

**YÜZEYDE BAŞLATILAN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE
ULTRAHİDROFOBİK YÜZEY TASARIMI**

Esra ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2009
ANKARA**

Esra ÖZTÜRK tarafından hazırlanan YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU TEKNIĞI İLE ULTRAHİDROFOBİK YÜZEY TASARIMI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

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

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Kimya, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Bülent DÜZ
Kimya, Hacettepe Üniversitesi

Tarih: 22/06/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Esra ÖZTÜRK

**YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ULTRAHİDROFOBİK YÜZEY
TASARIMI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Esra ÖZTÜRK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2009**

ÖZET

Bu çalışmada, silikon yüzey üzerinde laurilakrilat (LA) ve oktadesilakrilat (ODA) yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile kontrol edilebilen ultrahidrofobik fırçaların tasarımı yapılmıştır. Yüzeye immobilize edilmiş başlatıcı, silikon yüzey üzerindeki hidroksil gruplarının 2-bromopropiyonil bromür (2-BPB) ile esterleşmesi ile hazırlanmıştır ve ardından LA ve ODA' ın Cu(I)Br / N, N, N', N'', N''- pentametildietilentriamin (PMDETA) katalizör sistemi ile ATRP' si gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan ultrahidrofobik fırçalar FT-IR, AFM, elipsometre, GPC ve su değme açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Elipsometre ve GPC ölçümleri ile silikon yüzey üzerindeki fırçaların bağlanma yoğunlukları (Σ , zincir / nm²), PLA için 0,28 ve PODA için 0,34 olarak bulunmuştur.

PLA ve PODA fırçalarının ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri GPC ile belirlendi. AFM görüntüleri SI-ATRP yönteminin homojen polimer fırçaların oluşturulması için uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, silikon yüzey zerindeki PLA ve PODA' nın ultrahidrofobik karakteri üzerine odaklanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, PLA bağlı yüzeyin 163°; PODA bağlı yüzeyin 171° su değme açısı gösterdiği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 201. 1. 041

Anahtar Kelimeler : Ultrahidrofobik yüzeyler, yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), poli(oktadesilakrilat), poli(laurilakrilat)

Sayfa Adedi :104

Tez Yneticisi : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

**DESIGN OF ULTRAHYDROPHOBIC SURFACE BY SURFACE INITIATED
ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION TECHNIQUE**

(M.Sc. Thesis)

Esra ÖZTÜRK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2009

ABSTRACT

In this study, surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of laurylacrylate (LA) and octadecylacrylate (ODA) on silicon wafer conducted in attempt to create controllable ultrahydrophobic brushes. The initiator-immobilized substrate, was prepared by the esterification of hydroxyl groups on silicon wafer with 2-bromopropionyl bromide (2-BPB); followed by the ATRP of LA and ODA using a catalyst system i.e., Cu(I)Br / N, N, N', N'', N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA). The resulting ultrahydrophobic brushes were characterized by in-situ reflectance fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), atomic force microscopy (AFM), ellipsometry, gel permeation chromatography (GPC) and water contact angle measurements. From the ellipsometry and GPC measurements, the grafting densities (Σ , chains / nm²) of PLA and PODA brushes on silicon wafer were found to be 0,28 and 0,34, respectively.

Number average molecular weight and polydispersity index of these PLA and PODA polymers were determined by GPC. AFM results also showed that the SI-ATRP method suggest to obtain homogeneous polymer brushes.

In this study, we have particularly focused on the ultrahydrophobic characters of the PLA and PODA on silicon wafer surface. As a result, the surfaces with PLA and PODA exhibited water contact angles as high as 163° and 171° , respectively.

Science Code : 201. 1. 041

Key Words : Ultrahydrophobic surfaces, surface initiated atom transfer radical polymerization (ATRP), poly(octadecylacrylate), poly(laurylacrylate)

Page Number : 104

Adviser : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve deneyiminden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Tuncer Çaykara' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın her aşamasında beni hiç yalnız bırakmayan, yardımlarını, sabrını ve desteğini esirgemeyen ve tüm sıkıntılarımı paylaşarak hayat yükümü azaltan Eylem Turan ve Nüzhet Ayça Kalkan' a tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Yanımda olduğunuz için çok mutluyum.

Her türlü desteklerinden dolayı Ertan Yildirim, Meryem Kalkan, Özgür Pamir ve Adem Zengin' e teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda ve desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni yapan, değerlerini asla kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili ailem; annem Gülten Öztürk, babam Yücel Öztürk ve ablam Özlem Öztürk' e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1.GİRİŞ	1
2. YÜZEY GERİLİMİ VE DEĞME AÇISI	4
2.1. Yüzey Gerilimi.....	4
2.1.1. Yüzey gerilimi ölçme yöntemleri.....	6
2.1.2. Katıların yüzey gerilimi	6
2.2. Değme Açısı	6
2.3. Değme Açısının Ölçülmesi.....	9
2.3.1. Optik teleskop ile değme açısı ölçümü (Gonyometre).....	9
2.3.2. Tensiyometre ile değme açısı ölçümü	10
2.3.3. Washburn yöntemi	10
2.4. Değme Açısı Karmaşası (Histerizi)	11
3. ULTRAHİDROFOBİK YÜZEYLER	13
3.1. Doğal Ultrahidrofobik Yüzeyler	13
3.2. Ultrahidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları	16

Sayfa

3.3. Ultrahidrofobik Yüzeylerin Gelecekteki Kullanım Alanları	19
3.4. Yapay Ultrahidrofobik Yüzeyler.....	20
3.5. İdeal (Homojen ve pürüzsüz) Yüzeyler	24
3.6. Gerçek (Heterojen ve pürüzlü) Yüzeyler	24
3.6.1. Wenzel teorisi.....	25
3.6.2. Cassie-Baxter teorisi	26
4. POLİMER FIRÇALAR	29
5. YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU	32
5.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (CRP).....	32
5.2. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	33
5.2.1. Düzgün yüzeylerdeki polimer fırçalar	35
5.2.2. Düzgün yüzeylerde kontrollü ATRP	36
5.2.3. Sürekli radikal (deaktivatör) eklenmesi.....	36
5.2.4. “Serbest başlatıcı” eklenmesi	37
5.2.5. Başlatıcı etkisi	37
5.2.6. “Yüzeye aşılama” yaklaşımı ile uyarıcı-duyarlı ultra ince filmlerin hazırlanması	38
5.3. Moleküler Fırçalar	40
5.3.1. Doğrusal polimerik makrobaşlatıcılardan moleküler fırçaların sentezi	41
5.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonunun mekanizması	42
5.3.3. ATRP kinetiği	44
5.3.4. ATRP’ de kullanılan monomerler.....	45

Sayfa

5.3.5. ATRP' de kullanılan başlatıcı sistemleri	46
5.3.6. ATRP' de kullanılan geçiş metalleri	48
5.3.7. ATRP' de kullanılan ligandlar	48
5.3.8. ATRP' de kullanılan çözücüler	49
5.4. ATRP ile İlgili Yapılan Çalışmalar	49
6. DENEYSEL KISIM	53
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
6.2. Silikon Yüzeylerin Temizlenmesi	55
6.3. Hidroksillenmiş Yüzeylere Başlatıcının Kovalent Bağlanması	56
6.4. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu İle Poli(laurilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması	56
6.5. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu İle Poli(oktadesilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması	57
6.6. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Kinetik İnceleme	57
6.6.1. Laurilakrilat (LA)'ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile kinetiğinin incelenmesi	57
6.6.2. Oktadesilakrilat (ODA)'ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile kinetiğinin incelenmesi ...	58
6.7. Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu	58
6.7.1. Su değme açısı ölçümleri	58
6.7.2. Elipsometre	59
6.7.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	59
6.7.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	59
6.7.5. Kızılötesi (infrared)(FT-IR) spektroskopisi	59

Sayfa

7. SONUÇ VE TARTIŞMA	60
7.1. Hidroksillenmiş Yüzeylerin Hazırlanması	60
7.1.1. Yüzey morfolojisi	60
7.1.2. Su değme açısı ölçümleri	61
7.2. Hidroksillenmiş Yüzeylere Başlatıcının Kovalent Olarak Bağlanması	61
7.2.1. Yüzey morfolojisi	62
7.2.2. Su değme açısı ölçümleri	63
7.3. Poli(laurilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması	63
7.3.1. Yüzey morfolojisi	64
7.3.2. Su değme açısı ölçümleri	64
7.3.3. Kızılötesi (infrared) (FT-IR) spektroskopisi	65
7.4. Poli(oktadesilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması	66
7.4.1. Yüzey morfolojisi	67
7.4.2. Su değme açısı ölçümleri	67
7.4.3. Kızılötesi (infrared) (FT-IR) spektroskopisi	68
7.5. Laurilakrilat (LA)' ın Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Çözelti ve Yüzey Kinetiğinin İncelenmesi	69
7.5.1. GPC ölçümleri	69
7.5.2. Su değme açısı ölçümleri	73
7.5.3. Yüzey kalınlığı ölçümleri	76
7.6. Oktadesilakrilat (ODA)' ın Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Çözelti ve Yüzey Kinetiğinin incelenmesi	79
7.6.1. GPC ölçümleri	80

	Sayfa
7.6.2. Su değme açısı ölçümleri	83
7.6.3. Yüzey kalınlığı ölçümleri	86
7.7. Yüzeylerin Kantitatif Analizi.....	88
7.8. Histerizi Çalışması	90
8. SONUÇLAR	92
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. 25 C ⁰ deki sıvıların yüzey gerilimi	6
Çizelge 7.1. PLA' a ait kinetik sonuçlar	73
Çizelge 7.2. PODA' a ait kinetik sonuçlar.....	83
Çizelge 7.3. Kantitatif analiz	90
Çizelge 7.4. PLA ve PODA bağlı yüzeyler için bulunan histerizi sonuçları ...	91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir sıvıda moleküller arası kuvvetler	5
Şekil 2.2. Katı yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri	7
Şekil 2.3. Katı yüzeydeki sıvı damlası	8
Şekil 2.4. İlerleme ve gerileme değme açıları	11
Şekil 2.5. Yüzeye eğim verilerek ölçülen ilerleyen ve gerileyen değme açıları	12
Şekil 3.1. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası	25
Şekil 3.2. Wenzel modelinin geçerli olduğu pürüzlü yüzeylerde değme açısının değişimi	26
Şekil 3.3. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası	27
Şekil 3.4. Cassie-Baxter modelinin geçerli olduğu pürüzlü yüzeylerde değme açısının değişimi	27
Şekil 4.1. Fiziksel bağlı polimer fırça örnekleri	29
Şekil 4.2. “Yüzeye aşılama” ve “yüzeyden aşılama” yaklaşımlarının ideal gösterimi	30
Şekil 5.1. “Yüzeyden aşılama” yaklaşımı kullanılarak ATRP ile sentezlenmiş düz yüzeyler, partiküller, kolloidler ve polimerler gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip polimer fırçalara örnekler (X = Halojen)	35
Şekil 5.2. ATRP ve yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemlerini kullanarak ABC triblok kopolimerinin sentezlenmesi	39
Şekil 5.3. ATRP ile sentezlenen yoğun kopolimerlere genel bir bakış	40
Şekil 5.4. ATRP’ nin mekanizması	42
Şekil 5.5. Uyuyan alkilhalojenürden polimer eldesi	43
Şekil 5.6. ATRP’de kullanılan bazı monomerler	45
Şekil 5.7. ATRP’de kullanılan başlatıcılar	47

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. ATRP' kullanılan ligandlar	48
Şekil 7.1. Hidroksillenmiş Si(100) yüzeyler için üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	60
Şekil 7.2. Hidroksillenmiş silikon yüzeyin su değme açısı görüntüsü	61
Şekil 7.3. 2-bromopropiyonilbromür başlatıcısının yüzeye bağlanmasının şematik gösterimi	62
Şekil 7.4. Başlatıcı bağlanmış silikon yüzeyler için, üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri	62
Şekil 7.5. Başlatıcı bağlanmış yüzeyin su değme açısı görüntüsü	63
Şekil 7.6. PLA bağlı silikon yüzeylerin hazırlanmasının şematik gösterimi	63
Şekil 7.7. PLA bağlı silikon yüzeyler için üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri görüntüleri	64
Şekil 7.8. PLA bağlı yüzeyin su değme açısı görüntüsü	65
Şekil 7.9. LA monomerinin ve PLA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu	65
Şekil 7.10. PODA bağlı silikon yüzeylerin hazırlanmasının şematik gösterimi	66
Şekil 7.11. PODA bağlı silikon yüzeyler için, üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri görüntüleri	67
Şekil 7.12. PODA bağlı yüzeyin su değme açısı görüntüsü	68
Şekil 7.13. ODA monomerinin ve PODA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu	68
Şekil 7.14. PLA' nın GPC eğrisi	70
Şekil 7.15. LA monomeri dönüşümünün $M_{n, GPC}$ ve HI ile değişimi	71
Şekil 7.16. PLA' ın 1. dereceden kinetik eğrisi	71
Şekil 7.17. PLA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada sırasıyla 1.saatten 14. saate kadar elde edilen su değme açısı	74
Şekil 7.18. $CuBr_2$ eklenerek ve eklenmeksizin PLA bağlı yüzeyin kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi	77

Şekil	Sayfa
Şekil 7.19. PLA' ya ait yüzey kinetiği	78
Şekil 7.20. PODA' nın GPC eğrisi	80
Şekil 7.21. PODA için dönüşüme karşı çizilen $M_{n, GPC}$ ve HI grafiği	81
Şekil 7.22. PODA' nın 1. dereceden kinetik eğrisi	81
Şekil 7.23. PODA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada elde edilen su değme açısı görüntüleri	84
Şekil 7.24. $CuBr_2$ eklenerek ve eklenmeksizin PODA bağlı yüzeyin kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi	86
Şekil 7.25. PODA' ya ait yüzey kinetiği	88

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Lotus çiçeğinin yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar	14
Resim 3.2. Arslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlası	15
Resim 3.3. Su damlasının tutunamadığı kelebek kanadı	15
Resim 3.4. Stenocara' nın kanadındaki su toplama sistemi	16
Resim 3.5. Bina dış cephe kaplamasının kendi kendini temizleme mekanizması	17
Resim 3.6. Buğulanmayan ayna ve camlar	17
Resim 3.7. Hız mayoları	18
Resim 3.8. Kalp damarlarına takılan stentler	19

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
LA	Laurilakrilat
ODA	Oktadesilakrilat
PLA	Poli(laurilakrilat)
PODA	Poli(oktadesilakrilat)
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ATRA	Atom Transfer Radikal Katılması
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
FT-IR	Kızılötesi (infrared) spektroskopisi

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bir başka ifadeyle çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji kavramı ilk kez 1965 yılında Feynman tarafından ortaya atılmıştır [1]. Nanoteknoloji, “katı ortam içinde atomları tek tek, istenen bir düzene göre yerleştirme teknolojisi” dir. Nanoteknoloji, disiplinler arası bir teknolojik yaklaşım olarak malzeme bilimi, mekanik, elektronik, optik, tıp, plastik, manyetik, enerji ve biyomedikal gibi birçok alanda, giderek artan oranda uygulama alanı bulmaktadır.

Nanobilim ve nanoteknoloji çok çeşitli alanlarda hızla yaşamımıza girmektedir. Daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif ve küçük cihazlar geliştirme isteği konusunda birçok iş kolunda üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi günümüzde kullanılan metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemelerin kullanım alanları bilişim ve haberleşmeden başlamakta, nano elektronik ve bilgisayar teknolojilerinde, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, çevrenin korunması ve enerji üretiminde, biyoteknoloji, savunma alanlarında tıp ve sağlık sektöründe, moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır.

Nanoteknoloji uzmanları, çevredeki canlıları örnek alarak çalışmalarında onlardaki özelliklerden faydalanırlar. Doğada mevcut olan birçok teknoloji hayata geçirilebilmektedir. Örneğin; lotus çiçeği yaprağının hiç ıslanmaması ve kirlenmemesi özelliğinden yararlanılarak kirlenmeyen, ıslanmayan kaşıklar, çatallar, tabaklar, elbiseler üretilebilecektir. Lotus çiçeğinin ıslanmama ve kendi kendini temiz tutması “lotus etkisi” olarak bilinmektedir.

Nanoteknolojinin en iyi bilinen ticari uygulama alanı muhtemelen bu etkiden esinlenerek hazırlanan nanopartikülleri kullanarak kumaş ve giysilere sıvı itici, yağ ve leke dayanımı etkisi kazandırmak için yüzey işlemi uygulanan tekstil endüstrisidir. Ultrahidrofobik süper itici ve kendi kendini temizleyen lotus lifleri tekstil endüstrisine birçok yarar sağlamaktadır. Su itici özellik sağlayan florokimyasal esaslı maddelerinin yerini alması bunlardan biridir. Bina kaplamaları, uçaklar, laminantlar, trafik levhaları, otomobiller, tekstiller vb. gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Endüstriyel açıdan birçok alanda kullanılan polimerik malzemelerin nanoteknoloji uygulamalarındaki kullanımları üzerine yapılan çalışmalarda bu malzemelerin belirli bir amaca hizmet etmesi amaçlanmaktadır. Ultrahidrofobik özelliğe sahip polimerlerin sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesinde en çok kullanılan yöntem olan geleneksel serbest radikal polimerizasyonu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğü nedeniyle iyi tanımlanmış yapıya sahip polimerlerin eldesinde yetersiz kalmıştır. Bu nedenle günümüzde düşük polidispersiteye sahip iyi tanımlanmış polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu teknikleri kullanılmaktadır. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu, fonksiyonel monomerlerle çalışılabilme kolaylığı, yaşayan polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü, dar polidispersite ve iyi tanımlanmış polimerlerin sentezlenebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip, yeni polimer türlerinin sentezine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında polimerizasyon yöntemi olarak yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında, yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile ultrahidrofobik karakterli yüzeylerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle, doğal oksit tabakasına sahip olan silikon 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 laurilakrilat ve oktadesilakrilat monomerlerinin polimerleşmesi sağlanmıştır.

Hazırlanan yüzeylerin topolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzeylerin hidrofobik karakteri değme açısı ölçüm cihazı (contact angle), yüzeylerin kalınlığı elipsometre, yüzeylerin yapısal karakterizasyonu ise kızılötesi (infrared) (FT-IR) spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

2. YÜZEY GERİLİMİ VE DEĞME AÇISI

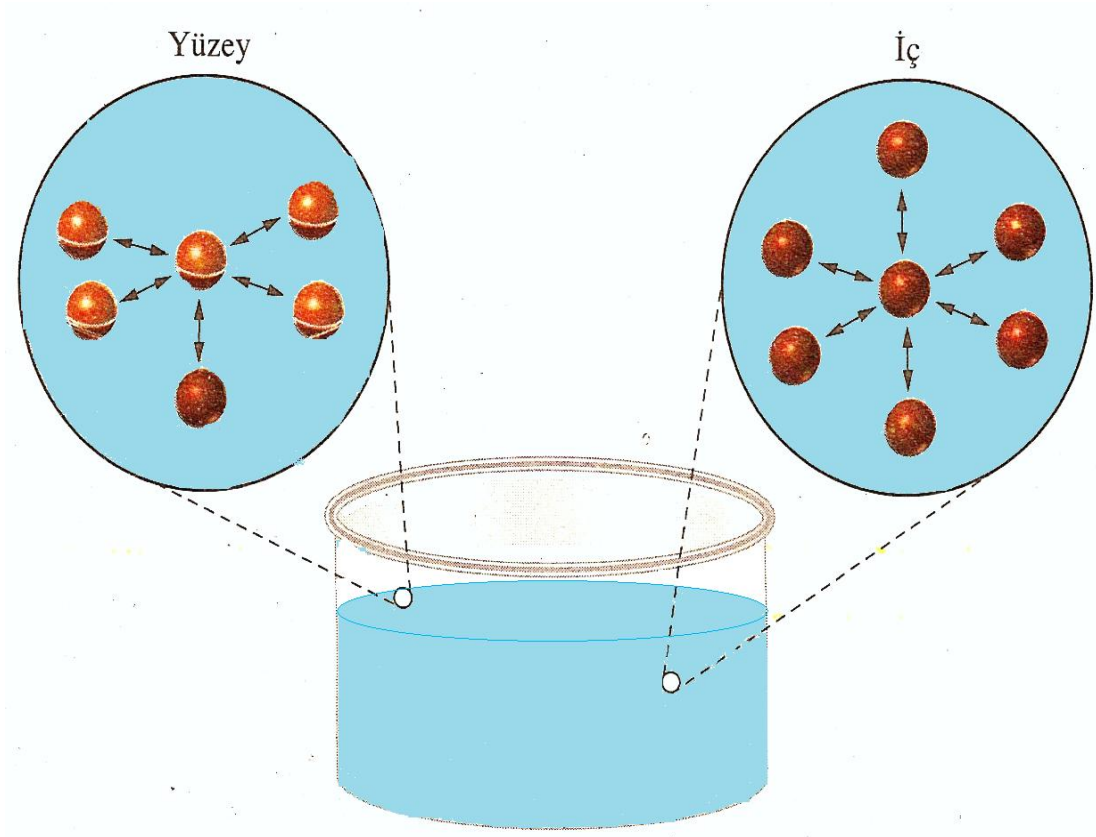
2.1. Yüzey Gerilimi

Sıvılar, yüzey alanlarını en aza indirecek şekilde bulunma eğilimindedirler. Çünkü bu koşulda, sıvı moleküllerinin sıvı faz içerisinde kalan sayısı en fazladır ve komşu moleküller tarafından sarılmış olan bu moleküller birbirleriyle etkileşim halinde bulunmaktadır. Bütün sıvılarda, kohezyon kuvvetleri olarak adlandırılan ve sıvının türüne göre değişen, moleküller arası çekim kuvvetleri bulunmaktadır (Şekil 2.1). Sıvıların iç kısımlarında ve çeşitli derinliklerinde bulunan moleküller, çevredeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak çekilmektedirler. Başka bir ifadeyle küresel simetrik geometride bulunacak şekilde çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Fakat, sıvı-buhar ara yüzeyinde, buhar fazının yoğunluğu sıvı fazdan düşük olduğu için sıvı yüzeyinde bulunan bir molekül, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvının içindeki moleküller üzerine etkiyen çekim kuvvetlerinin bileşkesi sıfır olduğu halde, sıvı yüzeyinde bulunan moleküller sıvı içine doğru net bir kuvvetin etkisi altındadırlar. Yüzeyi küçültmeye çalışan bu kuvvetleri yenmek için dışarıdan sıvıya enerji verilmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle, *yüzey gerilimi* (γ); sabit sıcaklık ve basınçta sıvının yüzey alanını 1 m² veya 1 cm² büyütmek için verilmesi gereken enerji olarak tanımlanmaktadır [2, 3].

Yüzey gerilimi, birim yüzey alanını sabit sıcaklık ve basınçta sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Yüzey gerilimi sıvının sıcaklığına ve türüne göre farklılık göstermektedir.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.1)$$

Eş. 2.1' de; γ , yüzey gerilimini, dW , yapılan işi ve dA , birim alanı göstermektedir.



Şekil 2.1. Bir sıvıda moleküller arası kuvvetler

Gibbs'e göre iki faz arasında ara yüzey gerilimi geçerlidir. Ara yüzey gerilimi, katı-hava, katı-sıvı, sıvı-hava ve sıvı-sıvı fazlar arasında ölçülebilir. Ara yüzey gerilimi birbiriyle karışmayan iki sıvı için geçerlidir. Yüzey gerilimi fazlardan biri gaz ya da hava olduğu zaman kullanılır. Sıvı yüzeyini bir birim artırmak için yapılması gereken işe *yüzey enerjisi* denir. Yüzey enerjisi ve yüzey geriliminin sayısal büyüklüğü aynıdır ve her sıvı için farklılık göstermektedir. Çeşitli sıvılar için yüzey gerilimi değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge. 2.1. 25 C° deki sıvıların yüzey gerilimi [2]

Sıvı	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₁₄	Hg	H ₂ O
γ (Mn/m)	28,88	27,0	22,8	18,4	472	72,0

2.1.1. Yüzey gerilimi ölçme yöntemleri

Sıvıların yüzey geriliminin ölçülebilmesi için birçok yöntem vardır [3]. Sıvıların bir kılcalda yükselmesi veya düşmesi yöntemi, damla kütlelerini belirleme veya damla sayma (stalagmometre) yöntemi, bir halkanın sıvıdan koparılması yöntemi, Wilhelmy yöntemi ve maksimum kabarcık basıncının belirlenmesi yöntemi bunlardan en önemlileridir [3].

2.1.2. Katıların yüzey gerilimi

Katı yüzeylerde sıvılardaki gibi molekül üzerine etkiyen kuvvetler dengelenmemiş olduğu için, serbest yüzey enerjisi meydana gelir. Sıvılarda, sıvı yüzeyi ile sıvının içi arasında, dinamik denge olduğu için, serbest yüzey enerjisi her noktada aynıdır. Fakat katı yüzeylerde, serbest yüzey enerjisi her noktada eşit değildir. Sıvı yüzeyinde kopma meydana gelirken, katı yüzeyinde kırılma meydana gelir.

Katıların yüzey gerilimi dolaylı olarak ölçülebilir. Yüzey gerilimini ölçmede en yaygın olarak kullanılan yöntemler; kırma yöntemi, toz katı yöntemi ve Leed yöntemidir.

2.2. Değme Açısı

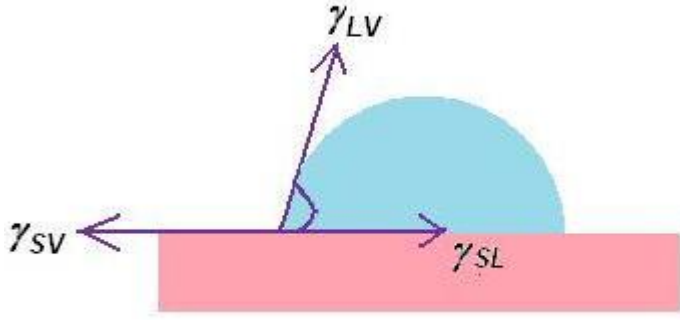
Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı damlası yüzeyi bir açı oluşturur. Değme açısı (θ) adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin

büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki değme açısı da o kadar büyük olur. Değme açısı, yüzeyin pürüzlülüğüne, hazırlama yöntemine, temizliğine ve kimyasal heterojenliğe bağlıdır [5].

Değme açısı ölçümleri ile yüzey gerilimi ve çeşitli sıvılara karşı yüzeyin gösterdiği ıslanma davranışı incelenebilir [6].

Katı yüzeyi pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen ise, denge değme açısı, katı, sıvı ve hava tarafından oluşturulan üç fazın yüzeyler arası gerilim kuvvet dengesi oluşur. Bu kuvvet dengesi, Thomas Young tarafından önerilmiştir. Yüzey gerilimi ve değme açısı arasındaki ilişki *Young eşitliği* ile açıklanmaktadır [7].

Katı bir yüzey üzerine sıvı damlatıldığında, katı-hava, katı-sıvı, sıvı-hava ara yüzeyleri oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Katı yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri

$$\gamma_{LV} \cos \theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.2)$$

Eş. 2.2' ye göre; θ_0 Young değme açısı, γ_{SL} ; katı-sıvı ara yüzeylerindeki yüzey gerilimi, γ_{SV} ; katı-hava ara yüzeylerindeki yüzey gerilimi, γ_{LV} ; sıvı-hava ara yüzeylerindeki yüzey gerilimidir.

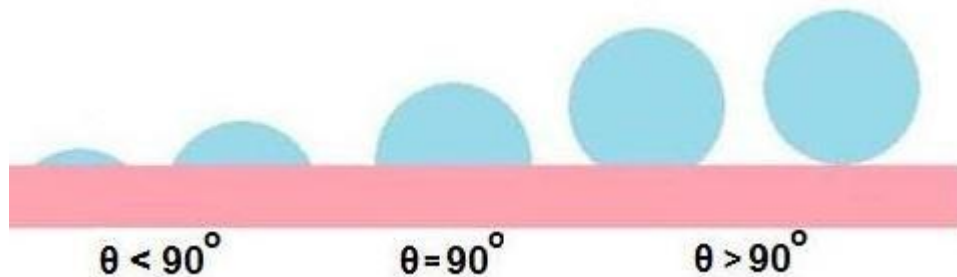
Young eşitliği daha sonra Dupre tarafından termodinamik etkileri açıklamak amacıyla geliştirilmiştir. Bu eşitlik, sistemin serbest enerjisinin (katı-hava, sıvı-hava ve katı-sıvı ara yüzeylerinin birim alanının serbest enerjileri) sıvı-katı fazın ayrılması için yapılması gereken tersinir adezyon işine eşit olduğunu gösterir (Eş. 2.3).

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte; sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi W_A ile gösterilmiştir.

Katı-hava ve katı-sıvı ara yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiler, yüzeyin ıslanabilme özelliği hakkında bilgi verir. Bu noktadan hareketle (Şekil 2.3),

- Katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük olduğunda ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$) $\cos \theta$ değeri pozitif olur. Sıvı yüzeyi ıslatır ve değme açısı 0° ile 90° arasında değişir. Bu yüzey hidrofilik özellik gösterir.
- Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük olduğunda ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$) $\cos \theta$ değeri negatif olur. Sıvı yüzeyi ıslatmaz ve değme açısı 90° ile 150° arasında değişir. Bu yüzey hidrofobik özellik gösterir.
- Değme açısı 150° den büyük olan yüzeyler ultrahidrofobik özellik gösterir.



Şekil 2.3. Katı yüzeydeki sıvı damlası

2.3. Değme Açısının Ölçülmesi

Katıların değme açılarını ölçmek için, optik teleskop (gonyometre) ve tensiyometre cihazları ile Washburn yöntemleri kullanılır.

2.3.1. Optik teleskop ile değme açısı ölçümü (Gonyometre)

Optik teleskop ile bir sıvı veya gazın bir katı yüzeyle teması sonucunda oluşan damlanın veya hava kabarcığının yüzeyle yaptığı açı, doğrudan ya da yüzeyle kesit fotoğrafı çekilir. Çekilen bu fotoğraflardan yararlanarak açının tanjantı hesaplanarak doğrudan değme açısı belirlenir. Durgun damla yöntemi (sessile drop method) ve yakalanmış kabarcık yöntemi (captive bubble method) olmak üzere iki yöntem kullanılır.

Durgun damla yöntemi, katı sıvı ikili faz sisteminden oluşur. Katı örnek gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikrosiringa ile sıvı damlatılır ve oluşan sıvı damlasının değme açısı kamera ile kaydedilerek tanjantı hesaplanır.

Yakalanmış kabarcık yöntemi ise, üçlü faz dengesine dayanır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde yerleştirilir. Su içerisindeki bu katının alt yüzeyinden mikrosiringa ile hava-sıvı kabarcıkları gönderilir. Oluşan bu kabarcıkların değme açısı ya doğrudan ya da kesit fotoğrafı çekilerek dolaylı olarak hesaplanır.

Her iki yönteminde çeşitli olumsuz yönleri vardır. Bunlar; tanjant çizgisinin doğru olarak yerleştirilememesi ya da (fiber) tellerin ölçümünde yeterince küçük damlaların damlatılamamasıdır.

2.3.2. Tensiyometre ile değme açısı ölçümü

Bu yöntemde katı örnek ile sıvının temas ettiği andaki kuvvet ölçülür. Değme açısının bu yöntemle ölçülebilmesi için katının geometrisi, yüzey gerilimi ve etkileşim kuvvetleri önceden bilinmelidir.

Bu yöntemde, önce katı örnek dengelenmiş sıvı üzerine asılır. Sıvının bulunduğu tabla yükseldiğinde katının sıvı ile teması artar ve dengede farklı kuvvetler meydana gelir. Sıvının katı ile temas ettiği noktaya “0 dalma derinliği” denir. Katı derin bir noktaya daldırılırsa, bulunan kuvvet: probun ağırlığı, ıslatma kuvveti ve sıvının kaldırma kuvvetlerine eşit olur. Probu ağırlığı önceden hesaplanarak 0 olarak kabul edilir. Daldırma 0 derinliği geriye çekilerek batmanın etkisi ortadan kaldırılır. Dolayısıyla, sadece ıslatma kuvveti kalır. Islatma kuvveti, sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimi, çubuğun çevresi ve değme açısının kosinüsünün çarpımı olarak hesaplanır. Sıvı içine daldırılmış katının değme açısı, ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) değme açısı ile bulunarak, değme açısı karmaşası (Histerizi) ölçülebilir.

Bu yöntemin olumsuz yanları ise; katıyı daldırmak için yeterli miktarda sıvıya ihtiyaç olması, uygun geometride katı örneğin bulunması, tensiyometrenin dengede asılı kalabilmesi için uygun büyüklükte olması ve sıvıya temas eden her iki tarafından aynı yüze sahip olmasıdır.

2.3.3. Washburn yöntemi

Gözenekli yapılarda sıvı gözeneklere girebileceği için, değme açısı ölçümü için kullanılabilecek uygun yöntem Washburn yöntemi’ dir. Gözenekli bir katı bir sıvı ile temas halinde iken, sıvı gözeneklere Eş. 2.4’ e göre yükselir.

$$L = \left(\frac{\gamma D \cos \theta}{4\eta} \right) t \quad (2.4)$$

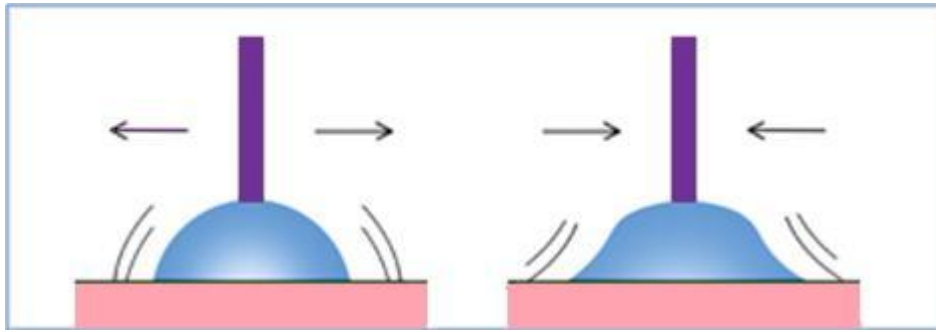
Eşitlikte; t temastan sonraki zamanı, D gözenek çapını, θ değme açısını, η sıvının vizkozitesini ve γ sıvının yüzey gerilimini göstermektedir.

2.4. Değme Açısı Karmaşası (Histerizi)

Young denkleminde göre, kimyasal homojenliğe sahip ve pürüzsüz olan ideal sistemler, buhar veya sıvı tutunan kimyasal etkileşimlere uğramamalıdır. Bu özelliklere sahip yüzeylerde tek bir değme açısı ölçülür. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise, damla temas eden hatlar boyunca farklı değme açıları gösterir. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla ilerleme ve gerileme değme açıları olarak isimlendirilir ve aralarındaki fark *değme açısı karmaşası (Histerizi)* olarak adlandırılır [6].

$$\theta_{\text{his}} = \theta_a - \theta_r \quad (2.5.)$$

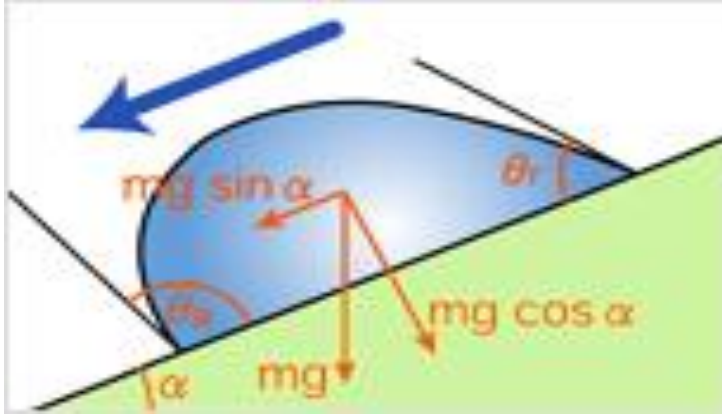
Eş. 2.5' de; θ_{his} değme açısı histerizi, θ_a ilerleyen değme açısı ve θ_r gerileyen değme açısı değerlerini göstermektedir.



Şekil 2.4. İlerleme ve gerileme değme açıları

Şekil 2.4' de görüldüğü gibi katı bir yüzey üzerinde ilerleyen değme açısını ölçmek için şırınga ile oluşturulan su damlasının hacmi artırılır. Bu şekilde ölçülen değme açısı *ilerleyen değme açısı*dır ve denge değme açısından büyük bir değerdir. Gerileyen değme açısını ölçerken ise, su damlası şırınga ile çekilerek hacmi azaltılır. Bu şekilde ölçülen değme açısı da *gerileyen*

değme açısıdır ve değeri denge değme açısından küçüktür. Çünkü kuru yüzeyde adhezyon işi, önceden ıslatılmış yüzeye göre daha azdır.



Şekil 2.5. Yüzeye eğim verilerek ölçülen ilerleyen ve gerileyen değme açıları

İlerleyen ve gerileyen değme açıları yüzeye eğim verilerek de ölçülebilmektedir. Yüzey eğilerek damlanın katı bir yüzey boyunca hareket etmesi sağlandığında, damlanın önündeki değme açısı, *ilerleyen değme açısı* ve damlanın arkasındaki açı ise, *gerileyen değme açısını* göstermektedir. (Şekil 2.5)

Yüzeyin hidrofobik karakterini belirlemede değme açısı karmaşası önemli rol oynamaktadır. Değme açısı karmaşası ve hidrofobik karakter arasındaki ilişki Furmidge eşitliği (Eş. 2.6) ile açıklanır [8].

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma_{LV}(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (2.6)$$

Furmidge eşitliğinde; α minimum eğme açısını, g yerçekimi kuvvetini, m kütleyi, w hareket yönüne yatay genişliği göstermektedir.

Yüzey ne kadar temiz, pürüzsüz ve ideale yakın ise, ilerleme ve gerileme açıları arasındaki fark o kadar azdır.

3. ULTRAHİDROFOBİK YÜZEYLER

Yüzeyle sıvının yaptığı değme açısı, yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik karakterinin belirlenmesinde yardımcı olur. Su damlası yüzeyde küresel şekilde durmak yerine yayılma eğilimi gösteriyorsa, yüzey hidrofilik özelliğe sahiptir. Bu durumda değme açısı 90° den küçüktür. Eğer su yüzeye tamamen yayılıyorsa, yüzey ultrahidrofilik karakterdedir ve değme açısı 5° den küçüktür. Diğer bir durumda, su yüzeyde küresel şekilde durma eğilimi gösteriyorsa, yüzey hidrofobik özelliktedir ve değme açısı 90° den büyüktür. Eğer değme açısı 150° den büyükse, yüzey ultrahidrofobik özellik gösterir [9, 10].

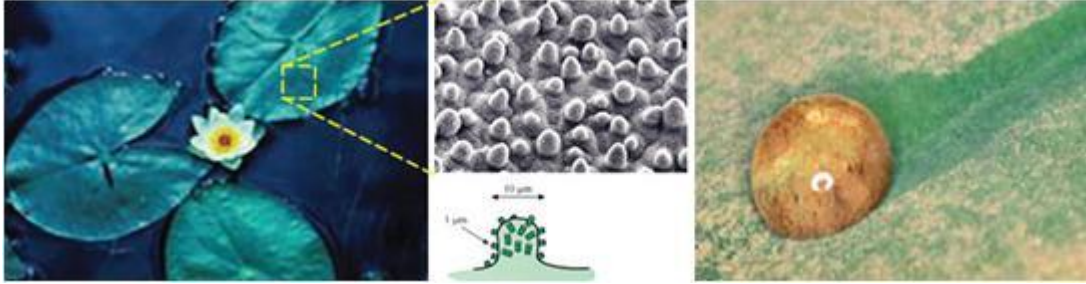
Çeşitli bitki ve hayvanların kendi kendini temizleme ve su tutmama özelliğinden esinlenerek hazırlanan ultrahidrofobik yüzeylere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde ultrahidrofobik ve ultrahidrofilik yüzeylerin birçok kullanım alanı vardır. Ultrahidrofobik yüzeyler, araba ön camlarında ve bina dış cephe kaplama malzemelerinde, buğulanmayan ayna ve cam yapımında, askeri malzemelerde, kendi kendini temizleyebilen trafik lambalarında ve çeşitli tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

3.1. Doğal Ultrahidrofobik Yüzeyler

Doğada birçok bitki ve hayvan türünde hidrofobik yapılara rastlamak mümkündür. Bunlar arasında ördeklerin tüyleri, tahta kurusu, kelebeklerin kanatları, lahana yaprakları ve tere sayılabilir. Ördeğin sudan çıktıktan sonra tüylerinin ıslak kalmaması ve kelebeğin akşam birbirine yaklaşan kanatlarının çığın etkisiyle birbirine yapışmaması bu duruma örnek olarak verilebilir. Balina, köpekbalığı derisi ve çeşitli böceklerde de ultrahidrofobik yüzeyler bulunmaktadır [11].

Doğadan ultrahidrofobik yüzeylere verilebilecek en iyi örnek Lotus Bitkisi'dir. Bu bitkinin yaprakları birbirinden 10-15 mikrometre uzaklıkta olan 5-10

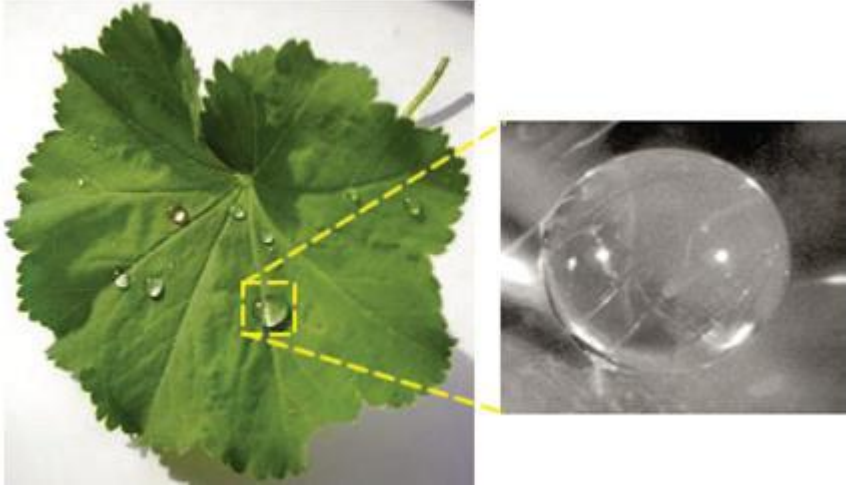
mikrometre çapında yumrularla kaplıdır. Lotus bitkisi taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde, yüzeyde nano boyutta pürüzlerin varlığı tespit edilmiştir (Resim 3.1).



Resim 3.1. Lotus çiçeğinin yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar [11]

Bu pürüzler sayesinde, yüksek değme açısına sahip olan bitki yüzeyinden su damlası kolaylıkla uzaklaşabilir [12]. Hidrofobik özellikteki bu yumrular ve yüzeyde nano boyutta pürüzlerin varlığı sayesinde Lotus bitkisi yaprağına su damlası düştüğünde damlanın yüzeyle değme açısının 160° olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Yaprak üzerindeki bu damla, yapraktan kayarak uzaklaşırken beraberinde yaprak üzerindeki tozları, küçük böcekleri ve çeşitli kirlilikleri beraberinde sürükler ve bu şekilde yaprak kendi kendini temizlemiştir. Bu olay, “Lotus etkisi” olarak bilinir ve bu durumdan esinlenerek çeşitli ultrahidrofobik yüzeylerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [12].

Hidrofobik yapı birçok bitkide bulunur. Yağmur yağdığında hemen hemen bütün bitkilerin yapraklarında su damlaları yayılmadan küresel şekilde durur (Resim 3.2). Fakat bu bitkilerin büyük çoğunluğunda damlalar yüzeye yapışır ve küçük bir eğimle yapraktan uzaklaşamaz. Bu nedenle bu bitkilerde “ Lotus etkisi “ görülmez [11].



Resim 3.2. Arslanpençesi yaprağı üzerindeki su damlası [11]

Ultrahidroforik yüzeylere birçok kanatlı hayvanda rastlanır. Kelebeklerin kanatları hidroforik karakterli nano yapılara sahiptir ve bu şekilde yağmur damlaları yüzeyde tutunamaz (Resim 3.3).



Resim 3.3. Su damlasının tutunamadığı kelebek kanadı [11]

Doğada karşımıza çıkan en çarpıcı örnek ise; çöl böceği *Stenocara*'dır (Resim 3.4) [11]. Bu böcek dünyanın en az yağmur alan yerlerinden biri olan Afrika'nın güneyindeki Namib Çölü'nde yaşar. Günlük su ihtiyacını sabahları esen nemli rüzgardan karşılamaktadır.

Stenocara'nın kanatları birbirinden farklı iki yapıdan oluşur. Böceğin kanatları küçük yumrular ve çukurcuklardan oluşan bir yüzeye sahiptir. Kanat üzerinde 0,5-1,5 milimetre aralıklarla dizilmiş süperhidrofobik özellikte yumrular ve bu yumruların üzerinde de 0,5 milimetre çapında süperhidrofilik özellikte çukurcuklar bulunur.



Resim 3.4. *Stenocara*'nın kanadındaki su toplama sistemi [11]

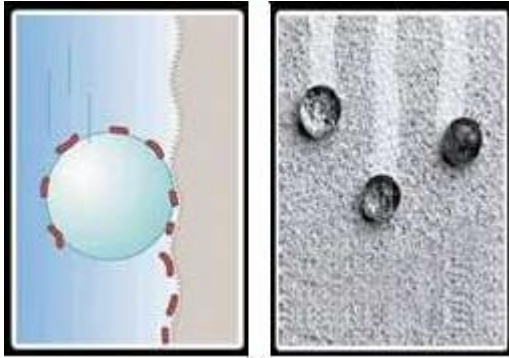
Stenocara sabahları esen nemli rüzgara karşı 45° açı ile kanatlarını açarak bekler. Rüzgar içerisindeki çok küçük su damlacıkları böceğin kanatlarındaki süperhidrofilik çukurcuklar üzerinde toplanır. Bu su damlacıkları toplanarak büyük bir su damlası haline geldiğinde yer çekiminin etkisiyle kanattan aşağıya doğru yuvarlanmaya başlar. Suyu sevmeyen özelliğe sahip yumrular sayesinde su damlası buharlaşmadan veya rüzgarın etkisiyle etrafa savrulmadan böceğin ağzına iletilmiş olur.

3.2. Ultrahidrofobik Yüzeylerin Kullanım Alanları

Son yıllarda uygulama alanı çok geniş olduğu için çeşitli akıllı nano yüzeyler geliştirilmektedir. Bu amaçla doğadaki örnekler incelenmekte ve bu örneklerden esinlenerek çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [11].

Lotus bitkisinden esinlenerek; boyaların, kumaşların, camların, aynaların ve daha pek çok yüzeyin kuru kalması ve kendi kendini temizlemesi

amaçlanmıştır. Bu özelliklere sahip akıllı malzemelerin üretimi yapı sektöründe oldukça önem kazanmıştır. Bu amaçla bir bina dış cephe kaplaması geliştirilmiştir. Üretilen “Lotusan” isimli bu kaplamanın deterjan gibi temizlik maddelerine gerek kalmadan yağmur suyu ile kendi kendini temizleyerek 5 sene temiz kalacağı garanti edilmektedir (Resim 3.5).



Resim 3.5. Bina dış cephe kaplamasının kendi kendini temizleme mekanizması [11]

Şeffaf ultrahidrofobik yapılar kaplama yöntemleri ile cam ve aynalara uygulanmaktadır (Resim 3.6). Dış mekanlarda kullanılan camlar bu tür malzemeler ile kaplandığında hem su tutmadığı için buğulanmaz hem de her zaman temiz kalır. Aynı şekilde aynalar ve otomobil camları da ultrahidrofobik ve ultrahidrofilik özellikteki maddeler ile kaplanarak buğulanma engellenmektedir [11, 13].



Resim 3.6. Buğulanmayan ayna ve camlar [11, 13]

Köpek balıkları üzerinde taramalı elektron mikroskopuyla yapılan incelemelerde, balığın derisinin şeritler içerdiği görülmüştür. Şeritler, dikey su girdapları veya su spiralleri oluşturarak suyu balığın vücuduna daha çok yapıştırır ve suyun yüzmeye karşı direncini azaltır. Şeritlerin bu etkisi "Ribblet etkisi" olarak bilinir ve bu konu ile ilgili NASA'nın Langley Araştırma Merkezi'nde Ribblet deri araştırmaları yapılmaktadır. Son on yıldır da bu etki mayolar üzerinde uygulanmaktadır.

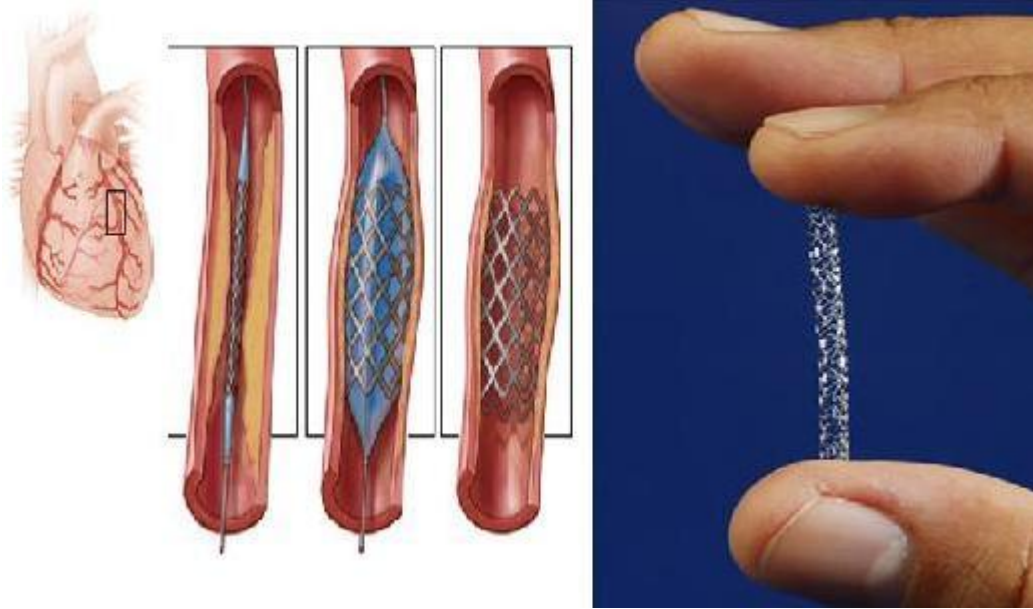


Resim 3.7. Hız mayoları [13]

Köpekbalığı derisinden esinlenerek üretilen hız mayoları 2000 Sidney Olimpiyatlarında ilk kez kullanılmaya başlandı. Olimpiyat yarışmalarında, yarışmacılar açısından suyun vücutlarının üzerinde oluşturduğu sürtünme direnci oldukça önemlidir. Bu nedenle birçok yüzücü, sürtünme direncini en aza indirecek yeni mayoları tercih etmektedir. Bu mayolar yüzücüde olabildiğince geniş bir yüzeyi kaplar ve vücuda sımsıkı yapışır. Mayonun kumaşı, dikey reçine şeritleri üstüne köpek balığı derisinin özelliklerini taşıyan V şeklinde pürüzlere sahip bir dokumadan oluşur (Resim 3.7) [13].

Ultrahidroforik yüzeylerin tıp alanında da uygulamalarına rastlanmaktadır. Kalp damarlarına takılan stentlerin iç yüzeylerini daha kaygan hale getirmek

amacıyla ultrahidrofobik özellikte bir malzeme ile kaplanması ile stentlerin tıkanması engellenmektedir (Resim 3.8) [11].



Resim 3.8. Kalp damarlarına takılan stentler

3.3. Ultrahidrofobik Yüzeylerin Gelecekteki Kullanım Alanları

Doğadaki örneklerden ve günümüzdeki kullanım alanlarından esinlenerek gelecekte ultrahidrofobik yüzeyler birçok alanda kullanılabilecektir. Bu alanlara örnekler aşağıda verilmiştir [11].

- “Lotus etkisi” nden esinlenerek kirlenmeyen ve ıslanmayan kaşıklar, çatallar, tabaklar ve elbiseler üretilebilecektir.
- Temiz kalmasını istediğimiz her türlü yüzey ultrahidrofobik malzemeler ile kaplanabilecektir. Bu sayede temizlik maddelerinden kaynaklanan çevre kirliliğinin önüne geçilebilecektir. Aynı zamanda temizlemeden kaynaklanan yüzey aşınmasının da önüne geçilebilecektir.
- İlaçların ultrahidrofobik özellikteki yüzeylere enjekte edilmesi ile şimdikinden daha etkili bir şekilde hastalara verilebilecektir.

- Namib Çölü böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasından esinlenerek ultrahidrofobik özellikte çadırlar geliştirilebilir. Bu çadırlar sayesinde uzun süreli doğa gezisine çıkan insanlar hem barınma hem de su ihtiyaçlarını kolaylıkla karşılayabilecektir. Bu nedenle yanlarında su taşımalarına gerek kalmayacaktır.
- Yağa karşı yüksek değme açısına sahip yeni yüzeyler tasarlanarak sürtünmeden kaynaklanan enerji kaybı minimuma indirilebilecek ve bu şekilde yakıttan tasarruf sağlanacaktır.

3.4. Yapay Ultrahidrofobik Yüzeyler

Ultrahidrofobik yüzeylerin çeşitli tekniklerle hazırlanmasına ilişkin Chen ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları bir çalışmada, poli(etilenteraftalat) üzerinde plazma polimerizasyonu ile 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-heptaflorobütilakrilat ile polimerleştirilmiş ve suyun değme açısı $\theta_A / \theta_R = 174^\circ / 173^\circ$ olduğu bildirilmiştir [14].

He ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada, Cassie ve Wenzel damlalarının pürüzlü yüzey üzerindeki histerizileri araştırılmıştır. Cassie damlasının Wenzel damlasına göre histerizisinin daha düşük olduğu bildirilmiş ve Cassie damlasının bu özelliğinden dolayı damlaların kaydırılması uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir [15].

2005 yılında Jin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, lazer aşındırma metodu kullanılarak mikro, mikro altı ve nano-kompozit yapılar içeren pürüzlü poli(dimetil siloksan) (PDMS) yüzeyi üretilmiştir. Pürüzlü PDMS yüzeylerinin ıslanabilirlikleri aşındırılmış mikroyapıların boyutları kontrol edilmiştir. Kendi kendini temizleyebilme özelliğine sahip olan ve mikro, mikro altı ve nano-kompozit yapılar içeren pürüzlü PDMS yüzeyine suyun değme açısının 162° ve kayma açısının 5° olduğu belirlenmiştir [16].

2006 yılında Fresnais ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, süperhidrofobik yüzeylerin ıslanma ve ıslanmama özelliği hidrofobik özelliğe sahip olan polietilenle karşılaştırılmış ve bu yüzeylerin değme açısının 130° ile 170° aralığında değiştiği bildirilmiştir. Islanma davranışları dinamik ölçümler ile incelenmiştir. Yüzeylerin kuru haldeki ve su buharı ile önceden ıslatılmış haldeki davranışlarının farklı olduğu belirlenmiştir. Yüzeyin ıslanmasının PTFE gibi hidrofobik bir yüzeye göre daha hızlı olduğu bildirilmiştir [17].

Ogawa ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada, fluoroalkilsilanla tabaka tabaka modifiye edilerek süperhidrofobik yüzeyler geliştirilmiştir. Pürüzlü lif yüzeyi, TiO_2 nanoparçacıklarının elektrostatik olarak tabaka tabaka kaplanması ile elde edilmiştir. XPS analizi, tabaka tabaka film ile kaplanmış liflerin kaplanmamış liflere göre daha fazla flor grupları absorpladığını göstermiştir [18].

Yuan ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, süperhidrofobik yüzeye sahip polistiren filmi, kendi kendini temizleyebilen Taro bitkisinin yaprakları model alınarak hazırlanmıştır. Süperhidrofobik polistiren yüzeyine su değme açısı $158 \pm 1,6^\circ$ olarak bulunmuş, kayma açısının 3° olduğu bulunmuştur. Yüzey üzerine siyah mürekkep, kan ve yapıştırıcı temas ettirildiğinde yüzeyin süperhidrofobik karakterini koruduğu bildirilmiştir. Yüzeyin 10-15 μm boyutlu ve benzer karaktere sahip boşluklar içerdiği SEM fotoğrafları ile belirlenmiş ve bu yapıların Taro yaprağının yüzey yapısına benzediği bildirilmiştir [19].

2007 yılında Dodiuk ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, kaplanmış yüzeylerin kendi kendini temizleme ve hidrofobik özelliğine, yüzey kimyasal kompozisyonunun ve mikro-nano gözenekliliğinin etkisi teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Verilen kompozisyona sahip olan polimer yüzeyindeki sıvı damlasının yüzeyler arası adhezyon gücü, damlanın kütlesi, ölçülen değme açısı ve kayma açısı ile ilişkisi türetilmiştir. Önerilen modelin doğruluğu, polikarbonat (PC) substratı kullanılarak nano ve mikro gözenekli

farklı nitelikte hidrofobik kaplamalar hazırlanarak ispat edilmiştir. Yüzey modifikasyonu fluoroalkilsilanla yapılmış ve optimum koşullar altında şeffaf ve ultrahidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Bu yüzeyler için değme açısı 180° ye yakın ve kayma açısı 5° olarak bulunmuştur [10].

Kang ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada, mikro ve nano boyutlu gözenekli morfolojiye sahip kendi kendini temizleyen yüzeyler hazırlanmıştır. Soğutma işleminin ve çözücü bileşiminin su değme açısına etkisi ve yüzeylerin kayma açısı ve kendi kendini temizleme özelliği incelenmiştir. Çalışmada kullanılan düşük yoğunluklu ticari polietilenin (LDPE) SEM fotoğrafları incelenmiş ve mikrometrik uzunlukta ve nanometrik incelikte olduğu görülmüştür ve yüzeydeki nanokristallerin gözenekli ve üç boyutlu mikro-nano ikili yapıda olduğu bildirilmiştir. Film gözenekliliğinin ve kristal nano yapıların kendi kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesi için önemi vurgulanmıştır. Optimum koşulda, su değme açısının $152,28^\circ$ ve kayma açısının $1,78^\circ$ olarak bulunmuştur [20].

2007 yılında Qu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kompozit parçacıklara silika parçacıklarının hapsedilmesi ile hibrit filmler elde edilmiştir. Hibrit filmlerde su değme açısının $154 \pm 2^\circ$ olduğu ve değme açısı histerizisinin 5° den daha küçük olduğu belirlenmiştir [21].

Guo ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, poli(epoksi sonlu polidimetilsiloksan-ko-bisfenolA)[P(ETPDMS-ko-BPA)] kopolimerinin pürüzlü yüzeyde katılaştırılması ile kararlı ve süperhidrofobik bir yüzey hazırlanmıştır. Kopolimerin düşük yüzey enerjisi ve yüzeyin mikrometrik boyuttaki geometrisi süperhidrofobik karakterin oluşmasını sağladığı bildirilmiştir. Hazırlanan yüzeyin pH' nın 1–14 olduğu aralıkta kararlı bir süperhidrofobik karaktere sahip olduğu ve ıslanabilirliğin ısıtmaya, suya, korozyon çözültüye ve organik çözücü müdahalelerine karşı oldukça iyi olduğu bildirilmiştir. Yöntemin kolay uygulanabilir, kısa sürede gerçekleştirilebilir ve flor içermeyen bileşiklere uygun olduğu belirtilmiştir [22].

Nimittrakoolchai ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, hazırlanan yüzeyin pürüzlü hale getirilmesi; yüzeydeki organik tabakanın kimyasal aşındırılmasının ardından, oksit nanoparçacıklarının bu yüzeye çöktürülmesi ve düşük yüzey enerjili organik moleküllerin yüzeye kaplanması ile sağlanmıştır. Cam üzerinde oluşturulan filmler üzerinde suyun değme açısının 150° üzerinde olduğu ve yüzeyin kendi kendini temizleyebilme özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir [23].

Chang ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, pH değeri 0, 1, 2, 3, 6 ve 8' e ayarlanmış karıştırma çözeltileri kullanılarak; görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip süperhidrofobik ince filmler hazırlanmıştır. Hibrit filmler sol-jel prosesi ve poli(propilenglikol) (PPG) polimer çözeltisi içeren karıştırma çözeltisi ile kaplanmıştır. Pürüzlü yüzeyler, organik polimerin yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılması ve hekzametildisilan (HMDS) ile tepkimeye sokulması sonucunda hidrofobik grupların yapıya katılması ile hazırlanmıştır. Filmin değme açısının 150° den büyük olduğu ve karıştırma çözeltisinin pH değeri 1 olduğunda filmin geçirgenliğinin %90'dan daha fazla olduğu belirlenmiştir. Karıştırma çözeltisine 20 μL asit çözeltisi eklendiğinde, değme açısı $156,3^\circ$ ve 600 nm deki geçirgenliği %97,9 olan yüksek derecede şeffaf süperhidrofobik yüzeyler elde edilmiştir [24].

Sarkar ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, seyreltik HCl çözeltisi ile aşındırılan ultra ince teflon kaplı alüminyum yüzeylerin süperhidrofobik özelliği incelenmiştir. Teflon kaplanmadan önce, optimum aşındırma süresi 2,5 dakika olduğunda, en yüksek su değme açısı $164 \pm 3^\circ$ ve en düşük değme açısı histerizisinin $2,5 \pm 1,5^\circ$ olarak bulunmuştur [25].

3.5. İdeal (Homojen ve Pürüzsüz) Yüzeyler

İdeal yüzeylerde denge değme açısı Young açısına eşittir. Young eşitliği (Eş. 3.1) değme açısı ve üçlü fazın ara yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır.

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.1)$$

Eş. 3.1' e göre θ_0 Young değme açısı, γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} sıvı-hava, katı-sıvı, katı-hava ara yüzeylerindeki yüzey gerilimidir.

Denge değme açısı θ_0 ' nın 20° den büyük olduğu durumlarda γ_{SV} değeri γ_S 'ye ve γ_{LV} değeri de γ_L değerine eşit olur [26].

Pürüzsüz ideal yüzeylerde değme açısı Young eşitliği ile belirlenir. Gerçek heterojen yüzeylerde Young eşitliği geçerli değildir. Bu eşitlik pürüzlü yüzeylerin ıslanabilirliğini açıklamada yetersiz kalmıştır [27].

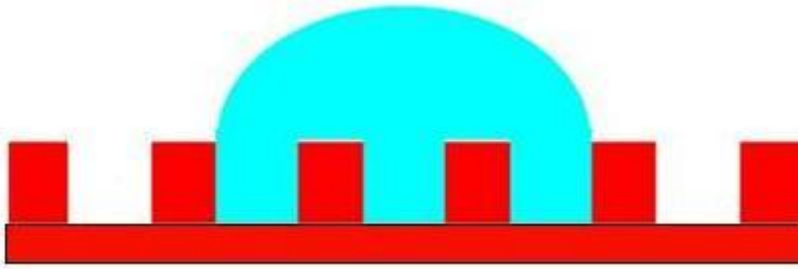
3.6. Gerçek (Heterojen ve Pürüzlü) Yüzeyler

Yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliğini artırmanın en önemli yolu pürüzlülüğü artırmaktır. Pürüzlülük yüzeyin ıslanma davranışını büyük oranda etkiler [6]. Hidrofobik karakterdeki bir yüzeye kimyasal veya mekanik modifikasyonla pürüzlülük kazandırıldığında yüzey ultrahidrofobik özellik gösterir [28].

Yüzey pürüzlülüğü ile ilgili ilk çalışmalar Wenzel ve Cassie-Baxter tarafından yapılmıştır.

3.6.1. Wenzel teorisi

Wenzel' in 1936 yılında hazırladığı model, pürüzlülük ile ıslanabilirlik arasındaki ilişkiyi açıklar. Bu modele göre, sıvının pürüzlü yüzeyin boşluklarını tamamen doldurduğu kabul edilir [10, 29, 30].



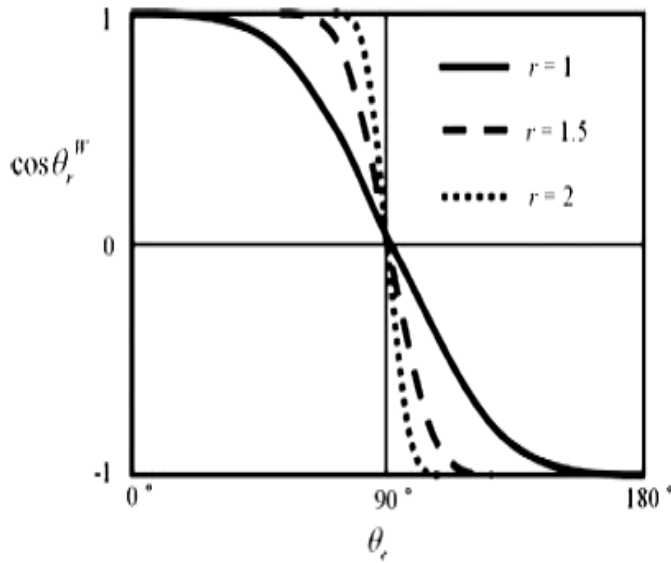
Şekil 3.1. Wenzel modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası

Wenzel, Young eşitliğindeki denge değme açısını kullanarak pürüzlü ve heterojen yüzeylerde ölçülen değme açısını (θ_r^W) belirlemiştir. (Eş. 3.2)

$$\cos\theta_r^W = r \cos\theta_0 \quad (3.2.)$$

Eş. 3.2'de θ_r^W (Wenzel açısı) pürüzlü yüzeydeki değme açısı, θ_0 (Young açısı) düzgün yüzeydeki değme açısı, r pürüzlülük faktörünü göstermektedir [29].

Pürüzlülük faktörü r , ıslanmış pürüzlü yüzeyin gerçek alanının su damlası ile temas eden görünen yüzey alanına oranıdır. Islanmış alan görünen alandan büyük veya eşit olduğu için $r \geq 1$ olmaktadır. Young değme açısı 90° den küçük olduğu durumlarda damla pürüzlü yüzey tarafından tutulur. Ancak $\theta_0 > 90^\circ$ olduğunda pürüzlü yüzey pürüzsüz yüzeye göre daha fazla hidrofobik özellik gösterir.



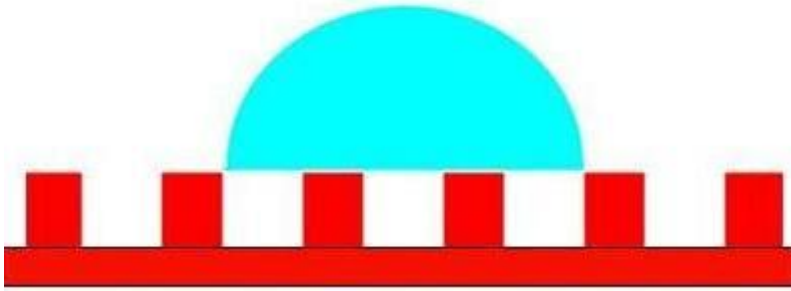
Şekil 3.2. Wenzel modelinin geçerli olduğu pürüzlü yüzeylerde değme açısının değişimi [29]

Şekil 3.2' de, pürüzsüz yüzeyler ($r = 1$) ve pürüzlü yüzeyler ($r > 1$) için Wenzel eşitliğinden hesaplanan değme açılarının kosinüs eğrileri verilmiştir. $\theta_0 < 90^\circ$ olduğu durumlarda r değeri arttığında θ_r^W açısı 0° ye yaklaşırken, $\theta_0 > 90^\circ$ olduğu durumlarda θ_r^W açısı 180° ye yaklaşır. Bu nedenle Wenzel modelinin geçerli olduğu yüzeylerde, yüzey hidrofilik ise pürüzlülüğün artırılması yüzeyi daha hidrofilik hale, aynı şekilde hidrofobik yüzeylerde pürüzlülüğün artması yüzeyi öncekinden daha fazla hidrofobik hale getirmektedir. Özetle θ_0 değme açısının 90° den büyük olduğu ve r pürüzlülük değerinin de 1 olduğu durumlarda pürüzlülük arttıkça yüzeyin hidrofobik karakteri artar [29].

3.6.2. Cassie-Baxter teorisi

1944 yılında ortaya çıkan Cassie-Baxter teorisi Wenzel teorisinin geliştirilmiş şeklidir. Wenzel teorisinin aksine bu teoride sıvının pürüzlü yüzeydeki boşlukları doldurmadığı kabul edilir. Pürüzlü yüzey üzerindeki çukurlar tamamen hava ile dolu olup bu hava paketleri sıvıyı yukarıya doğru iterler. Bu

durumda yüzey sadece sıvı-katı ve sıvı-hava fazlarından oluşur [10, 12, 29, 30].

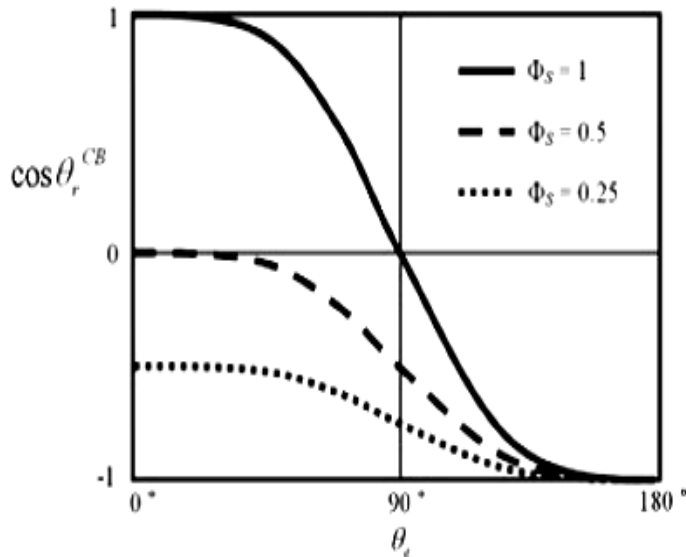


Şekil 3.3. Cassie-Baxter modeline göre pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası

Cassie-Baxter modeline göre değme açısı Eş. 3.3 ile verilmektedir.

$$\cos \theta_r^{CB} = \phi_s (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (3.3.)$$

Bu eşitlikte, ϕ_s sıvı damlası ile temas eden pürüzlü yüzey alanının sıvı ile kaplanmış toplam yüzey alanına oranıdır.

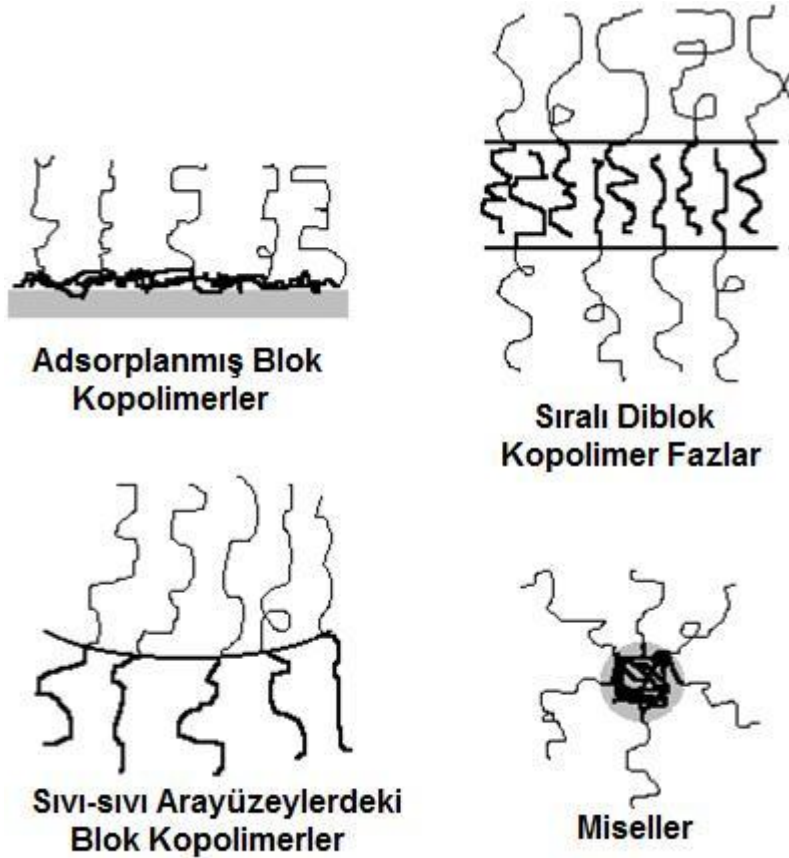


Şekil 3.4. Cassie-Baxter modelinin geçerli olduğu pürüzlü yüzeylerde değme açısının değişimi [29]

Cassie-Baxter modelinde, $\Phi_s \leq 1$ olduğu için $\cos\theta_r^{CB}$ her zaman Young açısı θ_0 ' dan küçüktür ve θ_0 değerinin 90° den büyük olup olmadığına bakılmaksızın $\cos\theta_r^{CB} \leq \cos\theta_0$ olur. Şekil 3.4 Cassie-Baxter modeline göre pürüzlülük arttıkça yüzey daha hidrofobik hale gelir [29].

4. POLİMER FIRÇALAR

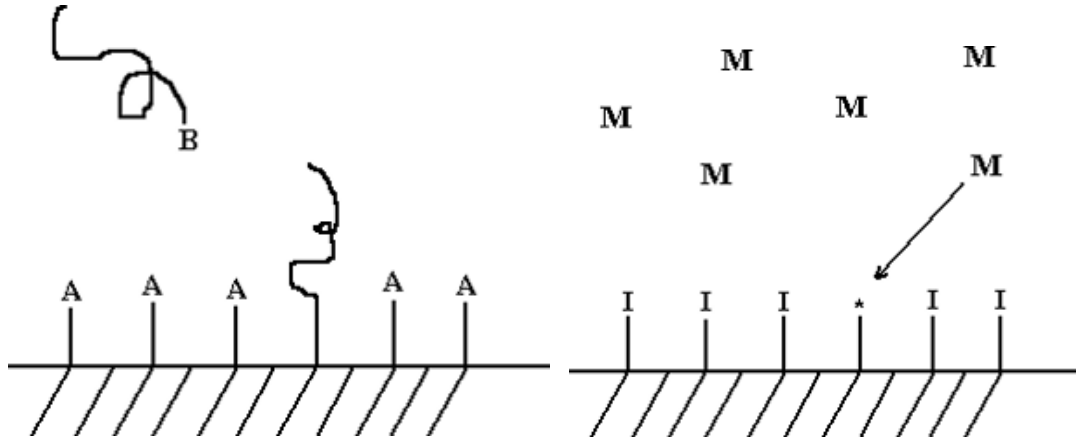
Son yıllarda, benzersiz özellikleri ve kullanım alanları nedeniyle polimer fırça sentezi oldukça dikkat çekmektedir [31-33]. Koloidal kararlılık, yüzey özellikleri tasarımı, “kimyasal köprüler”, mikrolitografi örnekleri bu uygulamalar için çalışılmıştır [32]. Polimer fırçalar, yüksek bağlanma yoğunluğu ile yüzeye veya ara yüze bağlanan polimer zincirleri olarak tanımlanmaktadır. Bu zincirler bağlandıkları bölgelerde güçlü bir şekilde birbirlerini iterler [34].



Şekil 4.1. Fiziksel bağlı polimer fırça örnekleri [35]

Bu bağlanan zincirlerin düzenleri genellikle, bir yüzeye zincirlerin fiziksel adsorpsiyonu veya kimyasal bağlanması olmak üzere iki teknikle sağlanmaktadır. 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 [36]. Bu bağlanma noktaları tek bir noktadan, bir fonksiyonel polimer zincirinden veya diblok polimer zincirinden oluşabilmektedir. Şekil 4.1 ara yüz bağlanmasının değiştiği fiziksel olarak bağlanmış diblok kopolimer fırçalara birkaç örnek göstermektedir. Bağlanma noktalarının fiziksel yapısından dolayı, polimer fırça tabakaları, ısıya ve çözücülere karşı kararsız ve zayıf bağlanma yoğunluğu kontrolüne sahiptir.



Şekil 4.2. "Yüzeye aşılama" ve "yüzeyden aşılama" yaklaşımlarının ideal gösterimi [35]

Yüzeye "yüzeyden aşılama" veya "yüzeye aşılama" teknikleri ile kovalent olarak bağlanan zincirler ile bu kusurlar ortadan kaldırılabilir. "Yüzeye aşılama" yönteminde (Şekil 4.2), uygun bir fonksiyonel son gruba sahip önceden şekillendirilmiş polimer zincirleri, istenilen fırçanın oluşması için yüzey ile reaksiyona girer [37]. Sentezlenen fırçalar ısıya ve çözücülere karşı kararlı olsa da, düşük bağlanma yoğunluğuna ince film kalınlığına sahip yüzeyler elde edilir. Bu yöntem, etrafındaki bağlı zincirlerin sterik engelinden dolayı, büyük polimer zincirlerinin reaktif yüzeye yayılmasında yetersiz kalır.

Bu dezavantajların önlenmesi için, "yüzeyden aşılama" tekniği (Şekil 4.2) yüzeye immobilize edilmiş başlatıcı varlığında üretilen polimer fırçaların sentezinde kullanılmaktadır [37]. Küçük molekül yapısından dolayı, yüksek

bağlanma yoğunluğuna sahip, kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM) ile oluşturulup immobilize edilen fonksiyonel başlatıcıların elde edilmesi oldukça kolaydır [38]. Fırça uzunluğu polimer fırçanın molekül ağırlığı ile doğru orantılı olduğundan dolayı polimerizasyon fırça kalınlığı ayarlanarak kontrol edilebilir.

5. YÜZEYDE BAŞLATILAN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU

Polimer sentez yöntemlerinin içerisinde serbest radikal polimerizasyonu yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen polimerlerin yaklaşık %50' si bu yöntem ile sentezlenmektedir [39]. Vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile kolaylıkla homopolimerizasyonu ve kopolimerizasyonu gerçekleştirilebildiği için bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Neme ve safsızlıklara karşı oldukça toleranslı olan bu polimerizasyonun koşulları oldukça basittir. Ancak, birçok iyonik reaksiyonun aksine geleneksel radikal polimerizasyonu iyi tanımlanmış yapıya sahip polimerler elde edilemez.

Yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesinde en çok kullanılan yöntem olan geleneksel serbest radikal polimerizasyonu makromoleküler mimari kontrolsüzlüğü nedeniyle iyi tanımlanmış yapıya sahip polimerlerin eldesinde yetersiz kalmıştır. Bu nedenle günümüzde düşük polidispersiteye sahip iyi tanımlanmış polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu teknikleri kullanılmaktadır.

Son yıllarda kontrollü / yaşayan polimerizasyonun ortaya çıkması ile noniyonik yüzey aktif maddeler, polar termoplastik elastomerler, suda çözünebilen kopolimerler, jel ve hidrojeller, çeşitli biyomateryaller ve elektronik malzemeler gibi yeni malzemeler sentezlenebilmektedir [39].

5.1. Kontrollü / Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu (CRP) kimyada hızla gelişmekte olan bir alandır. Yeni kontrollü/yaşayan sistemler geleneksel radikal polimerizasyonuna benzemektedir. Bu yöntemde, polimer radikalleri büyütülür ve benzer sabit oranlarla sonlandırılır. İki sistem arasındaki temel farklılık radikallerin oluşturulma yöntemleridir [39].

Yaşayan polimerizasyon zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleyen bir polimerizasyon türüdür. Bu tür polimerleşme, ortamdaki monomer tükenene kadar sürer ve ekstra monomer ilavesi ile devam eder. Bu yaşayan özellik sayesinde başlangıç monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek elde edilen polimerlerin tahmin edilebilir bir molekül ağırlığına ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olması sağlanabilir. Bu nedenle kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri mükemmel yapılı polimer ve kopolimerlerin sentezi için etkili yöntemlerdir [40-42].

Bir sistemin “yaşayan” özellik gösterebilmesi için başlangıç basamağının ilerleme basamağından daha hızlı olması gerekir. Başlangıç basamağının ilerleme basamağından hızlı olması sonucunda, oluşan ilk zincirler daha sonra oluşan zincirlerden daha kısa olur.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri şunlardır:

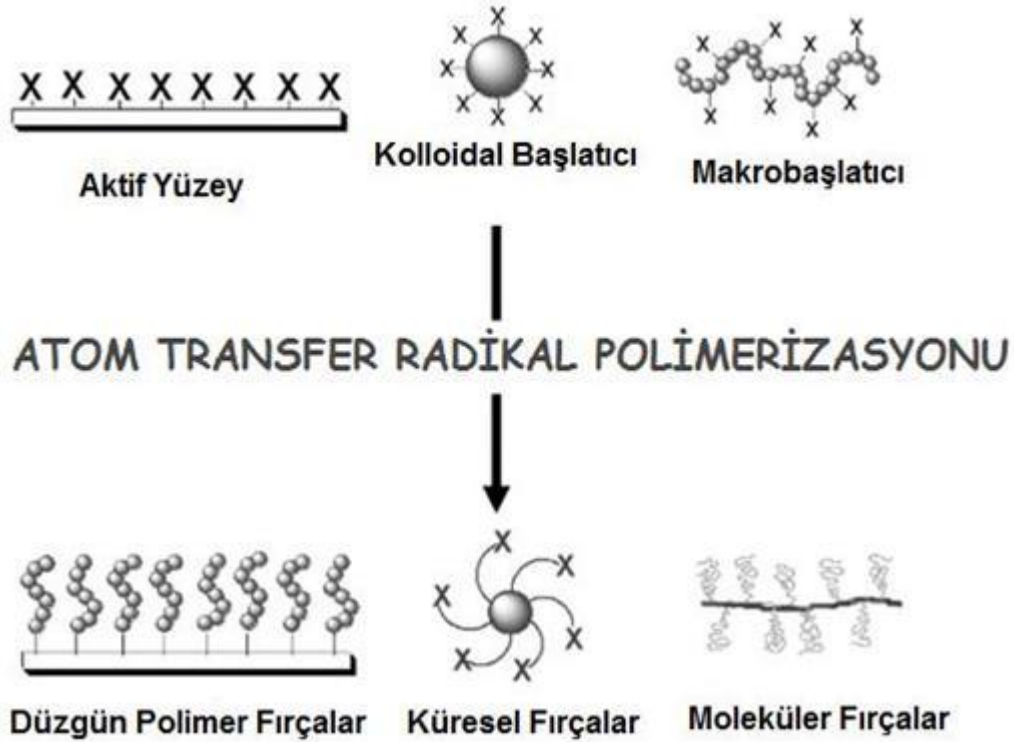
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)
- Tersinir Katılma/Parçalanma Transfer Polimerizasyonu (RAFT)
- Azot Vasıtalı Polimerizasyon (NMP)

5.2. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu ile ilgili ilk çalışmalar Krzsytof Matyjaszewski tarafından 1995 yılında yapılmıştır [43]. Matyjaszewski ve Wang tarafından yapılan bu çalışmada, stiren monomeri CuCl ve 2,2'-bipiridin katalizörlüğünde, 1-feniletiklorür varlığında 130°C' da polimerleştirilmiştir [43]. ATRP' nin temeli Atom Transfer Radikal Eklenme Reaksiyonuna (ATRA) dayanmaktadır. ATRA, organik halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucunda oluşan radikalin, bir alkene katılması ve ürün oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç

radikale atom transferi basamaklarını içerir. Uygun koşullar oluşturularak birden çok eklenme basamağı sağlanırsa ATRA ATRP' ye genişletilebilmektedir [44, 45].

ATRP, bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincir sonu arasındaki, bir halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerizasyonudur. ATRP tekniği ile çok çeşitli homopolimer ve kopolimerler (rasgele, blok, aşı vb.) ile çeşitli topolojilere (doğrusal, yıldız, dallanmış, fırça) sahip makromoleküller sentezlenmektedir [29-36]. Polimer fırçalar, bir yüzey ya da arayüz üzerine aşılanmış polimer zincirleri arası uzaklıkları, gelişigüzel bağlanan zincirlerin uzaklığından oldukça az olan, sık düzenlenmiş polimer zinciri tabakaları olarak tanımlanmaktadır. Yüzeye aşılanan 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 yapıları düz veya kavisli bir yüzey üzerine zincirlerin aşıl原因arak sonlandırılması ile hazırlanabilir. Bunlar arasında, misel ya da ayrı fazlı nanoyapılar gibi işlevsel kolloitler, dallanma oranı yüksek polimerler, blok kopolimer kümeleri sayılabilmektedir [46].



Şekil 5.1. “Yüzeyden aşılama” yaklaşımı kullanılarak ATRP ile sentezlenmiş düz yüzeyler, partiküller, kolloidler ve polimerler gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip polimer fırçalara örnekler (X = Halojen) [47]

ATRP ile polimer fırçaların sentezlenmesi ilk olarak, 1998’ de silikon yüzeyi üzerinde gerçekleştirilmiştir [48]. Yüzeyde başlatılan ATRP yöntemi ile altın yüzeyler, inorganik parçacıklar ve organik lateksler, nanoyapılı ağlar ve fonksiyonel grup taşıyan doğrusal polimerler üzerinde polimer fırçaların sentezi yapılmaktadır (Şekil 5.1) [49-56].

5.2.1. Düzgün yüzeylerdeki polimer fırçalar

Düzgün yüzeyler üzerindeki sık polimer fırçalar, mikroelektronik malzemelerde ve biyoteknolojideki artan uygulamalarından dolayı üzerinde en çok araştırma yapılan sistemler arasında yer almaktadır. Düzgün yüzeylerdeki fırçalar yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımların birleştirilmesi için en iyi sistemlerdir ve nanoölçekte düzenlenme ve

işlevselliğin kontrolü; fotolitografi, mikro- ve nano- temaslı yazma işlemleri gibi işlemlerle yapılabilmektedir [57, 58]. Yüzeyde başlatılan ATRP metoduna ilişkin temel araştırmalar, film kalınlığının, işlevselliğin ve özelliklerin kontrolü üzerinde odaklanmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, aşıl原因an polimer fırçaların doğrusal ve aşırı dallanmış polimerlerden çapraz bağlı filmlere kadar kontrol edilebileceğini göstermiştir [59]. Yüzeyde başlatılan ATRP yöntemi ile sentezlenmiş polimerlerin moleköl ağırlığının tayin edilmesi ve yapının karakterize edilmesinde elipsometre, değme açısı, XPS ve AFM ölçümleri sıklıkla kullanılmaktadır.

5.2.2. Düzgün yüzeylerde kontrollü ATRP

Geçiş metal katalizörüne halojen atomunun transferinden kaynaklanan çok düşük derişimdeki başlatıcı grupların olduğu düzgün yüzeylerde ATRP' nin kontrolündeki en önemli zorluk, sürekli radikal (deaktivatör) derişiminin engelleyici tersinir radikal üretimi için çok düşük olmasının, kontrol edilemeyen zincir uzamasına yol açmasıdır. Bu zorluk, tepkimenin başlangıcında, sürekli radikal (deaktivatör) veya "serbest başlatıcı" eklenmesinden kaynaklanmaktadır.

5.2.3. Sürekli radikal (deaktivatör) eklenmesi

Sürekli radikal etkisinde, tepkimenin başlangıcında radikal deaktive edici komplekslerin eklenmesi (Cu(II), Fe(III) vb. halojenürler) aktif radikaller ve uyuyan oligopolimerik halojenürler arasındaki değışme tepkimelerini hızlandırır [60]. Stiren ve metilakrilatın dışarıdan eklenen Cu(II) kompleksleri varlığında ATRP' si, elipsometre ile izlenmiş ve fırça kalınlığının zamanla arttığı belirlenmiştir [61]. Baker ve Bruening altın kaplı yüzeyler üzerinde metilakrilatın ATRP kinetiğini Cu(I) kompleksleri derişimi değıştirilerek, kontrollü fırça uzunluğuna etkisini araştırmışlardır. Fırça kalınlığının arttığı optimum Cu(I) derişimi bulunmuştur. Bütün deneyler asetonitril içerisinde 2 M metilakrilat, katalizör sistemleri için kullanılan tris[2-(dimetilamino)etil]amin

ligandı ve komplekslere göre molce %30 Cu(II) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [63]. Bu sonuçlar, toplam Cu(I) derişimi çok yüksek olduğunda, yüzeye bağlı radikallerin aşırı sonlanma tepkimelerinin deaktivatör varlığında sürmeye devam ettiğini göstermiştir. Silikon yüzeylerde akrilamitlerin ATRP' sinde, monomer derişimi değiştirildiğinde kontrollü büyümenin katalizörün seyreltilmesi ile sağlandığı belirtilmiştir [64].

5.2.4. “Serbest başlatıcı” eklenmesi

ATRP karışımlarına yüzeye bağlanmayan küçük moleküllu başlatıcılar ile fonksiyonel düz substratların eklenmesi polimer fırçaların sentezi ve karakterizasyonunda yarar sağladığı Fukuda ve Hawker tarafından ortaya konulmuştur [48,65]. Serbest başlatıcı eklenen sistemlerde, yeterli derişimdeki sürekli radikal (deaktivatör), çözeltide oluşmuş radikallerin sonlanması ile üretilmektedir. Ayrıca, yüzeye bağlanan zincirlerinin polimerleşme derecesi (DP), polimerleşmenin başlama basamağında eklenen “serbest başlatıcı” derişimi ile belirlenebilir.

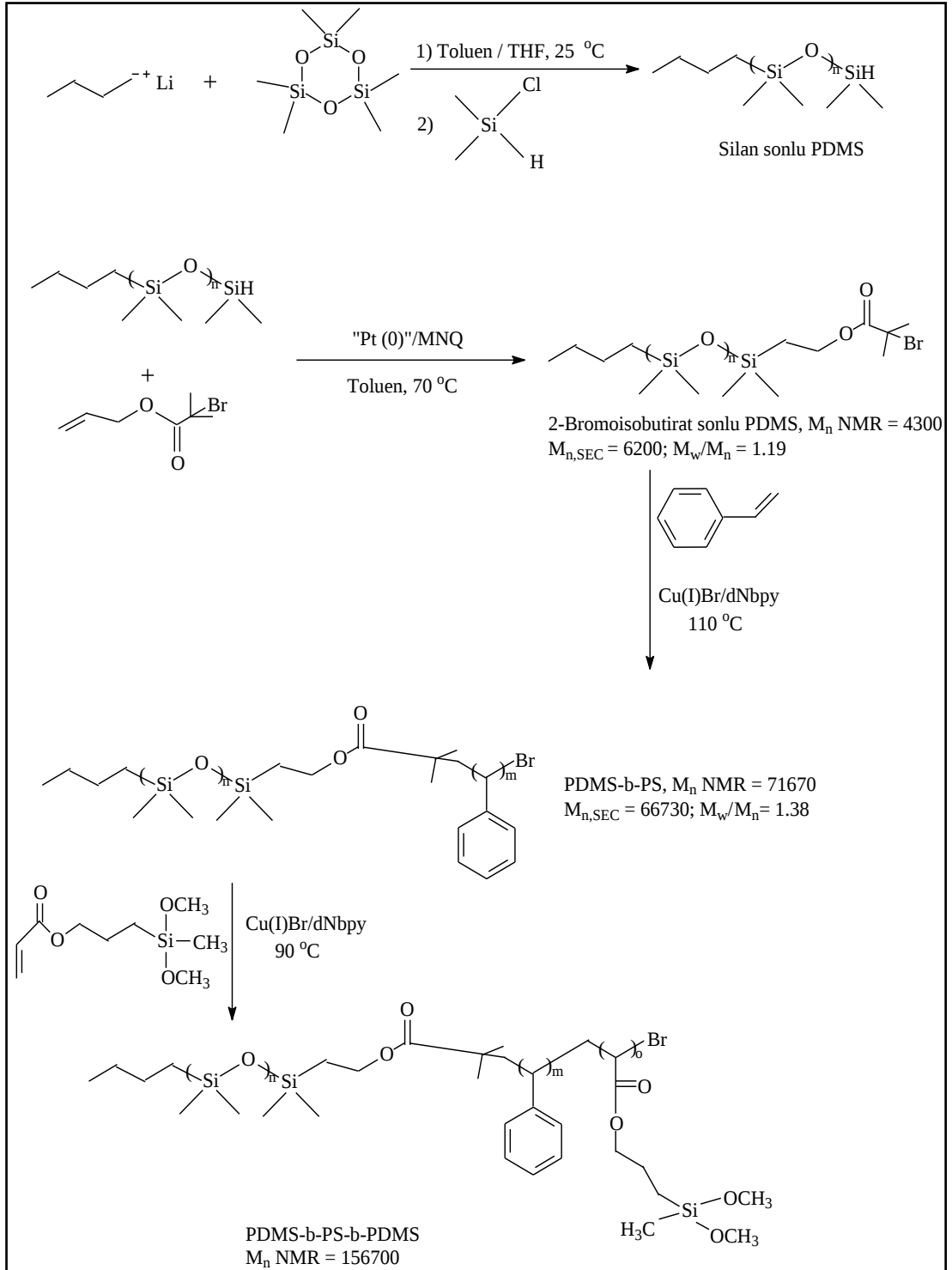
5.2.5. Başlatıcı etkisi

Yüzeye bağlanmış polimer fırçaların kalınlıkları, düz yüzey üzerini kaplayan başlatıcı gruplarından etkilenmektedir. Silikon yüzey üzerindeki polimer fırçaların kuru haldeki elipsometre ölçümleri, uzun zincirlere sahip silanlama reaktiflerinin düşük bağlanma yoğunluğuna sahip fırçalar oluşturduğunu göstermiştir. Langmuir-Blodgett tekniklerinin kullanımı, MMA' ın ATRP ile sentezlenen fırçalarının çok yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip olduğunu ve bunun da yüksek derecede yayılmış konformasyona neden olduğunu göstermektedir [48]. Bu teknikler silikon yüzeyler üzerinde bulunan oksit tabakasına başlatıcıların sıkıca istiflenmiş tek tabaka halinde düzenlenmesini mümkün kılmaktadır. Düz yüzeyler üzerindeki başlatıcı kaplamasının kontrollü olarak derişimi, sık düzenli fonksiyonel tek tabakanın fotodüzenlenmesi ile ya da ATRP de inaktif olan bağlayıcı reaktifler ile

kariştırılan yüzeye bağlanmış başlatıcıların seyreltilmesi ile yürütülebilmektedir [66- 68].

5.2.6.“Yüzeye aşılama” yaklaşımı ile uyarıcı-duyarlı ultra ince filmlerin hazırlanması

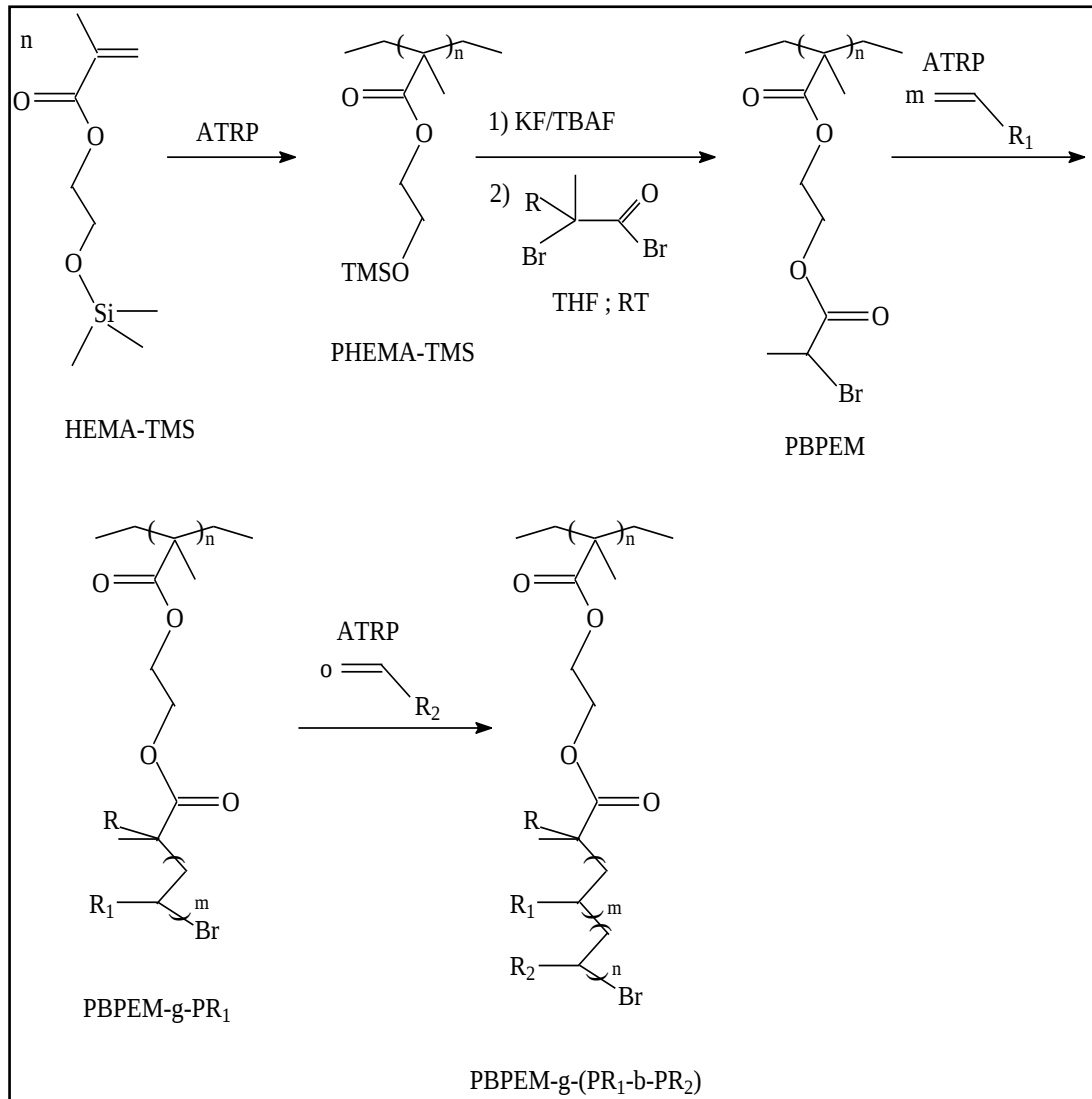
Reaktif ve öncü ABC üç bloklu kopolimerinin sentezleri yaşayan anyonik halka açılma ve atom transfer radikal polimerleşmesinin birleştirilmesi ile yürütölmüştür [69]. Birinci aşamada, polidimetilsiloksan (PDMS) makro başlatıcısı (M_n SEC = 6200; M_w/M_n = 1,19), yaşayan anyonik halka açılma polimerleşmesi ve silanın son grubunun fonksiyonel alkenin alkil halojenür grubu ile hazırlanmıştır. PDMS makro başlatıcısından zincir büyümesi ile ATRP tekniğı kullanılarak M_n = 66 730; M_w/M_n = 1,38 olan PDMS-b-PS diblok kopolimeri sentezlenmiştir. Diblok kopolimer makrobaşlatıcısı ile 1-(dimetoksimetilsilan)propilakrilat (DMSA) kullanıldığında ATRP’ nin sonlanma basamağında elde edilen PDMS-b-PS-b-PDMSA triblok kopolimerinin (M_n = 156 700) silikon yüzeye kovalent bağlanabilir nitelikte olup, kauçuk ve camsı segmentler içermektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. ATRP ve yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemlerini kullanarak ABC triblok kopolimerinin sentezlenmesi [47]

Kopolimer ultra ince filmlerin yüzey özellikleri tersinir olarak PS veya PDMS segmentlerinin varlığı ile toluen veya toluen/heksan karışımı ile muamele edilerek kontrol edilebilir.

5.3. Moleküler Fırçalar



Şekil 5.3. ATRP ile sentezlenen yoğun kopolimerlere genel bir bakış [47]

Yüzeye bağlanan zincirlerin bulundukları bölgelerdeki derişimlerinin yüksek oluşu nedeniyle, karışık yapının konformasyonuna rağmen bağlanan zincirler polimer iskeletinden uzaklaşmıştır. ATRP tekniği ile polimer zincirlerinin

düzenlenişi ve polimerleşme derecesi kontrol edilerek moleküler fırçalar hazırlanabilir (Şekil 5.3)

5.3.1. Doğrusal polimerik makrobaşlatıcılardan moleküler fırçaların sentezi

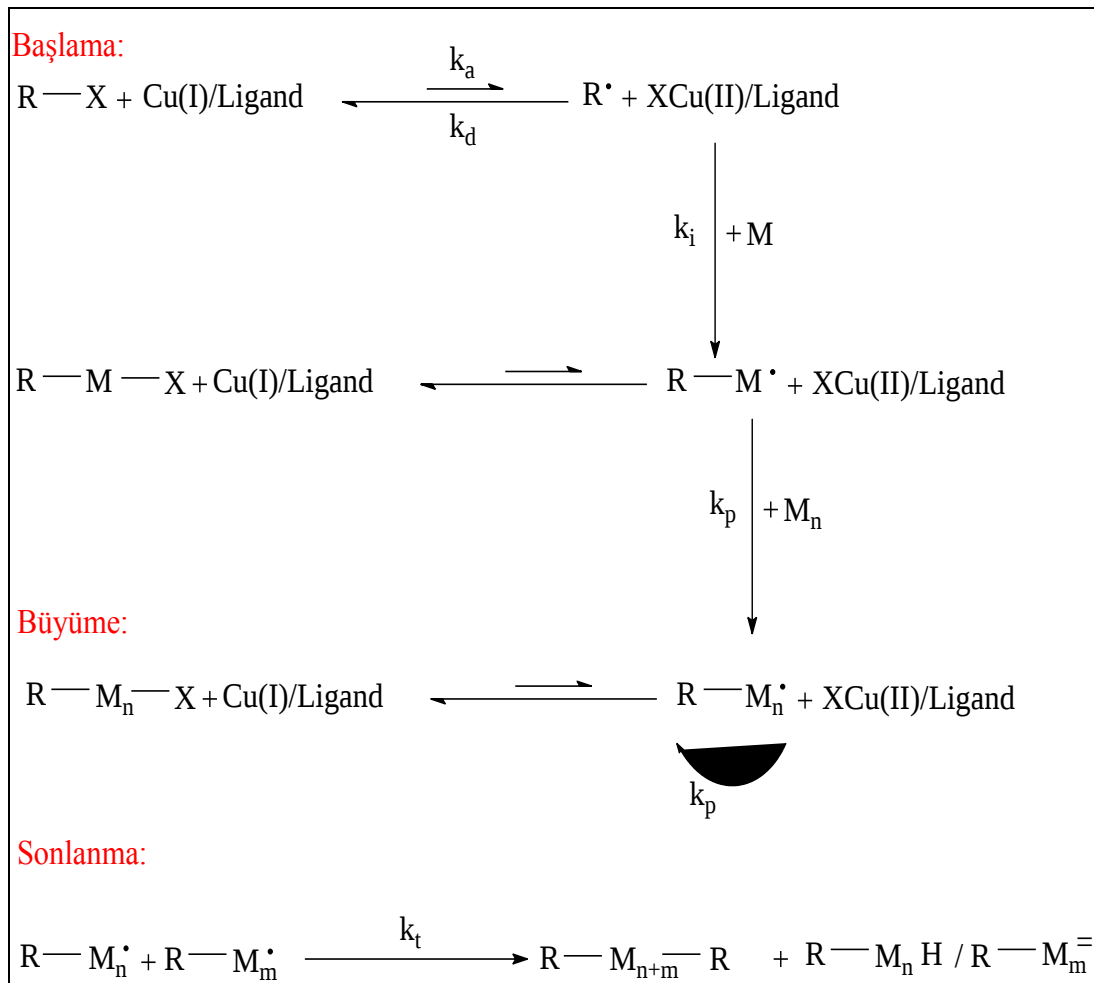
(Met)akrilatlar, akrilamitler ve stirenin her bir yinelenen biriminde alkil halojenür içeren doğrusal makrobaşlatıcılardan ATRP ile sentezine yönelik çalışmalar üzerine odaklanılmaktadır. Makrobaşlatıcılardaki başlatıcı grupların yüksek derecede fonksiyonel oluşu ve bölgesel derişimleri nedeniyle, bu sistemlerin ATRP' si genellikle katalizörün düşük derişimde kullanılmasını, başlama basamağında deaktivatörün aşırı eklenmesini ve sonlanma tepkimelerinin önlenmesi için polimerleşme süresinin uzun olmasını gerektirir. Moleküler fırçalardaki yapısal değışiklikler üzerine yapılan sistematik araştırmalar, birçok nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesine yönünde sürdürölmektedir. Polimerleşme derecesinin polimer iskeletinde 100 ile 4000 ve yan zincirlerde 10 ile 100 arasında değışmesi birkaç yüz nanometre uzunlukta çok uzun fırçaların veya yoğun bir merkezden yayılan saçağımsı yapıların hazırlanması için yürütölmektedir. Stiren, akrilamitler, alkil(met)akrilatlar, poli(etilenoksit) makromonomerleri gibi monomerler, kauçuğımsu ya da camsı özellikte hidrofobik veya hidrofilik fırçaların hazırlanmasına olanak vermektedir. Buna ek olarak, polimer iskeletinin modifikasyonu ve yan zincirin düzenlenmesi, bir çok değışik topoloji, düzenlenme, yoğunluktaki kompleks kopolimerlere sahip fırçaya benzeyen segmentlerin bu malzemelere bağlanmasına izin vermektedir [55, 56]. Uygun etkileşimlerin kurulması için yoğun olarak bağlanmış fırçalar yüzeye adsorbe edildiğinde, kenar zincirler alana dağılma eğiliminde olur ve AFM' si alınabilmektedir [70]. Blok kopolimer kısmındaki zincirlerin görüntölenmesi; blok, istatistiksel ve gradient kopolimer segmentli doğrusal polimer iskeletine ek olarak şimdiye kadar yapılan çalışmalarda gerçekleştirilmiştir [56]. Şimdilik, dallanmış yapıya sahip moleküler fırçaların sentezi yapılarak ve

multifonksiyonel başlatıcılar ile ATRP ile sentezlenmelerine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır [71].

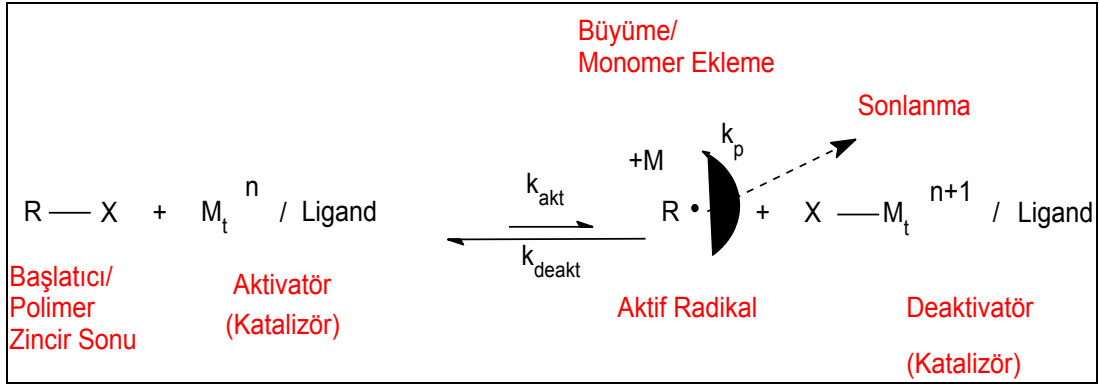
5.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonunun mekanizması

ATRP, bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif türler arasındaki dinamik dengeye dayanan bir polimerizasyondur. Bir ATRP sistemi monomer, Cu(I)halojenürün ligandlı kompleksi gibi bir geçiş metal kompleksi ve başlatıcıdan oluşur.

ATRP' nin genel mekanizması Şekil 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.4. ATRP' nin genel mekanizması



Şekil 5.5. Uyuyan alkilhalojenürden polimer eldesi

Metal/ligant ($M_t^n X/L$) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonu mekanizması Şekil 5.4 ve 5.5' de verilmiştir. Metal/ligant ($M_t^n X/L$) kompleksinin başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparması sonucunda oluşan $X\cdot$ halojen radikali, kompleksteki geçiş meteline transfer edilerek yükseltgenmiş metal/ligant kompleksinin ($M_t^{n+1} X/L$) oluşmasını sağlar.

Alkil halojenür bileşiğinin bir halojen kaybetmesi ile bir alkil radikali oluşur. Alkil radikalının oluştuğu bu basamağa *aktivasyon basamağı* denir. Bu basamakta meydana gelen radikalın monomere katılması ile polimerizasyon başlar. Oluşan bu radikal monomere eklenebileceği gibi yükseltgenmiş metal/ligant kompleksinden ($M_t^{n+1} X/L$) halojen atomunu kopartarak, metal/ligant ($M_t^n X/L$) kompleksinin oluşmasına neden olup uyuyan organik halojenür haline de dönebilir. Yükseltgenmiş metal/ligant kompleksinden ($M_t^{n+1} X/L$) halojen atomunun kopartıldığı bu basamağa *deaktivasyon basamağı* denir. Aktivasyon basamağında oluşan radikal başka bir radikalle de reaksiyon verebilir. Bu sonlanma reaksiyonunun ürüne katkısı radikal değişimi çok düşük olduğundan ihmal edilebilir düzeydedir [71,72].

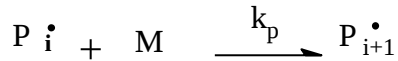
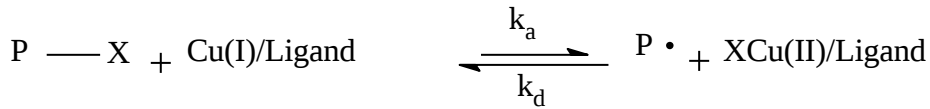
5.3.3. ATRP kinetiği

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 (Eş. 5.1) [73].

$$R_p = k_p [M] = k_p [P\cdot][M] = k_p K_{eq} [I]_0 \frac{[Cu(I)]}{[Cu(II)X]} [M] \quad (5.1)$$

$$K_{eq} = \frac{k_{akt}}{k_{deakt}} = \frac{[P\cdot][Cu(II)X]}{[Cu(I)][PX]} \quad (5.2)$$

Uyuyan polimer zincirleri ve oluşan serbest radikaller arasındaki dengeye dayanan ATRP’de sonlanma reaksiyonu “kalıcı radikal etkisi” olarak adlandırılan reaksiyon ile durdurulmaktadır [74].



ATRP’ nin hızı konusunda yapılan kinetik çalışmalarda, tek bir zincirin büyüdüğü kabul edilir. Toplam polimerleşme oranı, monomerin molekül kütlesinin (M_0) her birim için yaklaşık olarak $[PX]$ e eşit olan ortamdaki toplam zincir sayısına bölünmesi ile ayarlanmaktadır. Eşitlik 5.3, sabit orandaki her zincirin polimerizasyon oranını ilerleme hız sabiti k_p , monomer konsantrasyonu $[M]$ ve herhangi bir zincirin aktif durumda olması olasılığına $[P\cdot]/[PX]$ göre açıklamaktadır.

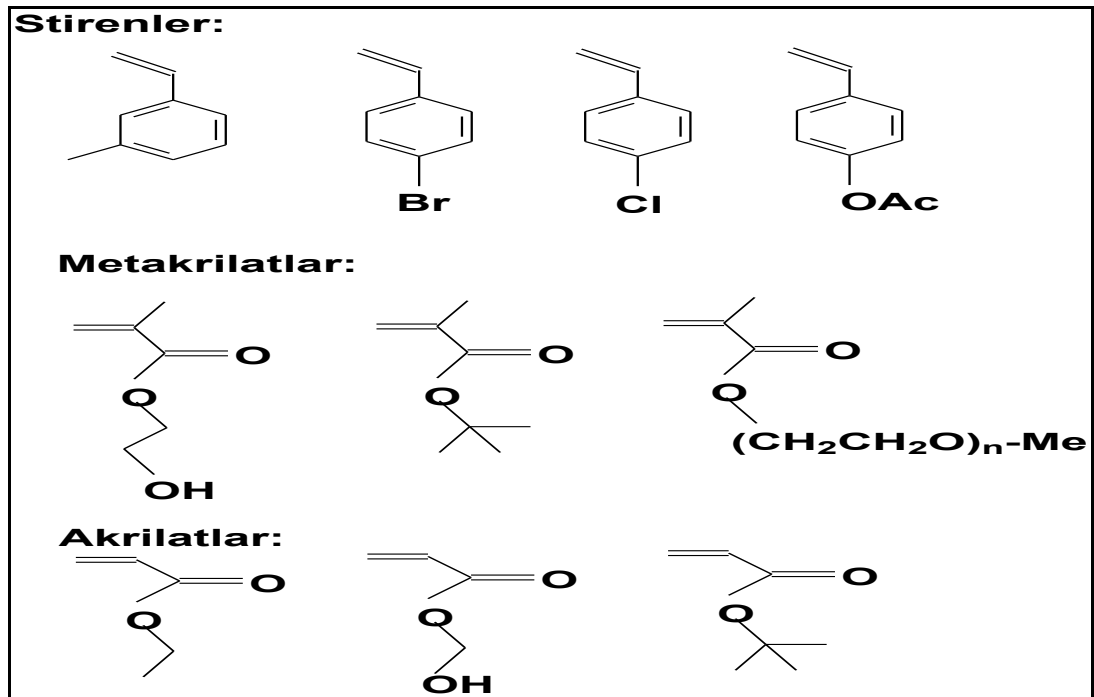
$$\frac{dM_n}{dt} = \frac{M_0 R_p}{[PX]} = k_p [M] \frac{[P\cdot]}{[PX]} \quad (5.3)$$

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.

$$\frac{[P\cdot]}{[PX]} = K \frac{[Cu^I X]}{[Cu^{II} X_2]} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4' de, K, aktif ve uyuyan zincirler arasındaki denge sabitini göstermektedir. Bulk ATRP' de, $[Cu^I X]/[Cu^{II} X_2]$ denge değeri sistem boyunca homojendir ve bu nedenle, polimerleşmenin yalancı birinci derece karakteri korunmaktadır [74].

5.3.4. ATRP' de kullanılan monomerler



Şekil 5.6. ATRP' de kullanılan bazı monomerler

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. Bu nedenle, birçok fonksiyonel (met)akrilat, stiren ve akrilonitril başarıyla kullanılmaktadır. Akrilik monomerler, birincil alkil esterler, üçüncül esterler, hidroksietil glisidil, dimetilaminoetil, amido gruplarını içeren monomerler ve türevleri kullanılarak mükemmel yapıları polimerler ve kopolimerler sentezlenebilmektedir. Ancak, bu maddelerin polimerizasyonunun kolay olmasına rağmen, daha az reaktif olan vinil asetat, vinil klorür ve α -olefin gibi monomerlerin homopolimerizasyonu zordur. Aynı zamanda, asidik monomerler korunmadığında, ligandı protonlar ve katalitik etkiyi azaltır [75]. Jain ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, ilk defa asidik bir monomer olan 2-(metakriloksi)etilsüksinat (MES) 1, 1, 4, 7, 10, 10, heksametiltriethylentetramin (HMTETA) ve Cu(I) sistemi katalizörlüğünde silikon kaplanmış altın yüzeylerde yüzeyde başlatılan ATRP ile sentezlenmiştir [76].

Atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi monomerler polimerleştirilebilmektedir (Şekil 5.5).

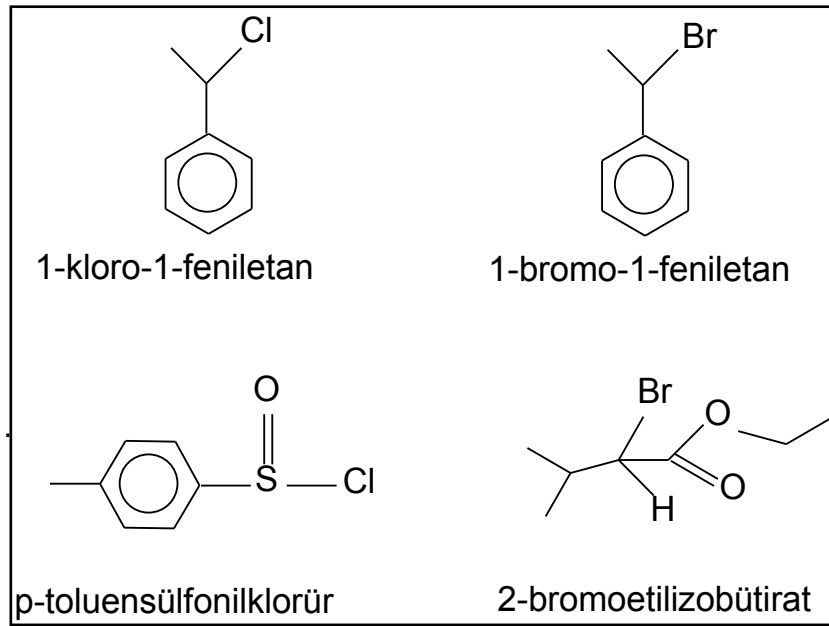
5.3.5. ATRP' de kullanılan başlatıcı sistemleri

ATRP' de başlatıcı olarak alkil halojenürler (R-X) kullanılır. Kullanılan alkil halojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirlerin yapısına benzer olmalıdır. Alkil halojenürdeki X halojen atomu büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı olmalıdır. X halojen atomu brom veya klor olarak seçildiğinde molekül ağırlığı kontrolü daha kolay olmaktadır. İyot, Cu esaslı ATRP' de akrilatların polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Fakat, alkiliyodürün ışığa duyarlı olması ve düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşturmasından dolayı özel önlemler olarak kullanılması gerekmektedir. C-F bağının çok güçlü olması nedeniyle

flor çok zor koparılacağından atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaz [77].

ATRP' de başlatıcı eklenmesinin amacı, birçok polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır. Bu nedenle alkil halojenür derişiminin artması ile polimerin molekül ağırlığı azalmaktadır. Teorik molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi (DP), yaşayan bir polimerizasyonda başlatıcı derişimine bağılı olarak değışmektedir (Eş. 5.5).

$$DP = \frac{[M_o]}{[Başlatıcı]} \times Dönüşüm \quad (5.5.)$$



Şekil 5.7. ATRP'de kullanılan başlatıcılar

Fonksiyonel son gruplara sahip polimerlerin sentezlenmesinde hidroksi-, amino-, siyano-, halo- ve doymamış gruplar içeren çeşitli başlatıcılar kullanılmaktadır (Şekil 5.7) [75].

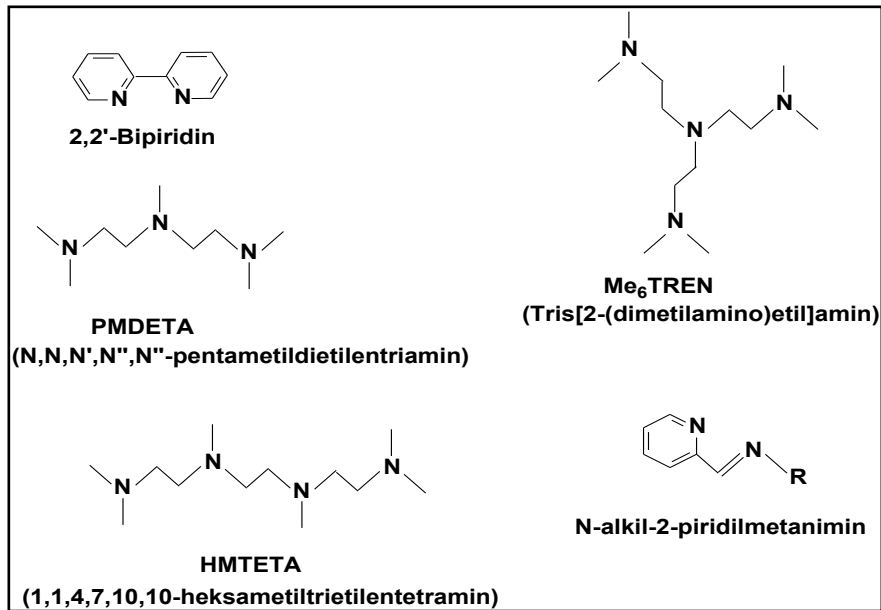
5.3.6. ATRP' de kullanılan geçiş metalleri

Atom transfer radikal polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan geçiş metalleri bakır (Cu), demir (Fe), rutenyum (Ru), nikel (Ni), kobalt (Co), paladyum (Pd), renyum (Re) olarak sayılabilmektedir [75].

5.3.7. ATRP' de kullanılan ligandlar

ATRP' de kullanılan ligandların temel görevi geçiş metal tuzlarını çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır. ATRP' de 2,2-bipiridin, N, N, N', N'' pentametildietilenetriamin (PMDETA), tetrametiletilediamin (TMEDA), 1, 14, 7, 10, 10,-hekzametiltriethylentetraamin (HMTETA), tris[2-dimetilaminoetilamin] (Me₆TREN) ve alkilpiridilmetanimin yaygın olarak kullanılan ligandlar ve türevleridir (Şekil 5.8).

Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP' de azotlu ligandlar tercih edilir. Ligand seçiminde elektronik ve sterik etkiler göz önüne alınmalıdır.



Şekil 5.8. ATRP' kullanılan ligandlar

5.3.8. ATRP' de kullanılan çözücüler

Çözücü etkisine karşı radikalik tepkimeler iyonik tepkimelere göre, daha az duyarlıdır. Katalizörlerin yapısı ve aktifliği çözücülerden etkilenmektedir. Örneğin, Matyjaszewski ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, etilen karbonat gibi polar katkıların dikkat çekici etkisi belirlenmiştir [78]. Dimetilformamid ise CuBr/bpy sistemini homojen hale getirmektedir [79].

ATRP'de çözücü olarak su kullanılabilir. Su hem homojen hem de heterojen koşullarda çözücü olarak kullanılabilir. Her iki durumda da katalitik sistem kullanılmaktadır [75].

ATRP' de kullanılan çözücüler; zincir transferinde hareketsiz kalmalı ve katalizöre bağlanmamalıdır.

5.4. ATRP ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2003' te Desai ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, iPP-Br makro başlatıcısı ve CuBr/CuBr₂/bpy katalizörü kullanılarak, izotaktik polipropilen (iPP) film yüzeyine yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile N-izopropil akrilamid (NIPAA) fırçalarının bağlanmıştır. UV-Vis, ATR-FTIR, XPS, SEM ve değme açısı ölçümleri ile fırçaların yüzeye bağlandığı tespit edilmiştir. iPP filmleri üzerindeki PNIPAA fırçalarının 33–34 °C' daki faz geçiş sıcaklığından dolayı, bu fırçaların özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir [80].

Marutani ve arkadaşlarının 2004' te yaptıkları çalışmada, bakır katalizörlü atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) için başlatıcı grup taşıyan magnetit nanoparçacıkları üzerine kendiliğinden düzenlenen tek tabaka yöntemi ile 2-(4-klorosülfonilfenil) etiltri-klorosilan (CTCS) kovalent bağlanmıştır. Metilmetakrilat (MMA)' ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu, serbest başlatıcı olarak kullanılan p-toluensülfoniklorür

varlığında CTCS-kaplı magnetit nanoparçacıklar ile gerçekleştirilmiştir. Polimerleşmenin yaşayan doğallı olup birinci dereceden kinetiğe uyduğu bildirilmiştir. Düşük polidispersite gösteren yüzeye bağlanmış polimerlerin bağlanma yoğunluğunun 0,7 zincir/nm² olduğu bildirilmiştir [81].

Ramakrishnan ve arkadaşlarının 2005' te yaptıkları çalışmada, poli(metil metakrilat) (PMMA) fırçaları silikon yüzeyler üzerinde yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile çeşitli sıcaklıklarda çalışılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda, tabakanın büyümesi sadece kısa reaksiyon süreleri için kontrol edilmiş ve tabakanın büyümesi durarak sabit kalınlığa ulaşmıştır. Düşük sıcaklıklarda düşük polidispersiteli polimerler elde edilmiş, fakat bu durumda daha yavaş büyüme hızı söz konusu olmuştur. Yüzeye bağlanan bu PMMA zincirlerin oda sıcaklığında tekrar başlatılması zincirleri büyötmüş ya da kimyasal olarak farklı poli(glisidilmetakrilat) bloğunun aktif olarak sonlanmasına neden olmuştur [82].

2005' te Chen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, poli(2,2,2-trifloretilmetakrilat) (PTFEMA), silikon yüzeyler üzerine yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile bağlanmıştır. Polimer tabakasının kalınlığı monomer dönüşümü ve çözeltideki serbest polimerlerin mol kütlesi arttıkça doğrusal olarak artmıştır ve PTFEMA tabakalarının 100 nm' den daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yaşayan nitelikte olan ve yüzeye bağlanan PTFEMA zincirleri, PMMA' nın ikinci blok olarak yükselmesine imkan vermiştir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapılan çalışmalar yüzeylerin kimyasal düzenlenmelerinin teorik değerlerle uyumlu olduğunu göstermiştir. Yüzeye tutunabilen yeni bir difonksiyonel başlatıcı sentezlenmiş ve PTFEMA' nın yüzeye bağlanmasında kullanılmıştır. Bu difonksiyonel başlatıcı kullanıldığında bağlanma yoğunluğunun yaklaşık iki kat artarak 0,48'den 0,86 zincir/nm² ye yükseldiği bildirilmiştir [83].

Tsarevsky ve arkadaşlarının 2006' da yaptıkları çalışmada, çapraz bağı dimetil siklamın, indirgeyiciliği çok yüksek olan Cu(I) kompleksini oluşturduğu

ve bunun ATRP reaksiyonlarında en yüksek katalitik aktifliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Metil kloroasetatin ATRP'sinde Cu(I)Cl/DMCBCy katalizörü kullanıldığında ATRP denge sabiti, $\text{Cu(I)Cl/Me}_6\text{TREN}$ kullanıldığındaki denge sabitine göre 30 kat daha fazla bulunmuştur. DMBCy-merkezli kompleksin aktivasyon hız sabitinin $\text{Cu(I)Cl/Me}_6\text{TREN}$ merkezliye göre 1,5 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir [84].

Guo ve arkadaşlarının 2008' de yaptıkları çalışmada, kolaylıkla dispers olabilen manyetik nanotanecikleri (Fe_3O_4) poli(etilenglikol) metiletermonometakrilat (PEGMA)' ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. 2-bromizobütirat (BIB) başlatıcısı (Fe_3O_4) nanotanecikleri yüzeyine 2-bromoizobütirilbromür ile nanotaneciklerin hidroksil grubu arasındaki tepkime sonucunda immobilize edilmiştir. Sonuçlar, poli(etilenglikolmonometakrilat) (PPEGMA)' ın manyetik nanotaneciklerinin yüzeyine bağlandığını, taneciklerin boyutunun 20 nm olduğunu ve 2000 G manyetik alana sahip mıknatısla kolaylıkla toplanabildiğini göstermiştir [85].

Czaun ve arkadaşlarının 2008' de yaptıkları çalışmada, polimerleşebilen (N' -oktadesil- N^q [4-(akriloiloksi)-bütanoil]-L-fenilalaninamit sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ortalama yarıçapı, gözenek boyutu ve yüzey alanı sırasıyla 4 mm, 12 nm ve $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan mezogözenekli silika tanecikleri üzerine radikalik başlatıcının immobilize edilerek ve başlatıcı bağlı taneciklerden monomerin yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer-silika hibrit yapılı malzeme, tersinir fazlı yüksek performans yüksek performans sıvı kromatografisinde ikinci faz olarak polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) tayini için kullanılmıştır ve daha önceki çalışmalarda kullanılan poli(N' -oktadesil- N^q -(4-vinil)-benzoil-L-fenilalaninamit) bağlı silikaya göre daha iyi ayırma gerçekleştirmiştir. PAH' lara olan seçiciliğin artması oktadesil zincirlerinin hidrofobik karakteri ve PAH' ların sahip olduğu delokalize elektronların varlığı ile açıklanmıştır [86].

Park ve arkadaşlarının 2009' da yaptıkları çalışmada, iki tür hidrofilik polimer; poli(oksietilenmetakrilat) (POEM) ve poli(stirensülfonikasit) (PSSA) TiO_2 nanotanecikleri 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 [87].

6. DENEYSEL KISIM

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında monomer olarak kullanılan %90 saflıktaki laurilakrilat Aldrich firmasından temin edilmiştir. Laurilakrilat kullanılmadan önce n-heksanda çözündü ve %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra magnezyumsülfat ile kurutuldu. n-heksan vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra inhibitörü uzaklaştırmak amacıyla monomer alümina kolondan geçirilmiştir.

Çalışmada kullanılan %97 saflıktaki oktadesilakrilat monomeri ise, Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kullanılmadan önce %5' lik NaOH çözeltisi ile yıkanarak saflaştırıldı. Susuz CaCl_2 ile kurutulduktan sonra vakum altında damıtıldı.

Çözücü olarak kullanılan trietilamin (Aldrich, %99,5), etilasetat (Aldrich, %99,5) ve dimetilformamit (DMF) (Aldrich, %99,5) saflaştırılmadan kullanılmıştır. Etanol (Aldrich, %99,5) ve tetrahidrofuran (Aldrich, %99) çözücüleri ise HPLC saflığında kurutulmuştur.

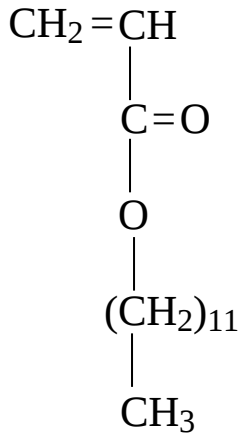
Cu(I)Br (Aldrich, %99,999) ve Cu(II)Br_2 (Aldrich, %99,999) kullanılmadan önce sırasıyla asetik asit, etil alkol ve etil asetat ile karıştırıldıktan sonra siyah bant süzgeç kağıdından süzülerek saflaştırılmıştır.

Başlatıcı olarak kullanılan 2-bromopropiyonil bromür (Aldrich, %97), etil- α -bromoisobütirat (EBIB) (Aldrich, %98) ve N, N, N', N'', N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) (Aldrich, %99) ligandı saflaştırılmadan kullanılmıştır.

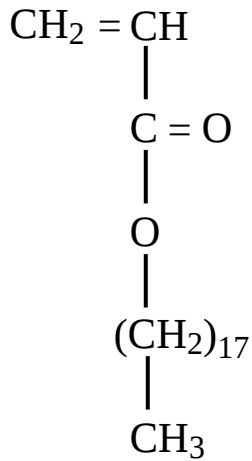
Yapılan çalışmalarda kullanılan Si(100) silikon yüzeyler Shin-etsu, Handoutai, Japonya' dan temin edilmiştir.

Kullanılmadan önce Si(100) yüzeyler temizlenerek aktifleştirilmiştir. Bu işlem sırasında amonyum hidroksit (NH₄OH) (Aldrich, %29,8 v/v), hidrojenperoksit (H₂O₂) (Aldrich, %30 v/v) ve hidroklorik asit (HCl) (Aldrich, %37,8 v/v) kullanılmıştır.

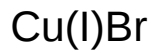
Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları aşağıda gösterilmiştir.



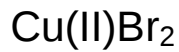
Laurilakrilat (LA)
Molekül kütlesi: 240,381 g/mol
Yoğunluk: 0,87 g/cm³



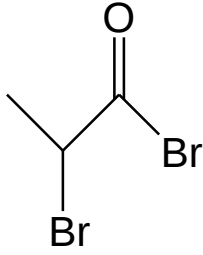
Oktadesilakrilat (ODA)
Molekül kütlesi: 324,54 g/mol
Yoğunluk: 0,80 g/cm³



Bakır(I)bromür
Molekül kütlesi: 143,45 g/mol



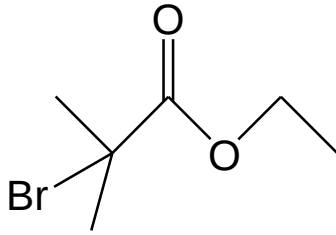
Bakır(II)bromür
Molekül kütlesi: 223,35 g/mol



2-Bromopropionil bromür (2-BPB)

Molekül kütlesi : 215,87 g/mol

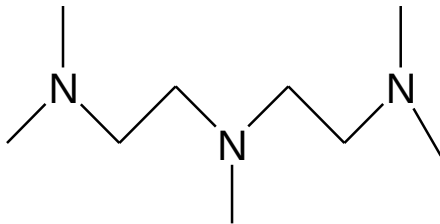
Yoğunluk : 2,061 g/mL(25 °C)



Etil-α-bromoisobütirat (EBIB)

Molekül kütlesi : 195,05 g/mol

Yoğunluk : 1,329 g/mL(25 °C)



N, N, N', N'', N'''-

pentametildietilentriamin (PMDETA)

Molekül kütlesi : 173,304 g/mol

Yoğunluk : 0,829 g/mL(25 °C)

6.2. Silikon Yüzeylerin Temizlenmesi

Silikon yüzeyler ultrasonik banyoda ilk önce 50 °C' da deiyonize su ile 15 dakika ve daha sonra etil alkol ile 15 dakika organik kirliliğin uzaklaşması için yıkanmıştır. Yıkanan yüzeyler 60 °C' da $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5, v/v) çözeltisinde 30 dakika bekletilmiştir. Bu yüzeyler çözeltiden alınarak ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dakika yıkanmıştır. Daha sonra 60 °C' da $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5, v/v) çözeltisinde 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra çözeltiden alınan bu yüzeyler ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dakika daha yıkanmıştır. Yıkanan bu yüzeyler N_2 gazı ile kurutulup UV/ O_3 hücresine konulmuştur. Bu işlem ile hidroksil gruplarının oluşması sağlanarak yüzeyler aktif hale getirilmiştir.

6.3. Hidroksillenmiş Yüzeylere Başlatıcının Kovalent Bağlanması

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenip, hidroksillenerek aktif hale getirilen silikon yüzeyler 0 °C' da kuru tetrahidrofuran (THF)'da hazırlanmış 5 mL 0,12 M trietilamin çözeltisinde 10 saniye bekletilmiştir. Daha sonra bu çözelti üzerine kuru tetrahidrofuran (THF) ile hazırlanmış 5 mL 0,1 M 2-bromopropiyonilbromür (2-BPB) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Azot atmosferinde bu tepkime 3 dakikada gerçekleşmektedir. Daha sonra yüzeyler, kuru tetrahidrofuran, etilasetat, etanol ve deiyonize su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

6.4.Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu İle Poli(laurilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması

Başlatıcının kovalent olarak bağlandığı silikon yüzey, çözücü olarak kullanılan dimetilformamit (20 mL), saflaştırılmış Cu(I)Br (26 mg) ve PMDETA (0,11 mL) katalizör sistemi reaksiyon balonuna konulmuştur. Çözelti ortamından çözünmüş oksijenin uzaklaşması ve maddelerin karışması için 45 dakika azot gazı ile degaze edilmiş ve bu işlem 3 kere tekrarlanmıştır. Daha sonra laurilakrilat (LA) monomeri (10 mL) sisteme şırınga ile eklenmiştir ve sistem 15 dakika daha azot gazı ile degaze edilmiştir. Bu işlem devam ederken başlatıcı olarak kullanılan etil- α -bromoisobütirat (EBIB) (0,03 mL) sisteme eklenmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde 90 °C yağ banyosunda 14 saatte gerçekleşmiştir. Son olarak da çözelti içerisinden alınan yüzey önce dimetilformamit (DMF), daha sonra etil asetat ile birkaç kere yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

6.5.Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu İle Poli(oktadesilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması

Çözücü olarak kullanılan N,N-dimetilformamit (15 mL), başlatıcı bağlanmış silikon yüzey, saflaştırılmış Cu(I)Br (22 mg) ve PMDETA (0,10 mL) reaksiyon balonuna konulmuştur. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 45 dakika boyunca azot gazı ile sistem 3 kere degaze edilmiştir. Bu sürenin sonunda 5mL N,N-dimetilformamit de çözünmüş oktadesilakrilat (ODA) monomeri (10 g) sisteme şırınga ile eklenmiştir. Bu işlemde sonra 15 dakika daha degaze edilmiştir. Daha sonra başlatıcı olarak kullanılan etil- α -bromoisobütirat (EBIB) (0,02 mL) sisteme eklenmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde 90 °C yağ banyosunda 14 saat boyunca gerçekleşmiştir. Çözeltiden alınan yüzeyler önce dimetilformamit, sonra da etil asetat ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuştur.

6.6. Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Kinetik İnceleme

6.6.1. Laurilakrilat (LA)' ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile kinetiğinin incelenmesi

LA' ın polimerizasyonu Bölüm 6.4' de anlatılan yöntemle göre yapılmıştır. LA' ın etil- α -bromoisobütirat (EBIB) başlatıcısı ile Cu(I)Br/PMDETA katalizörlüğünde 90 °C' da zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkimede kullanılan maddelerin mol oranları; LA: Cu(I)Br: PMDETA: EBIB = 200: 1: 1: 1 olarak alınmıştır. Kinetik çalışma, aynı anda hem çözeltide hem de yüzeyde yürütülmüştür. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerler için GPC ölçümleri yapılmıştır. Dönüşüm %' leri gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Yüzeyde yapılan kinetik çalışmada ise, yüzey kalınlığındaki değişimler elipsometre cihazı ile ölçülmüştür. Yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış ise, su değme açısı ölçümleri alınarak incelenmiştir. Belirli zamanlarda çözeltiden alınan yüzey, dimetilformamit ile

yıkılarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Daha sonra yüzey Cu(II)Br_2 / PMDETA çözeltisine atılmış ve dimetilformamit ile yıkılarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler alınmıştır.

6.6.2. Oktadesilakrilat (ODA)'ın yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile kinetiğinin incelenmesi

ODA'ın polimerizasyonu Bölüm 6.5' de anlatılan yöntemle göre yapılmıştır. ODA'ın etil- α -bromoisobütirat (EBIB) başlatıcısı ile Cu(I)Br /PMDETA katalizörlüğünde 90 °C' da zamana bağlı olarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkimede kullanılan maddelerin mol oranları; ODA: Cu(I)Br : PMDETA: EBIB = 200: 1: 1: 1 olarak alınmıştır. Kinetik çalışma, aynı anda hem çözeltide hem de yüzeyde yürütülmüştür. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerler için GPC ölçümleri yapılmıştır. Dönüşüm %' leri gravimetrik yöntem ile hesaplanmıştır. Yüzeyde yapılan kinetik çalışmada ise, yüzey kalınlığındaki değişimler elipsometre cihazı ile ölçülmüştür. Yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış ise, su değme açısı ölçümleri alınarak incelenmiştir. Belirli zamanlarda çözeltiden alınan yüzey, dimetilformamit ile yıkılarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Daha sonra yüzey Cu(II)Br_2 /PMDETA çözeltisine atılmış ve dimetilformamit ile yıkılarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler alınmıştır.

6.7. Yüzeylerin Kimyasal Karakterizasyonu

6.7.1. Su değme açısı ölçümleri

Islak aşındırma ve UV/O_3 tekniği ile temizlenerek aktifleştirilmiş, kovalent olarak başlatıcı bağlanmış, PLA ve PODA bağlanmış silikon yüzeylerin su değme açıları Contact Angle / Krüss DSA100 gonyometresi ile ölçülerek yüzeylerin hidrofobik karakteri incelenmiştir. Kinetik çalışmada belirli sürelerde yüzeyin değme açısı ölçülmüş ve hidrofobik karakterin zamanla

artışı incelenmiştir. Yüzeylerin pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek için histerizi çalışması yapılmıştır.

6.7.2. Elipsometre

Hazırlanan bütün yüzeylerin kalınlıkları değme açısı 70° olacak şekilde değişken açılı DRE, EL X-02C marka spektroskopik Elipsometre ile belirlenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak 532 nm laser ışık kaynağı kullanılmıştır. Ölçümleri yaparken; Si, SiO₂, organik katman ve hava modeli kullanılmıştır.

6.7.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Islak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenerek aktifleştirilmiş, kovalent olarak başlatıcı bağlanmış, PLA ve PODA bağlanmış silikon yüzeylerin 3- boyutlu yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde Park System XE70 SPM Controller LSF- 100HS AFM cihazı kullanılmıştır. Ölçümler non-contact modda yapılmıştır.

6.7.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

ATRP ile sentezlenen PLA ve PODA serbest polimerlerinin molekül ağırlıkları PS standartlar kullanılarak (Waters, Breeze) belirlenmiştir. Taşıyıcı sıvı olarak tetrahidrofuran kullanılmış, kolon sıcaklığı 25 °C ve akış hızı 1,0 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Standart olarak polistiren kullanılmıştır.

6.7.5. Kızılötesi (infrared)(FT-IR) spektroskopisi

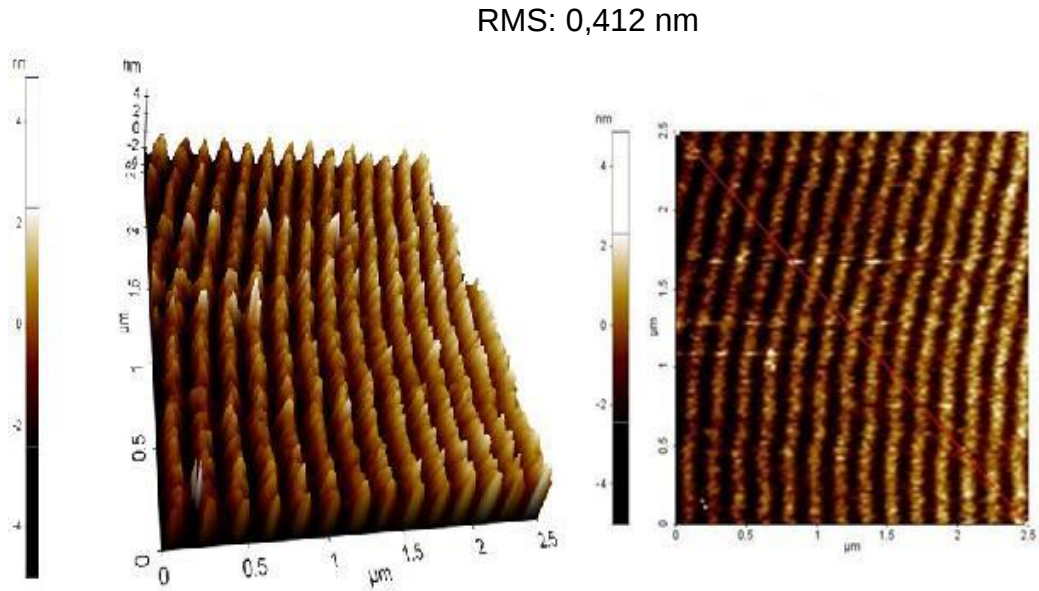
PLA ve PODA bağlanmış silikon yüzeylerin yapısal karakterizasyonu için MCT dedektörlü FT-IR spektrometresi (Thermo Nicolet 6700, USA) kullanılmıştır.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1. Hidroksillenmiş Yüzeylerin Hazırlanması

Silikon yüzeyler ıslak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile temizlenip hidroksillenerek aktif hale getirilmiştir. Elde edilen yüzeylerin karakterizasyonu için AFM ve su değme açısı ölçümleri alınmıştır.

7.1.1. Yüzey morfolojisi



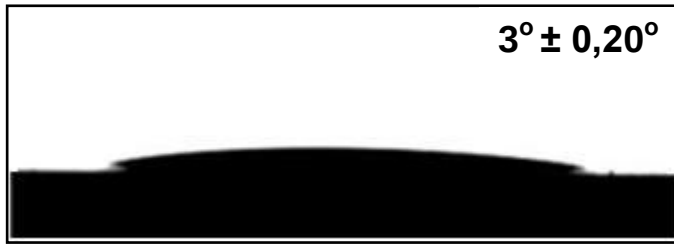
Şekil 7.1. Hidroksillenmiş Si(100) yüzeyler için üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri

Hidroksillenmiş yüzeyin 3-boyutlu ve 2-boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.1’ de verilmiştir. Hidroksillenmiş yüzeyin yüzey pürüzlülüğü (RMS) değeri 0,412 nm olarak ölçülmüştür. RMS değeri yüzey üzerindeki çukur ve tepeciklere göre hesaplanan ortalama bir değerdir. Hidroksillenmiş yüzey için 0,412 nm olarak bulunan RMS değeri yüksek bir değerdir. Yüzeyin ıslak aşındırma yöntemi ile temizlenmesi sırasında yüzey üzerinde çukurların oluşması sebebiyle RMS değeri yüksek çıkmış olabilir. Ayrıca hidroksillenerek aktif hale getirilen yüzeyin AFM’ si çekilirken atmosferden

kaynaklanan organik kirliliklerden dolayı tepeciklerin oluşması da RMS değerinin yüksek çıkmasına sebep olmuş olabilir [88].

7.1.2. Su değme açısı ölçümleri

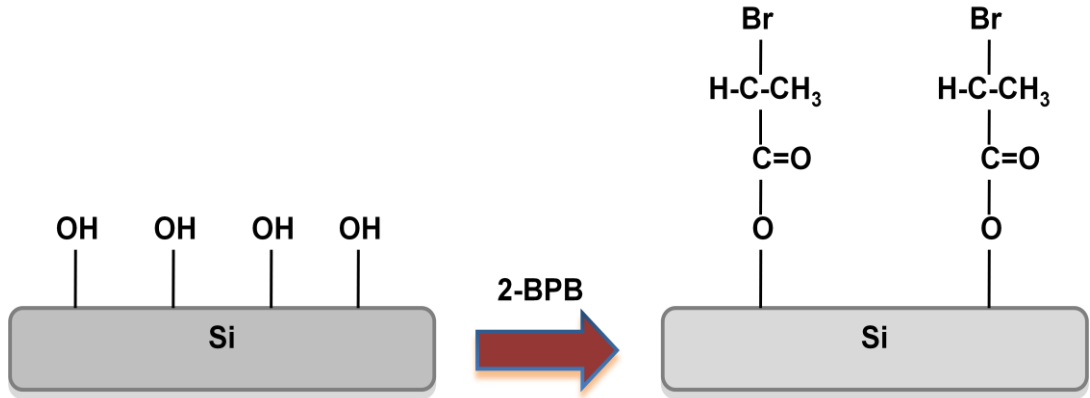
Hidroksillenerek aktif hale getirilen yüzeylerin Contact Angle / Krüss DSA100 cihazı ile ölçülen su değme açıları Şekil 7.2 'de verilmiştir. Hidroksillenmiş yüzeyin değme açısı $3^\circ \pm 0,20^\circ$ olarak belirlenmiştir. Yüzeyde birçok hidroksil grubu olduğu için su değme açısı 0° ye yakındır. Genel olarak hidrofilik karakterli hidroksillenmiş yüzeylerin su değme açısı 20° den küçük olmaktadır.



Şekil 7.2. Hidroksillenmiş silikon yüzeyin su değme açısı görüntüsü

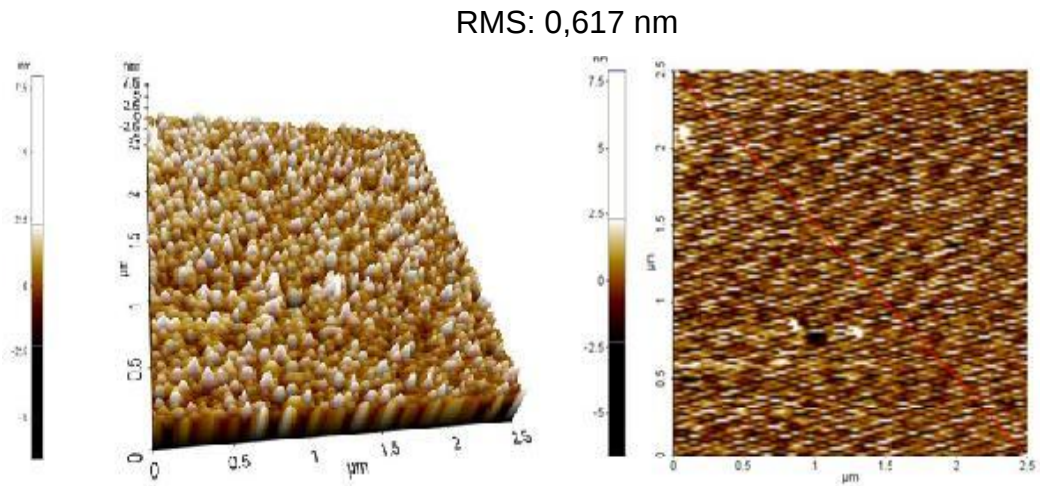
7.2. Hidroksillenmiş Yüzeylere Başlatıcının Kovalent Olarak Bağlanması

Hidroksillenerek aktif hale getirilen silikon yüzeylere 2-bromopropiyonilbromür başlatıcısı Bölüm 6.3' de anlatılan yöntemle kovalent olarak bağlanmıştır. Şekil 7.3' de 2-bromopropiyonilbromür başlatıcısının yüzeye bağlanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.3. 2-bromopropionilbromür başlatıcısının yüzeye bağlanmasının şematik gösterimi

7.2.1. Yüzey morfolojisi

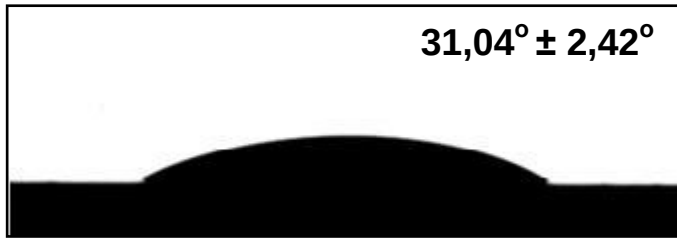


Şekil 7.4. Başlatıcı bağlanmış silikon yüzeyler için, üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri görüntüleri

2-bromopropionilbromür başlatıcısı bağlanmış yüzeyin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.4' de verilmiştir. Başlatıcı bağlanmış yüzeyin yüzey pürüzlülük (RMS) değeri 0,617 nm olarak ölçülmüştür. Yüzeyin RMS değerinin hidroksillenmiş yüzeye göre arttığı belirlenmiştir. RMS değerinin artması yüzey pürüzlülüğünün de hidroksillenmiş yüzeye göre arttığını göstermektedir. Yüzeyin üç boyutlu AFM görüntüsünden de başlatıcının yüzeye homojen bir şekilde bağlandığı görülmektedir.

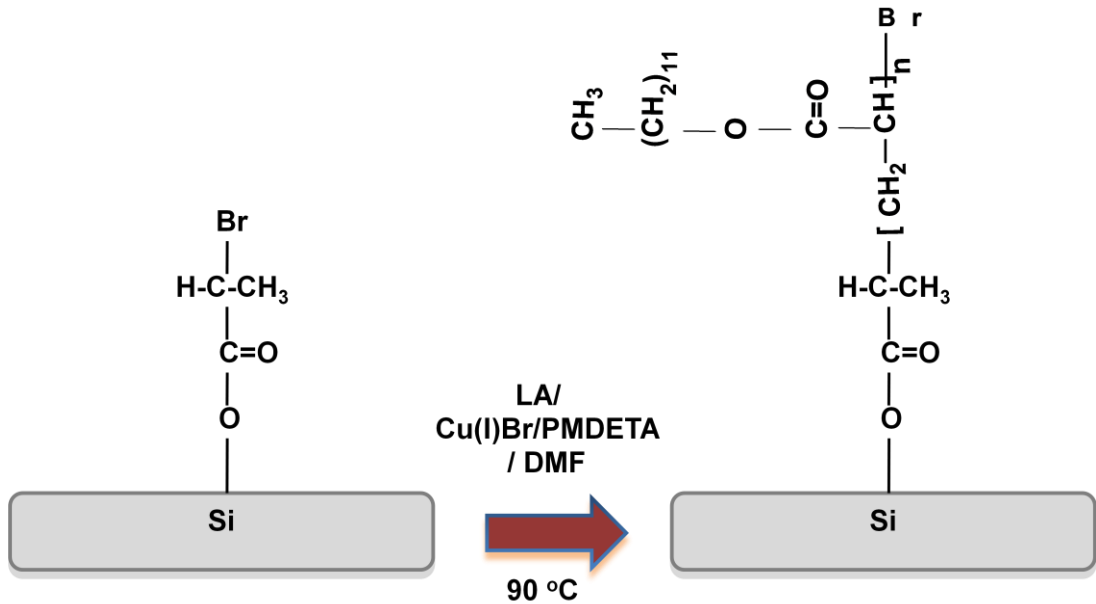
7.2.2. Su değme açısı ölçümleri

Başlatıcı bağlanmış yüzeyin su değme açısı görüntüsü Şekil 7.5' de verilmiştir. Bu yüzeyin değme açısı $31,04^\circ \pm 2,42^\circ$ olarak belirlenmiştir. Ölçülen değme açısı 90° den küçük olduğu için yüzey hidrofilik karakter göstermektedir.



Şekil 7.5. Başlatıcı bağlanmış yüzeyin su değme açısı görüntüsü

7.3. Poli(laurilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması

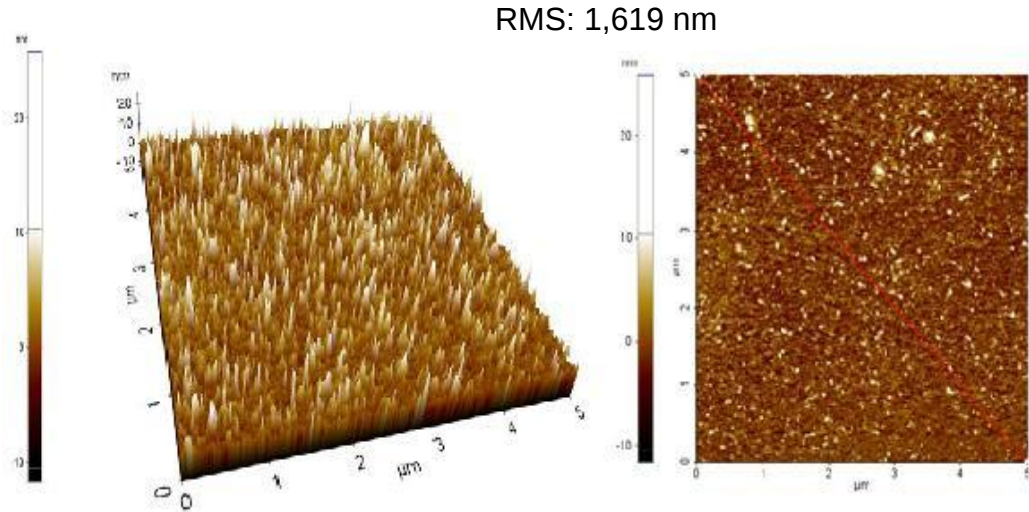


Şekil 7.6. PLA bağlı silikon yüzeylerin hazırlanmasının şematik gösterimi

2-bromopropionilbromür başlatıcısı bağlanmış silikon yüzeylerde Bölüm 6.4' de anlatıldığı şekilde laurilakrilat monomerinin polimerleşmesi sağlanmıştır.

Yüzeyde başlatılan ATRP tekniği ile poli(laurilakrilat) bağlanmış yüzeylerin hazırlanması Şekil 7.6' da şematik olarak gösterilmiştir.

7.3.1. Yüzey morfolojisi



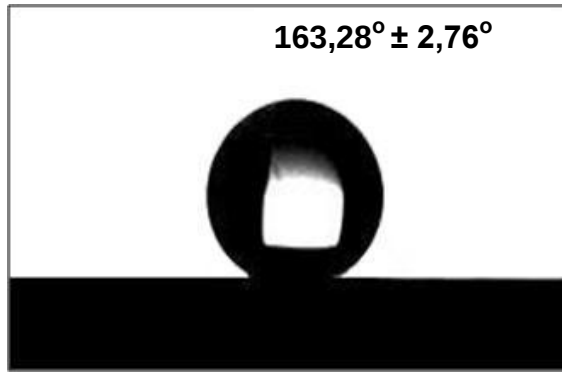
Şekil 7.7. PLA bağlı silikon yüzeyler için üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri görüntüleri

PLA bağlı yüzeyin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.7' de verilmiştir. Bu yüzeyin üç boyutlu yüzey morfolojisinin 2- bromopropiyonilbromür bağlı yüzeye göre değiştiği görülmektedir. PLA bağlı yüzeyin $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ genişliğindeki alanda RMS değeri 1,619 nm olarak belirlenmiştir. Hazırlanan bu yüzeyin pürüzlülüğünün düşük olduğu ve istenilen polimer fırçaların oluştuğu görülmektedir.

7.3.2. Su değme açısı ölçümleri

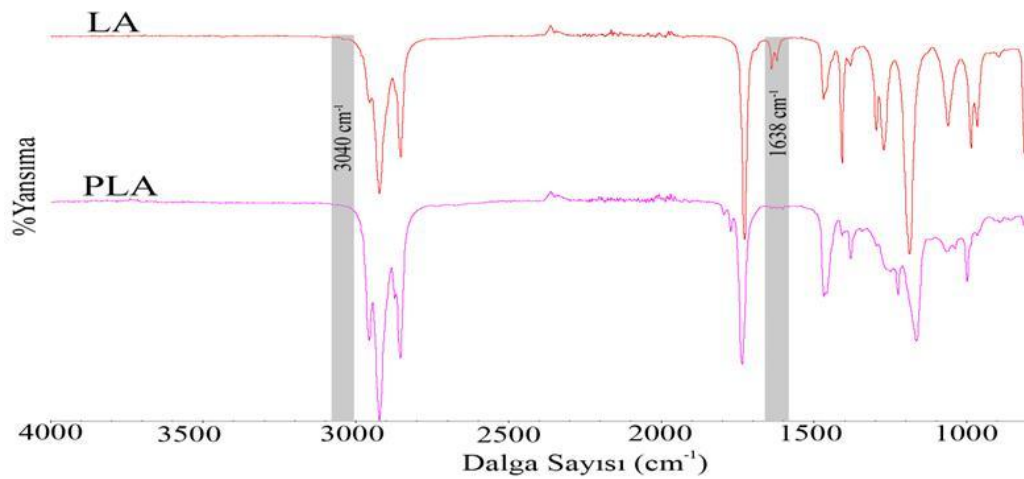
Yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik karakterinin belirlenmesi amacıyla su değme açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 7.8' de PLA bağlanmış silikon yüzeye ait su değme açısı görüntüsü verilmiştir. Contact angle cihazı ile yapılan değme açısı ölçümü sonucunda PLA bağlı yüzeyin değme açısı

163,28° $\pm$ 2,76° olarak bulunmuştur. Bölüm 7.2.4' de görüldüğü gibi 2-bromopropiyonilbromür başlatıcısı bağlanmış yüzeyin değme açısı 31,04° $\pm$ 2,42° olarak belirlenmiştir. Değme açısındaki bu artış yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığını göstermektedir. Bölüm 2.2' de anlatıldığı gibi değme açısı 150°' den büyük olan yüzeyler ultrahidrofobik karaktere sahiptirler. PLA bağlı yüzey için ölçülen değme açısı hazırlanan bu yüzeyin beklenildiği gibi ultrahidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.8. PLA bağlı yüzeyin su değme açısı görüntüsü

7.3.3. Kızılötesi (infrared) (FT-IR) spektroskopisi

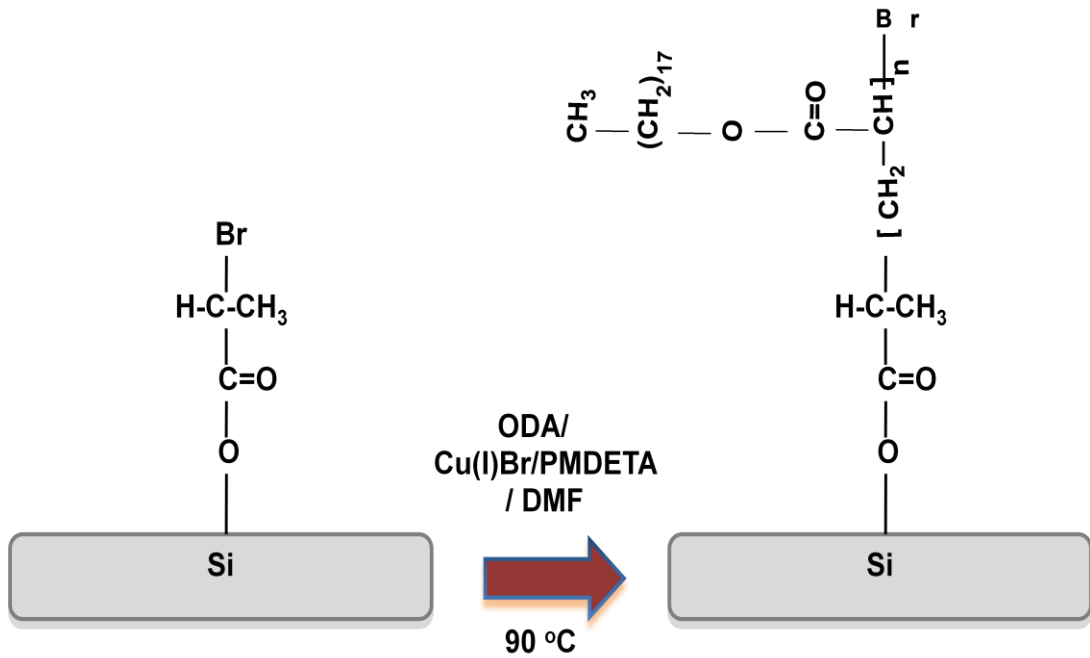


Şekil 7.9. LA monomerinin ve PLA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu

Şekil 7.9 'da LA monomerinin ve PLA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu verilmiştir. Monomerin spektrumuna bakıldığında 1638 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ ikili bağına ait gerilme bandı ve 3040 cm^{-1} de doymamışlık içeren $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ grubunun $\text{C}-\text{H}$ e ait gerilme bandı görülmektedir. Bu bantlar poli(lauril akrilat)'ın spektrumunda görülmediğinden polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmıştır.

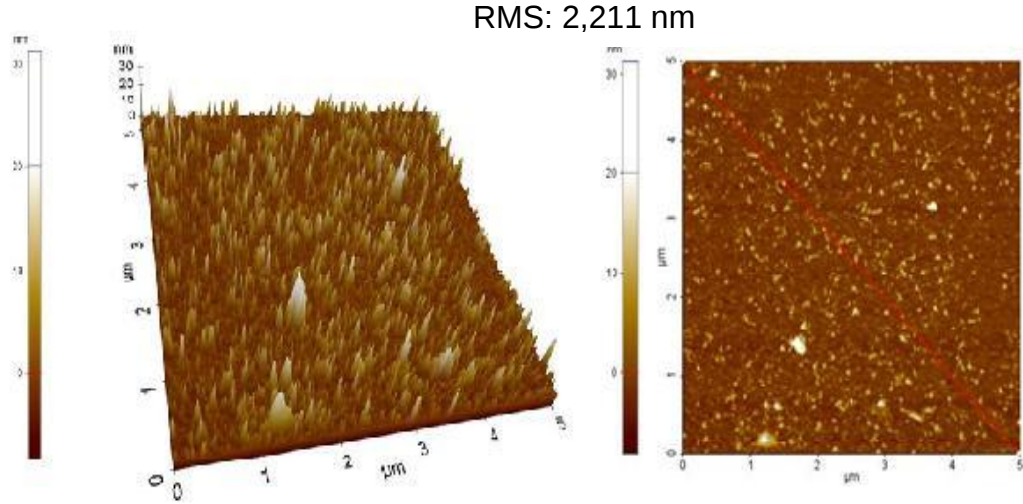
7.4. Poli(oktadesilakrilat) Bağlı Silikon Yüzeylerin Hazırlanması

Silikon yüzeylerde Bölüm 6.5' de anlatıldığı şekilde oktadesilakrilat polimerleştirilmiştir. Yüzeyde başlatılan ATRP tekniği ile poli(oktadesilakrilat) bağlı yüzeylerin hazırlanması Şekil 7.10.' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.10. ODA bağlı silikon yüzeylerin hazırlanmasının şematik gösterimi

7.4.1. Yüzey morfolojisi

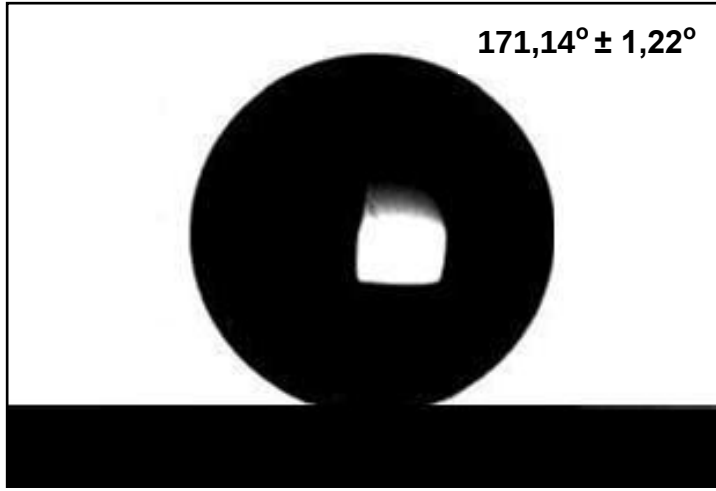


Şekil 7.11. PODA bağlı silikon yüzeyler için, üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri görüntüleri

PODA bağlı yüzeyin üç boyutlu ve iki boyutlu yüzey morfolojileri Şekil 7.11’ de verilmiştir. Bu yüzeyin üç boyutlu yüzey morfolojisinin başlatıcı bağlı yüzeye göre değiştiği görülmektedir. PODA bağlı yüzeyin $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ genişliğindeki alanda RMS değeri 2,211 nm olarak belirlenmiştir. Hazırlanan bu yüzeyin pürüzlülüğünün düşük olduğu ve istenilen polimer fırçaların oluştuğu görülmektedir.

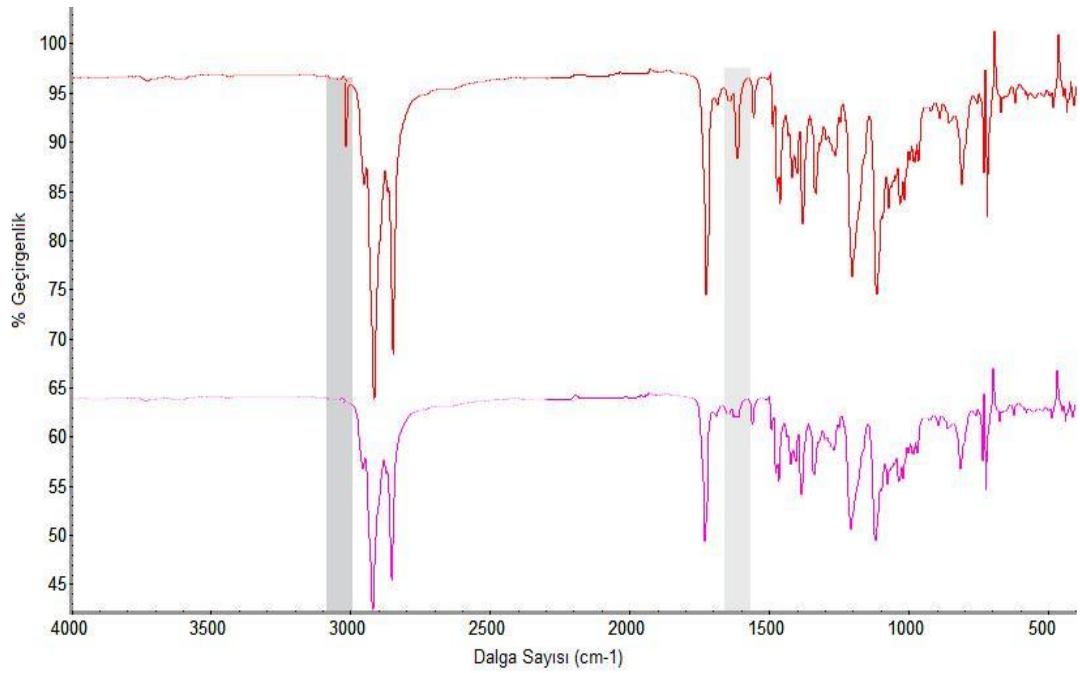
7.4.2. Su değme açısı ölçümleri

Şekil 7.12’ de PODA bağlanmış silikon yüzeye ait su değme açısı görüntüsü verilmiştir. PODA bağlı yüzeyin değme açısı $171,14^\circ \pm 1,22^\circ$ olarak bulunmuştur. PODA bağlı yüzey için ölçülen değme açısı hazırlanan bu yüzeyin beklenildiği gibi ultrahidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.12. PODA bağlı yüzeyin su değme açısı görüntüsü

7.4.3. Kızılötesi (infrared) (FT-IR) spektroskopisi



Şekil 7.13. ODA monomerinin ve PODA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu

Şekil 7.13' de ODA monomerinin ve PODA bağlı yüzeyin FT-IR spektrumu verilmiştir. Monomerin spektrumuna bakıldığında 1632 cm^{-1} de --C=C-- ikili bağına ait gerilme bandı ve 3040 cm^{-1} de doymamışlık içeren --C=C-H grubunun C-H' e ait gerilme bandı görülmektedir. Bu bantlar

poli(oktadesilakrilat)'ın spektrumunda spektrumunda görülmediği için polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmıştır.

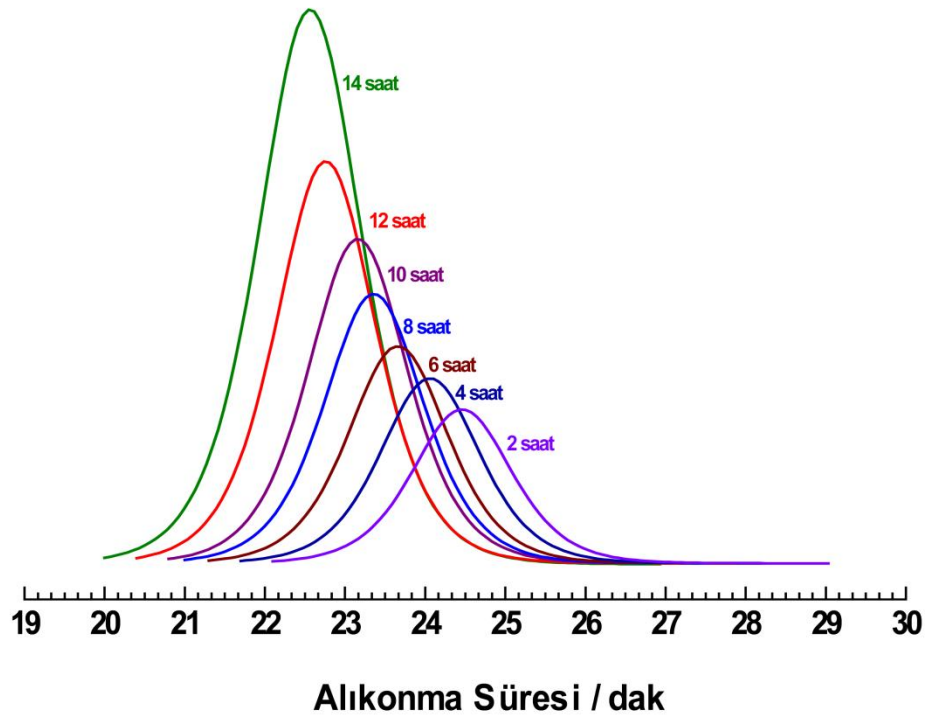
7.5. Laurilakrilat (LA)' ın Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Çözelti ve Yüzey Kinetiğinin İncelenmesi

LA' ın polimerizasyonu Bölüm 6.4' de anlatılan yöntemle göre yapılmıştır. LA' ın etil- α -bromoisobütirat (EBIB) başlatıcısı ile Cu(I)Br/PMDETA katalizörlüğünde 90 °C' da zamana bağlı olarak bir seri polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışma, aynı anda hem çözeltide hem de yüzeyde yürütülmüştür. Yüzeyde oluşturulan polimerlerin molekül ağırlığının çözeltide oluşan polimerlerin molekül ağırlığına eşit olduğu kabul edilmiştir. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerler için GPC ölçümleri yapılmıştır. Dönüşüm %' leri gravimetrik yöntem ile hesaplanmış ve HI ile $M_{n, GPC}$ değerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Yüzeyde yapılan kinetik çalışmada ise, yüzey kalınlığındaki değişimler elipsometre cihazı ile ölçülmüştür. Yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış ise, su değme açısı ölçümleri alınarak incelenmiştir. Belirli zamanlarda çözeltiden alınan yüzey, dimetilformamit ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Daha sonra yüzey Cu(II)Br₂/PMDETA çözeltisine atılmış ve dimetilformamit çözücüsü ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler alınmıştır.

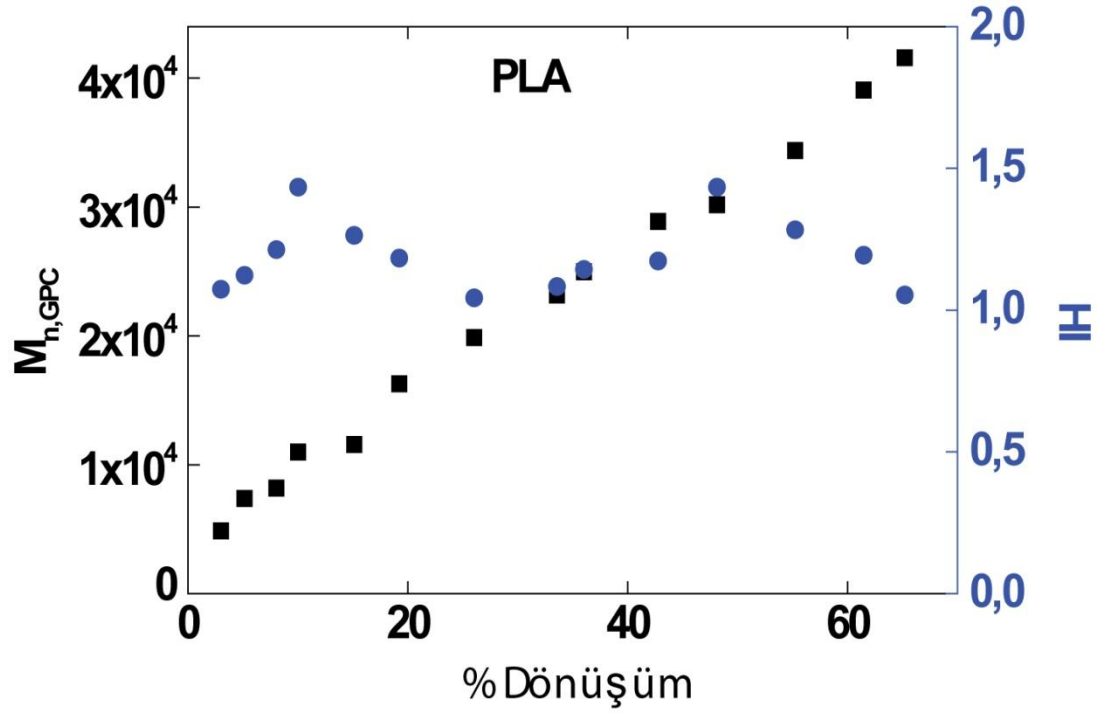
7.5.1. GPC ölçümleri

Şekil 7.14' de PLA' a ait GPC spektrumu görülmektedir. Şekil 7.15 incelendiğinde polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığının arttığı belirlenmiştir. Gravimetrik yöntemle belirlenen monomer dönüşümünün zamanla arttığı tespit edilmiştir. İlk 1 saatte çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı 4800 g/mol iken, 14. saatin sonunda çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı 41500 g/mol olarak belirlenmiştir. Monomer dönüşümü ise, ilk 1 saatte 3,08 iken, 14. saatin sonunda 65,29 olarak

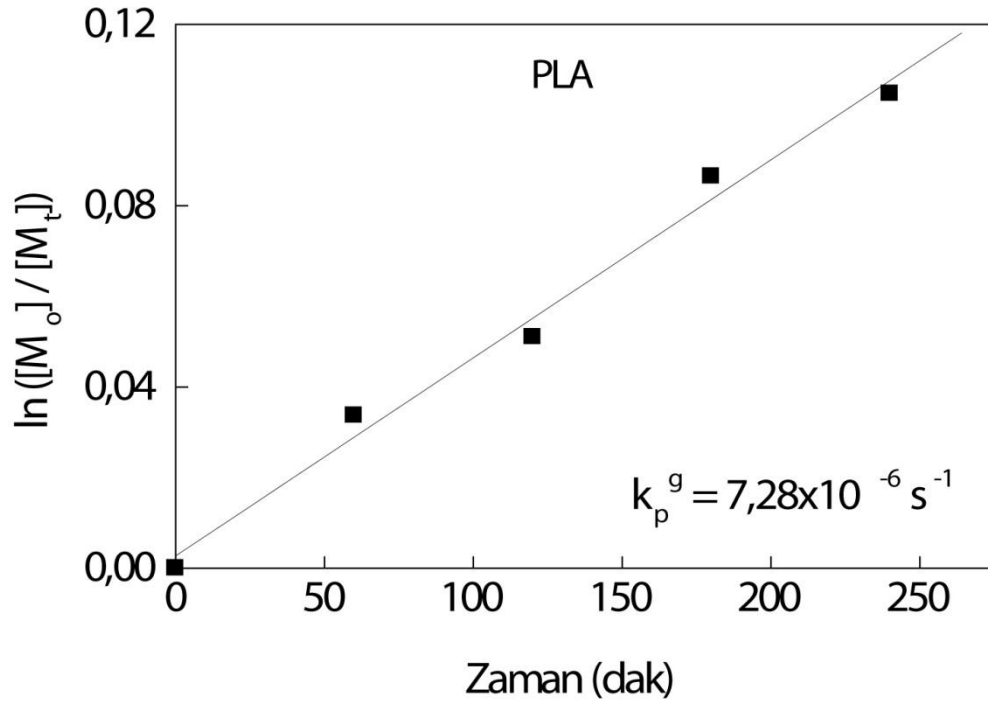
hesaplanmıştır. Heterojenlik indeksi (HI) düzgün bir dağılım göstermemektedir. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olan ATRP' de heterojenlik indeksi 1,5' den küçük bir değer olmalıdır. Şekil 7.15' deki grafik incelendiğinde; dönüşümün, molekül ağırlığının ve deaktivatör derişiminin artmasıyla HI' nın azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.14. PLA' nın GPC eğrisi



Şekil 7.15. LA monomeri dönüşümünün $M_{n, GPC}$ ve HI ile değişimi



Şekil 7.16. PLA' ın 1. dereceden kinetik eğrisi

Şekil 7.16' da PLA' a ait 1. dereceden kinetik eğrisi görülmektedir. LA' in çözeltideki polimerizasyonuna ait kinetik eğrisinin eğiminden görünen hız sabiti $k_p^g = 7,28 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yaşayan/kontrollü polimerizasyon türü olan ATRP' nin kinetiğinin 1. dereceden olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 7.1' de PLA' a ait kinetik sonuçları verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, ilk saatin sonunda dönüşüm % 3,08 iken 14. saatin sonunda % 65,29 olarak bulunmuştur. Gravimetrik yöntem ile hesaplanan % dönüşüm değerlerinin polimerizasyon süresince arttığı gözlenmektedir. $M_{n, \text{Teorik}}$ değeri Eş. 7.1' den hesaplanmıştır.

$$M_{n, \text{teorik}} = [M]_0/[I]_0 \times \% \text{Dönüşüm} \times M_{w, \text{monomer}} \quad (7.1)$$

GPC sonuçlarından bulunan $M_{n, \text{GPC}}$ ve eşitlikten hesaplanan $M_{n, \text{Teorik}}$ değerlerinin birbirine yakın olması polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığını göstermektedir. Çizelge 7.1 incelendiğinde, HI değerlerinin 1,5' den küçük olduğu görülmektedir. Başlatıcı etkinliği f , $M_{n, \text{Teorik}}$ değerinin $M_{n, \text{GPC}}$ değerine oranıdır. Bu şekilde hesaplanan f değerleri her saat için farklılık göstermektedir.

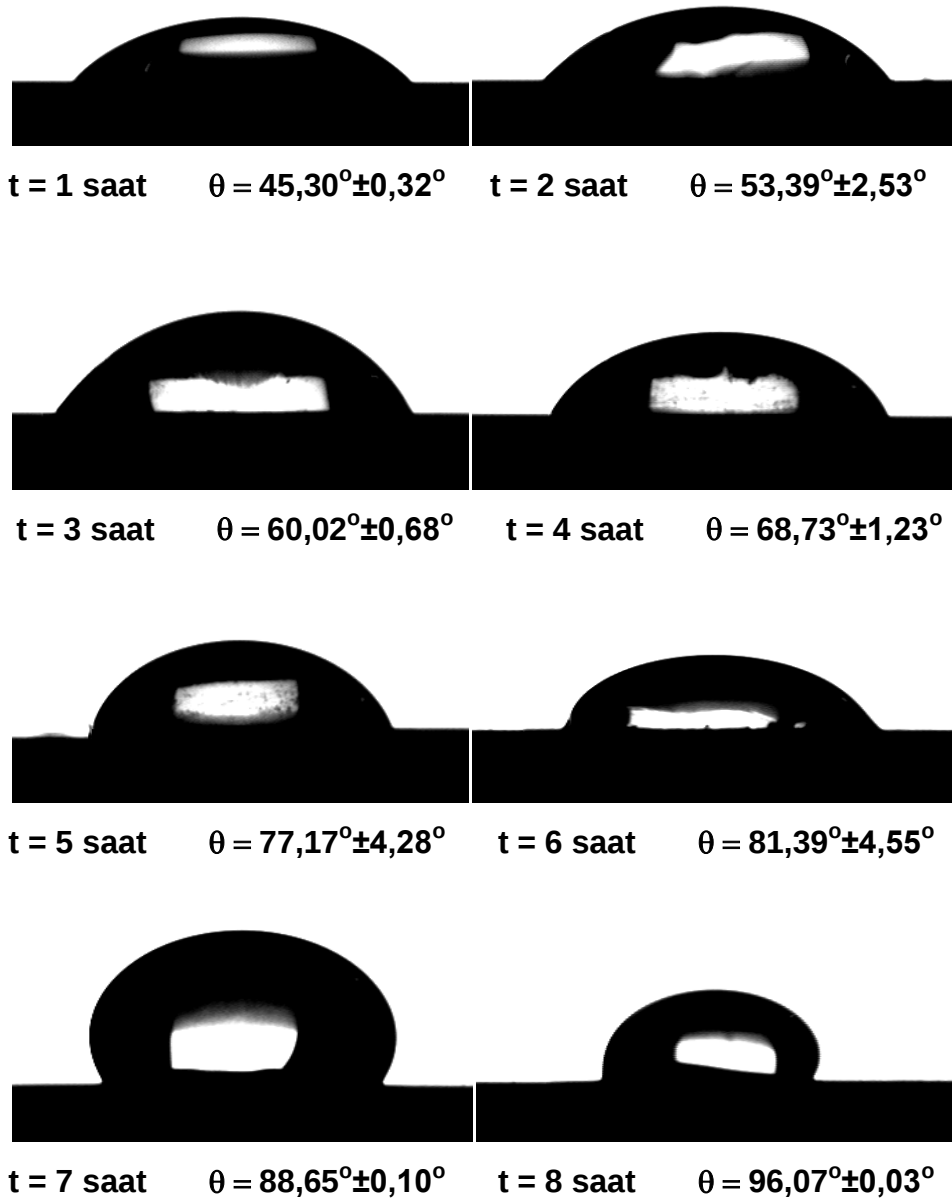
Çizelge 7.1. PLA' a ait kinetik sonuçlar

Zaman (saat)	% Dönüşüm	M _{n,teorik}	M _{n,GPC}	HI	f
1	3,08	1480	4800	1,07	0,308
2	5,22	2500	7300	1,12	0,342
3	8,11	3900	8100	1,21	0,481
4	10,10	4850	10900	1,43	0,445
5	15,19	7300	11500	1,26	0,635
6	19,30	9300	16200	1,18	0,574
7	26,11	12500	19800	1,04	0,631
8	33,65	16200	23100	1,08	0,701
9	36,10	17400	24900	1,14	0,699
10	42,84	20600	28800	1,17	0,715
11	48,20	23200	30100	1,43	0,771
12	55,31	26600	34300	1,28	0,776
13	61,55	29600	39000	1,19	0,759
14	65,29	31400	41500	1,05	0,757

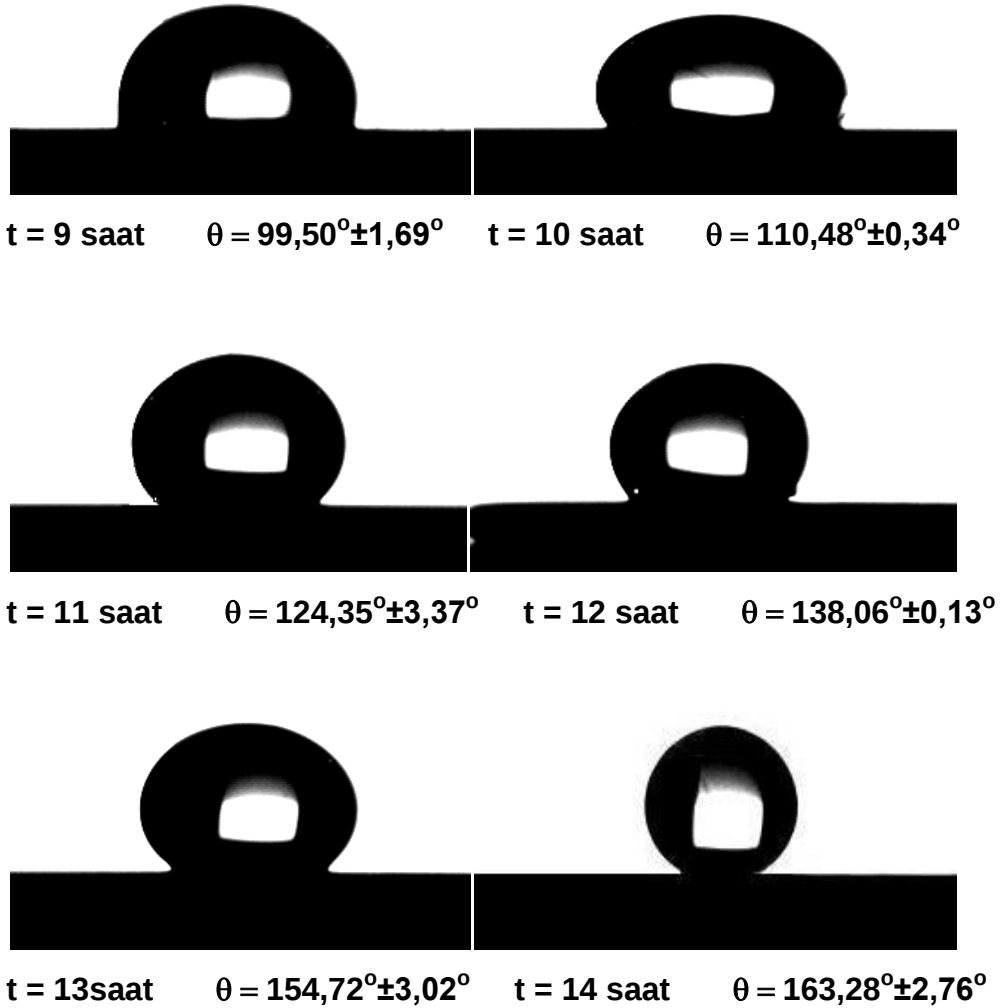
7.5.2. Su değme açısı ölçümleri

Yapılan kinetik çalışmada polimerizasyon süresi boyunca saatte bir kez su değme açısı ölçümleri alınarak yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış incelenmiştir. Şekil 7.17' de sırasıyla 1. saatten başlayarak 14. saate kadar elde edilen su değme açısı görüntüleri ve ölçüm sonuçları verilmiştir. Su

değme açıları incelendiğinde polimerizasyon süresince yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığı görülmektedir. Değme açısı ölçüm sonuçlarına göre, polimerizasyonun 8. saatinden itibaren yüzey hidrofobik, 13. saattinden sonra ise ultrahidrofobik özellik göstermektedir. Polimerizasyon sonunda yüksek değme açısına sahip ultrahidrofobik özellikte yüzeyler elde edilmiştir.



Şekil 7.17. PLA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada sırasıyla 1. saatten 14. saate kadar elde edilen su değme açısı görüntüleri ve ölçüm sonuçları



Şekil 7.17.(Devam) PLA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada sırasıyla 1. saatten 14. saate kadar elde edilen su değme açısı görüntüleri ve ölçüm sonuçlar

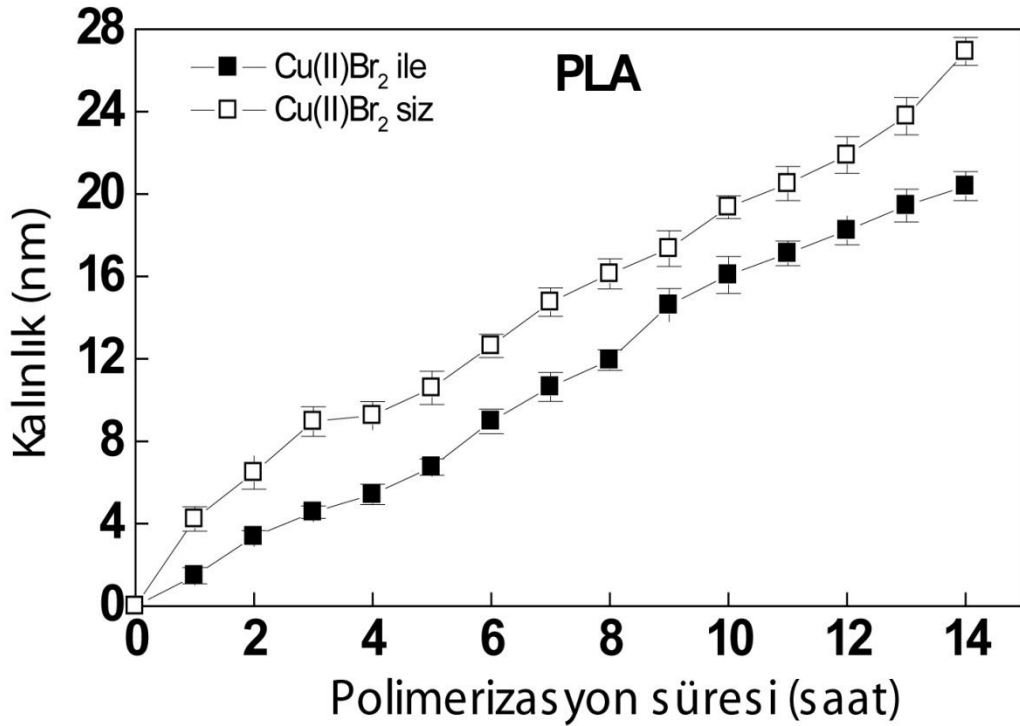
7.5.3. Yüzey kalınlığı ölçümleri

Şekil 7.18 PLA bağlı yüzey için Cu(II)Br_2 eklendiği ve eklenmediği durumda, film kalınlığı ile polimerizasyon süresi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyonu türü olan ATRP' de deaktivasyon basamağı aktivasyon basamağından çok daha hızlı olduğu için radikal derişimi düşüktür. Radikal derişimi düşük olduğu için radikalleri tüketen sonlanma reaksiyonları ihmal edilmektedir. Yüzeyde başlatılan ATRP' de serbest radikal derişimi kalınlık ile polimerizasyon süresi arasında doğrusal

bir ilişkiye neden olmaktadır. Kim ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeyde başlatılan ATRP süresince polimer filmlerin büyüme hızının zamanla azaldığı bildirilmiştir [89].

Şekil 7.18' deki grafik incelendiğinde Cu(II)Br_2 eklenmediği zaman başlangıçta film kalınlığının hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra kalınlık artış hızında bir azalma olduğu görülmektedir. Bu duruma, katalizör aktifliğinin kaybı veya büyüyen radikallere monomerin sınırlanan transferinin, yüzeyde polimerizasyonu sınırlaması neden olmaktadır. Jones ve Huck akrilat ve metakrilatların yüzeyde başlatılan ATRP tekniği ile yüzeyde büyütülmesinin uzun polimerizasyon sürelerinde yavaşladığını göstermiştir. Yapılan bu çalışmada hidroksietilmetakrilatın (HEMA) su içerisinde yüzeyde başlatılan ATRP tekniği ile büyütülmesinde polimerizasyonun başlarında büyümenin hızlı olduğu ve yaklaşık 60 dakikada sonlanma olduğu belirlenmiştir. [90].

Cu(II)Br_2 eklendiği durumda ise, polimerizasyonun ilk saatlerinde film kalınlığında hızlı bir artış olduğu ve daha sonra kalınlıktaki bu artışın azaldığı Şekil 7.18' de görülmektedir. Yüzeyde başlatılan polimerizasyonda Cu(II) eklenerek polimerizasyon kontrolü daha kolay sağlanmaktadır [89]. Bu durum, yüzeyde kalınlık kontrolünün Cu(II) ile sağlanabileceğini göstermektedir.



Şekil 7.18. CuBr₂ eklenerek ve eklenmeksizin PLA bağlı yüzeyin kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi

Tomlinson ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yüzey kalınlığının zamanla değişiminin [Cu(I)Br]/[Cu(II)Br₂] oranına bağlı olduğu açıklanmıştır [91]. Düşük [Cu(II)Br₂] derişimleri tersinmez sonlanmaya neden olur ve reaksiyon kontrol edilemez hale gelir. Aktif zincirlerin yüzeye bağlanma yoğunluğunu azaltarak erken tersinmez sonlanmaya neden olur. Matyjaszewski ATRP' nin hızını, R_p ,

$$R_p = k_p (k_a/k_d) [PLA-Br] [LA] ([CuBr]/[CuBr_2]) \quad (7.2)$$

olarak belirlemiştir. Eşitlik 7.2' de k_p büyüme hız sabitini, [PLA-Br] aşılınmış polimerin büyüyen sonlarının derişimini, [LA] çözeltideki serbest monomer derişimini, [CuBr] CuBr' nin derişimini ve [CuBr₂] CuBr₂ 'nin derişimini göstermektedir.

Yüzey üzerindeki PLA'ın kuru kalınlığı, h , polimerin molekül ağırlığı, M_{PLA} , ile ilişkilidir.

$$h = M_{PLA} (\sigma / \rho_{PLA} N_A) \quad (7.3)$$

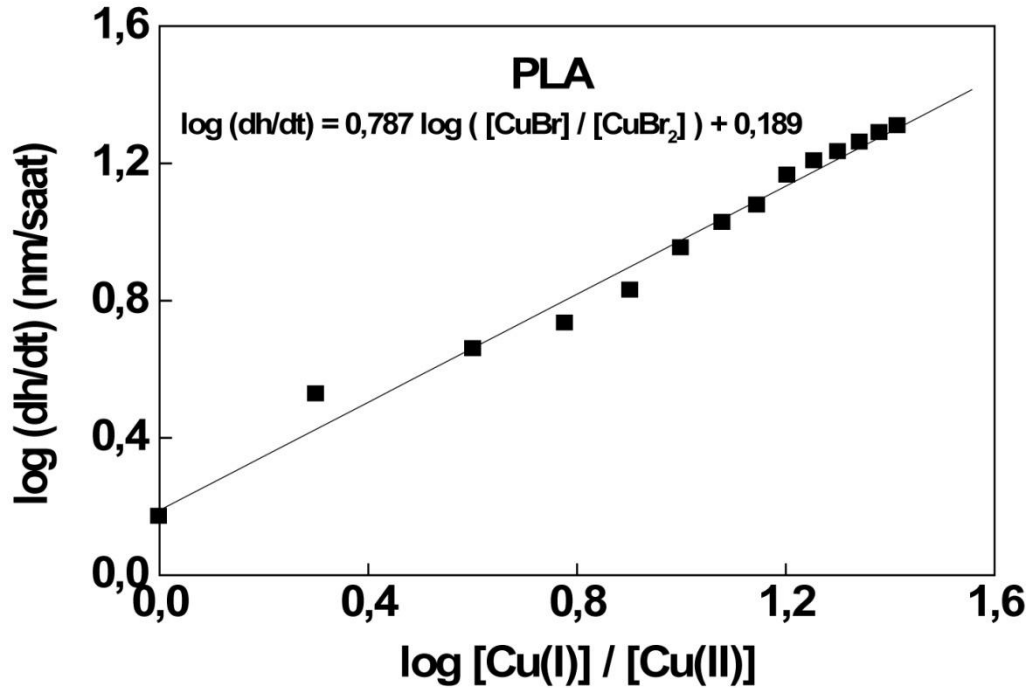
Eşitlik 7.3' de, σ polimerin aşılama yoğunluğunu, ρ_{PLA} polimerin yoğunluğunu ve N_A Avogadro sayısını göstermektedir.

$R_p \sim dh/dt$ olarak kabul edilir ve polimerizasyon süresince oranın sabit olduğu düşünülmektedir. Bu durumda, $dh/dt \sim ([CuBr]/[CuBr_2])^1$ olarak gösterilmektedir.

Şekil 7.19' da verilen grafiğin eğiminden yüzeyde büyüme kinetiği türetilmiştir.

$$\log (dh/dt) = 0,787 \log [Cu(I)Br] / [Cu(II)Br_2] + 0,189 \quad (7.4)$$

Bu eşitlik yüzeyde polimerleşmenin 1. dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.



Şekil 7.19. PLA' ya ait yüzey kinetiği

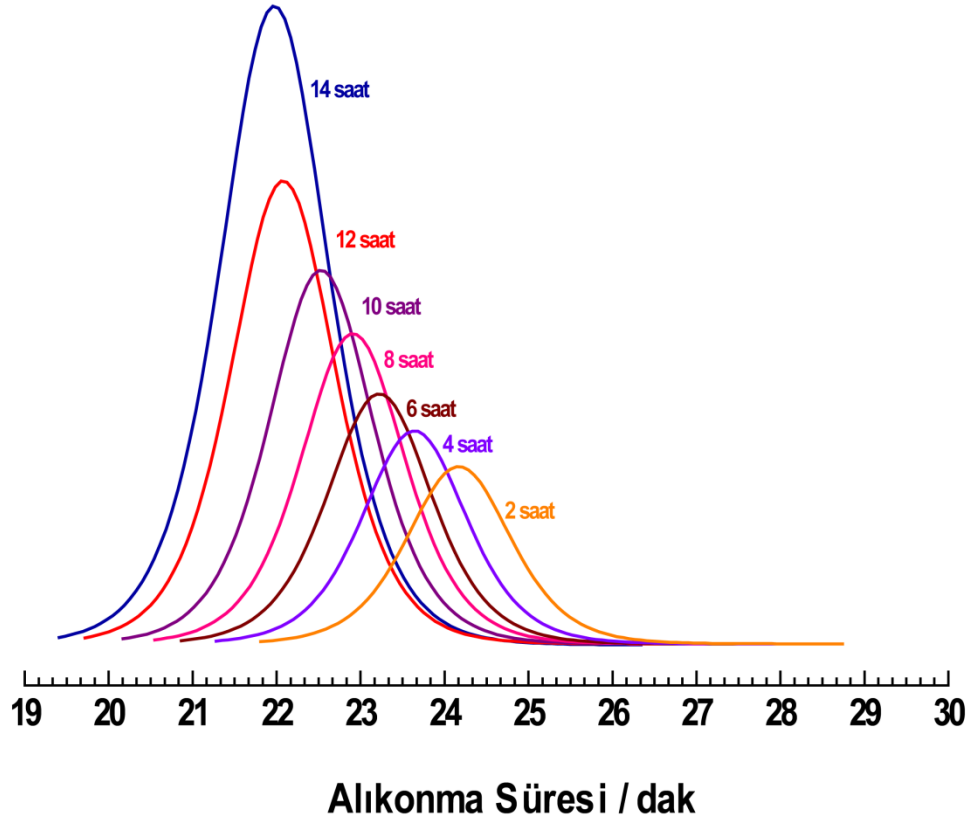
7.6. Oktadesilakrilat (ODA)' ın Yüzeyde Başlatılan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Çözelti ve Yüzey Kinetiğinin İncelenmesi

ODA' ın polimerizasyonu Bölüm 6.5' de anlatılan yöntemle göre yapılmıştır. ODA' ın etil- α -bromoisobütirat (EBIB) başlatıcısı ile Cu(I)Br/PMDETA katalizörlüğünde 90 °C' da zamana bağlı olarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışma, aynı anda hem çözeltide hem de yüzeyde yürütülmüştür. Yüzeyde oluşturulan polimerlerin molekül ağırlığının çözeltide oluşan polimerlerin molekül ağırlığına eşit olduğu kabul edilmiştir. Çözeltiden belirli zamanlarda alınan polimerler için GPC ölçümleri yapılmıştır. Dönüşüm %' leri gravimetrik yöntem ile hesaplanmış ve HI ile $M_{n, GPC}$ değerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Yüzeyde yapılan kinetik çalışmada ise, yüzeyin kalınlığındaki değişimler elipsometre cihazı ile ölçülmüştür. Yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış ise, su değme açısı ölçümleri alınarak yapılmıştır. Belirli zamanlarda çözeltiden alınan yüzey, dimetilformamit ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Daha sonra yüzey Cu(II)Br₂/PMDETA çözeltisine atılmış ve dimetilformamit ile yıkanarak azot gazı ile kurutulmuş ve gerekli ölçümler alınmıştır.

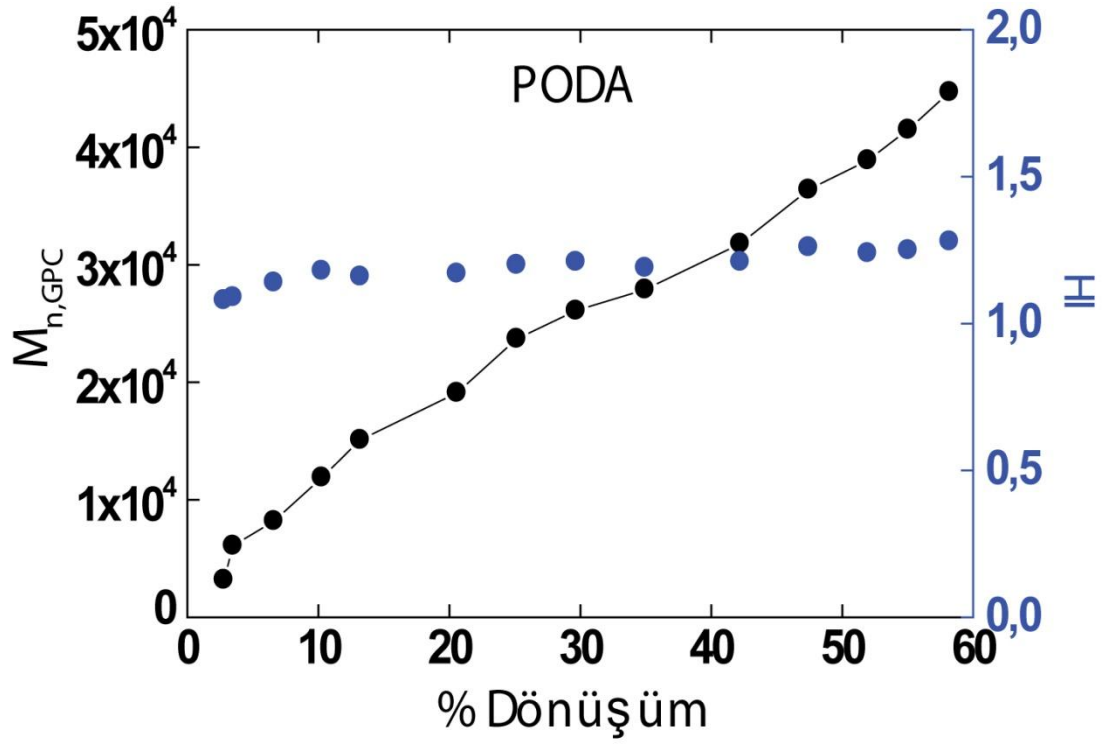
7.6.1. GPC ölçümleri

Şekil 7.20' de ODA' ya ait GPC eğrisi görülmektedir. Şekil 7.21 incelendiğinde polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığının arttığı belirlenmiştir. Gravimetrik yöntemle belirlenen monomer dönüşümünün zamanla arttığı tespit edilmiştir. İlk 1 saatte çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı 3200 g/mol iken, 14. saatin sonunda çözeltiden alınan polimerin molekül ağırlığı 44700 g/mol olarak belirlenmiştir. Monomer dönüşümü ise, ilk 1 saatte 2,79 iken, 14. saatin sonunda 58,20 olarak hesaplanmıştır. Heterojenlik indeksi (HI) düzgün bir dağılım göstermemektedir. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olan ATRP' de heterojenlik indeksi 1,5'den küçük bir değer olmalıdır. Şekil 7.20' deki grafik

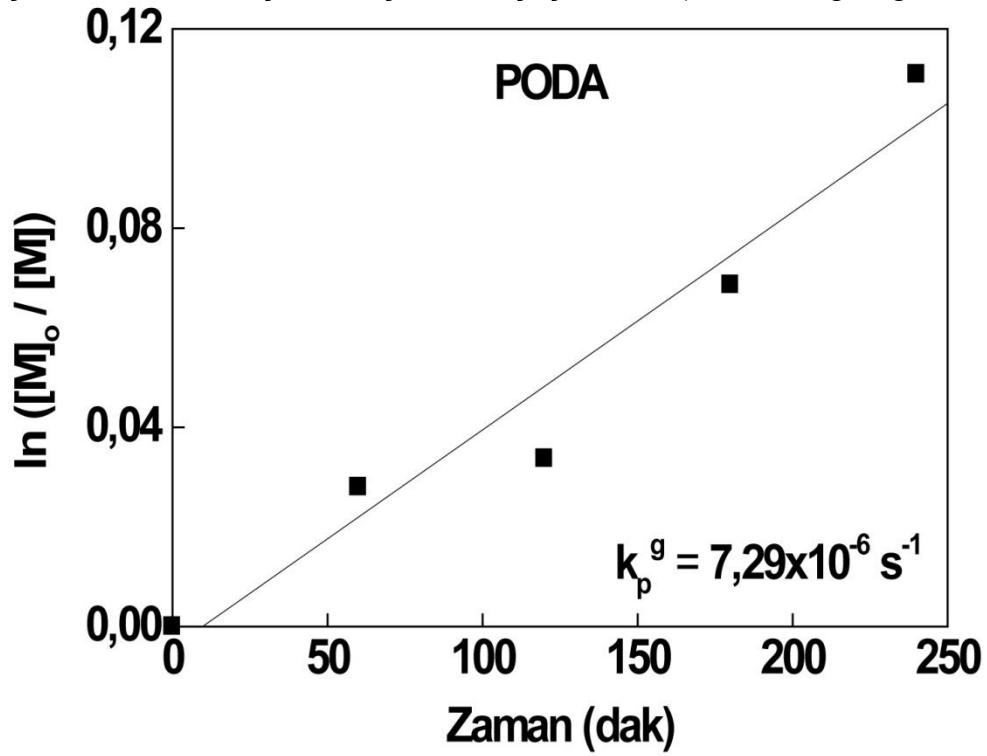
incelendiğinde; dönüşümün, molekül ağırlığının ve deaktivatör derişiminin artmasıyla HI' nın azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.20. PODA' nın GPC eğrisi



Şekil 7.21. PODA için dönüşüme karşı çizilen $M_{n, GPC}$ ve HI grafiği



Şekil 7.22. PODA' nın 1. dereceden kinetik eğrisi

Şekil 7.22' de PODA' ya ait 1. dereceden kinetik eğrisi görülmektedir. ODA' nın çözeltideki polimerizasyonuna ait kinetik eğrisinin eğiminden görünen hız sabiti hesaplanan $k_p^g = 7,29 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yaşayan/kontrollü polimerizasyon türü olan ATRP' nin kinetiğinin 1. dereceden olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 7.2' de görüldüğü gibi ilk saatin sonunda dönüşüm % 2,79 iken 14. saatin sonunda % 58,20 olarak bulunmuştur. Gravimetrik yöntem ile hesaplanan % dönüşüm değerlerinin polimerizasyon süresince arttığı gözlenmektedir. $M_{n, \text{Teorik}}$ değeri Eş. 7.5' den hesaplanmıştır.

$$M_{n, \text{teorik}} = [M]_0/[I]_0 \times \% \text{Dönüşüm} \times M_{w, \text{monomer}} \quad (7.5)$$

$M_{n, \text{GPC}}$ değerlerinin 3200-44700 aralığında değiştiği belirlenmiştir. $M_{n, \text{GPC}}$ ve $M_{n, \text{Teorik}}$ değerlerinin birbirine yakın olması polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığını göstermektedir. Çizelge 7.2 incelendiğinde, Hİ değerlerinin 1,5'den küçük olduğu görülmektedir. Başlatıcı etkinliği f, $M_{n, \text{Teorik}}$ değerinin $M_{n, \text{GPC}}$ değerine oranıdır. Bu şekilde hesaplanan f değerleri her saat için farklılık göstermektedir.

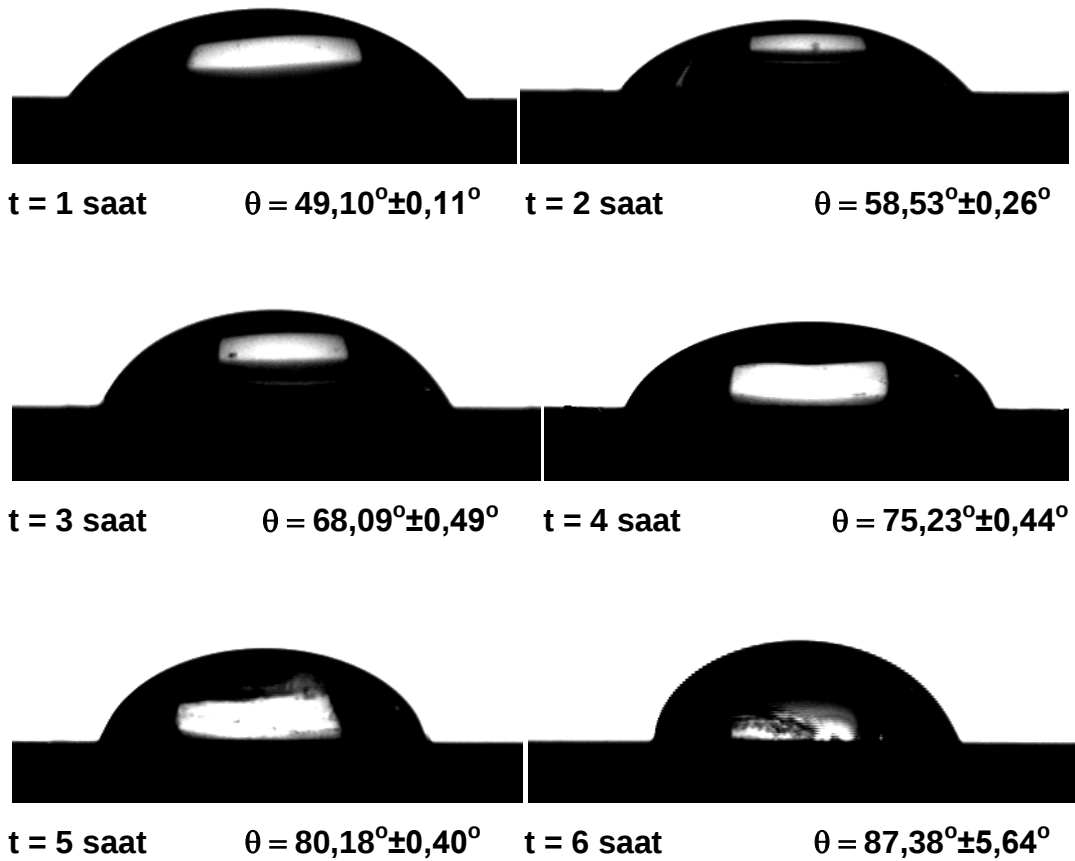
Çizelge 7.2 incelendiğinde ilk saatin sonunda dönüşüm % 2,79 iken 14. saatin sonunda % 58,20 olarak bulunmuştur. Gravimetrik yöntem ile hesaplanan % dönüşüm değerlerinin polimerizasyon süresince arttığı gözlenmektedir. $M_{n, \text{GPC}}$ ve $M_{n, \text{Teorik}}$ değerlerinin birbirine yakın olması polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığını göstermektedir. Bu şekilde hesaplanan başlatıcı etkinliği (f) değerleri her saat için farklılık göstermektedir.

Çizelge 7.2. PODA' a ait kinetik sonuçlar

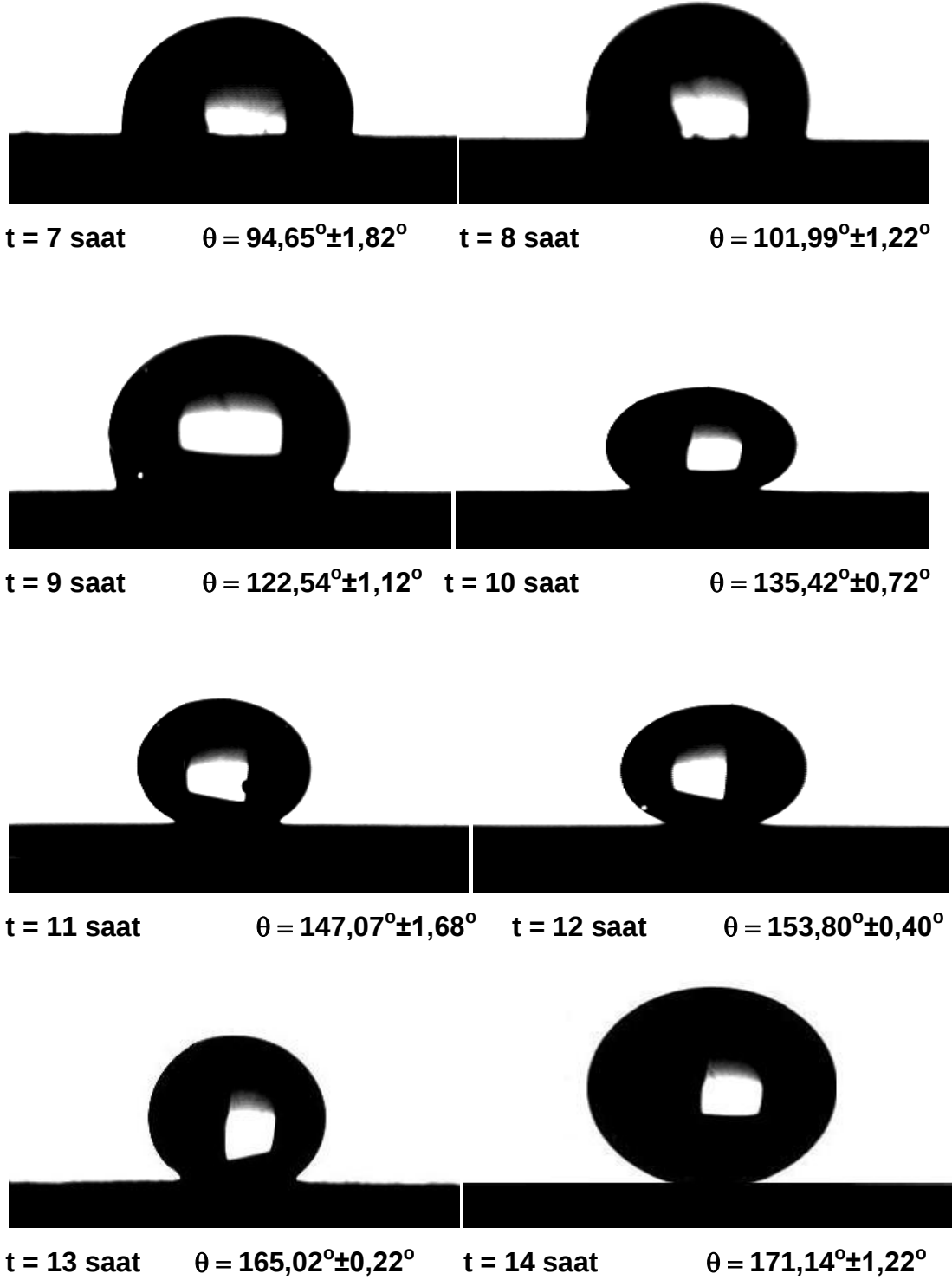
Zaman (saat)	% Dönüşüm	M _{n,teorik}	M _{n,GPC}	HI	f
1	2,79	1800	3200	1,18	0,563
2	3,49	2250	6100	1,09	0,369
3	6,62	4300	8200	1,34	0,524
4	10,28	6700	11900	1,28	0,563
5	13,21	8600	15100	1,42	0,570
6	20,59	13400	19100	1,07	0,702
7	25,15	16400	23700	1,23	0,692
8	29,68	19300	26100	1,29	0,739
9	34,69	22700	27900	1,12	0,814
10	42,23	27500	31800	1,26	0,865
11	47,44	30800	36400	1,38	0,846
12	51,96	33800	38900	1,35	0,869
13	55,09	35800	41500	1,17	0,863
14	58,20	37800	44700	1,08	0,846

7.6.2. Su değme açısı ölçümleri

Yapılan kinetik çalışmada polimerizasyon süresi boyunca saatte bir kez su değme açısı ölçümleri alınarak yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış incelenmiştir. Şekil 7.23' de sırasıyla 1. saatten başlayarak 14. saate kadar elde edilen su değme açısı görüntüleri değme açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Su değme açıları incelendiğinde polimerizasyon süresince yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığı görülmektedir. Polimerizasyon sonunda yüksek değme açısına sahip ultrahidrofobik özellikte yüzeyler elde edilmiştir.



Şekil 7.23. PODA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada elde edilen su değme açısı görüntüleri

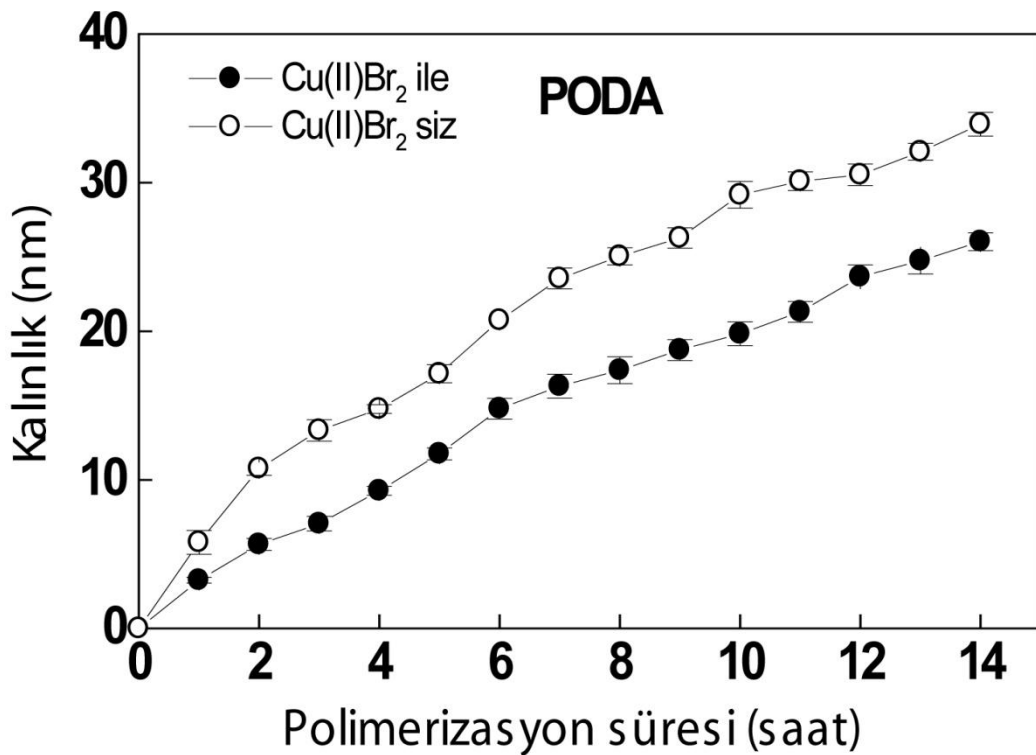


Şekil 7.23. (Devam) PODA bağlı yüzey için yapılan kinetik çalışmada elde edilen su değme açısı görüntüleri

7.6.3. Yüzey kalınlığı ölçümleri

Şekil 7.24' de PODA bağlı yüzey için Cu(II)Br_2 eklendiği ve eklenmediği durumda, kalınlık ile polimerizasyon süresi arasındaki ilişki gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde Cu(II)Br_2 eklenmediğinde başlangıçta kalınlıkta hızlı bir artış olduğu ve daha sonra büyüme hızında keskin bir gerileme olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun sebebi, katalizör aktifliğinin kaybı veya büyüyen radikallere monomerin sınırlanan transferinin, yüzeyde polimerizasyonu sınırlamasıdır.

Cu(II)Br_2 eklendiği durumda, Şekil 7.24' de polimerizasyonun ilk saatlerinde kalınlıkta hızlı bir artış olduğu, polimerizasyonun sonlarında, süreyle yüzey kalınlığının çok az arttığı görülmektedir. Cu(II)Br_2 eklendiğinde yüzeyde kalınlık kontrolünün Cu(II)Br_2 eklenmediği duruma göre daha iyi sağlanabildiği belirlenmiştir.



Şekil 7.24. CuBr_2 eklenerek ve eklenmeksizin PODA bağlı yüzeyin kalınlığının polimerizasyon süresi ile değişimi

Tomlinson ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yüzey kalınlığının zamanla değişiminin $[Cu(I)Br]/[Cu(II)Br_2]$ oranına bağlı olduğu açıklanmıştır [91]. Düşük $[Cu(II)Br_2]$ derişimleri tersinmez sonlanmaya neden olur ve reaksiyon kontrol edilemez hale gelir. Aktif zincirlerin yüzeye bağlanma yoğunluğunu azaltarak erken tersinmez sonlanmaya neden olur. Şekil 7.25.' te verilen grafiğin eğiminden yüzeyde polimerleşmenin kinetik eşitliği türetilmiştir. ATRP hızı, R_p ,

$$R_p = k_p (k_a/k_d) [PODA-Br] [ODA] ([CuBr]/[CuBr_2]) \quad (7.6)$$

olarak belirlemiştir. Eşitlik 7.6' da k_p büyüme hız sabitini, $[PODA-Br]$ aşılarmış polimerin büyüyen sonlarının derişimini, $[ODA]$ çözeltideki serbest monomer derişimini, $[CuBr]$ $CuBr'$ nin derişimini ve $[CuBr_2]$ $CuBr_2$ 'nin derişimini göstermektedir.

Yüzey üzerindeki PODA'ın kuru kalınlığı, h , polimerin molekül ağırlığı, M_{PODA} , ile ilişkilidir.

$$h = M_{PODA} \frac{\sigma}{\rho_{PODA} N_A} \quad (7.7)$$

Eşitlik 7.7' de, σ polimerin aşılarmaya yoğunluğunu, ρ_{PODA} polimerin yoğunluğunu ve N_A Avogadro sayısını göstermektedir.

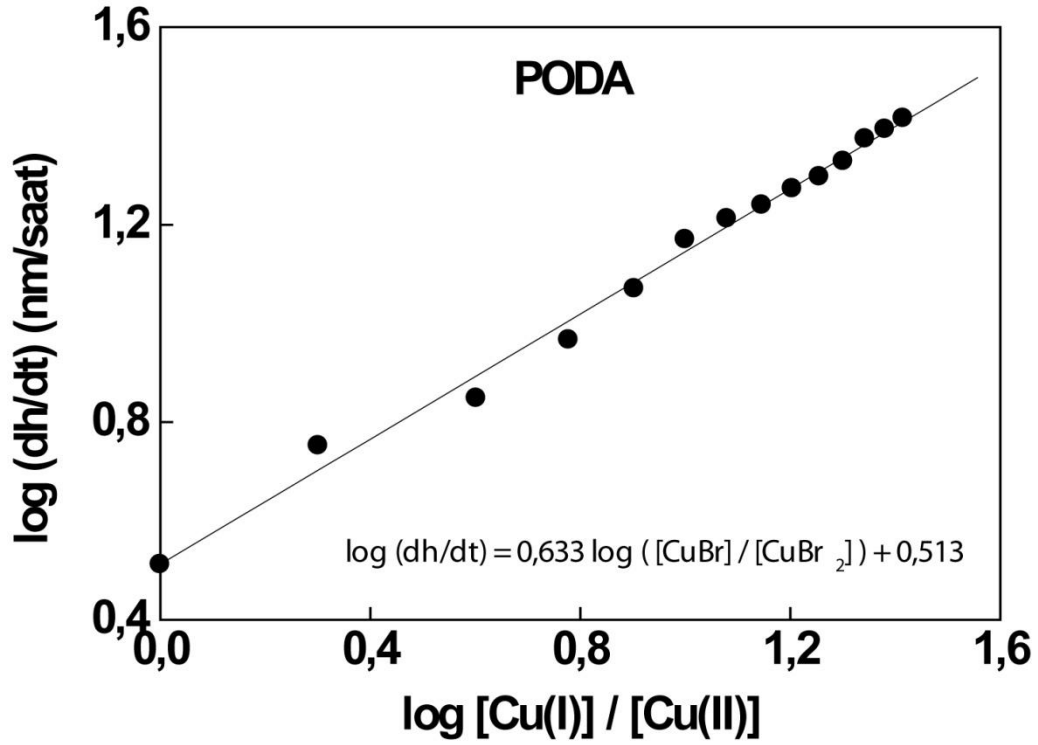
$R_p \sim \frac{dh}{dt}$ olarak kabul edilir ve polimerizasyon süresince oranın sabit olduğu

düşünülmektedir. Bu durumda, $\frac{dh}{dt} \sim \left(\frac{[CuBr]}{[CuBr_2]} \right)^1$ olarak gösterilmektedir.

Şekil 7.25' de verilen grafiğin eğiminden yüzeyde büyüme kinetiği türetilmiştir.

$$\log (dh/dt) = 0,633 \log [Cu(I)Br] / [Cu(II)Br_2] + 0,513 \quad (7.8)$$

Bu eşitlik yüzeyde polimerleşmenin 1. dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.



Şekil 7.25. PODA' ya ait yüzey kinetiği

7.7. Yüzeylerin Kantitatif Analizi

Polimer bağlı yüzeylerin karakterizasyonu için çeşitli parametreler kullanılır. Kantitatif analiz bu parametrelerden birisidir. Kantitatif analiz ile yüzey derişimi (Γ), bağlanma yoğunluğu (Σ), zincirler arası uzaklık (D) ve jirasyon yarıçapı (R_g) değerleri hesaplanmaktadır [92].

Yüzey derişimi, Γ (mg/nm^2), elipsometrik kalınlık, h (nm) ve polimer yoğunluğu (g/cm^3) kullanılarak Eş. 7.9' dan hesaplanmıştır. Poli(laurilakrilat)

ve poli(oktadesilakrilat) için polimer yoğunluğu sırasıyla 0,956 g/cm³ ve 0,9754 g/cm³ olarak alınmıştır [93, 94].

$$\Gamma = \hbar p \quad (7.9)$$

Bağlanma yoğunluğu, Σ (zincir/nm²), sayıca ortalama mol kütlesi (g/mol) ve yüzey derişimi (Γ) kullanılarak Eş. 7.10' a göre hesaplanmıştır.

$$\Sigma = 6,023\Gamma \cdot 100/M_n \quad (7.10)$$

Zincirler arası uzaklık, D (nm), ise Eş. 7.11' e göre bulunmuştur.

$$D = (4/\pi\Sigma)^{1/2} \quad (7.11)$$

Jirasyon yarıçapı, R_g (nm), Eş. 7.12' ye göre hesaplanmıştır. Buradaki a istatistiksel segment uzunluğunu göstermektedir. a değeri poli(laurilakrilat) ve poli(oktadesilakrilat) için poli(metilmetakrilat) ile aynı alınmıştır. Poli(metilmetakrilat) için a = 0,6 nm' dir [92].

$$R_g = a \left(\frac{DP_n}{6} \right)^{1/2} \quad (7.12)$$

Bulunan değerler Çizelge 7.3' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, PODA bağlı yüzeyin kalınlığının PLA bağlı yüzeyin kalınlığına göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum ODA monomerinin karbon sayısının LA monomerinin karbon sayısına oranla daha fazla olmasının bir sonucu olabilir. Kalınlığın fazla olduğu yüzeylerde yüzey derişiminin daha fazla olması beklenen bir durumdur. PODA bağlı yüzey derişiminin PLA bağlı yüzeye göre daha yüksek olduğu çizelgeden görölmektedir.

Çizelge 7.3. Kantitatif analiz

	h (nm)	Γ (mg/nm ²)	Σ (zincir/nm ²)	D (nm)	R_g (nm)
2-BPB	1,85	3,81	10,64	-	-
PLA	20,38	19,48	0,28	2,12	3,22
PODA	26,03	25,41	0,34	1,93	5,75

Zincirler arası uzaklık ve jirasyon yarıçapı karşılaştırıldığında, $D < 2R_g$ ise fırça konformasyonu ve $D > 2R_g$ olduğunda ise, mantar konformasyonu gözlenir. Hazırlanan PLA ve PODA bağlı yüzeyler için, $D < 2R_g$ olduğundan hazırlanan bu yüzeylerin fırça konformasyonuna sahip olduğu söylenebilir.

7.8. Histerizi Çalışması

Histerizi pürüzlülüğün bir ölçüsüdür. Pürüzlülük yüksek histeriziye sebep olmaktadır. Histerizi katının mikro seviyesindeki yapısına bağlıdır [95]. İlerleyen ve gerileyen değme açıları arasındaki fark histeriziye vermektedir (Eşitlik 2.5). Çizelgede görüldüğü gibi, PLA bağlı yüzey için belirlenen histerizi değeri 6,49° ve PODA bağlı yüzey için belirlenen histerizi değeri ise 10,85° dir. Bu durum, PODA bağlı yüzeyin PLA bağlı yüzeye göre daha pürüzlü olduğunu göstermektedir. Daha sıkı istiflenen polimer zincirleri yüzey pürüzlülüğünün daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Çizelge 7.4. PLA ve PODA bağlı yüzeyler için bulunan histerizi sonuçları

	Değme Açısı (θ)		Histerizi(θ_h)
	θ_a	θ_r	
PLA	163,28	156,79	6,49
PODA	171,14	160,29	10,85

8. SONUÇLAR

- Yüzeyler ıslak aşındırma ve UV/O₃ tekniği ile aktifleştirilmiştir.
- Hidroksillenerek aktif hale getirilen Si(100) yüzeylere 2-bromopropionilbromür başlatıcısı kovalent olarak bağlanmıştır.
- Başlatıcı bağlanmış yüzeylerde, yüzeyde başlatılan ATRP tekniği ile laurilakrilat ve oktadesilakrilat monomerlerinin, Cu(I)Br ve N, N, N', N'', N'''- pentametildietilentriamin (PMDETA) ligand/katalizör sistemi ve etil- α -bromoisobütirat (EBIB) başlatıcısı varlığında polimerleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen bu polimer fırçaların karakterizasyonu yapılmıştır.
- 2-BPB, PLA ve PODA bağlı yüzeylerin kalınlıkları sırasıyla 1,85 nm, $26,92 \pm 0,68$ nm ve $33,93 \pm 0,8$ nm olarak elipsometre cihazı ile ölçülmüştür.
- Hazırlanan yüzeylerin 3-boyutlu, 2-boyutlu yüzey morfolojileri ve yüzeyler üzerindeki yükseklik dağılımları atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Hidroksillenmiş, 2-BPB başlatıcısı, PLA ve PODA bağlanmış silikon yüzeylerin AFM görüntülerinden RMS değerleri sırasıyla 0,412; 0,617; 1,619 ve 2,211 nm olarak bulunmuştur. AFM ölçümü ile 2-BPB başlatıcısının yüzeye homojen olarak bağlandığı ve PLA ile PODA bağlı yüzeylerde de polimer fırçaların oluştuğu tespit edilmiştir.
- Yüzeylerin hidrofobik karakterleri su değme açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hidroksillenmiş, 2-BPB, PLA ve PODA bağlanmış yüzeylerin su değme açıları sırasıyla $3^\circ \pm 0,2^\circ$; $31,04^\circ \pm 2,42^\circ$; $163,28^\circ \pm 2,76^\circ$ ve $171,14^\circ \pm 1,22^\circ$ olarak ölçülmüştür. Değme açısı 150° den büyük olan yüzeyler ultrahidrofobik özellik gösterdiği için, PLA ve PODA bağlanmış yüzeyler ultrahidrofobik karakterdedirler. PODA

bağlanmış yüzeyin değme açısı yapısındaki $-\text{CH}_2$ grubu sayısı daha fazla olduğu için PLA bağlanmış yüzeyin değme açısından daha yüksektir.

- PLA ve PODA bağlı yüzeyler için FT-IR spektrumu çekilmiştir. Monomerlerin spektrumlarında gözlenen $-\text{C}=\text{C}-$ ikili bağına ait gerilme bandı ve $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ grubunun $\text{C}-\text{H}'$ e ait gerilme bandı polimer bağlı yüzeylerden çekilen spektrumda gözlenmediği için yüzeye PODA ve PLA polimerlerinin bağlandığı anlaşılmıştır.
- PLA ve PODA için çözeltide kinetik çalışması yapılmıştır. Yapılan GPC ölçümler sonucunda sayıca ortalama molekül ağırlığının, PLA için 4800 - 41500 ve PODA için 3200-44700 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Polimerizasyon süresince gözlenen maksimum % dönüşüm değeri PLA ve PODA için sırasıyla %65,29 ve %58,20 olarak belirlenmiştir. %dönüşüm arttıkça $M_{n, \text{GPC}}$ değerleri artmaktadır. GPC ile ölçülen sayıca ortalama molekül ağırlığı genellikle teorik değerinkine yakındır fakat teorik değerlerle aynı değildir. Bu iki değer birbirine yakınlığı polimerizasyon kontrolünün iyi sağlandığını göstermektedir.
- PLA ve PODA bağlı yüzeyler için kinetik çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, Cu(II)Br_2 eklenerek kalınlık kontrolünün daha iyi sağlanabildiği belirlenmiştir. Her iki polimerleşme için kinetik eşitlik türetilmiş ve yüzeyde polimerleşme kinetiğinin 1. dereceden olduğunu gösterilmiştir.
- Kinetik çalışma süresince su değme açısı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, PLA ve PODA için sırasıyla su değme açıları $163,28^\circ \pm 2,76^\circ$ ve $171,14^\circ \pm 1,22^\circ$ olarak belirlenmiştir. Polimerizasyon süresince yüzeyin ultrahidrofobik karakterindeki artış izlenmiştir.
- Hazırlanan PLA ve PODA bağlı yüzeyler için kantitatif analiz yapılmıştır. Yüzey derişimi (Γ), bağlanma yoğunluğu (Σ), zincirler arası uzaklık (D) ve jirasyon yarıçapı (R_g) değerleri hesaplanmıştır. Bu iki yüzey için de, zincirler arası uzaklık ve jirasyon yarıçapı karşılaştırılmış ve $D < 2R_g$

olduğundan hazırlanan bu yüzeylerin fırça konformasyonuna sahip olduğu söylenmiştir.

- PLA ve PODA bağlı yüzeyler için histerizi çalışması yapılmıştır. PLA ve PODA bağlı yüzey için histerizi değerleri sırasıyla, $6,49^{\circ}$ ve $10,85^{\circ}$ dir. Bu durum, PODA bağlı yüzeyin PLA bağlı yüzeye göre daha pürüzlü olduğunu göstermektedir. Daha sıkı istiflenen polimer zincirleri yüzey pürüzlülüğünün daha düşük olmasına neden olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Poole, C. P., Owens, F. J., "Introduction to Nanotechnology", **John Wiley & Sons. Inc.**, United State, 1-8 (2003).
2. Atkins, P. W., "Fizikokimya 8. Baskı", Yıldız S., Yılmaz H., Kılıç E., **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 345-352 (2005).
3. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya 6. Baskı", **Gazi Kitabevi**, Ankara, 173-175 (2005).
4. Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G., "General Chemistry Principles and Modern Applications 8th Edition", Uyar, T., Aksoy, S., **Prentice Hall**, 479 (2002).
5. Erbil, Y., Demirel, A. L., Avci, Y., Mert, O., "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface", **Science**, 299: 1377-1380 (2003).
6. Li, W., Amirfazli, A., "A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces", **J. Colloid Interface Sci.**, 292: 195-201 (2005).
7. Pal, S., Weiss, H., Keller, H., Müller-Plathe, F., "Effect of nanostructure on the properties of water at the water-hydrophobic interface: A molecular dynamics simulation", **Langmuir**, 21: 3699-3709 (2005).
8. Öner, D., McCarthy, T. J., "Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability", **Langmuir**, 16: 7777-7782 (2000).
9. Ma, M., Hill, R. M., "Superhydrophobic surfaces", **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, 11: 193-202 (2006).
10. Dodiuk, H., Rios, P. F., Dotan, A., Kenig, S., "Hydrophobic and self-cleaning coatings", **Polym. Adv. Technol.**, 18: 746-750 (2007).
11. Özgür, H., Gemici, Z., Bayındır, M., "Akıllı Nanoyüzeyler", Nisan, **Bilim ve Teknik**, 52-56 (2007).
12. Cheng, Y. T., Rodak, D. E., "Is the lotus leaf superhydrophobic?", **Applied Physics Letters**, 86: 101-144 (2005).
13. Can, T., "Olimpiyat yarışlarında ileri teknoloji yarışları", Eylül, **Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara eki**, 13-14 (2004).

14. Chen, W., Fadeev, A. Y., Hsieh, M. C., Öner, D., Youngblood, J., McCarthy, T. J., "Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples", **Langmir**, 15: 3395-3399 (1999).
15. He, B., Lee, J., Patankar, N. A., "Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces", **Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 248: 101-104 (2004).
16. Jin, M., Feng, X., Xi, J., Zhai, J., Cho, K., Feng, L., Jiang, L., "Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force", **Macromol. Rapid Commun.**, 26: 1805-1809 (2005).
17. Fresnais, J., Benyahia, L., Poncin-Epaillard, F., "Dynamic (de)wetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces", **Surf. Interface Anal.**, 38: 144-149 (2006).
18. Ogawa, T., Ding, B., Sone, Y., Shiratori, S., "Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes", **Nanotechnology**, 18: 165607-165614 (2007).
19. Yuan, Z., Chen, H., Tang, J., Gong, H., Liu, Y., Wang, Z., Shi, P., Zhang, J., Chen, X., "A novel preparation of polystyrene film with a superhydrophobic surface using a template method", **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 40: 3485-3489 (2007).
20. Kang, X., Zi, W-W., Xu, Z-G., Zhang, H-L., "Controlling the micro/nanostructure of self-cleaning polymer coating", **Applied Surface Science**, 253: 8830-8834 (2007).
21. Qu, A., Wen, X., Pi, P., Cheng, J., Yang, Z., "Preparation of hybrid film with superhydrophobic surfaces based on irregularly structured by emulsion polymerization", **Applied Surface Science**, 253: 9430-9434 (2007).
22. Guo, L., Yuan, W., Li, J., Zhang, Z., Xie, Z., "Stable superhydrophobic surfaces over a wide pH range", **Applied Surface Science**, 254: 2158-2161 (2008).
23. Nimittrakoolchai, O., Supothina, S., "Deposition of organic-based superhydrophobic films for anti-adhesion and self-cleaning applications", **Journal of the European Ceramic Society**, 28: 947-952 (2008).
24. Chang, K., Chen, Y., Chen, H., "Fabrication of highly transparent and superhydrophobic silica-based surface by TEOS/PPG hybrid with adjustment of the pH value", **Surface & Coatings Technology**, 257: 8972-8976 (2008).

25. Sarkar, D.K., Farzaneh, M., Paynter, R.W., "Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces", **Materials Letters**, 62: 1226–1229 (2008).
26. Balkenede, A. R., van de Boogaard, H. J. A. P., Scholten, M., Willard, N. P., "Evaluation of Different Approaches To Assess the Surface Tension of Low-Energy Solids by Means of Contact Angle Measurements", *Langmuir*, 14: 5907-5912 (1998).
27. Pocheron, F., Monson, P. A., "Mean-field theory of liquid droplets on roughened solid surfaces : Application to superhydrophobicity", **Langmuir**, 22: 1595-1601 (2006).
28. Hosono, E., Fujihara, S., Honma, I., Zhou, H., "Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process", **JACS Commun**, 127: 13458-13459 (2005).
29. Lee, H. J., Michielsen, S., "Preparation of a superhydrophobic rough surface" **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 45: 253-261 (2007)
30. Tadmor, R., Yadav, P. S., "As-placed contact angles for sessile drops", **Journal of Colloid and Interface Science**, 317: 241-246 (2008).
31. Osborne, V. L., Jones, D. M., Huck, W. T. S., "Controlled growth of triblock polyelectrolyte brushes", **Chem. Commun.**, 1838-1839 (2002).
32. 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).
33. 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).
34. Milner, S. T., "Polymer brushes", **Science**, 251: 905-914, (1991).
35. Granville, A. M., Brittain, W. J., "Recent Advances in Polymer Brush Synthesis", Polymer Brushes, **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 35 (2004).
36. Belder, G. F., Brinke, G. T., Hadzioannou, G., "Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers", **Langmuir**, 13: 4102-4105 (1997).

37. Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P., Hawker, C., "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes", **Science**, 275: 1458-1460 (1997).
38. 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).
39. Matyjaszewski, K., "New catalysts for controlled/living atom transfer radical polymerization (ATRP)", **Science and Technology Catalysis**, 3-11 (2002).
40. Klep, V., Zdyrko, B., Liu, Y., Luzinov, I., "Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization Initiated from Macroinitiator Synthesized on the Surface", Polymer Brushes, **Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA**, Weinheim, 69-78 (2004).
41. 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).
42. Perruchot, C., Khan, M. A., Kamitsi, A., Armes, S. P., Werne, T., Patten, T. E., "Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP", **Langmuir**, 17: 4479–4481 (2001).
43. Wang, J.-S., Matyjaszewski, K., "Controlled/Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes", **J. Am. Chem. Soc.**, 117: 5614-5615 (1995).
44. Cai, Y., Hartenstein, M., M  ler, A.H.E., "Synthesis of amphiphilic graft copolymers of n-butyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical copolymerization of monomers", **Macromolecules**, 37: 7484-7490 (2004).
45. Matyjaszewski, K.; Xia, J., "Atom Transfer Radical Polymerization", **Chem. Rev.**, 101: 2921-2990 (2001).
46. Lodge, T. P., Muthukumar, M., "Physical Chemistry of Polymers: Entropy, Interactions, and Dynamics", **J. Phys. Chem.**, 100: 13275-13292 (1996).
47. Pyun, J., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., "Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization", Polymer Brushes, **Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA**, Weinheim, 51 (2004).

48. 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).
49. Kim, J.-B., Bruening, M. L., Baker, G. L., "Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Gold at Ambient Temperatures", **J. Am. Chem. Soc.**, 122: 7616-7617 (2000).
50. Huang, W., Kim, J. B., Bruening, M. L., Baker, G. L., "Functionalization of Surfaces by Water-Accelerated Atom-Transfer Radical Polymerization of Hydroxyethylmethacrylate and Subsequent Derivatization", **Macromolecules**, 35: 1175-1179 (2002).
51. 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).
52. Jayachandran, K. N., Takacs-Cox, A., Brooks, D. E., "Synthesis and Characterization of Polymer Brushes of Poly(N,N-dimethylacrylamide) from Polystyrene Latex by Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization.", **Macromolecules**, 35: 4247-4257 (2002).
53. Zheng, G., Stoeber, H. D. H., " Grafting of polystyrene from narrow disperse polymer particles by surface-initiated atom transfer radical polymerization", **Macromolecules**, 35: 6828-6834 (2002).
54. Werne, T. A., Germack, D. S., Hagberg, E. C., Sheares, V. V., Hawker, C. J., Carter, K. R., "A Versatile Method for Tuning the Chemistry and Size of Nanoscopic Features by Living Free Radical Polymerization", **J. Am. Chem. Soc.**, 125: 3831-3838 (2003).
55. Beers, K. L., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., Sheiko, S. S., Moeller, M., "Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization", **Macromolecules**, 31: 9413 (1998).
56. Cheng, G., Böker, A., Zhang, M., Krausch, G., Müller, A.H.E., "Cylindrical Core-Shell Brushes via a 'Grafting From' Process using ATRP", **Macromolecules**, 34: 6883 (2001).
57. Husemann, M., Morrison, M., Benoit, D., Frommer, J., Mate, C. M., Hinsberg, W. D. J., Hedrick, L., Hawker, C. J., "Manipulation of Surface Properties by Patterning of Covalently Bound Polymer Brushes", **J. Am. Chem. Soc.**, , 122: 1844-1845 (2000).

58. Shah, R. R., Merreceyes, D., Husemann, M., Rees, I., Abbott, N. L., Hawker, C. J., Hedrick, J. L., "Using Atom Transfer Radical Polymerization to Amplify Monolayers of Initiators Patterned by Microcontact Printing into Polymer brushes for Pattern Transfer", **Macromolecules**, 33: 597-605 (2000).
59. Mori, H., Seng, D. C., Zhang, M., Mueller, A. H. E., "Hybrid nanoparticles with hyperbranched polymer shell via self-condensing atom transfer radical polymerization from silica surface", **Langmuir**, 18: 3682, (2002).
60. 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).
61. Miller, P. J., Matyjaszewski, K., "Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates from Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiators", **Macromolecules**, 32: 8760 (1999).
62. Kim, J.-B., Huang, W., Miller, M. D., Baker, G. L., Bruening, M. L., **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.**, 41: 386, (2003).
63. Xia, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., "Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization of acrylates at ambient temperature", **Macromolecules**, 31: 5958-5959 (1998).
64. Xiao, D., Wirth, M. J., "Kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization of acrylamide on silica", **Macromolecules**, 35: 2919-2925 (2002).
65. 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., **Macromolecules**, 32: 1424 (1999).
66. 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).
67. Jones, D. M., Brown, A. A., Huck, W. T. S., "Surface-initiated polymerization in aqueous media: effect of initiator density", **Langmuir**, 18: 1265-1269 (2002).
68. 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).

69. Miller, P. J., Matyjaszewski, K., "Atom transfer radical polymerization of (meth)acrylates from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators" **Macromolecules**, 32: 8760-8767 (1999).
70. Sheiko, S. S., Prokhorova, S. A., Beers, K. L., Matyjaszewski, K., Potemkin, I. I., Khokhlov, A. R., Moeller, M., "Single molecule rod-globule phase transition for brush molecules at a flat interface", **Macromolecules**, 34: 8354-8360 (2001).
71. Matyjaszewski, K., Xia, J., "Atom transfer radical polymerization", **Chem. Rev.**, 101: 2921-2930 (2001).
72. Matyjaszewski, K., "Controlled radical polymerization", **ACS Symposium Series, American Chemical Society**, Washington DC., 685 (1998).
73. 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).
74. 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).
75. Matyjaszewski, K., "New catalysts for controlled/living atom transfer radical polymerization(ATRP)", **Science and Technology Catalysis**, 3-11 (2002).
76. Jain P., Dai J., Baker G. L., Bruening M. L., "Rapid synthesis of functional polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization of an acidic monomer", **Macromolecules**, 41: 8413-8417, (2008).
77. Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G., Kulfan A., "Preparation of Hyperbranched polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization .1. Acrylic AB * Monomers in "Living " Radical Polymerizations", **Macromolecules**, 30: 5192-5194 (1997).
78. Matyjaszewski K., Nakagawa K., Jasieczek C. G., "Polymerization of n-butyl acrylate by atom transfer radical polymerization. Remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents", **Macromolecules**, 31: 1535-1541 (1998).
79. Pascual S., Coutin B., Tardi M., Polton A., Vairon J. P., "Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide", **Macromolecules**, 32: 1432-1437 (1999).

80. Desai, S. M., Solanky, S. S., Mandale, A.B., Rathore, K., Singh, R. P., "Controlled grafting of N-isopropyl acrylamide brushes onto self-standing isotactic polypropylene thin films: surface initiated atom transfer radical polymerization", **Polymer**, 44: 7645–7649 (2003).
81. Marutani, E., Yamamoto, S., Ninjabadgar, T., Tsujii, Y., Fukuda, T., Takano, M., "Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles", **Polymer**, 45: 2231–2235 (2004).
82. 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).
83. 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).
84. 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).
85. Guo.Z., ChenY., Zhou, W., Huang, Z., Hu, Y, Wan, M., Bai, F., "Facilely dispersible magnetic nanoparticles prepared by a surface-initiated atom transfer radical polymerization", **Materials Letters** ,62: 4542–4544(2008).
86. Czaun, M., Rahman, M., Takafuji, M., Ihara, H., "Molecular shape recognition-structure correlation in a phenylalanine-based polymer–silica composite by surface-initiated atom transfer radical polymerization", **Polymer** ,49: 5410–5416 (2008).
87. 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).
88. Wang, A., Tang, H., Cao, T., Salley, S. O., Simon, K. Y., "In vitro stability of organosilane self-assembled monolayers and multilayers", **Journal of Colloid and Interface Science**, 291: 438-447, (2005).
89. 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).

90. Jones, D. M.; Huck, W. T. S., "Controlled surface-initiated polymerizations in aqueous media", **Adv Mater**, 13: 1256–1259 (2001).
91. 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).
92. Iyer S. K., Luzinov I., "Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafting", **Macromolecules** , 37 : 9538-9545 (2004).
93. Yamaguchi T., Wang, B-G., Matsuda, E., Suzuki S., Nakao S.-I., "Prediction and Estimation of Solvent Diffusivities in Polyacrylate and Polymethacrylates", **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 41 : 1393–1400 (2003).
94. Mogri, Z., Paul, D.R., "Membrane formation techniques for gas permeation measurements for side-chain crystalline polymers", **Journal of Membrane Science** , 175 : 253–265(2000).
95. Timmons, C. O., Zisman, W. A., "The Effect of Liquid. Structure on Contact Angle Hysteresis", **J. Colloid Interface Sci.**, 22 : 165-171 (1966).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZTÜRK, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 24.03.1985 Ankara
Medeni hali : Bekar
e-mail : ztrk.esra@gmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2007
Lise	Bahçelievler Deneme Süper Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce