Brushes by "Living" Free Radical Polymerization Techniques", **Macromolecules**, 32:1424-1431, (1999).
113. Devaux, C., Chapel, J.P., Beyou, E., Chaumont, P., "Controlled structure and density of "living" polystyrene brushes on flat silica surfaces", **The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics**, 7:345, (2002).

114. Fischer, H., "The Persistent Radical Effect In "Living" Radical Polymerization", **Macromolecules**, 30:5666-5672, (1997).
115. Fischer, H., "The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations", **Chemical Reviews**, 101:3581-3610, (2001).
116. Yoshikawa, C., Goto, A., Fukuda, T., "Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization", **Macromolecules**, 35:5801-5807, (2002).
117. Matyjaszewski, K., Miller, P.J., Shukla, N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokalam, B.B., Siclovan, T.M., Kickelbick, G., Vallant, T., Hoffmann, H. Pakula, T., "Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator", **Macromolecules**, 32:8716-8724,(1999).
118. Xiao, D., Wirth, M.J., "Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide on Silica", **Macromolecules**, 35:2919-2925, (2002).
119. Yamamoto, S., Ejaz, M., Tsujii, Y., Fukuda, T., "Surface Interaction Forces of Well-Defined, High-Density Polymer Brushes Studied by Atomic Force Microscopy. 2. Effect of Graft Density", **Macromolecules**, 33:5608-5612, (2000).
120. Ejaz, M., Yamamoto, S., Tsujii, Y., Fukuda, T., "Fabrication of Patterned High-Density Polymer Graft Surfaces. 1. Amplification of Phase-Separated Morphology of Organosilane Blend Monolayer by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 35:1412-1418, (2002).
121. Jones, D.M., Brown, A.A., Huck, W.T.S., "Surface-Initiated Polymerizations in Aqueous Media: Effect of Initiator Density", *Langmuir*, 18:1265-1269, (2002).
122. Fischer, H., "The persistent radical effect in controlled radical polymerizations", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 37:1885-1901, (1999).
123. Tang, W., Matyjaszewski, K., "Kinetic modelling of normal ATRP, normal ATRP with $[Cu^{II}]_0$, reverse ATRP and SR&NI ATRP", **Macromolecular Journals**, 17: 359-375, (2008).

124. Behling, R. E., Williams, B.A., Staade, B. L., Wolf, J. N., Cochran, E. W., "Influence of graft density on kinetics on surface-initiated ATRP of polystyrene from montmorillonite", **Macromolecules**, 42: 1867-1872, (2009).
125. Tang, C., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., "Preparation of Polyacrylonitrile-*block*-poly(*n*-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes" **Macromolecules**, 36:1465-1473, (2003).
126. Zhao, B., Brittain, W.J., Zhou, W., Cheng, S.Z.D., "Nanopattern Formation from Tethered PS-*b*-PMMA Brushes upon Treatment with Selective Solvents", **Journal of the American Chemical Society**, 122:2407-2408, (2000).
127. Zhao, B., Brittain, W.J., "Synthesis of Tethered Polystyrene-*block*-Poly(methyl methacrylate) Monolayer on a Silicate Substrate by Sequential Carbocationic Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization", **Journal of the American Chemical Society**, 121:3557-3558, (1999).
128. Sedjo, R.A., Mirous, B.K., Brittain, W.J., "Synthesis of Polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) Brushes by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization" **Macromolecules**, 33:1492-1493, (2000).
129. Huang, W., Kim, J.B., Baker, G.L., Bruening, M.L., "Preparation of Amphiphilic Triblock Copolymer Brushes for Surface Patterning", **Nanotechnology**, 14:1075-1080, (2003).
130. Ramakrishnan, A., Dhamodharan, R., R  he, J., "Growth of Poly(methyl methacrylate) Brushes on Silicon Surfaces by Atom Transfer Radical Polymerization", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 44:1758-1769, (2006).
131. Desai, S.M., Solanky, S.S., Mandale, A.B., Rathore, K., Singh, R.P., "Controlled Grafting of N-isopropylacrylamide Brushes onto Self-standing Isotactic Polypropylene Thin films: Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **Polymer**, 44:7645-7649, (2003).
132. Chen, R., Feng, W., Zhu, S., Botton, G., Ong, B., Wu, Y., "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Grafting of Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) from Flat Silicon Wafer Surfaces", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 44:1252-1262, (2006).

133. Tsarevsky, N.V., Braunecker W.,A., Tang W., Brooks S., Matyjaszewski K., Weisman, G.R., Wong E.H., "Copper-based ATRP Catalysts of Very High Activity Derived from Dimethyl cross-bridged Cyclam", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 257:132-140, (2006).
134. Guo.Z., ChenY., Zhou, W., Huang, Z., Hu, Y, Wan, M., Bai, F., "Facilely Dispersible Magnetic Nanoparticles Prepared by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", ***Materials Letters***, 62:4542-4544, (2008).
135. Park, J.T., Koh, F.H., Koh, J.K., Kim, J.H., "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization from TiO₂ Nanoparticles", ***Applied Surface Science***, 255: 3739-3744, (2009).
136. Lippa, P.B., Sokoll, L.J., Chan, D.W., "Immunosensors-Principles and Applications to Clinical Chemistry", ***Clinica Chimica Acta***, 314:1-26, (2001).
137. D'Orazio, P., "Biosensors in Clinical Chemistry", ***Clinica Chimica Acta***, 334:41-69, (2003).
138. Rogers, K.R., "Principles of Affinity-based Biosensors", ***Molecular Biotechnology***, 14:109-129, (2000).
139. Stefan, R.I., Van Staden, J.F., Aboul-Enein, H.Y., "Immunosensors in Clinical Analysis", ***Analytical and Bioanalytical Chemistry***, 366:659-668, (2000)
140. Rhoades, C.J., Williams, M.A., Kelsey, S.M., Newland, A.C., "Monocyte-macrophage system as targets for immunomodulation by intravenous immunoglobulin" ***Blood Reviews***, 14:14-30, (2000).
141. Barr, T.L., "Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ***CRC Press, Inc***, USA, 5-28, (1994).
142. Binning, G., Quate, C.F., Gerber, C., "Atomic force microscope", ***Physics Review Letters***, 56:930, (1986).
143. Lang, H., Hegner, M., Gerber, C., "Nanomechanical Cantilever Array Sensors", ***Springer Handbook of Nanotechnology- Part B***, Springer Berlin Heidelberg, 2nd Revision, 443-460, (2007).
144. Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotov, A.V., Katayama, M., "Surface Science An Introduction", ***Advanced Text in Physics***, Springer Berlin, 166,229,378,382, (2003).

145. Çınar, M. O., Ülgen, S. D., Çubukçu, E., Koçum, İ. C., "Molekül algılama amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi" **Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, BİYOMUT**, İstanbul, 230-234, (2005).
146. Wu, G., Datar, R. H., Hansen, K. M., Thundat, T., Cote, R. J., Majumdar, A., "Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers.", **Nature Biotechnology**, 19: 856-860, (2001).
147. Stuart, J. K., Hlady, V., "Reflection interference contrast microscopy combined with scanning force microscopy verifies the nature of protein ligand interaction force measurements", **Biophysical Journal**, 76: 500-508, (1999).
148. Lo, Y.S., Simons, J., Beebe, T. P. Jr., "Temperature dependence of individual ligand-receptor bond-rupture forces studied by atomic force microscopy.", **Journal of Physical Chemistry**, 106:9847-9852, (2002).
149. Burtchakousky, E.G., "Ellipsometric method for investigation of the optical anizotropy of thin films: Theory and Calculations", **Thin Solid Films**, 307:192-199, (1997).
150. Jung, G., Jahne, E., "Optical properties of film-substrate systems with an anisotropic, spatially varying dielectric function of the surface layer.", **Thin Solid Films**, 348: 279-284, (1999).
151. Kavcar, N., "İnce filmlerde optik yöntemlere kısa bir bakış", **Cumhuriyet Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi**, Sivas, 3:177-190, (1985).
152. Çelik, G., "İnce filmlerin optik özelliklerinin elipsometrik yöntemle tayini", Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 16-18, (2000).
153. Yücel, B.M., " Film örnekleri üzerinde zamanla kendiliğinden oluşan yüzey katmanlarının elipsometrik yöntemle incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 21-23, (1992).
154. Çelik, G., Şafak, H., "Bir cam malzemenin kırılma indisinin elipsometrik yöntemle belirlenmesi", **Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi 20**, Konya, 39-47, (2002).
155. 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).

156. Wang, A., Tang, H., Cao, T., Salley, S. O., Simon, K. Y., "In vitro stability of organosilane self-assembled monolayers and multiplayers", **Journal of Colloid and Interface Science**, 291: 438-447, (2005).
157. Erbil, Y., Demirel, A.L., Avci, Y., Mert, O., "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", **Science**, 299:1377-1380, (2003).
158. Li, W., Amirfazli, A., "A Thermodynamic Approach for Determining The Contact Angle Hysteresis for Superhydrophobic Surfaces", **Journal of Colloid and Interface Science**, 292:195-201, (2005).
159. Singh, J., Whitten, J.E., "Adsorption of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces and Adsorbate Interaction with Thermally Deposited Gold", **The Journal of Physical Chemistry C**, 112:19088-19096, (2008).
160. Toworfe, G.K., Composte, R.J., Shapiro, I.M., Ducheyne, P., "Nucleation and growth of calcium phosphate on amine-, carboxyl- and hydroxyl-silane self-assembled monolayers ", **Biomaterials**, 27:631-642, (2006).
161. Kulkarni, S. A., Mirji, S. A., Mandale, A. B., Gupta, R. P., Vijayamohanan, K. P., "Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self assembled monolayer on Si(001) substrate", **Materials Letters**, 59: 3890-389, (2005).
162. Kim, J.B., Huang, W., Bruening, M.L., Baker, G.L., "Synthesis of Triblock Copolymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 35:5410-5416, (2002).
163. Yuan, W., Oouji, W. J. V., 'Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates', **Journal of Colloid and Interface Science**, 185:197-209, (1997).
164. Kong, X., Kawai, T., Abe, J., Iyoda, T., "Amphiphilic Polymer Brushes grown from the Silicon Surface by Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 34:1837-1844, (2001).
165. Zhang, K., Li, H., Zhang, H., Zhao, S., Wang, D., Wang, J., "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Spherical Silicon Gel in Water-Borne System at Ambient Temperature", **Materials Chemistry and Physics**, 96:477-482, (2006).
166. Edmondson, S., Huck, W.T.S., "Controlled Growth and Subsequent Chemical Modification of Poly(glycidyl methacrylate) Brushes on Silicon Wafers", **Journal of Materials Chemistry**, 14:730-734, (2004).

167. Balamurugan, S., Mendez, S., Balamurugan, S.S., O'Brien II, M.J., Lopez, G.P., "Thermal Response of Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Probed by Surface Plasmon Resonance", **Langmuir**, 19:2545-2549, (2003).
168. Henn, G., Bucknall, D.G., Stamm, M., Vanhoorne, P., Jerome, R., "Chain End Effects and Dewetting in Thin Polymer Films", **Macromolecules**, 29:4305-4313, (1996).
169. Iyer, K.S., Luzinov, I., "Effect of Macromolecular Anchoring Layer Thickness and Molecular Weight on Polymer Grafting", **Macromolecules**, 37:9538-9545, (2004).
170. Samadi, A., Husson, S.M., Liu, Y., Luzinov, I., Kilbey II, S.M., "Low-Temperature Growth of Thick Polystyrene Brushes via ATRP", **Macromolecular Rapid Communications**, 26:1829-1834, (2005).
171. Hu, Y., Xiaohu, Y., Rongshi, C., "Investigation Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water with Its Thermohistory", **Journal of Polymer Science Science Part B: Polymer Physics**, 38:1188-1192, (2000).
172. Qiu, X.P., Tanaka, F., Winnik, F.M., "Temperature-Induced Phase Transition of Well-Defined Cyclic Poly(N-isopropylacrylamide)s in Aqueous Solution", **Macromolecules**, 40:7069-7071, (2007).
173. Xu, J., Ye, J., Liu, "Synthesis of Well-Defined Cyclic Poly(N-isopropylacrylamide) via Click Chemistry and Its Unique Thermal Phase Transition Behavior", **Macromolecules**, 40:9103-9110, (2007).
174. Ye, J., Xu, J., Hu, J., Wang, X., Zhang, G., Liu, S., Wu, C., "Comparative Study of Temperature-Induced Association of Cyclic and Linear Poly(N-isopropylacrylamide) Chains in Dilute Solutions by Laser Light Scattering and Stopped-Flow Temperature Jump", **Macromolecules**, 41:4416-4422, (2008).
175. Takei, Y.G., Aoki, T., Sanui, K., Ogata, N., Sakurai, Y., Okano, T., "Dynamic Contact Angle Measurement of Temperature-Responsive Surface Properties for Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Surfaces", **Macromolecules**, 27:6163-6166, (1994).
176. Zhang, J., Pelton, R., Deng, Y., "Temperature-Dependent Contact Angles of Water on Poly(N-isopropylacrylamide) Gels", **Langmuir**, 11:2301-2302, (1995).

177. Jones, D.M., Smith, J.R., Huck, W.T.S., Alexander, C., "Variable Adhesion of Micropatterned Thermoresponsive Polymer Brushes: AFM Investigations of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Brushes Prepared by Surface-Initiated Polymerizations ", ***Advanced Materials***, 14:1130-1134, (2002).
178. Rao, G.V.R., Krug, M.E., Balamurugan, S., Xu, H., Xu, Q., Lopez, G.P., "Synthesis and Characterization of Silica–Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hybrid Membranes: Switchable Molecular Filters", ***Chemistry of Materials***, 14:5075-5080, (2002).
179. Von Recum, H., Okano, T., Kim, S.W., "Growth factor release from thermally reversible tissue culture substrates", ***Journal of Controlled Release***, 55:121-130, (1998).
180. Ista, L.K., Perez-Luna, V.H., Lopez, G.P., "Surface-Grafted, Environmentally Sensitive Polymers for Biofilm Release", ***Applied and Environmental Microbiology***, 65:1603-1609, (1999).
181. Pan, Y.V., Wesley, R.A., Luginbuhl, R.; Denton, D.D., Ratner, B.D., "Plasma Polymerized *N*-Isopropylacrylamide: Synthesis and Characterization of a Smart Thermally Responsive Coating", ***Biomacromolecules***, 2:32-36, (2001).
182. Yin, W., Chen, M., Lu, T., Akashi, M., Huang, X., "Study on Interaction Between Tb(III) and Poly(*N*-isopropylacrylamide)", ***European Polymer Journal***, 42:1305-1312, (2006).
183. Cho, E.C., Kim, Y.D., Cho, K., "Thermally Responsive Poly(*N*-isopropylacrylamide) Monolayer on Gold: Synthesis, Surface Characterization and Protein Interaction/Adsorption Studies", ***Polymer***, 45:3195-3204, (2004).
184. Cho, E.C., Kim, Y.D., Cho, K., "Temperature-Dependent Intermolecular Force Measurement of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Grafted Surface with Protein", ***Journal of Colloid and Interface Science*** 286:479-486, (2005).
185. Sun, C., Zhou, F., Shi, L., Yu, B., Gao, P., Zhang, J., Liu, W., "Tribiological Properties of Chemically Bonded Polyimide Films on Silicon with Polyglycidyl methacrylate Brush as Adhesive Layer", ***Applied Surface Science***, 253:1729-1735, (2006).
186. Beamson, G., Briggs, D., "High Resolution XPS of Organic Polymers", ***John Wiley and Sons***, Newyork, 85, (1992).

187. Kidoaki, S., Ohya, S., Nakayama, Y., Matsuda, T., "Thermoresponsive Structural Change of a Poly(N-isopropylacrylamide) Graft Layer Measured with an Atomic Force Microscope", **Langmuir**, 17:2402-2407, (2001).
188. Ista, L.K., Mendez, S., Perez-Luna, V.H., Lopez, G.P., "Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide) on Initiator-Modified Self-Assembled Monolayers", **Langmuir**, 17:2552-2555, (2001).
189. Cole, A.M., Voelcker, H.N., Thissen, H., Griesser, J.H., "Stimuli-responsive interfaces and systems for the control of protein-surface and cell-surface interactions", **Biomaterials**, 30:1827-1850, (2009).
190. Chen, T., Zhang, J., Chang, D.P., Garcia, A., Zauscher, S., "Fabrication of Micropatterned Stimulus-Responsive Polymer-Brush "Anemone" ", **Advanced Materials**, 21:1-5, (2009).
191. Montagne, F., Polesel-Maris, J., Pugin, R., Heinzelmann, H., "Poly(N-isopropylacrylamide) Thin Films Densely Grafted onto Gold Surface: Preparation, Characterization, and Dynamic AFM Study of Temperature-Induced Chain Conformational Changes", **Langmuir**, 25:983-991, (2009).
192. Plunkett, K.N., Zhu, X., Moore, J.S., Leckband, D.E., "PNIPAM Chain Collapse Depends on the Molecular Weight and Grafting Density", **Langmuir**, 22:4259-4266, (2006).
193. Li, J., Chen, X., Chang, Y.C., "Preparation of End-Grafted Polymer Brushes by Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of Vaporized Vinyl Monomers", **Langmuir**, 21:9562-9567, (2005).
194. Yim, H., Kent, M.S., Mendez, S., Balamurugan, S.S., Balamurugan, S., Lopez, G.P., Satija, S., "Temperature-Dependent Conformational Change of PNIPAM Grafted Chains at High Surface Density in Water", **Langmuir**, 37:1994-1997, (2004).
195. Wang, X., Tu, H., Braun, P.W., "Length Scale Heterogeneity in Lateral Gradients of Poly(N-isopropylacrylamide) Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Coupled with In-Plane Electrochemical Potential Gradients", **Langmuir**, 22:817-823, (2006).
196. Yim, H., Kent, M.S., Mendez, S., Lopez, G.P., Satija, S., Seo, Y., "Effects of Grafting Density and Molecular Weight on the Temperature-Dependent Conformational Change of Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Chains in Water", **Macromolecules**, 39:3420-3426, (2006).

197. Yim, H., Kent, M.S., Huber, D.L., Satija, S., Majewski, J., Smith, G.S., "Conformation of En-Tethered PNIPAM Chains in Water and in Acetone by Neutron Reflectivity", **Macromolecules**, 36:5244-5251, (2003).
198. Yim, H., Kent, M.S., Satija, S., Mendez, S., Balamurugan, S.S., Balamurugan, S., Lopez, G.P., "Study of the conformational change of poly(N-isopropylacrylamide)-grafted chains in water with neutron reflection: Molecular weight dependence at high grafting density", **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 42:3302-3310, (2004).
199. Zhao, B., Brittain, W.J., "Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules", **Progress in Polymer Science**, 25:677-710, (2000).
200. Zhang, G., "Study on Conformation Change of Thermally Sensitive Linear Grafted Poly(N-isopropylacrylamide) Chains by Quartz Crystal Microbalance", **Macromolecules**, 37:6553-6557, (2004).
201. Bain, C.D., Whitesides, G.M., "Depth Sensitivity of Wetting: Monolayers of .Omega.-Mercapto ethers on Gold", **Journal of the American Chemical Society**, 110:5897-5898, (1988).
202. Shan, J., Chen, J., Nuopponen, M., Tenhu, H., "Two Phase Transitions of Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Bound to Gold Nanoparticles", **Langmuir**, 20:4671-4676, (2004).
203. Zhulina, E.B., Borisov, O.V., Pryamitsyn, V.A., Birshtein, T.M., "Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains", **Macromolecules**, 24:140-149, (1991).
204. Johnson, R. E., Dettre, R. H., "Dynamic contact angles and contact angle hysteresis.", **Journal of Colloid and Interface Science**, 62:205-212, (1977).
205. Schwartz, L.W., Garoff, S., "Contact angle hysteresis on heterogeneous surfaces", **Langmuir**, 1:219-230, (1985).
206. Wang, J. H., Claesson, P.M., Parker, J. L., Yasuda, H., "Dynamic contact angles and contact angle hysteresis of plasma polymers", **Langmuir**, 10, 3887-3897, (1994).
207. Drelich, J., "Static contact angles for liquids at heterogeneous solid surfaces.", **Polish Journal of Chemistry**, 71: 525-549, (1997).
208. Extrand, C.W., "Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces", **Langmuir**, 18:7991-7999, (2002).

209. Good, R.J., "A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with a Theory of Hysteresis", ***Journal of the American Chemical Society***, 74:5041-5042, (1952).
210. Timmons, C.O., Zisman, W.A., "The effect of liquid structure on contact angle hysteresis ", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 22:165-171, (1966).
211. Tomlinson, M.R., Efimenko, K., Genzer, J., "Study of Kinetics and Macroinitiator Efficiency in Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", ***Macromolecules***, 39:9049-9056, (2006).
212. Yu, K., Wang, H., Xue, L., Han, Y., "Stimuli-Responsive Polyelectrolyte Block Copolymer Brushes Synthesized from the Si Wafer via Atom Transfer Radical Polymerization", ***Langmuir***, 23:1443-1452, (2007).
213. Jones, D.M., Huck, W.T.S., "Controlled Surface-Initiated Polymerizations in Aqueous Media", ***Advanced Materials***, 13:1256-1259, (2001).
214. Bao, Z., Bruening, M.L., Baker, G.L., "Rapid Growth of Polymer Brushes from Immobilized Initiators", ***Journal of the American Chemical Society***, 128:9056-9060, (2006).
215. Kim, J.B., Huang, W., Miller, M.D., Baker, G.L., Bruening, M.L., "Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry***, 41:386-394, (2003).
216. Tomlinson, M.R., Genzer, J., "Formation of Grafted Macromolecular Assemblies with a Gradual Variation of Molecular Weight on Solid Substrates", ***Macromolecules***, 36:3449-3451, (2003).
217. Genzer, J., "In Silico Polymerization: Computer Simulation of Controlled Radical Polymerization in Bulk and on Flat Surfaces", ***Macromolecules***, 39:7157-7169, (2003).
218. Huang, W., Kim, J.B., Bruening, M.L., Baker, G.L., "Functionalization of Surfaces by Water-Accelerated Atom-Transfer Radical Polymerization of Hydroxyethyl Methacrylate and Subsequent Derivatization", ***Macromolecules***, 35:1175-1179, (2002).
219. Werne, V., Patten, T.E., "Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerizations from Surfaces", ***Journal of the American Chemical Society***, 123:7497-7505, (2001).

220. Ohno, K., Koh, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., "Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization", **Macromolecules**, 35:8689-8993, (2002).
221. Yu, W.H., Kang, E.T., Neoh, K.G., "Controlled Grafting of Well-Defined Polymers on Hydrogen-Terminated Silicon Substrates by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **The Journal of Physical Chemistry B**, 107:10198-10205, (2003).
222. He, X., Yang, W., Pei, X., "Preparation, Characterization and Tunable Wettability of Poly(ionic liquid) Brushes via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 41:4615-4621, (2008).
223. Lego, B., François, M., Skene, W.G., Giasson, S., "Polymer Brush Covalently Attached OH-Functionalized Mica Surface via Surface-Initiated ATRP: Control of Grafting Density and Polymer Chain Length", **Langmuir**, 25:5313-5321, (2009).
224. Queffelec, J., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., "Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst", **Macromolecules**, 33:8629-8639, (2000).
225. Wu, T., Zhang, Y., Wang, X., Liu, S., "Fabrication of Hybrid Nanoparticles Densely Grafted with Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes of Controlled Thickness via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", **Chemistry of Materials**, 20:101-109, (2008).
226. Zeng, F., Shen, Y., Zhu, S., Pelton, R., "Synthesis and Characterization of Comb-Branched Polyelectrolytes. 1. Preparation of Cationic Macromonomer of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 33:1628-1635, (2000).
227. Zhang, X., Matyjaszewski, K., "Synthesis of Functional Polystyrenes by Atom Transfer Radical Polymerization Using Protected and Unprotected Carboxylic Acid Initiators", **Macromolecules**, 32:7349-7353, (1999).
228. Shen, Y., Zhu, S., Zeng, F., Pelton, R.H., "Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Silica Gel Supported Copper Bromide/Multidentate Amine", **Macromolecules**, 33:5427-5431, (2000).
229. Tang, W., Matyjaszewski, K., "Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP", **Macromolecules**, 39:4953, (2006).

230. Liu, S., Zhou, F., Di, D., Jiang, S., "Surface-confined radical chain transfer: The intermediate reaction for chemically attaching polymer films on porous silica for chromatographic application", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects***, 244:87-93, (2004).
231. Zhou, F., Liu, W.M., Chen, D.C., "A novel way to prepare ultra-thin polymer films through surface radical chain-transfer reaction", ***Chemical Communications***, 24:2446-2447, (2001).
232. Forster, D.J., Heuts, J.P.A., Davis, T.P., "Conventional and Catalytic Chain Transfer in the Free-Radical Polymerization of 2-phenoxyethyl methacrylate", ***Polymer***, 41:1385-1390, (2000).
233. Song, C.E., Lim, J.S., Kim, S.C., Lee, K.J., Chi, D.Y., "Immobilisation of ketone catalyst: a method to prevent ketone catalyst from decomposing during dioxirane-mediated epoxidation of alkenes", ***Chemical Communications***, 23:2415-2416, (2000).
234. Murthy, K.S., Ganesh, K., Kishore, K., "Poly(styrene disulfide) and poly(styrene tetrasulfide) as chain transfer agents in the radical polymerization of styrene", ***Polymer***, 37:5541-5543, (1996).
235. Fadeev, A.Y., McCarthy, T.J., "A New Route to Covalently Attached Monolayers: Reaction of Hydridosilanes with Titanium and Other Metal Surfaces", ***Journal of the American Chemical Society***, 121:12184-12185, (1999).
236. Watts, J.F., Wolstenholme, J., "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", ***John Wiley&Sons Ltd. The Atrium***, England, 1-164, (2003).
237. Drummond I.W., " XPS: instrumentation and performance in Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ***Im Publications***, Chichester, 5:117-144, (2003).
238. Artyushkova, K., Fulghum, J.E., "XPS imaging in Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy ", ***Im Publications***, Chichester, 24:677-704, (2003).
239. Sieval, A.B., Linke, R., Heij, G., Meijer, G., Zuilhof, H., Sudhölter, E.J.R., "Amino-Terminated Organic Monolayers on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces", ***Langmuir***, 17:7554-7559, (2001).
240. Briggs, D., "Surface Analyses of Polymers by XPS and Static SIMS", ***Cambridge University Press***, Cambridge, 47-73, (1998).

241. Tougaard, S., "Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape", ***Surface interface analysis***, 26:249-269, (1998).
242. Appoh, F.E., Long, Y.T., Kraatz, H.B., "Study of Peptide Dendrimers Having a Ferrocene Core Supported on Mercaptoundecanoic Acid", ***Langmuir***, 22:10515-10522, (2006).
243. Lau, K.H.A., Huang, C., Yakovlev, N., Chen, Z.K., O'Shea, S.J., "Direct Adsorption and Monolayer Self-Assembly of Acetyl-Protected Dithiols", ***Langmuir***, 22:2968-2971, (2006).
244. Esplandiu, M. J., Noeske, P.L.M., "XPS investigations on the interactions of 1,6-hexanedithiol/Au(1 1 1) layers with metallic and ionic silver species", ***Applied Surface Science***, 199:166-182, (2002).
245. Rieley, H., Kendall, G.K., Zemicael, F.W., Smith, T.L., Yang, S.H., "X-ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au", ***Langmuir***, 14:5147-5153, (1998).
246. Stapleton, J.J., Harder, P., Daniel, T.A., Reinard, M.D., Yao, Y.X., Price, D.W., Tour, J. M., Allara, D.L., "Self-Assembled Oligo(phenylene-ethynylene) Molecular Electronic Switch Monolayers on Gold: Structures and Chemical Stability", ***Langmuir***, 19:8245-8255, (2003).
247. Morf, P., Raimondi, F., Nothofer, H.G., Schnyder, B., Yasuda, A., Wessels, J.M., Jung, T.A., "Dithiocarbamates: Functional and Versatile Linkers for the Formation of Self-Assembled Monolayers", ***Langmuir***, 22:658-663, (2006).
248. Ahmad, H., Tauer, K., "Effects of Chain Transfer Agent on the Radical Polymerization of Styrene in Non-aqueous Dispersion", ***Colloid and Polymer Science***, 281:686-689, (2003).
249. Whang, B.C.Y., Lichti, G., Gilbert, R.G., Napper, D.H., Sangster, D.F., "The Effects of a Chain Transfer Agent on the Kinetics of the Emulsion Polymerization of Styrene", ***Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition***, 18:711-716, (1980).
250. Gaynor, S.G., "Vinyl Chloride as a Chain Transfer Agent in Olefin Polymerizations: Preparation of Highly Branched and End Functional Polyolefins", ***Macromolecules***, 36:4692-4698, (2003).

251. Chen, R., Feng, W., Zhu, S., Botton, G., Ong, G., Wu, Y., "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) methacrylate from Flat Silicon Wafer", ***Polymer***, 47:1119-1123, (2006).
252. Liu, Y., Klep, V., Zdyrko, B., Luzinov, I., "Synthesis of High-Density Grafted Polymer Layers with Thickness and Grafting Density Gradients", ***Langmuir***, 21:11806-11813, (2006).
253. Lee, W., Oh, B.K., Bae, Y.M., Paek, S.H., Lee, W.H., Choi, J.W., "Fabrication of self-assembled protein A monolayer and its application as as immunosensor", ***Biosensors and Bioelectronics***, 19:185-192, (2003).
254. Shin, E., Lee, S., Lee, K., Lee, Y., "A detection kit for *Aeromonas hydrophilia* using antibody sensitized latex ", ***Journal of Microbial Biotechnology***, 10:595-598, (2000).
255. Guilbault, G.G., Hock, B., Schmid, R., "A piezoelectric immunosensor for atrazine in drink water", ***Biosensors and Bioelectronics***, 7:411-419, (1992).
256. Kanno, S., Yanagida, Y., Haruyama, T., Kobatake, E., Aizawa, M., "Assembling of engineered IgG-binding protein on gold surface for highly oriented antibody immobilization", ***Journal of Biotechnology***, 76:207-214, (2000).
257. Demirel, G., Çağlayan, M.O., Garipcan, B., Duman, M., Pişkin, E., "Oriented immobilization of IgG on hydroxylated Si(001) surfaces via protein-A by a multiple-step process based on a self-assembly approach", ***Journal of Materials Science***, 42:9402-9408, (2007).
258. Briand, E., Salmain, M., Compere, C., Pradier, C.M., "Immobilization of Protein A on SAMs for the elaboration of immunosensors", ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, 53:215-224, (2006).
259. Kakuichi, T., Iida M., Gon, N., Hobara, D., Mabayashi, S.I., Niki, K., "Miscibility of Adsorbed 1-Undecanethiol and 11-Mercaptoundecanoic Acid Species in Binary Self-Assembled Monolayers on Au(111)", ***Langmuir***, 17:1599, (2001).
260. Jung, S.H., Son, H.Y., Yuk, J.S., Jung, J.W., Kim, K.H., Lee, C.H., Hwang, H., Ha, K.S., "Oriented immobilization of antibodies by a self-assembled monolayer of 2-(biotinamido)ethanethiol for immunoarray preparation", ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, 47:107-111, (2006).

261. Bae, Y.M., Oh, B.K., Lee, W., Lee, W.H., Choi, J.W., "Study on orientation of immunoglobulin G on protein G layer", ", **Biosensors and Bioelectronics**, 21:103-110, (2005).
262. Lee, W., Lee, D.B., Oh, B.K., Lee, W.H., Choi, J.W., "Nanoscale Fabrication of protein protein A self-assembled monolayer and its application to surface plasmon resonance immunosensor", **Enzyme and Microbial Technology**, 35:678-682, (2004).
263. Vashist, S.K., Raiteri, R., Tewari, R., Bajpai, R.P., Bharadwaj, L.M., "Quantification of human immunoglobulin G immobilized on gold-coated silicon chip for biosensing applications.", **Journal of Physics**, 34:806-811, (2006).
264. Jung, L.S., Nelson, K.E., Staytaon, P.S., Campbell, C.T., "Binding and Dissociation Kinetics of Wild-Type and Mutant Streptavidins on Mixed Biotin-Containing Alkyl thiolate Monolayers", **Langmuir**, 16:9421-9432, (2000).
265. Yam, C.M., Pradier, C.M., Salmain, M., Marcus, P., Jaouen, G., "Binding of Biotin to Gold Surfaces Functionalized by Self-Assembled Monolayers of Cystamine and Cysteamine: Combined FT-IRRAS and XPS Characterization", **Journal of Colloid and Interface Science**, 235:183-189, (2001).
266. Lee, G.U., Kidwell, D.A., Colton, R.J., "Sensing discrete streptavidinbiotin interactions with atomic force microscopy." **Langmuir**, 10:354-357, (1994).
267. Baselt, D.R., Lee, G., Hansen K.M., Chrisey, L.A., Colton, R.J., "A high-sensitivity micromachined biosensor.", **Proceedings of The IEEE**, 85:672-680, (1997).
268. Gonzalez, M., Bagatolli, L.A., Echabe, I., Arrondo, J.L.R., Argarana, C.E., Cantor, C.R., Fidelio, G.D., "Interaction of biotin with streptavidin.", **The Journal of Biological Chemistry**, 272:11288-11294, (1997).
269. Holmberg, A., Blomstergren, A., Nord, O., Lukacs, M., Lundeberg, J., Uhlen, M., "The biotin-streptavidin interaction can be reversibly broken using water at elevated temperatures.", **Electrophoresis**, 26:501-510, (2005).
270. Kim, Y.P., Hong, M.Y., Shon, H.K., Chegal, W., Cho, H.M., Moon, D.W., KIM, h.s., Lee, T.G., "Protein quantification on dendrimer-activated surfaces by using time-of flight secondary ion mass spectrometry and principal component regression" **Applied Surface Science**, 255:1110-1112, (2008).

271. Jordan, C.E., Frutos, A.G., Thiel, A.J., Corn, R.M., "Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of DNA Hybridization Adsorption and Streptavidin/DNA Multilayer Formation at Chemically Modified Gold Surfaces", ***Analytical Chemistry***, 69:4939-4947, (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : TURAN, Eylem
Uyruğu : TC
Doğum tarihi ve yeri : 20.08.1979 Ankara
Medeni Hali : Bekar
e-mail : eylem.turan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Y.Lisans	G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya	2005
Lisans	G.Ü. Fen-Edb. Fak./Kimya Bölümü	2003
Lise	Ankara Y.D.A. Çankaya Lisesi	1997

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Demirel G, Özçetin G, **Turan E**, Çaykara, T., "pH/temperature-sensitive imprinted ionic poly (N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide/maleic acid) hydrogels for bovine serum albumin", Macromolecular Bioscience, 5: 1032-1037, (2005).

2. **Turan, E.**, Demirel, G., Zengin, M., Şimşek, D., Çaykara, T., “pH-Dependent Swelling Behavior and Network Parameters of Ionic Poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels”, Journal of Applied Polymer Science, 102: 1624-1630, (2006).
3. Çaykara, T., **Turan, E.**, “Effect of the Amount and Type of the Crosslinker on the Swelling Behavior of Temperature-Sensitive Poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels”, Colloid Polymer Science, 284:1038-1048, (2006).
4. Çaykara, T., Küçüktepe S., **Turan E.**, “Thermosensitive poly(2-(diethylamino)ethylmethacrylate-co-N,N-dimethylacrylamide) hydrogels prepared by two-step polymerization method”, Macromolecular Materials and Engineering, 291:1278-1286, (2006).
5. Çaykara, T., Küçüktepe S., **Turan E.**, “Swelling characteristics of thermosensitive poly[(2-diethylamino ethyl methacrylate)-co-(N,N-dimethylacrylamide)] porous hydrogels”, Polymer International, 56: 532-537, (2006).
6. **Turan E.**, Çaykara T. “Swelling and Network Parameters of pH-Sensitive Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels”, Journal of Applied Polymer Science, 106: 2000-2007, (2007).
7. **Turan, E.**, Demirci, S., Çaykara, T., “Thermo- and pH-induced Phase Transitions and Network Parameters of Poly(N-isopropylacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-propanosulfonic acid) Hydrogels”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 46: 1713-1724, (2008).

8. Uysal, A., Demirel, G., **Turan, E.**, Çaykara, T. "Hemoglobin recognition of molecularly imprinted hydrogels prepared at different pHs", *Analytica Chimica Acta*, 625: 110-115, (2008).
9. **Turan, E.**, Demirci, S., Çaykara, T., "Preparation of poly(acrylamide) hydrogels at various charge densities by post-modification" *Journal of Applied Polymer Science*, 111: 108-113, (2009).
10. Çete, S., **Turan, E.**, Yıldırım, E., Çaykara, T., "Myoglobin adsorption onto poly(glycidyl methacrylate) microbeads with surface functionalized iminodiacetic acid", *Materials Science and Engineering C*, 29:20-24, (2009).
11. **Turan E.**, Özçetin G, Çaykara T. "Dependence of protein recognition of temperature- sensitive imprinted hydrogels on preparation temperature", *Macromolecular Bioscience*, 9:421-428, (2009).
12. **Eylem Turan**, Serkan Demirci, Tuncer Çaykara "Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Grown from Silicon Surface via Atom Transfer Radical Polymerization" (basım için gönderildi).
13. **Eylem Turan**, Meryem Kalkan, Mehmet Çakmak, Tuncer Çaykara "Construction of hydroxyl-terminated poly(N-isopropylacrylamide) brushes on silicon wafer via surface-initiated atom transfer radical polymerization" (basım için gönderildi).
14. Esra Öztürk, **Eylem Turan**, Tuncer Çaykara "Fabrication of ultrahydrophobic poly(lauryl acrylate) brushes on silicon wafer via surface initiated atom transfer radical polymerization" (basım için gönderildi).