

Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzey-Başlatıcılı Atom Transfer
Radikal Polimerizasyonu ile İçi Boş Polimer Sistemlerin Hazırlanması

Duygu Erkmen

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2014

Surface Modification of Silica Nanoparticles and Preparation of Hollow Polymer
Systems via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization

Duygu Erkmen

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2014

Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzey-Başlatıcılı Atom Transfer Radikal
Polimerizasyonu ile İçi Boş Polimer Sistemlerin Hazırlanması

Duygu Erkmen

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Temmuz 2014

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Duygu Erkmen'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzey-Başlatıcılı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile İçi Boş Polimer Sistemlerin Hazırlanması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Taner ARSLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Macit NURBAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Nanoboyutlu silika nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu ile polimer aşılı hibrit sistemlerin sentezi günümüzde giderek artan öneme sahiptir. Bu modifiye parçacıkların ara yüzeye ilişkin özellikleri mühendisler için eşsiz bir fırsat sağlamaktadır. Aynı zamanda polimerlerin mekanik ve termal özellikleri bu tür modifikasyonlarla geliştirilebilir. Bu çalışmada, "den aşılama" tekniği ile silika nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu için atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kullanılmıştır. Homopolimer ve diblok kopolimer fırçalarla silikanın yüzeyi yüzey-başlatıcılı ATRP (SI-ATRP) kullanılarak modifiye edilmiştir. Süperhidrofobik poli(3-metakriloksi-propiltrimetoksisilan) (PMPTS)-aşılı silika hibrit nanopartiküller yüzey-başlatıcılı ATRP (SI-ATRP) ile sentezlenmiştir.

Bu çalışmada sentez 5 adımda gerçekleştirilmiştir: (1) SiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyindeki silanol gruplarının (-OH) aktivasyonu, (2) Amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin sentezi, (3) 2-bromoisobütirat-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin sentezi, (4) PMPTS-aşılı silika hibrit nanopartiküllerinin sentezi, (5) PMPTS-aşılı silika hibrit nanopartiküller hidroklorik asit (HF) çözeltisi ile muamele edilerek silika çekirdek çıkarılmış ve nihai ürün olan hallow polimer yapılar elde edilmiştir.

Silikanın yüzeyinde başlatıcının immobilizasyonunu takiben polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini ve ayrıca HF ile muamelesinden sonra ki olan değişikliği gözlemlemek için geçirimli elektron mikroskobu(TEM), termogravimetrik analiz (TGA), fourier transform infrared (FT-IR) analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, silika hibrit nanopartikül, ATRP, SI-ATRP, PMPTS, yüzey modifikasyonu, aşılı polimer, "den aşılama" tekniği ile aşılı polimer

SUMMARY

Surface modifications of nanosized silica particles to get polymer grafted hybrid systems is getting great attention in these days. This can be attributed to the fact that it provides a unique opportunity to engineer the interfacial properties of these modified particles; at the same time the mechanical and thermal properties of polymers can be improved. In this study, atom transfer radical polymerization (ATRP) was used to modify the surface of silica nanoparticles via the "grafting from" approach. The surfaces of silica were modified using surface initiated ATRP to get homopolymers and diblock copolymers brushes on the surface. A series of superhydrophobic poly(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) (PMPTS)-grafted silica hybrid nanoparticles were prepared by surface-initiated ATRP (SI-ATRP).

The synthesis of related structures were carried out in five-steps: (1) The activation of silanol group (-OH) on the surface of SiO₂ nanoparticles, (2) the synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles, (3) the synthesis of 2-bromoisobutyrate-functionalized silica nanoparticles, (4) the synthesis of PMPTS-grafted silica hybrid nanoparticles, (5) the silica core in PMPTS-grafted silica hybrid nanoparticles was removed by treatment with hydrofluoric acid (HF) to get polymer hollow spheres.

In order to notify polymerization just after initiator immobilization on the surface of silica and the change with HF treatment were investigated by using transmission electron microscope (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and fourier transform infrared (FT-IR).

Keywords: Nanoparticles, silica hybrid nanoparticles, ATRP, SI-ATRP, PMPTS, surface modification, graft polymers, graft polymer via "grafting from"

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dönemim boyunca oldukça yakın çalışma imkanı bulduğum ve gerek bilimsel disiplin gerekse çalışma hayatı açısından kendisinden çok şey öğrendiğim, bizlere daima yol gösterici, anlayışlı, sabırlı ve hepsinden önemlisi hem eğitici hem de öğretici bir yaklaşım gösteren, akademik tecrübelerinden her zaman faydalandığım ve faydalanacağım, bugünlere gelmem de büyük emeği geçen değerli danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu uzun süreçte beni sabırla teşvik eden, her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen, bana hep iyiliği ve güzelliği tavsiye eden annem Gülten ERKMEN ve babam HALİL ERKMEN'e ve neşe kaynaklarım kardeşlerim Deniz ve Mehmet Ali ERKMEN'e,

Desteğini ve gücünü üzerimde hissettiren Değerli Hocam Prof. Dr. Mehmet Karpuzcu'ya,

Çalışmalarım sırasında her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen Araş. Gör. Cansel Tuncer'e ve tüm polimer grup üyelerine ve ayrıca Analiz sonuçlarının yorumlanmasında yardımcı olan arkadaşım Yalçın Kılıç'a,

Tez yazımı aşamasında ve sonrasında bilgi paylaşımından kaçınmayan ve bana verdikleri destekleriyle her zaman, her koşulda yanımda olabileceklerini hissettiren, Eskişehir denildiğinde aklıma ilk gelen dostlarım, arkadaşlarım, sırdaşlarım Betül Baker ve Damla Ülker'e,

Analiz sonuçlarının aydınlatılmasına katkı sağlayan ODTÜ Merkez Laboratuvarı ve OGÜ Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Fedakarlığıyla tez yazımım süresince bana destek olan, cesaretlendiren iş arkadaşım, dostum Yasemin Orhan'a ve işlerinin arasında bana vakit ayırıp yardımlarını esirgemeyen dostum Sevinç Mutaf'a,

en içten teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yöntemi	3
2.1.1 ATRP'nin kinetiği	6
2.1.2. ATRP'de çözücü etkisi	13
2.1.3. Reaksiyon süresi ve sıcaklığın ATRP'ye etkisi	13
2.1.4. ATRP avantajlar ve dezavantajlar	14
2.2. Silika Nanopartikülleri	14
2.2.1. Silika nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu	15
2.2.2. “-dan aşılama” yaklaşımı ile kovalent bağ	17
2.2.3. Yüzey-başlatıcılı ATRP (SI-ATRP)	18
2.2.4. Yüzey-başlatıcılı polimerizasyon ile polimer fırçalar	19
2.2.5. Geleneksel serbest radikal kullanarak yüzey modifikasyonu	22
2.2.6. Kontrollü radikal polimerleşme kullanılarak yüzey modifikasyonu	25
2.3. İlgili Çalışmalara Örnekler	27
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	29

3.1. Kullanılan Kimyasallar	29
<u>3.2. Silika Yüzeyinde Başlatıcı İmmobilizasyonu.....</u>	<u>29</u>
3.2.1. Silanol grupların aktivasyonu (-OH): SiO ₂ -OH'nin sentezi	29
3.2.2. Amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopariküllerinin sentezi	29
3.2.3. 2-Bromoisobütirat-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerin sentezi ..	30
3.3. PMPTS-Aşılı Silika Hibrit Nanopartiküllerinin Sentezi.....	31
3.4. HF ile Silikanın Çıkarılması.....	33
3.5. Karakterizasyon Yöntemleri	34
3.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	34
3.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	34
3.5.3. Fourier transform infrared (FT-IR).....	34
4. DENEYSEL BULGULAR.....	35
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	50
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. ATRP genel reaksiyon mekanizması.....	4
Şekil 2.2. ATRP'nin genel reaksiyon şeması.....	6
Şekil 2.3. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar.....	9
Şekil 2.4. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler.....	10
Şekil 2.5. ATRP'de sıklıkla kullanılan ligandlar.....	12
Şekil 2.6. Stöber küresel silika parçacıklarının sentezi.....	15
Şekil 2.7. Silika parçacıklarının stabilizasyonu.....	15
Şekil 2.8. Silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu.....	16
Şekil 2.9. Yüzey modifikasyonunda “-ile aşılama” yaklaşımı.....	17
Şekil 2.10. Yüzey modifikasyonunda “-dan aşılama” yaklaşımı.....	17
Şekil 2.11. Çözeltide ATRP.....	18
Şekil 2.12. Yüzeyden ATRP şematik gösterimi	18
Şekil 2.13. Silika kullanılarak yüzey sabitlenmiş azo başlatıcılar üzerinde kovalent bağlı polistiren sentezi.....	22
Şekil 2.14. Serbest radikal başlatıcılar ile sabitlenmiş nanosilika parçacıkları.....	24
Şekil 2.15. Kontrollü serbest radikal polimerleşmede geri dönüşümlü zincir transferi.....	26
Şekil 3.1. Silika nanopartiküllerinin yüzeyinde APTMS ve BIBB'in aşılama yapılarak yüzey başlatıcılarının immobilizasyonunun üç adım süreci.....	30

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.2. PMPTS-aşılı hibrit nanopartiküllerin sentezi.....	32
Şekil 4.1. a) Boş silikanın TEM görüntüsü;	
b) Aktive edilmiş silikanın TEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.2. Boş SiO ₂ 'nin IR spektrumu.....	35
Şekil 4.3. a) SiO ₂ -NH ₂ (DE81) TEM görüntüleri;	
b) SiO ₂ -NH ₂ -Br (DE82) TEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.4. a) SiO ₂ -NH ₂ (DE81);	
b) SiO ₂ -NH ₂ -Br (DE82)'nin FT-IR görüntüleri.....	37
Şekil 4.5. SiO ₂ , DE81 ve DE82 maddelerinin TGA eğrileri.....	38
Şekil 4.6. a) DE83 TEM görüntüleri;	
b) DE83+HF (DE85) TEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.7. a) SiO ₂ -PMPTS (DE83);	
b) SiO ₂ -PMPTS-HF (DE85)'nin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.8. a) DE84 TEM görüntüleri (çap 250 nm);	
b) DE84+HF (DE86) TEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.9. a) SiO ₂ -PMPTS (DE84);	
b) SiO ₂ -PMPTS-HF (DE86)'nin FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 4.10. a) DE88 TEM görüntüleri;	
b) DE88+HF (DE94) TEM görüntüleri.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**Sayfa**

Şekil 4.11. a) SiO ₂ -PMPTS-PDMA (DE88);	
b) SiO ₂ -PMPTS-PDMA-HF (DE94)'ün FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.12. a) DE89 PMPTS-PEGMA ₅₇₆ ;	
b) DE89+HF (DE91) TEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.13. SiO ₂ -PMPTS-PEGMA ₅₇₆ -HF (DE94)'ün FT-IR görüntüleri.....	46
Şekil 4.14. SiO ₂ , DE83, DE8 TGA eğrileri.....	47
Şekil 4.15. SiO ₂ , DE88, DE82 TGA eğrileri.....	47
Şekil 4.16. DE83, DE82, DE8 TGA eğrileri	48
Şekil 4.17. DE88, DE86, DE82 ve DE94 TGA eğrileri.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa**

Çizelge 2.1. ATRP’de katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri.....	11
Çizelge 2.2 Çeşitli yöntemlerle yüzey başlatıcılı polimerizasyonlar.....	21
Çizelge 2.3. Polimer zincirlerini silika üzerine aşlamak için kullanılan monomerler.....	25
Çizelge 4.1. Maddelerin TG, DTA ve DTG eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
APTMS	(3-aminopropil) trimetoksilan
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BIBB	α -bromoisobutiril bromid
DMA	2-(dimetil amino)etil metakrilat
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HFBMA	2,2,3,3,4,4,4-heptaflorobutil metakrilat
LLS	Lazer Işık Saçılımı
Me ₆ TREN	Tris(2-(dimetilamino)etil)amin
MMS	Metakriloksi metiltrioksisilan
MPTS	(3-metakriloksipropiltrimetoksisilan)
NMP	Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu
PD	Polimerizasyon Derecesi
PEGMA	Poli(etilenglikol metakrilat)
PEI	Poli(etilenimin)
PHFBMA	Poli(2,2,3,3,4,4,4-heptaflorobutil metakrilat)
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-pentametild,etilentriamin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
PMPTS	Poli(3-metakriloksipropiltrimetoksisilan)
POEM	Poli(oksietilen metakrilat)
PS	Poli(stiren)
PSSA	Poli(stiren sulfonikası)
P4VP	Poli(4-vinilpiridin)
RAFT	Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer
ROMP	Halka Açılımı Yer Değiştirme Polimerizasyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SI-ATRP	Yüzey Başlatıcılı Atom Transfer Radikal Polim.
SiO ₂	Silika
TEA	Trietilenamin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Organik/inorganik hibrit nanopartiküller elektronik, manyetik, optik ve katalitik özelliklerinden dolayı son on yılda giderek artan bir ilgi çekmektedir (Caruso, 2001; Golden et al., 1995; Daniel et al., 2004; Bourgeat-Lami, 2004). Hibrit nanopartiküller, birleşmiş inorganik çekirdekler ile polimer kabuklardan oluşur. Organik polimer kabuk, dış uyarıya yanıt verebilirlik ve nanopartiküllerin diğer bazı kimyasal özelliklerine bağlı olarak belirlenir. Oysaki, nanopartiküllerin fiziksel özellikleri inorganik çekirdeklerin ve çevrelerindeki organik tabakanın boyut ve şekli ile yönetilir. Hibrit nanopartiküller ya fiziksel absorpsiyon ya da kovalent aşılama teknikleri 'ile aşılama' (Lindenblatt et al., 2000; Zhu et al., 2004) ya da '-den aşılama' metodları ile hazırlanabilir (Pyun et al., 2003; Mandal et al., 2002; Sill et al., 2004; Kickelbick et al., 2002; Vestal et al., 2002). Her iki yöntem karşılaştırıldığında, ikinci yöntem, aşılı polimer, yüzey aşılama yoğunluğu ve zincir uzunluğu türleri üzerinden daha iyi kontrol sağlar.

Bugüne kadar inorganik/organik hibrit nanopartiküllerin sayısız örnekleri rapor edilmiştir. Silika hibrit nanopartiküller partikül sentez kolaylığına ve geniş uygulama alanına sahip olduğundan yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Polimer/silika nanokompozitler nanomateryal, optoelektronik cihazlar, elektrokimyasal sensörler, ilaç taşıyıcılar ve fonksiyonel kuantum nokta malzemeler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Usiki et al.,1993).

Son yıllarda SiO₂ partiküller kullanılarak bir çok hibrit nanopartiküller yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu (SI-ATRP) ile hazırlandığı görülmektedir (Farmer et al., 2001; Werne et al., 2001). Silika nanopartiküllerinden stiren, metil metakrilat, poli(metoksitrieten glikol) aşılı SiO₂ hibrit nanopartiküller elde edilebilmiştir (Li et al., 2006; Chen et al., 2003). Siloksan polimerler yüksek dielektrik gücü, düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g), düşük yüzey gerilimi ve enerjisi, yüksek gaz geçirgenliği ve termal-oksidatif kararlılık açısından son derece esnektir. Siloksan polimerlerin mekanik ve direnç özellikleri organik çözücülerde, asitlerde ve bazlarda zayıftır (Yu et al.,2011). Son zamanlarda, sentetik malzemeler, yani organik/inorganik hibrit nanopartiküler, içine siloksan grupları ve inorganik nanopartiküllerin kombine edilmesi ile elde edilmektedir. Siloksan polimerler ailesi arasında

yer alan poli(3-metakriloksipropil trimetoksisilan) (PMPT), hidrofobik organsilikon bir polimerdir ve silika/PMPT çok iyi süperhidrofobik malzemelerdir (SiO_2 üzerine PMPT aşılamanın amacı budur) (Yu et al.,2011).

Bu çalışmamızda, SI-ATRP tekniği ile farklı oranlarda nano-silika/PMPT ve nano-silika/PMPT/DMA, nano-silika/PMPT/PEGMA₅₇₆ hibrit nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hibrit nanopartiküller, nano-silika yüzeyinde polimerleşmenin olup olmadığını görmek için, TEM görüntüleri ile incelenmiştir. Ayrıca FT-IR ve TGA yöntemleri de kullanılarak hibrit nanopartiküllerin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu analizler silika yüzeyinde polimerleşme sağlandığını ortaya koymuş olup, devamında bu hibrit nanopartiküller HF ile yıkanarak içeride yer alan nanosilika yapıdan çıkarılmıştır. Elde edilen nihai ürün olan koğuk polimerik yapılar yine aynı yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yöntemi

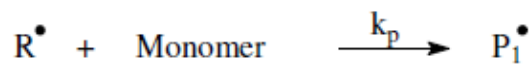
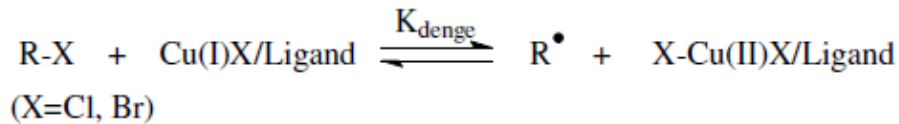
Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) Matyjaszewski ve grubu (Wang and Matyjaszewski, 1995; Kickelbick et al., 1999; Matyjaszewski, 2000) ile Sawamoto ve grubu (Sawamoto et al., 1994) tarafından geliştirilmiş yeni bir canlı-kontrollü radikal polimerizasyon tekniğidir. Yöntemin özelliği, çok dar bir molekül ağırlığı dağılımı ile istenilen molekül ağırlığında geniş yelpazede monomerlerden oda şartlarında ve safsızlıklara toleranslı olarak polimerlerin üretilebilmesidir. Sentezlenen polimerin kendisinin bir "makrobaşlatıcı" olarak davranması nedeniyle, yöntem bir "canlı polimerizasyon" yöntemi olma özelliği taşımaktadır. Bir başka deyimle, polimerizasyon tamamlandıktan sonra ortama yeni veya aynı türde bir monomer ilavesiyle polimerizasyon devam etmekte ve kontrollü olarak polimerik zincir istenildiği ölçüde uzatılabilmektedir. Bu yöntemle üretilen polimerlerin, polidispersite indeksleri çoğunlukla 1,5 değerinin altında olup, koşulların ayarlanması ile polimerizasyon sırasında molekül ağırlığı iyi kontrol edilebilmektedir (Perrucot et al., 2001; Zheng and Stöver, 2002). Böylece hedeflenen molekül ağırlığına bütün polimer zincirleri yaklaşık aynı uzunlukta olacak şekilde ulaşılabilmektedir.

ATRP aynı zamanda polimerik yüzeylerin türevlendirilmesi (surface derivatization) amacıyla son yıllarda kullanılan yöntemlerden biridir (Mori et al., 2002; Chen et al., 2003; Parvole et al., 2003; Kizhakkedathu et al., 2004; Ohno et al., 2005). Bu yöntem ile membran veya partikül formundaki polimerik yüzeyler üzerinde eş uzunlukta polimer zincirlerinden oluşan "moleküler fırça" formunda kovalent bağlı polimer zincirleri oluşturabilmektedir. Partikül formundaki materyaller içerisinde özellikle silika-bazlı olanlar dikkat çekmektedir (Kickelbick et al., 1999; Perrucot et al., 2001; Chen et al., 2003; Parvole et al., 2003). Yüzeye bağlanan polimer uzunluğunun molekül sayısı düzeyinde ayarlanabilmesi ve yüzeydeki polimerik kaplama kalınlığının "nanometre" boyutunda kontrolünü sağlayan ATRP, yüzey türevlendirmede kullanılan en favori "nanoteknolojik yöntem" haline gelmiştir (Ryan et al., 2005; Couet et al., 2005).

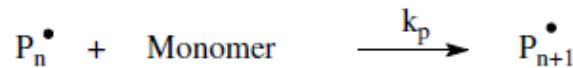
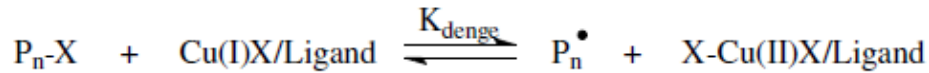
Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP, bir katalizör sistem ile transfer edilebilir bir halojen içeren başlatıcı ve monomer içerir. Katalitik sistemi etkinleştirici ve deaktive edici bileşenlerinin her ikisinin de mevcut olması gerekir. Çözücü, sıcaklık, derişimler ve tüm bileşenlerin ve tüm bileşenlerin çözünürlüğü ve bazen onların ilave sırası da dikkate alınmalıdır.

ATRP, amin ligant ile kompleks oluşturan geçiş metali bileşikleri ile katalize edilen, bir tersinir redoks tepkimesi üzerinden yürür. Aktif olmayan alkil halojenürler oluşturularak ilerleyen bu radikalik polimerleşmede ardışık olarak monomer ilavesi ile polimerleşme devam ettirilebilmektedir. Aktif uçlu zincirler ve açılmayan zincirler arasındaki denge, düşük bir konsantrasyonda radikallerin yayılmasını sağlar ve bu nedenle sonlanma olasılığını azaltır. Sonlanma reaksiyonları radikal eşleşme ya da kimyasal tepkime aracılığıyla oluşturulabilir, fakat polimer zincirlerinin çok az bir kısmında bu tür sonlanma gözlenir ki bu da ihmal edilecek düzeydedir. Başarılı bir ATRP için, ayrıca tüm zincirlerin benzer büyümeye ihtiyacı vardır. ATRP'nin mekanizması Şekil 2.1'de verilen şemada gösterilmiştir.

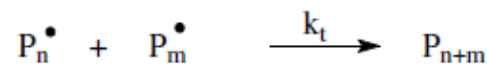
Başlama Adımı:



Çoğalma Adımı:



Sonlanma Adımı:



Şekil 2.1. ATRP genel reaksiyon mekanizması

Lineer olarak artan molekül ağırlığı ile düşük polidispersiteye sahip polimerlerin eldesi ve dolayısıyla sonlanmaya karşı korumanın sağlanması, uygun bir katalizör (geçiş metal bileşikleri ve bir ligant), uygun bir başlatıcı ve uygun polimerizasyon ortamı ile mümkündür. ATRP, zincir topolojisinde (yıldız, fırça, dallı), molekül yapısında ve bileşiminde (blok, aşamalı, alternatif vb.) pek çok mimari çıktılara imkan ve kontrol sağlar (Matyjaszewski, 1997; Greszta and Matyjaszewski, 1997).

Radikal polimerizasyonun ticari başarısının birkaç temel sebebi vardır:

1. Pek çok türde ve sayıda monomer radikal yolla polimerleşebilir. Hemen bütün olefin monomerler radikalik yolla homopolimer veya kopolimer oluşturabilirler. Çünkü hidroksil, asit, amino gibi pek çok grup radikalik olarak büyüyen türleri pek etkilemezler.
2. Muhtelif monomerler arasında kolayca kopolimerizasyon olabilir. Özel şartlar pek gerektirmez, sıcaklık, çözücü ve ortamın şartları (sadece oksijeni uzaklaştırmak yeterlidir) kolayca ayarlanabilir.
3. Radikal polimerizasyon saf monomer içinde, sulu ve organik çözücülerde süspansiyonda, emülsiyonda, dispersiyonda ve başka ortamlarda yapılabilir.

Bilindiği gibi, anyonik ve katyonik canlı polimerleşmeler, önceden tahmin edilen ya da belirlenen molekül ağırlıklı ve düşük heterojenlik indisli (ko)polimerlerin sentezine imkan sağlar. İyonik polimerizasyonların temel avantajı blok ve aşu gibi düzende pek çok kopolimerlerin sentezlenebilmesidir (Matyjaszewski, 1999). Fakat oldukça ultra temiz ortamlar gerekir. Ticari olarak uygulamada önemli sınırlamalar vardır. Bununla beraber, iyonik proseslerle karşılaştırıldığında, iyonik polimerleşmeler kadar olmasa da, radikal polimerizasyonu da sınırlayan durumlar vardır (katalizör sistemin ortamdan uzaklaştırılmasındaki zorluklar gibi).

ATRP'nin Genel Özellikleri

1. Başlama aşamasının hızlı olması (özellikle başlatıcı aktifleşmesi) polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar.
2. Alkilhalojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal

azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar Cu^{II} halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski et al., 1998).

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (radikallerin) yapısıdır (Matyjaszewski and Xia, 2001).

ATRP'nin Bileşenleri: ATRP içeriği, alkilhalojenür (başlatıcı), düşük oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali, ligand, deaktivatör, monomer ve eklenen diğer reaktantlardan oluşur.

Başlatıcı (R-X): Başlatıcı büyüyen polimer zincirlerini oluşturur, yani başlatıcı derişimi sonuçta sentezlenen polimerin molekül ağırlığını belirler. Polimerizasyon derecesi teorik olarak (1) eşitliğindeki gibi hesaplanabilir (Matyjaszewski and Xia, 2001).

$$PD = [M]_0 / [I]_0 \quad (1)$$

Burada PD polimerizasyon derecesi, $[M]_0$ monomerin başlangıç derişimi ve $[I]_0$ başlatıcının başlangıç derişimidir. Alkilhalojenür başlatılmış zincirlerin sayısını belirler. Dolayısıyla alkilhalojenür konsantrasyonunun arttırılmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır. ATRP'nin hızı başlatıcıya göre 1. mertebededir (Matyjaszewski, K. Et al., 1997). Alkilhalojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirin yapısına benzer olmalıdır. Örneğin;

stiren için 1-kloro-1-feniletan ya da 1-bromo-1-feniletan; metilmetakrilat için ise, 2-bromoetilizobütirat ya da p-toluensülfoniklorür uygun başlatıcılardır.

ATRP'de Başlatıcı Yapısının Önemi

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır.

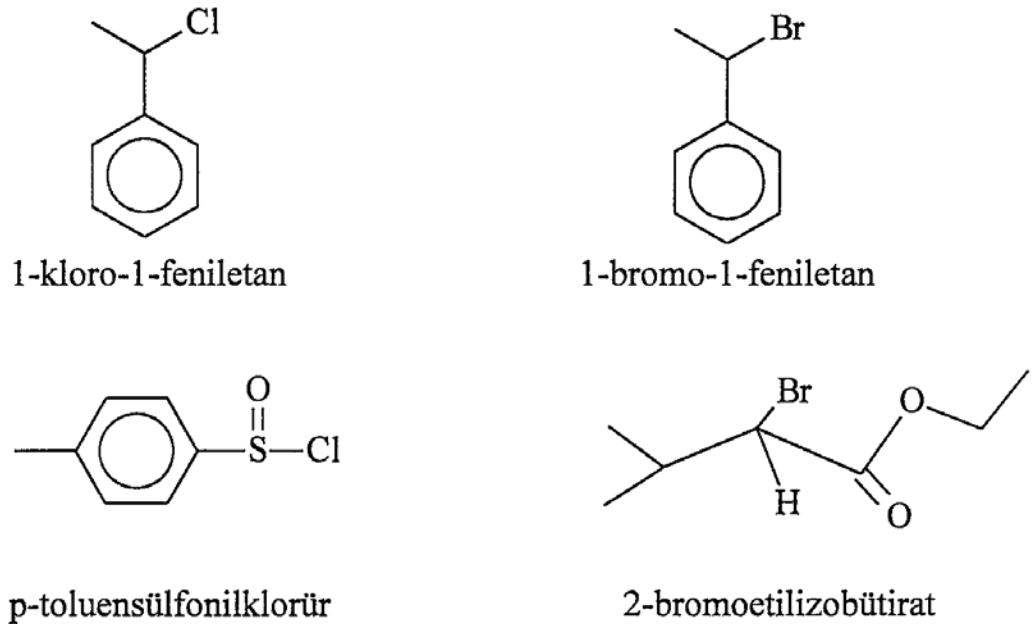
1. Başlama büyümeden hızlı olmalıdır.
2. Yan reaksiyonlar minimum düzeyde olmalıdır.

Başlatıcıyı seçerken aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Alkil halojenürdeki fonksiyonel gruplar alkil halojenürün reaktivitesini arttırabilir. Tersiyer alkil halojenürler, sekonder olanlardan bunlar da primer alkil halojenürlerden daha iyi başlatıcılardır. Bu veri aktivasyon hız sabitlerinin ölçümüyle doğrulanmıştır.
2. Alkil halojenürdeki bağ kuvveti sıralaması; $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklindedir. Bu veriye göre alkilyodür en etkili başlatıcı olmalıdır. Fakat, alkilyodür kullanımı özel önlemler alınmasını gerektirmektedir. İyot, ışığa duyarlıdır, düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşabilir, R-I bağı heterolitik olarak kopabilir (Tatemoto and Oka, 1984; Matyjaszewski et al., 1995). Bu nedenlerle brom ve klor en sık kullanılan halojenlerdir. Genelde başlatıcıda ve metal tuzunda aynı halojen kullanılır. Bunun yanında farklı halojenler kullanılarak iyi bir polimerizasyon kontrolü elde edilebilir. $R-X/M_r-Y$ (X, Y=Br ya da Cl) şeklindeki farklı halojenli başlatıcı sisteminde alkil-Cl bağının kuvvetli olmasından dolayı polimer zincirlerinin çoğu klor sonludur. Bu nedenle başlama hızı büyüme hızına göre artar ve 2-bromoisobütirat/CuCl sisteminde. 2-bromoisobütirat/CuBr sistemine göre, daha iyi kontrollü polimerizasyon sağlanır (Matyjaszewski et al., 1998). Halojen değişim metodu yüksek denge sabitlerine sahip monomerlerin polimerizasyonunda daha düşük reaktivitede alkil halojenürlerin kullanımına olanak sağlar. Bu, özellikle blok kopolimerlerin hazırlanmasında önemlidir (Shipp et al., 1998; Moineau et al., 2000).
3. ATRP'de başarılı bir başlama aşaması büyük oranda katalize bağlıdır. Örneğin; metilmetakrilatın 2-bromoisobütirofenon başlatıcılı kontrollü polimerizasyonu Ru ve Ni kompleksleri kullanıldığında gerçekleşirken, Cu kompleksleri kullanıldığında başarılı bir ATRP elde edilememektedir. Bu sonuç; Cu katalizi düşük redoks potansiyelinden dolayı sonuç elektrofilik radikalın Cu(I) türleri tarafından indirgenmesine atfedilmektedir.
4. Reaktan eklenmesinin sırası ve metodu da önemli olabilir. Örneğin; metilmetakrilatın $CuCl(dNbpy)_2$ -katalizli ATRP'sine benzihidril başlatıcısının yavaş yavaş ilave edilmesi daha düşük ani konsantrasyonda benzihidril radikallerini yaratır ve böylece radikaller arasındaki sonlanma azalır. Dietil-2-bromomalonat/CuBr sistemi stirenin ATRP'sini başlatır.

Kataliz, başlatıcı-monomer çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde iyi kontrol elde edilir. Böylece malonil radikallerinin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesinden kaçınılır. Çok reaktif alkil halojenür başlatıcıları kullanıldığında heterojen kataliz sistemleri homojen kataliz sistemlerinden daha etkin bir başlama sağlar. Bunun nedeni; katalizin yavaş çözünmesi ve dolayısıyla düşük ani konsantrasyonudur. Örneğin; CuBr(bpy)₃ katalizinde CCl stiren ve metilmetakrilat için iyi bir başlatıcıdır (Wang and Matyjaszewski, 1995). Fakat homojen CuBr(dNbpy)₂ kataliz sistemi kullanıldığında aynı başarı söz konusu değildir. Bunun yanında kataliz çözeltisi başlatıcı çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde başlatıcı etkinliği artar (Matyjaszewski, 1998).

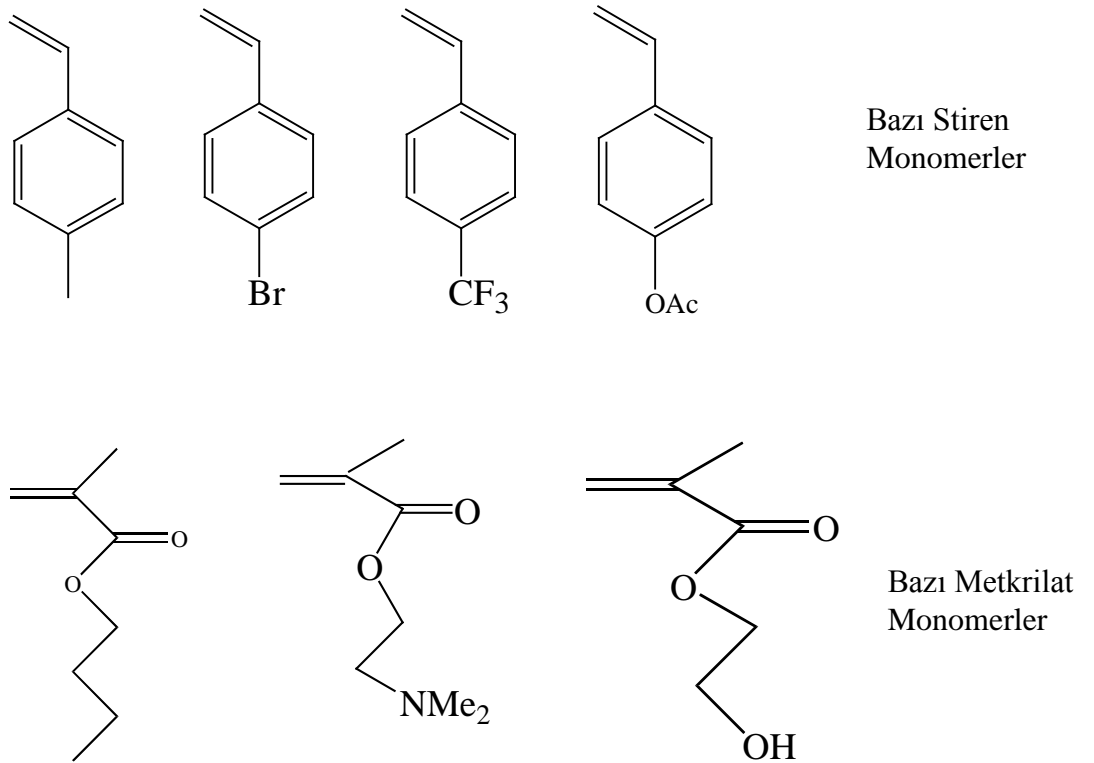
ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar aşağıda Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.3. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

ATRP'de kullanılan monomerler

Stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve dienler gibi birçok vinilik monomere ATRP uygulanabilir. Etilen, α -olefinler, vinilklorür ve vinilasetat gibi az reaktif monomerler; stabilize edilmemiş, çok reaktif radikal üretecekleri için polimerleştirilemezler. Polimerleştirilemeyecek bir başka monomer sınıfı ise; karboksilikasit grubu içeren monomerlerdir. Çünkü bu monomerler hızlı bir şekilde Cu(II) ile reaksiyon vererek aktif olmayan Cu(II)karboksilat deaktivatörünü üretirler. Bu deaktivatör ise aktif Cu(I) kompleksine indirgenemez (Matyjaszewski, 1997). ATRP'de kullanılan bazı monomerler Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

Geçiş Metali

Büyüyen radikalleri oluşturmak için, metal merkezi halojenin ayrılmasıyla elektron transferi yapılmalıdır. Etkili bir ATRP katalizinin sahip olması gereken birkaç özellik vardır:

1. Metal kompleksinin tek elektronlu redoks çifti olmalıdır.
2. Yeni bir ligandın yerleşmesini sağlamak için metal merkezinin koordinasyon sayısı bir artabilmelidir.
3. Kataliz atom transferinde seçici olmalıdır. β -H eliminasyonu ve organometalik türevlerin oluşumu gibi transfer reaksiyonlarının önlenmesi için alkil radikallerine ve alkil gruplarındaki hidrojen atomlarına düşük ilgili olmalıdır.
4. Metal merkezi kuvvetli lewis asiti olmamalıdır. Çünkü; başlatıcıdaki karbon halojen bağı heterolitik bölünebilir. Bu ise yan reaksiyonlara ve katyonik polimerizasyona neden olabilir (Wang and Matyjaszewski, 1995; Percec and Bardoiu, 1995).

Çeşitli geçiş metalleri ATRP’de katalizör bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bu geçiş metalleri Çizelge 2.1’de altı çizili olarak gösterilmiştir (Uegaki et al., 1997; Teodorescu et al., 2000; Matyjaszewski et al.,1997). Bunlar arasında bakır katalizör çok yönlülüğü ve maliyeti açısından üstündür. Stirenler, (met)akrilat esterler ve amitler, ve akrilonitril bakır-aracılı ATRP kullanılarak başarılı bir şekilde polimerleştirilebilir (Queffelec et al., 2000).

Çizelge 2.1. ATRP’de katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri

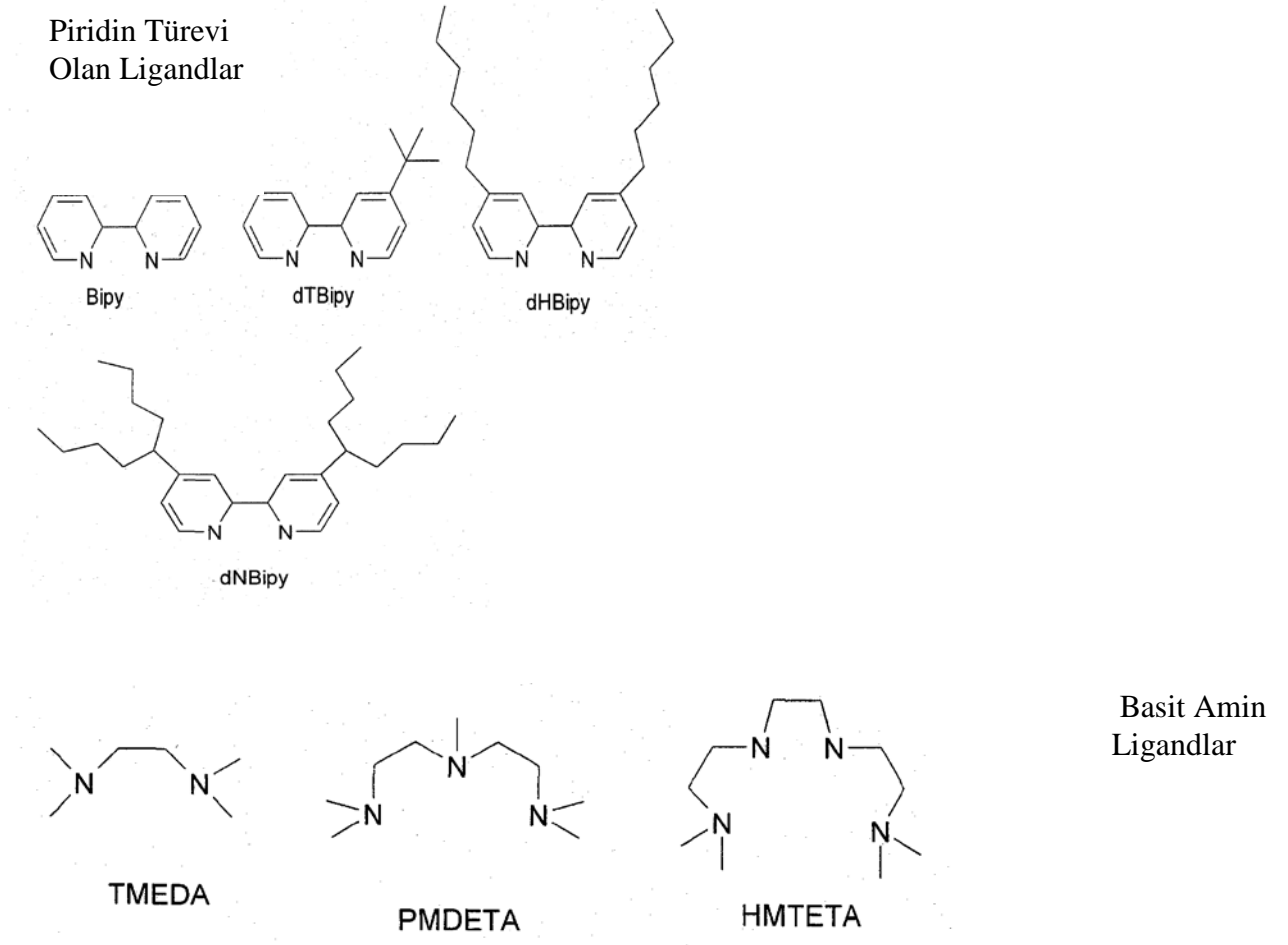
Grup No:					
6	7	8	9	10	11
<u>Cr</u>	Mn	<u>Fe</u>	Co	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>
<u>Mo</u>	Tc	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	Ag
W	<u>Re</u>	Os	Ir	Pt	Au

ATRP’de kullanılan ligandlar

Ligandların kullanımı ATRP için önemlidir. Bunun üç sebebi vardır:

1. Organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar.
2. Sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder.
3. Elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkiler (Matyjaszewski and Xia, 2001).

Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP’de azotlu ligandlar iyi çalışır. Bunun aksine kükürt, oksijen ve fosforlu ligandlar uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı daha az etkindirler. Bakır katalizli ATRP’de geçiş metal kompleksinin koordinasyon kimyası kataliz aktivitesini büyük ölçüde etkiler. ATRP’de kullanılan bazı ligandlar Şekil 2.5’te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. ATRP’de sıklıkla kullanılan ligandlar

2.1.2. ATRP’de çözücü etkisi

ATRP reaksiyonları kütle, çözücü ve emülsiyon, dispersiyon gibi heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Özellikle oluşan polimerlerin kendi monomerlerinin içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Birçok monomer için benzen, toluen, ksilen, difenil eter, etil asetat, DMF, etilen karbonat, alkol ve su gibi değişik çözücüler ATRP’de kullanılmaktadır (Xia et al., 1999).

Çözücü seçiminde birçok faktör söz konusudur. Çözücüye transfer sabitinin minimum olması çözücü seçimindeki en basit kuraldır. Ayrıca, çözücü ile katalizör ve ATRP’deki diğer bileşenler arasındaki etkileşim de göz önüne alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi (örneğin, bakır içeren ATRP’de karboksilli asitler veya fosfinlerin çözücü olması durumu) ve çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. İstenmeyen bu durumlar polar çözücülerde daha fazla görülmektedir (Matyjaszewski and Xia, 2001).

2.1.3. Reaksiyon süresi ve sıcaklığın ATRP’ye etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini arttırdığı için ATRP hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır (Percec et al., 1996). Böylece, belli bir ATRP sistemi için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20°C ile 150°C arasındadır.

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda düşer. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların bir çoğu monomer derişimine bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini arttırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli uç grupların kaybına neden olur (Matyjaszewski, 2000). Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün %95’den fazla olmaması önerilmektedir (Matyjaszewski and Xia, 2001).

2.1.4. ATRP avantajlar ve dezavantajlar

Endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok kapsamlı monomer türlerini polimerize edebilen bu yöntem; ortamdaki eser miktardaki su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerizasyon yönteminde; sadece küçük moleküllü monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki yada daha fazla monomerin tamamen kopolimerleşmemesi gibi sınırlamalar varken ATRP’de yüzlerce farklı monomer polimerleşebilir. ATRP’nin bir diğer avantajı ise; elde edilen polimerlerin hemen hemen özdeş boylara sahip olabilmeleridir.

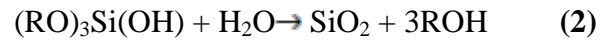
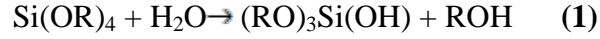
Atom transfer radikal polimerizasyonun dezavantajlarından biri, akrilamit ve asidik monomerlerle iyi sonuçlar verememesidir. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşirler ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılması gerekmektedir. Bir diğer dezavantaj ise, bakır iyonu kalıntısının polimerden uzaklaştırılmasının gerekliliğidir. ATRP’nin oksijene olan yüksek duyarlılığı da bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2. Silika Nanopartikülleri

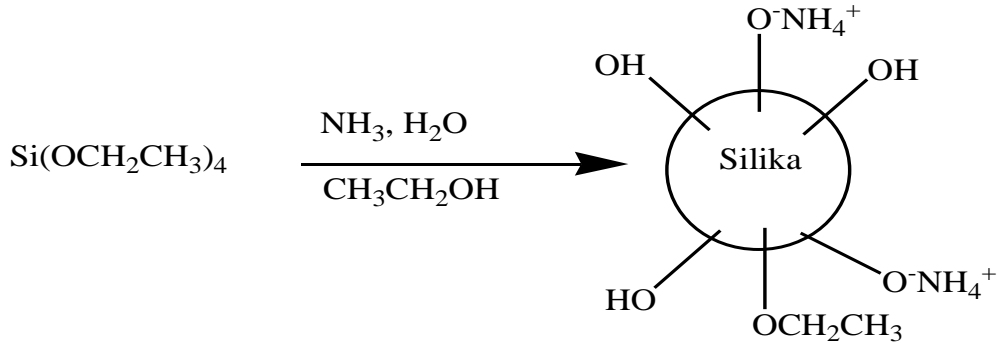
Çok sayıda inorganik/organik hibrit malzemeler arasında, silika-polimer hibrit malzemeler literatürde en yaygınlarından biri olarak rapor edilmektedir. Kolay sentezlenmeleri ve geniş kullanım alanları bunun başlıca sebeplerindendir. Silika nanopartiküller; boyalar, kauçuk ürünler ve plastik bağlayıcıların üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar (Hommel et al., 1993). Organik değiştiricilerle kaplı silika nanopartiküller sabit kromatografi fazları (Wei et al., 1997), heterojen destekli katalizörler (Mathew et al., 1992) içeren uygulamalarda ve otomotiv, elektronik, beyaz eşya, tüketim ürünleri (Hideyo et al., and Mizutani et al., 1999), havacılık ve sensör endüstrilerinde (Mittal, 1983) kullanılmaktadır.

Kolloidal silika sentezlenmesindeki kolaylık, parçacıkların büyüklükleri ve dağılımları konusundaki keskinlik sebebiyle daha yaygın kullanılmaktadır (Yu et al., 2003). Stöber ve arkadaşları (Stöber et al., 1968) tek ebat dağılımlı (monodisperse, narrow size distribution) küresel silika partiküllerin basit bir sentezini rapor etmiştir. Sentez alkol, su ve amonyak (katalizör) karışımı içinde tetraetil ortosilikat’ın (TEOS) hidroliz ve yoğunlaşmasıyla başlatılmıştır. Genel olarak, hidroliz reaksiyonu kısmen

hidrolize edilmiş TEOS monomerinin oluşumuyla sonuçlanmıştır (Şekil 2.6, (1)). Bu hidrolize edilmiş ara ürün Şekil 2.6, (2)'ye göre silika yoğunlaşmasıyla sonuçlanır. Elde edilen parçacıklar amonyak çözeltisinde silika partiküllerinin iyonik doğalarından dolayı elektrostatik itme ile stabilize edilmiş ve Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



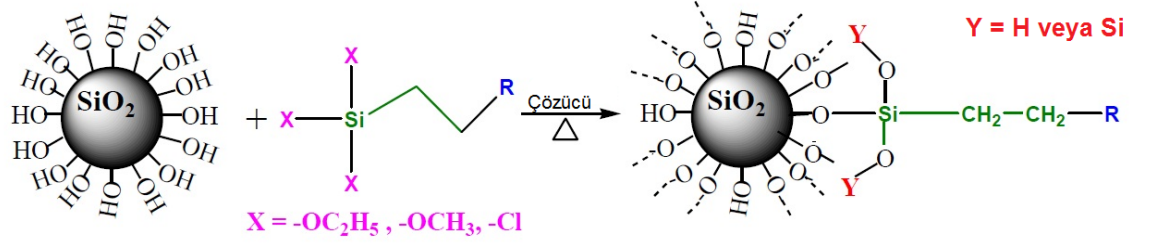
Şekil 2.6. Stöber küresel silika parçacıklarının sentezi



Şekil 2.7. Silika parçacıklarının stabilizasyonu

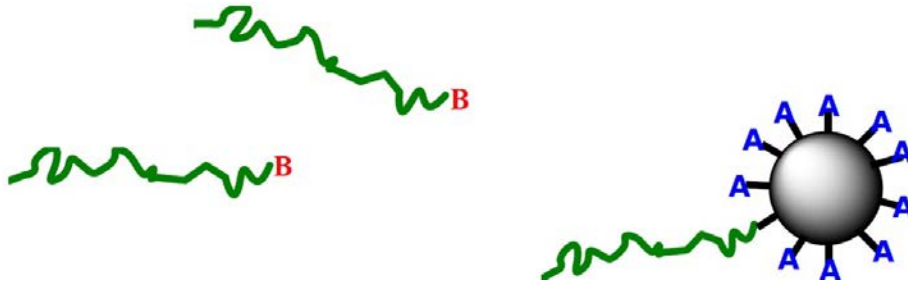
2.2.1. Silika nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu

Silika yüzeyinin kimyasal özellikleri dış ve de iç yapıda mevcut olan çeşitli silanol ve siloksan gruplar tarafından çoğunlukla belirlenebilir. Silika parçacıklarının yüzeyindeki hidroksi grupları organik bileşikler ya da polimerler ile kolaylıkla hazırlanabilir. Silanol gruplar farklı kimyasal yollarla kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilir. Silika yüzey modifikasyonu için en uygun yöntem uygun silan reaktifleri ile silanol gruplarının reaksiyonunun kullanılmasıdır (Şekil 2.8) (Spange, 2000).



Şekil 2.8. Silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu

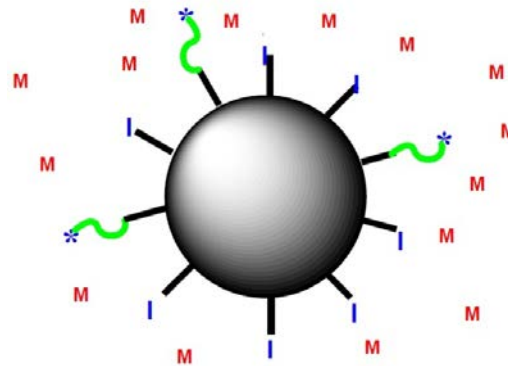
Genellikle inorganik malzemelerin yüzeyleri ya kimyasal (kovalent bağ aracılığıyla) ya da fiziksel (fiziksel adsorpsiyon ile) polimer zincirleri ile fonksiyonelleştirilir (Zhao et al., 2000). Fiziksel adsorpsiyon yapışkan kesimleriyle polimerlerin yüzeye adsorpsiyonunu içerir. Kovalent olmayan adsorpsiyon, özellikle işleme sırasında, tersinir adsorpsiyon yapar ve bu genelde tercih edilen bir yöntem değildir (Belder et al., 1997). Kovalent aşılama teknikleri iki faz arasında sabit bir ara yüzey uyumluluğunu en üst düzeye çıkarmak için tercih edilmektedir. Bir katı substrata polimer zincirlerini kimyasal olarak bağlamak için iki yöntem vardır: "-ile aşılama" ve "-den aşılama" teknikleri. Bu şekilde bağımsız polimer filmler, doğası gereği daha fazla termal kararlılık ve daha fazla çözelti ortamında solvasyon açısından kararlılık gösterirler. "-ile aşılama" yönteminde önceden oluşturulmuş son-fonksiyonlu polimer zincirler kimyasal olarak aktifleşmiş substrat ile reaksiyona girer (Şekil 2.9) (Mansky, et al., 1997). Bu yöntemin bir avantajı polimer zincirlerinin substrata bağlanmadan önce karakterize edilebilmesidir. Fakat, yüzeydeki bağlanmış halde bulunan, ek zincirlerin reaktif kümelerle arka planda difüzyonu ile oluşan zincirlerin sterik kalabalıklaşması dolayısıyla sadece nispeten düşük aşılı yoğunluklar elde edilir (Lyatskaya and Balazs, 1998). Reaktif uç gruplar, yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile bağ kurmak için mevcut bir polimer film bariyeri üzerinden difüze olmalıdır ve bu difüzyon bariyeri, bağlanan zincir sayısı arttıkça daha belirgin hale gelmektedir. Zincirlerin molekül ağırlığı arttıkça aşılı zincirlerin sayısının azaldığı Yoshikawa ve Tsubokawa tarafından fark edilmiştir (Yoshikawa and Tsubokawa, 1996). Fırçalar "-ile aşılama" yöntemiyle aşılansız olmasına rağmen, daha yoğun aşılı fırçalar difüzyon bariyer sorununu aşmak için "-den aşılama" yöntemi kullanılarak hazırlanabilir.



Şekil 2.9. Yüzey modifikasyonunda “-ile aşılama” yaklaşımı

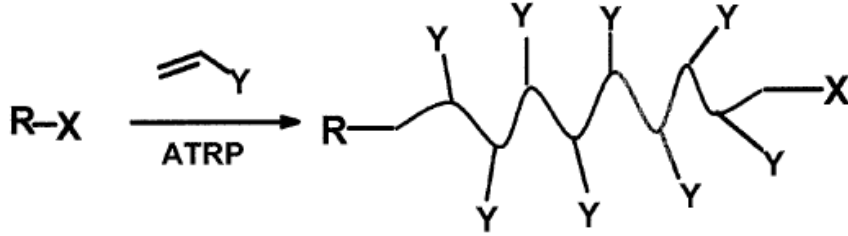
2.2.2. “-dan aşılama” Yaklaşımı ile Kovalent Bağ

“-dan aşılama” yöntemi silika yüzeyinde bir başlatıcı katmanın oluşmasını (I) ve devamında monomerin polimerizasyonunu (M) kapsar (Şekil 2.10). Silika yüzeyinde değişiklik yapmak için farklı polimerleştirme teknikleri uygulanabilir. Yüksek aşılama yoğunluklu kalın fırçalar oluşabilir. Çünkü monomerler büyüyen polimer zincirinin reaktif kümelerine kolaylıkla dağılabilir. Bu yöntemde yeni gelen polimerlere in situ aşılama zincirleri ile empoze edilmiş sterik bariyer, daha küçük monomer moleküllerinin aktif başlatma gruplarına erişimini sınırlamaz (Pruker and Rühle 1993). Bu polimerleştirme tekniği, yüzey başlatıcılı polimerleştirme tekniği olarak da adlandırılır. Silika parçacıkları üzerinde “-dan aşılama” tekniği ile polimer fırçalarının hazırlanması geleneksel serbest radikal, kontrollü serbest radikal, katyonik, anyonik ve halka açmalı metatez polimerleştirme teknikleri ile tamamlanabilir (Ranjan et al., 2006).

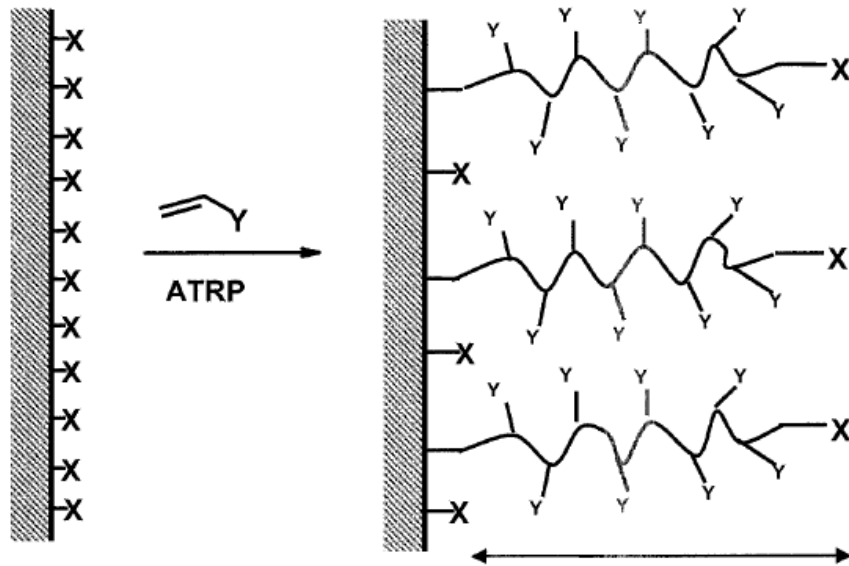


Şekil 2.10. Yüzey modifikasyonunda “-dan aşılama” yaklaşımı

2.2.3. Yüzey-Başlatıcılı ATRP (SI-ATRP)



Şekil 2.11. Çözeltide ATRP



Şekil 2.12. Yüzeyden ATRP şematik gösterimi

Kalınlık

ATRP'nin son uygulamalarından biri '-den aşılama' yöntemi kullanılarak yüzey tarafından başlatılan polimerizasyonda yer almasıdır (Edmondson et al., 2004; Matyjaszewski et al., 1999; 2004). Şekil 2.11'da gösterildiği gibi başlatıcı RX kullanılarak hazırlanan polimer zincirlerinin çoğunluğu iyi tanımlanmış bir yapıya sahip ATRP mekanizmasını izler. Yüzey başlatıcılı ATRP sürecinde, ilk önce, substrat türüne bağlı (silikon üzerine triklor SAM, altın üzerine tiyol SAM gibi) immobilizasyon için uygun stratejiler kullanılarak başlatıcı R grup aracılığıyla yüzey üzerine immobilize olur (Şekil 2.12).

ATRP yüzeyden immobilize olmuş başlatıcı ile başlatıldıktan sonra ortaya çıkan polimer zincirler substrat yüzeyine kimyasal bağlı madde olarak üretilir. Çözelti faz

reaksiyonunda polimerizasyon derecesinin kontrolü, aşılı polimer filmin kalınlığı yüzey ATRP reaksiyonunda kontrol edilebilir.

Yüzey tarafından başlatılan bir polimerizasyon için meydan okuma polimer zincirleri yakın büyüme ve sonlandırma çözelti fazında önemli ölçüde daha yüksektir. Yüzey-başlatıcılı ATRP için, yüzeye immobilize olmuş başlatıcı konsantrasyonu (sadece bir tek tabaka) serbest radikal bölgelerin sayısını sınırlamak için yeterli deaktive edici türleri sağlamada yeterli değildir. Bu nedenle bu seviyeleri düşük tutmak için çözeltiliye, ya kurban bir başlatıcı ya da yeterli konsantrasyonda deaktivatör eklenmelidir. Seyreltik kataliz konsantrasyonu da önemlidir (Xiao et al., 2002; Matyjaszewski et al., 1998). Kurban başlatıcının çözeltiliye ilavesi, bazı uygulamalarda istenmeyen polimer formasyonuna sebep olabilir. Kurban başlatıcının yokluğunda, polimerizasyon yüzeye tamamen hapsolmuştur.

SI-ATRP çeşitli fonksiyonel polimerik kaplamaların sentezi için bu teknik bir çok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır. SI-ATRP bir çok monomere (stiren (Matyjaszewski et al., 1999), akrilat (Matyjaszewski et al., 1999), metakrilat (Jones et al., 20012), akrilamid (Kizhakkedathu et al., 2003)) ve de çeşitli düz [altın (Brantley and Jennings, 2004), silikon (Ramakrishnan et al., 2002)] ve kavisli substratlara [nanopartiküller, karbon nanotüpler (dentrimerler) (Zhu et al., 2004; HARRAK et al., 2004, Heise et al., 1999)] rahatlıkla uygulanabilir.

SI-ATRP ıslanabilirlik (Bantz et al., 2004) ve sürtünme (Kobayashi and Takahara, 2005) özelliği gibi istenilen yüzey özelliklerine sahip polimer filmlerin sentezi için uygulanabilir. SI-ATRP nanopartiküllerde organik/inorganik hibrit nanopartiküllerin (Matyjaszewski et al., 2003) sentezi için de uygulanabilir.

2.2.4. Yüzey-Başlatıcılı Polimerizasyon ile Polimer Fırçalar

Polimer fırçalar bir yüzeyde gergin polimer zincirlerinin bulunmasıdır. Polimer fırçaların sentezi için iki yaklaşım vardır. "-ile aşılama" yönteminde aktif fonksiyonlu polimer zincirler sentezlenir ve sonra fiziksel ya da kimyasal absorpsiyonla yüzeye bağlanır. "-den aşılama" yönteminde, polimer zincirler yüzeyden başlangıç yerine sentezlenir. Yüzey başlatıcılı polimerizasyon iki adımda gerçekleşir. İlk adım,

modifiye edilecek yüzey, bir polimerizasyon işlemini başlatmak için uygun fonksiyonlu gruplar ile kaplıdır. Bu başlatıcı yüzey kataliz ve monomer içeren bir çözeltide korunmasızdır. Polimerizasyon sadece yüzey-başlatıcılı değil aynı zamanda yüzey-kapalıdır yani çözeltide polimerizasyon meydana gelmez.

Polimer fırçaların sentezi için '-den aşılama' yöntemi 'ile aşılama'yöntemine göre daha etkilidir. Çünkü küçük moleküller monomer oldukça büyük polimer zincirlerden ziyade açık yüzeyde reaktif grupların varlığında daha çabuk yayılabilirler. Bu nedenle polimer fırçalar "-ile aşılama" (10-40 mg/m²) yöntemiyle karşılaştırıldığında bu yöntemle elde edilen fırçalar daha yüksek aşılama yoğunluklarına sahiptirler (<100 mg/m²). "-den aşılama" tekniği polimer zincirler yüzeyde kovalent bağlı olduğundan daha sağlam kaplamalara yol açar.

Polimer fırçaların sentezi için yüzey-başlatıcılı tarz için çeşitli polimerizasyon yöntemleri uygulanır. Bunlar geleneksel katyonik, anyonik ve serbest radikal polimerizasyonu ve de daha fazla gelişmiş canlı polimerizasyon yöntemleri, Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT), Halka Açılımı Yer Değiştirme Polimerizasyonu (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP) gibi yöntemlerdir. Polimer fırçaların sentezi için farklı polimerizasyon yöntemleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

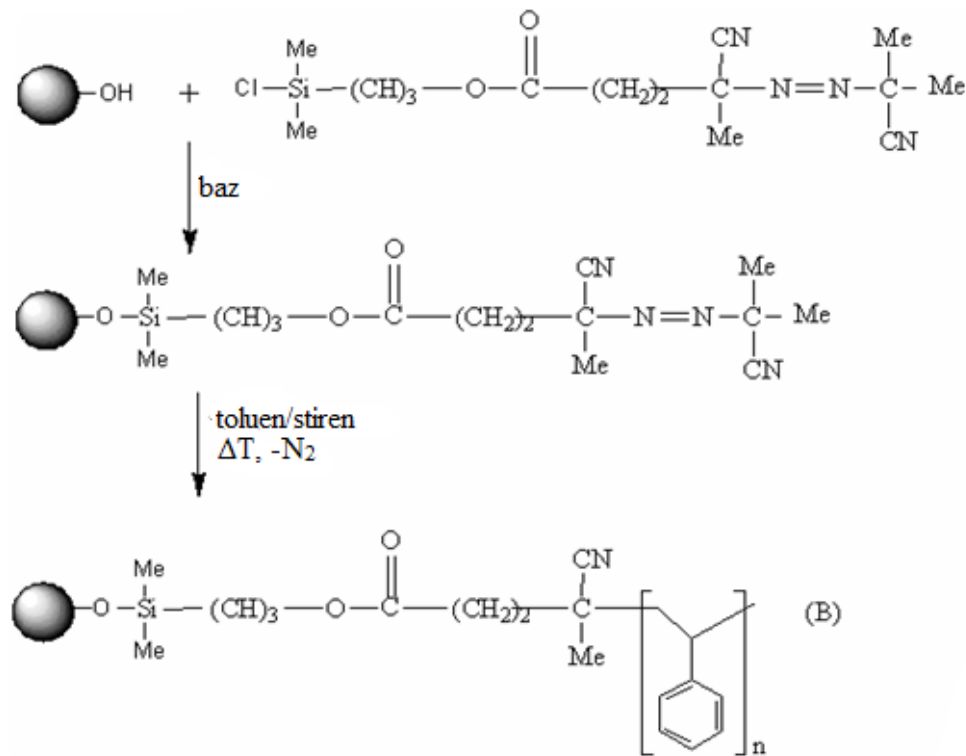
Çizelge 2.2 Çeşitli yöntemlerle yüzey başlatıcılı polimerizasyonlar

Yöntem	Monomerler	Maksimum Kalınlık (nm)	Referans(lar)
ROMP	Norbonene bazlı monomer	7	Grubbs et al., 1999
RAFT	Stiren, metil metakrilat ve N,N-dimetakrilamid	28	Brittain et al., 2002
NMP	Stiren	120	Hawker et al., 1999
ATRP	(hidroksietil)metakrilat	700	Baker et al.,2002
	Stiren	25	Matyjaszewski et al., 1999
	Metil akrilat	70	Matyjaszewski et al., 1999
	Metakriloksi phosphorylcholine	100	Wei Fang et al., 2004

Polimer fırçaların aşırı yoğunluğu ve kalınlığı teorik olarak hesaplanan ile aynı olabilir. Yüzey-başlatıcılı polimerizasyonun en zor tarafı büyüyen zincirlerin çok az sayıda olmasıdır. Tipik bir sistemde polimerizasyonda başlatıcı moleküllerin sadece bir tabakası vardır ve ppm seviyesindeki kirlilikler bile polimerizasyonu inhibe edebilir. Katyonik ve anyonik polimerizasyonlar kirlilikleri tolere etmezler ve bu yöntemler sentetik olarak polimer fırçalar hazırlamak da daha çok tercih edilirler. ATRP ve diğer canlı polimerizasyon yöntemleri (RAFT ve NMP) daha geniş oranda monomerlere uygulanabilir ve kirliliklerin varlığı daha fazla tolere edilebilir. ATRP'nin diğer canlı polimerizasyonlara oranla çok fazla avantajı vardır. Uygun ligandlar seçerek ATRP denge sabiti büyüklüğünü ayarlamak mümkündür. Bu nedenle, bu yöntemde reaksiyonlar daha geniş aralıklarda vinil monomerlere uygulanabilir. Diğer bir avantajı, SI-ATRP zayıf kalın kaplamalar sulu sistemlerde yürütülebilir.

2.2.5. Geleneksel Serbest Radikal Kullanarak Yüzey Modifikasyonu

Geleneksel serbest radikal polimerleştirme en çok çalışılmış olan sistemlerden biridir. Radikal süreçler fonksiyonel gruplar ve kirlilikler konusunda daha toleranslı ve kutuplaşmış monomerler için daha uygundur. Polimer üretiminde en önde gelen tekniklerdendir (Guo et al., 2006). “-dan aşılama” yöntemi uzun yıllardır kovalent bağlı polimerlerin hazırlanması konusunda serbest radikal teknikler tarafından kullanılmıştır. İlk olarak Prucker ve Rühe tarafından yapılmıştır (Prucker and Rühe, 1998). Bir azo başlatıcının bir partikül ya da düz bir yüzey üzerine nakledilmesi ve ardından polimerleştirme yapılması işleminden oluşur. Kendiliğinden oluşan tek katman azo başlatıcı, silika yüzeyine nakledilmiş ve bu stirenin radikal zincir polimerleştirilmesinde kullanılmıştır (Şekil 2.13).



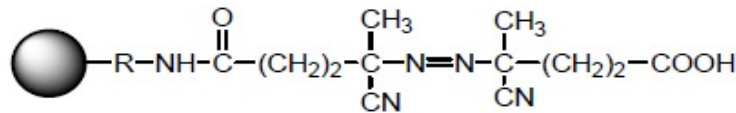
Şekil 2.13. Silika kullanılarak yüzey sabitlenmiş azo başlatıcılar üzerinde kovalent bağlı polistiren sentezi.

Yüksek aşı yoğunluklu yüksek moleküler kütleli polimer fırçaları başarıyla oluşturulmuştur. Polimerleşme sürecinin kinetik incelemesi, polimerin düşük

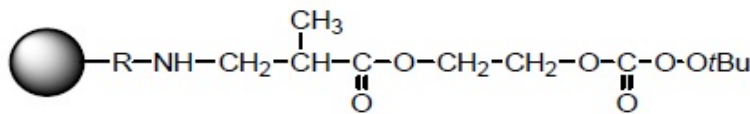
dönüşmede başlama ve çoğalması çözelti polimerizasyonundaki ile aralarında benzerlik olduğunu göstermiştir. Fakat sonlanma konusunda farklı kinetikler gözlemlenmiştir. Gelişi güzel bimoleküler sonlanma, yüzey başlatmalı süreçler için azaltılmıştır. Çünkü serbest zincirler konsantrasyon dalgalanmaları karşısında sonlanmaya ulaşmak için film içersine dağılmak zorunda kalmışlardır

Yakın tarihte, Ueda ve arkadaşları (Ueda et al., 2005) vinil monomerlerinin bir yüzey üzerinde polimerleştirilmesi konusunu araştırdılar. Silika yüzeyindeki başlatıcıyı tanıtmak için iki farklı yöntem kullanmışlardır. Birincisinde azo grup, yüzey amino gruplarının (3-aminopropyltriethoxysilane ile ön işleme sokulmasıyla tanıtılmış) 4,4'-azobis(4-cyanopentanoyl chloride) ile reaksiyonu kullanılarak tanıtılmıştır. İkincisinde yüzey hareketsizleştirme, yüzey amino gruplarının tbutylperoxy-2-methacryloxyethylcarbonate ile reaksiyonu yoluyla sağlanmıştır. Böylelikle azo başlatıcı kaplı silika nanoparçacıkları (Şekil 2.14A) ve peroksi başlatıcı kaplı silika nanoparçacıkları ayrı ayrı hazırlanmıştır (Şekil 2.14B). Radikal zincir polimerleştirme termal ayrışım yoluyla başlatılmıştır. Daha yüksek aşılama yoğunluğuna ulaşılmıştır ve serbest polimer düzeni dikkat çekici biçimde azalmıştır.

Moleküler düzeyde adlandırılmış polimerler (MIPs) bir hedef molekül ya da moleküller sınıfı üzerinden tanınan yüksek çapraz bağlı polimerlerdir. Sellegren ve arkadaşları (Sellegren et al., 2002) yüzey sınırlamalı serbest radikal başlatıcılar kullanılarak 10 nm silika parçacığı üzerinde MIPs filmlerinin aşılama konusunu rapor etmişlerdir. Aşılama sonucunda polimer tarafından birbirine bağlanmış sıkıca paketlenmiş yığınlar oluşmuştur.



(A) Silika-Azo



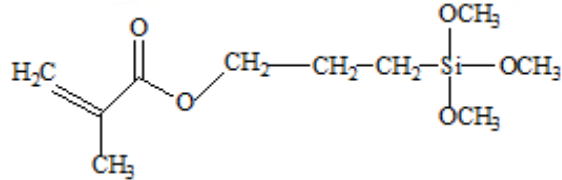
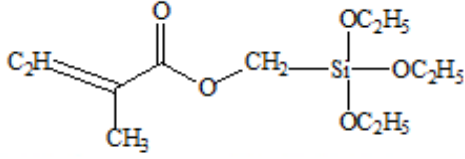
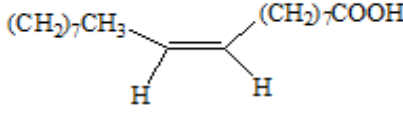
(B) Silika-Peroksi

Şekil 2.14. Serbest radikal başlatıcılar ile sabitlenmiş nanosilika parçacıkları

Radikal polimerleştirme kullanarak silika yüzeyler üzerinde aşılı polimerler elde etme üzerine MIPs konusunda farklı bir yaklaşım, polimerleştirilebilir çift bağlar oluşturan bir etkin madde ile bağlanabilen bir silanın hareketsizleştirilmesini kapsıyor. Sonrasında bu, vinil monomerlerinin bir emülsiyon veya dağılıma ortamında serbest radikal polimerleştirilmesi için kopolimer oluşturan bileşiklerden biri olarak kullanılmıştır. Çalışılmış olan monomerler ve çoğunlukla kullanılmış olan bağlayıcılar Çizelge 2.3'te görülmektedir (Zhang et al., 2003; Gu et al., 2004; Zheng et al., 2004; Reculosa et al., 2004; Ding et al., 2004). Silika çekirdeği ve polimerik kabuktan oluşan iyi tanımlanmış, çekirdek kabuk yapılar elde edilmiştir. Bağlayıcının yoğunluğu ve silika parçacığının büyüklüğü, oluşan parçacığın biçimi konusunda güçlü birer etkiye sahiptir.

Geleneksel serbest radikal polimerleşmede; sonlanma ikinci dereceden zincir sonlanma radikal konsantrasyon iken, yayılma (çoğalma), psödo (sahte) bir birinci dereceden tepkimedir (Matyjaszewski et al., 2002). Böylelikle, sonlanmanın yayılmaya oranı, serbest radikal konsantrasyonların artmasıyla birlikte büyük oranda artış göstermektedir. Zincir transferi ve sonlanmayı klasik serbest radikal polimerleşmede kontrol etmek imkansızdır. Bu polimerleşmeler genellikle kaba moleküler ağırlık dağılımları, moleküler ağırlığın ve zincir sonlanma fonksiyonelliğinin zayıf kontrolü ve iyi tanımlanmış blok kopolimerlerin sentezine uygun olmaması ile bilinir. Fakat bu dezavantajların bir çoğunun üstesinden kontrollü serbest radikal polimerleşme yöntemi kullanılarak gelinilebilir.

Çizelge 2.3. Polimer zincirlerini silika üzerine aşılama için kullanılan monomerler

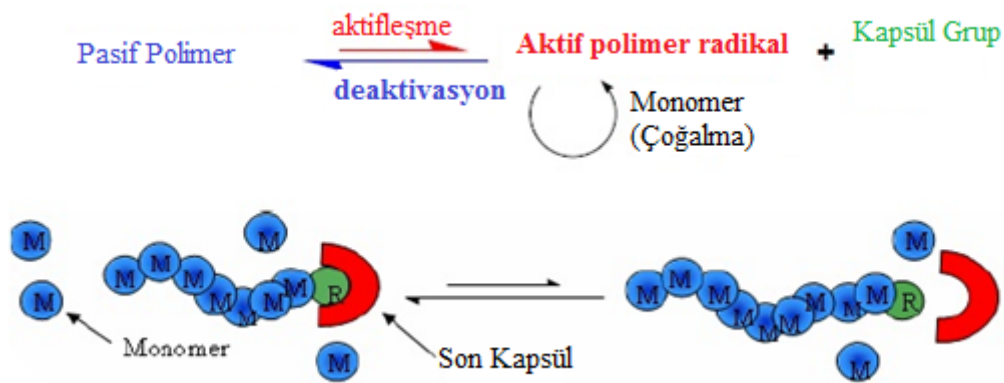
No	Birleştirme Reaktifi	Polimer
1.	 <p>3-Metakriloksipropil trimetoksisilan (MPTS)</p>	PS, PMAA, PS-co- PBuA,
2	 <p>Metakriloksi metiltrietoksisilan (MMS)</p>	PS
3	 <p>Oleik Asit</p>	PS

Aşı Polimer: Aşı kopolimerler başka bir aşı kopolimerler omurgası üzerine aşılansmış bir polimerin bir veya daha fazla daldan oluşan makromoleküllerdir. ATRP iki bölüm hazırlamak için ortogonal polimerizasyon teknikleri ile birlikte aşı kopolimerleri sentezlemek için uygulanmıştır.

2.2.6. Kontrollü radikal polimerleşme kullanılarak yüzey modifikasyonu

Kontrollü radikal polimerleşmenin kullanımının, farklı tiplerde organik polimerler ve silika yüzeyindeki türlü yapıların birleştirilmesi için çok amaçlı bir yaklaşım olduğu ispatlanmıştır. Bu teknik kullanıldığında; aşılama yoğunluğunda, kompozisyon ve molar kütle üzerinde değişiklikler yapılarak sonuç polimerin yapısı manipüle edilebilir. Kontrollü serbest radikal polimerleşme yolu ile yüzey aşılama

polimerleşme en az iki sebepten dolayı tercih edilmektedir (Hawker, 1994). Birincisi, başlatıcı grupların üzerine yerleştirildiği katı yüzey, bağ yolu ile değişkenlik bariyeri sunmaktadır. İkincisi, sınırlı sayıda başlatıcı grubun özellik değişimlerini ilerletmek ve böylelikle sistemdeki serbest radikal mevcudun konsantrasyonunu azaltmak için yüzeye bağlanması gerekmektedir (kontrollü serbest radikal polimerleşme, düşük konsantrasyonlu radikallerin tepkime süresince mevcut durumda bulunmasını sağlayarak çalışır).



Şekil 2.15. Kontrollü serbest radikal polimerleşmede geri dönüşümlü zincir transferi

Kontrollü radikal polimerleşmede; bir başlatıcı zincirlerden kopan monomer moleküllerle kombine olan radikalleri oluşturur. Polimerik zincirlerin sonundaki radikaller kapak gruplarının varlığı ile geri dönüşümlü olarak pasifleştirilir (Şekil 2.15). Kapak grubun kaybolması yayılmanın (çoğalma) devam etmesine müsaade eder. Büyüyen radikallerin ömrü kontrol altındadır, bu da önceden tanımlı molar kütleli polimerlerin sentezinin düşük polidispersite, kontrollü kompozisyon ve fonksiyonellik ile sentezine yol açar. Tipik bir ürün 1,3 değerinin altında bir polidispersiteye sahiptir.

Genellikle, kontrollü polimerleşmeye kararlı serbest radikal polimerleşme ile ulaşılabilir. Örneğin nitroksit aracılıklı süreçler (NMP), metal katalizörlü atom transferi radikal polimerleşmesi (ATRP) ve dejeneratif transfer mesela geri dönüşümlü ekleme-parçalama zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi gibi yöntemler kullanılabilir.

2.3. İlgili Çalışmalara Örnekler

Yu ve arkadaşları SiO_2 /PMPTS-b-PHFBMA nanopartiküllerini iki adımda SI-ATRP ile sentezlemişlerdir. Bu polimerizasyonda asıl avantaj HFBMA'nın (2,2,3,3,4,4,4-heptaflorobutil metakrilat) SI-ATRP ile kontrollü olabilmesidir. Uygun koşullar altında, süper hidrofobik özelliği olan HFBMA'nın SI-ATRP koşullarına bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca hibrit nanopartiküllerin kinetik ve yüzey özellikleri arasındaki etkileşim ve HFBMA'nın SI-ATRP kinetiğinde polimerizasyon koşullarının etkisi incelenmiştir. SiO_2 nanopartiküllerinin PHFBMA modifikasyonunun sadece düşük yüzey enerjisine bağlı olmayıp ayrıca yüzeyin pürüzsüzlük artışına da bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir (Yu, et al., 2010).

Wu ve arkadaşları bu çalışmada genel olarak inorganik SiO_2 başlatıcı tarafından hidrofobik inorganik-organik nanopartiküllerin hazırlanması için gerekli olanlar uygulamaları çalışmış, SiO_2 /PMTS hibrit nanopartikülleri yüzey başlatıcılı ATRP ile hazırlamışlardır. Polimerizasyon normal reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. SEM ve AFM görüntüleri SiO_2 /PMTS nanopartiküllerinin pürüzlü nano yapılar olduğunu göstermiştir. Temas açısı analizi SiO_2 /PMTS nanopartiküller hidrofobik yüzey ile iyi su iticilik gösterdiğini ortaya koymuştur (Wu, et al., 2011).

Park ve arkadaşları ise, SiO_2 nanopartiküllerini poli(oksietilen metakrilat (POEM) ve poli(stirensulfonik asit) (PSSA) gibi suda çözünebilir polimerler ile aşılama üç adımda modifiye edilmiştir. İlk adım, silika nanopartiküllerin yüzeyinde silanol (-OH) grubunun aktivasyonunu içerir. İkinci adımda baz şartında DMAP kullanılarak OH gruplarını Cl gruplarına dönüştürülmüştür. Son adımda ise suda çözünen polimerlerin iki türü başlatma bölgesi olarak Cl atomları kullanılarak ATRP yoluyla aşılansarak polimerleştirilmiştir. POEM ya da PSSA gibi hidrofilik polimerler nanopartiküllerin yüzeyinden aşılandığında sterik engelleme etkisinin daha iyi olacağını gözlemlemişlerdir. Böylelikle, nanopartiküllerin yüzey serbest enerjisi azaltılabilmektedir. Bu nedenle, hidrofilik polimer zincirlere sahip modifiye edilmiş nanopartiküller düzgün modifiye olmamış nanopartiküllere nazaran daha iyi dağılım özelliği gösterdiğini görmüşlerdir (Park et al., 2010).

Wu ve arkadaşları hibrit silika nanopartiküllerinin üretimini sıcaklığa duyarlı poli (N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) fırçalar ve onların termal faz geçiş davranışıyla

aşılacaktır. NIPAM'ın yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 2-propanol de oda sıcaklığında katalitik sistem olarak CuCl/CuCl₂/tris(2-(dimetilamino)etil)amin (Me₆TREN) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Silika nanopartiküllerinin yüzeyde PNIPAM zincirlerinin aşılama yoğunluğu TEM ve TGA analizleri sonucunda 2,2 nm²/zincir merkezli olduğu tahmin edilmiştir. Laser ışık saçılımı (LLS) ve optik geçirgenlik silika nanopartiküllerinin yüzeyde PNIPAM fırçalarının termal faz geçişimleri çalışmaları kullanılmıştır. Gözlenen inorganik nanopartikül çekirdeklerinin yüzeyde kaplanmış polimer fırçaların benzersiz çift faz geçişi davranışı daha fazla karmaşık fonksiyonlarla yeni nanoyapılı mekanizmalar üretmek için yararlanılabilir olacağını söylemişlerdir (Wu et al., 2008).

Motornov ve arkadaşları bu çalışmada tek dağılımlı uyarı-duyarlı hidrojel kapsüller poli(4-vinilpridin) (P4VP) ve poli(etilenimin) (PEI)'dan 10 µm ve 100 nm çap aralığında iyi bir çözücü koşulları altında çapraz bağlama-çökeltme metodu ile basit, etkili bir yolla sentezlenmiştir. Kabuğun kimyasal bileşimi ko-çapraz bağlı kabuk oluşturucunun (P4VP ve PEI) oranını değiştirerek ayarlanmıştır. İkinci adımda HF çözeltisinde silika kürelerin aşındırılmasıyla elde edilmiştir. Bu adımda oyuk kapsüllerin koloidal kararlılığı P4VP ve PEI çapraz bağlı kabukların iyonize olmasıyla sağlanmıştır. Kuaternize fonksiyonel gruplar ile çapraz bağlanmış P4VP kapsüller pH 6 civarında şişme ve büzülme durumlarına maruz kaldığını gözlemlemişlerdir (Motornov et al., 2011).

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Monomer olarak 3-metakriloksipropiltrimetoksilan (MPTS) (Alfa Aesar, 97%), ligand olarak N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA, Aldrich, 99%), çözücü olarak toluen (99,5%), HF (40%) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Bakır(I)bromür (CuBr), bakır(II)bromür (CuBr₂), (3-aminopropil)trimetoksilan (APTMS, 97%), α -bromoisobutiril bromid (BIBB, 98%) ve Aliquat 336 Aldrich'ten temin edilmiştir. Trietilenamin (TEA) Merck-Schuchardt'den, 250 nm ebatlı silika dispersiyonu (SiO₂, Fiber Optic Center Inc) kullanılmıştır.

Kullanılan tüm cam malzemeler, sırasıyla asit ve baz banyolarında bekletilmiş, ardından su ve aseton ile temizlendikten sonra kullanılmıştır.

3.2. Silika Yüzeyine Başlatıcı İmmobilizasyonu

3.2.1. Silanol grupların aktivasyonu (-OH): SiO₂-OH'nin sentezi

100 mL'lik balonda bulunan 10 mL SiO₂ (%78'lik SiO₂) nin üzerine %10 (v/v)'luk 50 mL HCl çözeltisi ilave edildi. Bu karışım 1,5 saat boyunca karıştırılmıştır. Aktive edilmiş silika 10.000 rpm'de 10 dk boyunca 3 kez saf su ile, sonra 3 kez asetonla yıkanmıştır. Asetonla yıkamanın amacı ise aktive edilmiş silikanın daha sonra toluende kolay dağılmasını sağlamak için suyu daha rahat uzaklaştırmaktır.

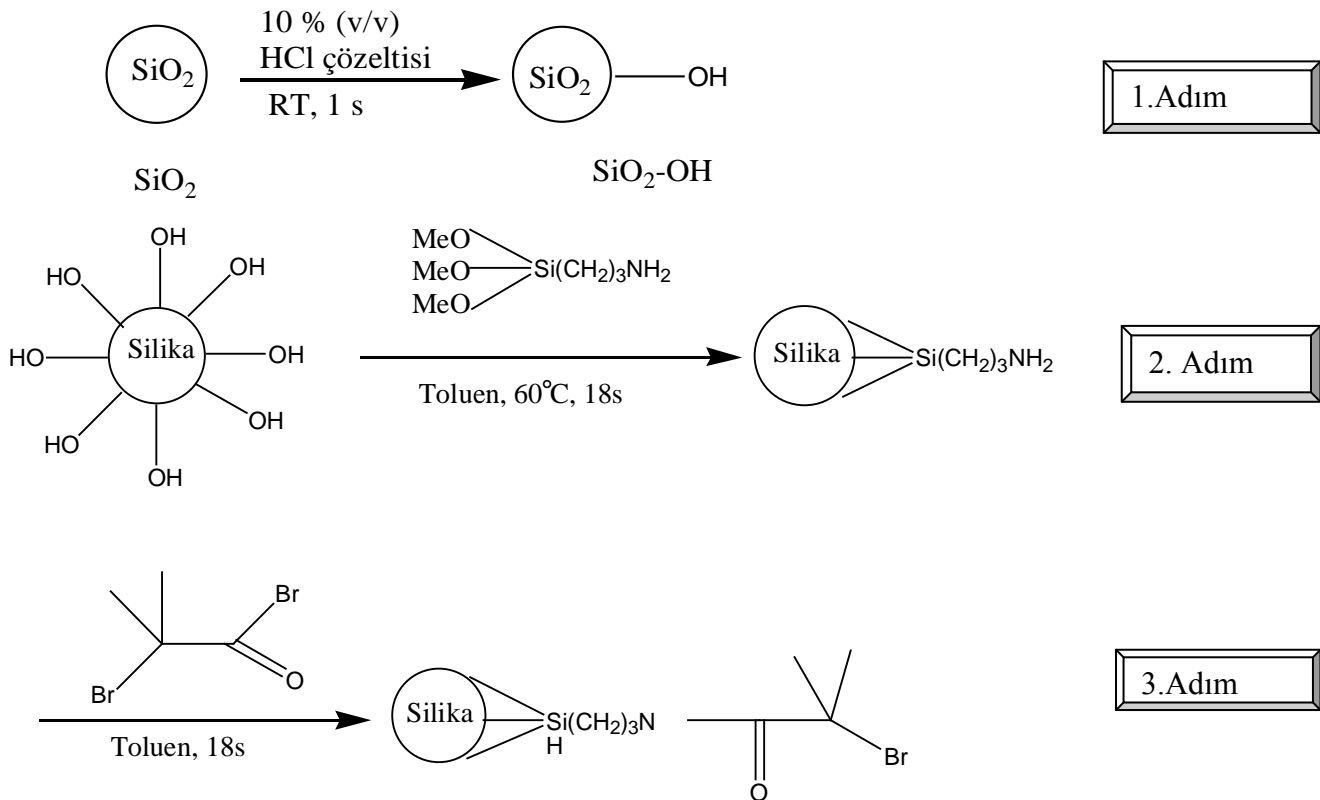
3.2.2. Amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopariküllerinin sentezi

Önceden aktive edilmiş silika (DE80) 100 mL'lik balonda 40 mL toluen ile dağıtılarak 60°C deki yağ banyosunda karıştırmaya bırakılmıştır. Üzerine amonyak (26 %, 22,2 μ L) ilave edilmiştir. APTMS (0,2 mL, 0,75 mmol) damla damla eklenerek reaksiyon karışımı 18 saat boyunca 60 °C'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Nanopariküller 10.000 rpm'de santrifüjle ayrılmıştır. Sonra üst faz atılarak, çökeltiler fazla APTMS'yi uzaklaştırmak

için 3 kez toluenle yıkanmıştır. Son olarak, amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküller, (DE81), 40 mL susuz toluende yeniden dağıtılmıştır.

3.2.3. 2-Bromoisobütirat-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerin sentezi

Amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin, (DE81), toluen süspansiyonu balonda kuru TEA (0,13 mL, 1,625 mmol) ile karıştırılmıştır ve 0°C'ye soğutulmuştur. BIBB (0,13 mL, 0,845 mmol) damla damla eklenmiştir. Çözelti yarım saat 0°C'de ve sonra 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Nanopartiküller yine 10.000 rpm'de 3 kez toluenle yıkanarak saflaştırılmıştır (DE82). Son ürün vakumlu etüvde 50-60°C'de gece boyunca kurularak muhafaza edilmiştir. Tüm bu adımlar Şekil 3.1.'de şematik olarak verilmiştir.



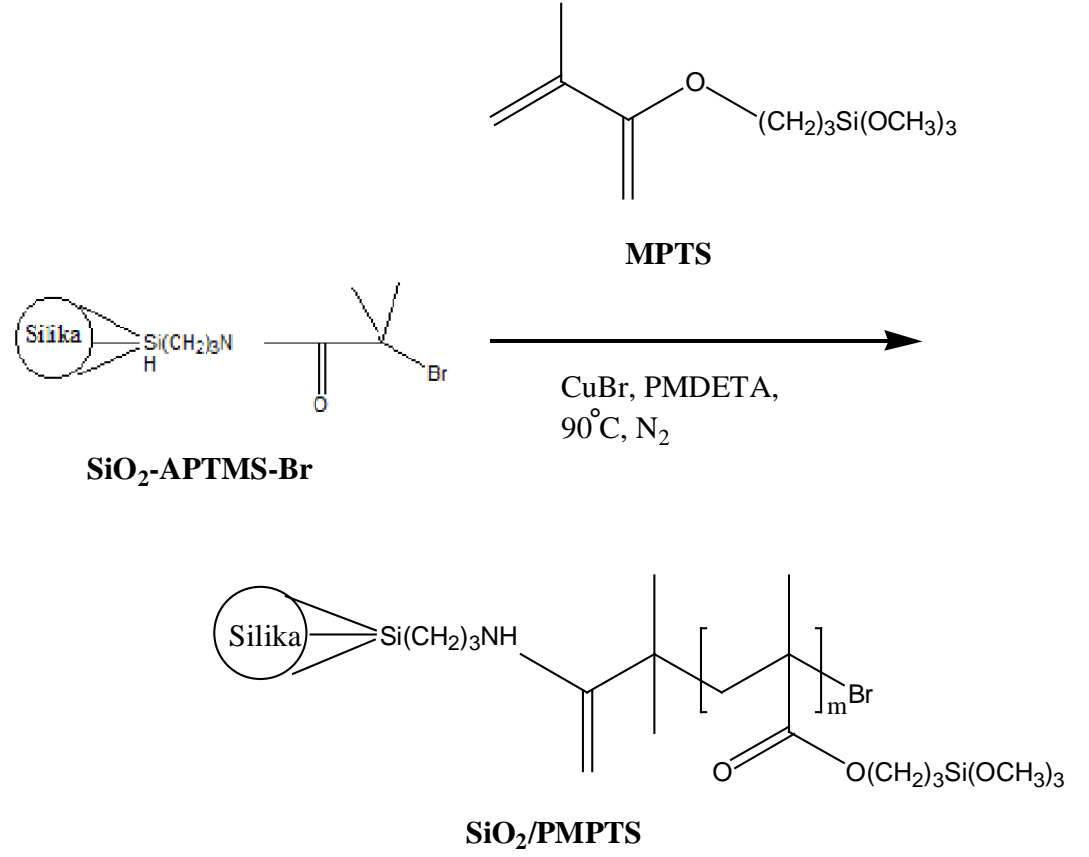
Şekil 3.1. Silika nanopartiküllerinin yüzeyinde APTMS ve BIBB'in aşılama yapılarak yüzey başlatıcılarının immobilizasyonunun üç adım süreci

3.3. PMPTS-Aşılı Silika Hibrit Nanopartiküllerinin Sentezi

PMPTS-aşılı SiO₂ hibrit nanopartiküller (SiO₂/PMPTS) SiO₂-APTMS-Br (DE82) başlatıcısının yüzeyinde MPTS polimerleşerek sentezlenmiştir. Aşılı polimerizasyon şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı haline getirilmiş SiO₂ partikülleri (DE82) (1,27 g), CuBr (0,012 g), deaktivatör CuBr₂ (0,012 g), PMDETA (0,013 mL) ve kuru toluen (8 mL) 100'lük balona alınmış ve reaksiyon ortamının hava ile temasının kesilmesi için balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. Çözelti, 500 rpm karıştırma hızı ile 10-15 dakika N₂ ile degaz yapılmıştır. Diğer tarafta monomer MPTS (2 mL) bir başka cam balonda degaz edilerek kanula yardımıyla reaksiyon balonuna ilave edilmiştir ve yeşil renk gözlenmiştir. Reaksiyon 500 rpm'de 90°C'de 6,5 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşan viskoz çözelti hava ile temas ettirilerek bakır I katyonu bakır II katyonuna yükseltgenmesi sağlanmış ve reaksiyon sonlandırılmıştır (DE83).

Reaksiyon çözeltisi ilk önce 8000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek toluen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra yeşil renk veren bakırdan kurtulmak için birkaç kez MeOH ile yıkanmıştır. Yıkanan polimerler 50-60°C'de vakumlu etüvde gece boyunca kurutulmuştur. Bu polimerizasyonda (DE83) CuBr/PMDETA/SiO₂-APTMS-Br/MPTS'nin molar oranları 1:1:1:100 olarak hesaplanmıştır. DE83'ten önce çalışılan DE64 kodlu polimerizasyonda tüm oranlar aynı oranda ve aynı sürede yapılmıştır, ancak başlatıcı hazırlanması sırasında silika aktivasyonu yapılmamıştır. Bu ikisinin tem görüntülerine bakıldığında DE64'ün istediğimiz sonuç olmadığını göstermiştir.

Diğer polimerizasyon DE84 çalışılırken molar oran; CuBr/PMDETA/SiO₂-APTMS-Br/MPTS, 1:1:1:50 şeklinde seçilmiştir. SiO₂ partikülleri (DE82) (2,5 g), CuBr (0,03 g), deaktivatör CuBr₂ (0,003 g), PMDETA (0,03 mL) ve kuru toluen (10 mL) ve MPTS (2 mL) alınarak, yukarıdaki şekilde polimerleştirilmiş ve yine aynı yöntemle saflaştırılıp kurutulmuştur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. PMPTS-aşılı hibrit nanopartiküllerin sentezi

Yukarıda elde edilen hibrit nanopartiküller (DE83 ve DE84) makrobaşlatıcı gibi kullanılarak yeniden polimerleşme sağlanmıştır.

DE84 (2,2 g) kuru toluen (8 mL) 100'lük balona alınarak önce 500 daha sonra 800 rpm'de karıştırılarak çözülmüştür. Aynı reaksiyon balonuna CuBr (0,025 g), CuBr₂ (0,0025 g), PMDETA (0,030 mL) ilave edilmiş ve reaksiyon ortamının hava ile temasının kesilmesi için balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. Çözelti, 500 rpm karıştırma hızı ile 10-15 dakika N₂ ile degaz yapılmıştır. Bir başka reaksiyon balonunda DMA (1,5 mL) 15 dakika degaz edilerek kanula yardımıyla diğer reaksiyon kabına ilave edilerek oda sıcaklığında 5 saat sonra örnek alınarak gece boyunca karışıma devam edilmiştir. Ancak katılaşıp jöle kıvamına geldiği gözlenmiştir. 5 saat sonunda alınan viskoz haldeki çözelti DE84'te kullanılan saflaştırma yöntemi kullanılarak temizlenmiştir (DE88). Bu polimerizasyonda CuBr/PMDETA/DE84/ DMA'nın molar oranları 1:1:1:50 olarak hesaplanmıştır.

DE83 (1,2 g), kuru toluen (8 mL) 100'lük balona alınarak önce 500 daha sonra 800 rpm'de karıştırılarak çözülmüştür. Aynı reaksiyon balonuna CuBr (0,004 g), CuBr₂ (0,004 g), PMDETA (0,006 mL) ilave edilmiş ve reaksiyon ortamının hava ile temasının kesilmesi için balonun ağzı septum ile kapatılmıştır. Çözelti, 500 rpm karıştırma hızı ile 10-15 dakika N₂ ile degaz yapılmıştır. Bir başka reaksiyon balonunda PEGMA₅₇₆ (1,45 mL) 15 dakika degaz edilerek kanula yardımıyla diğer reaksiyon kabına ilave edilerek oda sıcaklığında 5 saat karıştırılmıştır. Oluşan bu viskoz çözelti DE83'te kullanılan saflaştırma yöntemi kullanılarak temizlenmiştir (DE89). Bu polimerizasyonda CuBr/PMDETA/DE83/ PEGMA₅₇₆'nın molar oranları 1:1:1:100 olarak hesaplanmıştır. Tüm polimerizasyon işlemleri 90°C'de yağ banyosunda yapılmıştır.

3.4. HF ile Silikannın Çıkarılması

Elde edilen polimer-silika hibrit nanopartiküllerin her biri iki farklı yolla HF ile yıkanmıştır:

1. Her bir polimer numunesi için yaklaşık %10 (ağırlıkça) HF çözeltisi hazırlanmıştır. Silikalı polimerlerin her birinden 50 mg alınır ve hazırlanan %10'luk HF'den 1 mL alınıp karıştırıcıda oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmıştır ve freze-dryingte vakumda kurutulmuştur (a). Daha sonra sulu HF çözeltisi (0,5 mL, %10 (ağırlıkça)) tekrar ilave edilmiş ve karışım 2 saat karıştıktan sonra vakumda (freze-drying) kurutulmuştur (b). Bu döngü (a+b) 3 kez tekrarlanıp ve kurutulmuştur. Bu işlemler bittikten sonra sulu Na₂CO₃ çözeltisi (1 mL, %5 (ağırlıkça)) eklenerek nötrale edilmiştir. Son olarak, çözeltiden kirliliklerin gitmesi için 96 saat boyunca distile su ile her gün suyu değiştirilerek dializ edilmiş ve freze-drying ile kurutulmuştur.
2. Her bir polimer-silika hibrit nanopartikülden 0,25 g alınarak 5 mL toluende dağıtılarak ilk adım gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda 75 mg Aliquat 336 faz transfer katalizörü olarak eklenmiştir. Üçüncü adımda %5'lik HF çözeltisi karışıma eklenmiş ve 1,5 gün karıştırılmıştır. Son adımda ise MeOH ile birkaç kez yıkanarak vakumlu etüvde 50°C'de kurutulmuştur.

Her iki yıkama sonrasında GPC ile karakterizasyon yapılamamıştır. Zira filtrasyon esnasında numune filtreden geçmemektedir. Bunun nedeni $-\text{Si}(\text{OH})_3$ yapısındaki üç $-\text{OH}$ grubunun bazılarının silika partikülüne takılmadığı ve dolayısıyla komşu $-\text{OH}$ 'lar ile kondenzasyon reaksiyonu (polimer-Si-OH grupları arasında su kaybı ile) üzerinden polimerlerin çapraz bağlanmış olduğu düşünülmektedir. TEM görüntüleri bu düşünceyi desteklemekte ve koğuk yapılarına işaret etmektedir.

3.5. Karakterizasyon Yöntemleri

3.5.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Elde edilen silika-hibrit nanopartiküllerinin çapları ve HF ile muamelesinden sonra ki görüntüleri ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alınmıştır. Lantan heksaborür (LaB6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile çalışılmıştır. Bu cihaz özellikle biyolojik ve polimerik malzemelerin yüksek kontrastlı görüntüleme ile incelenmeleri amacıyla kullanılmaktadır.

3.5.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

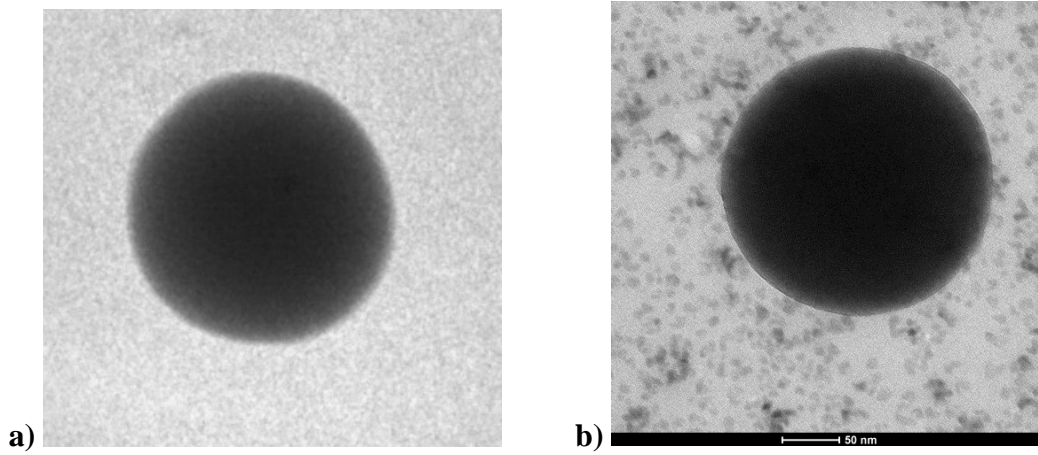
Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termik Analiz Cihazı kullanılmıştır. Numune patin krozede tartılarak ısıtma hızı dakikada 10'ar derece artacak şekilde 30°C 'den 900°C 'ye kadar azot ortamında ısıtılarak analiz edilmiştir. Ayrıca 30°C 'de yaklaşık 10 dakika beklenmiş daha sonra çekime başlanmıştır.

3.5.3. Fourier transform infrared (FT-IR):

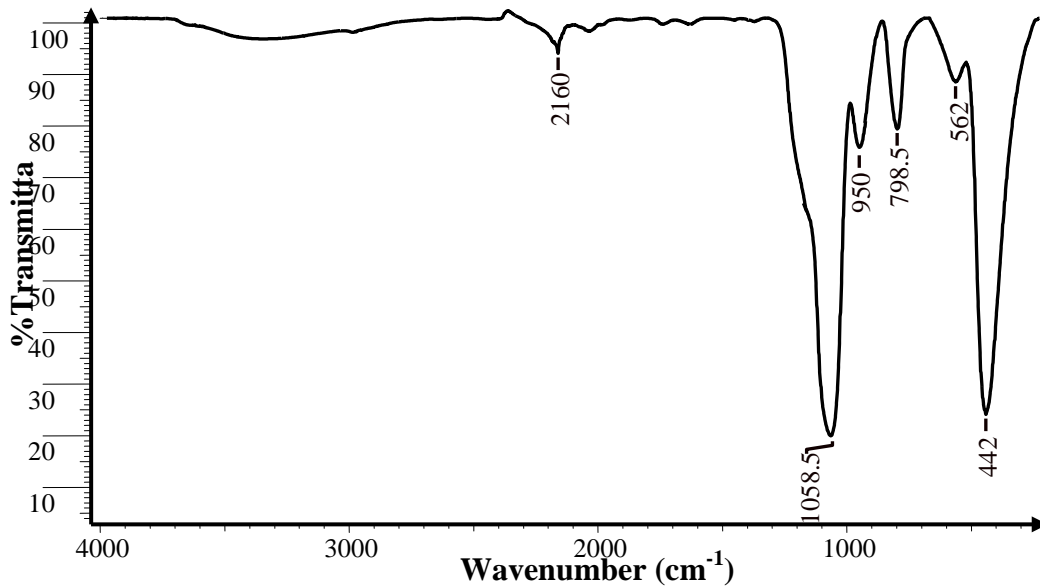
FT-IR çalışmalarında, Perkin Elmer precisely spectrum 100 FT-IR Spectrometer marka cihaz kullanılmıştır. ATR taramaları ortalama $4000-300\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR

Boş ve Aktive Edilmiş Silika Nanopartiküleri: Boş silikanın TEM sonucuna bakıldığında çapının 240 nm olduğu görülürken, aktive edilmiş silikanın 238 nm olduğu görülmüştür (Şekil 4.1). Çapta değişimin gözlenmesi yanında, aktive edilmiş silikanın FT-IR spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde $798,5 \text{ cm}^{-1}$ de Si-C bağının varlığı görülürken, -OH gerilmesinin absorpsiyon bandı 3500 cm^{-1} ile az da olsa gözlenmektedir.



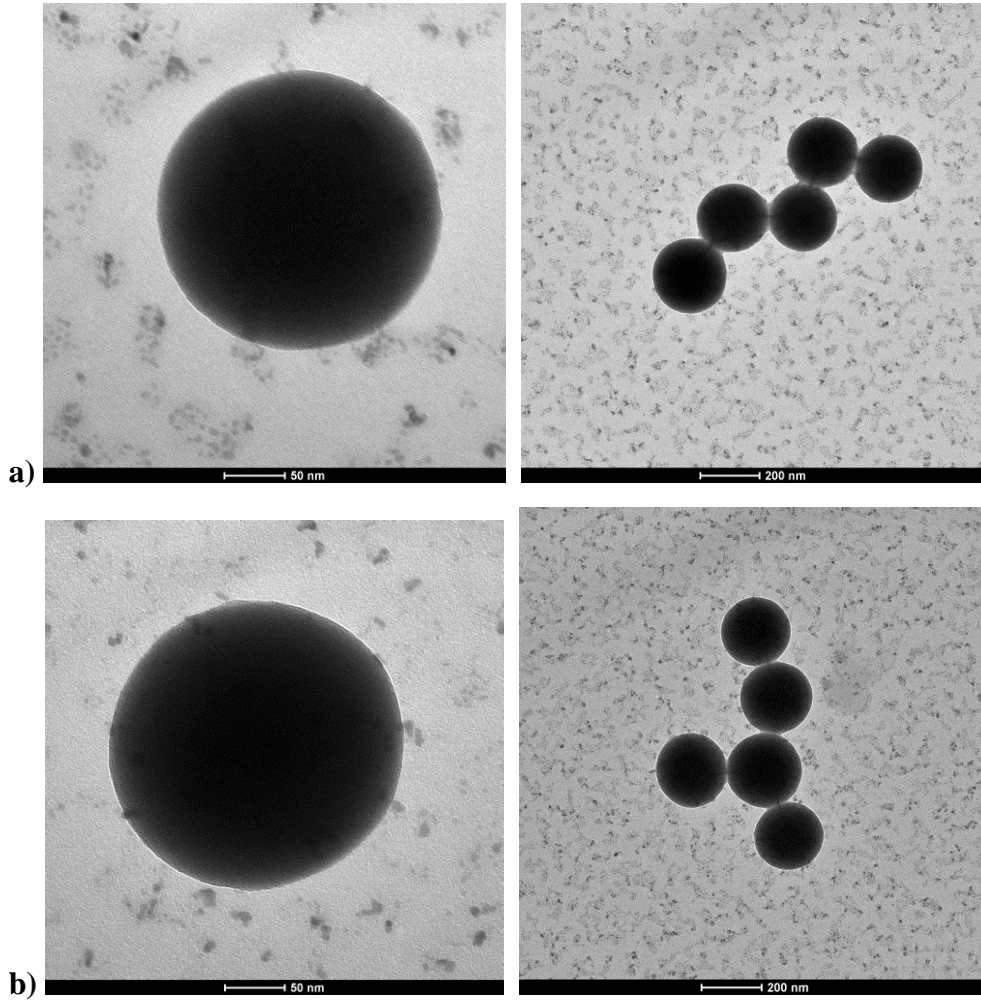
Şekil 4.1. a) Boş silikanın TEM görüntüsü (silika çapı: 240 nm), b) Aktive edilmiş silikanın TEM görüntüsü (silika çapı: 238 nm)



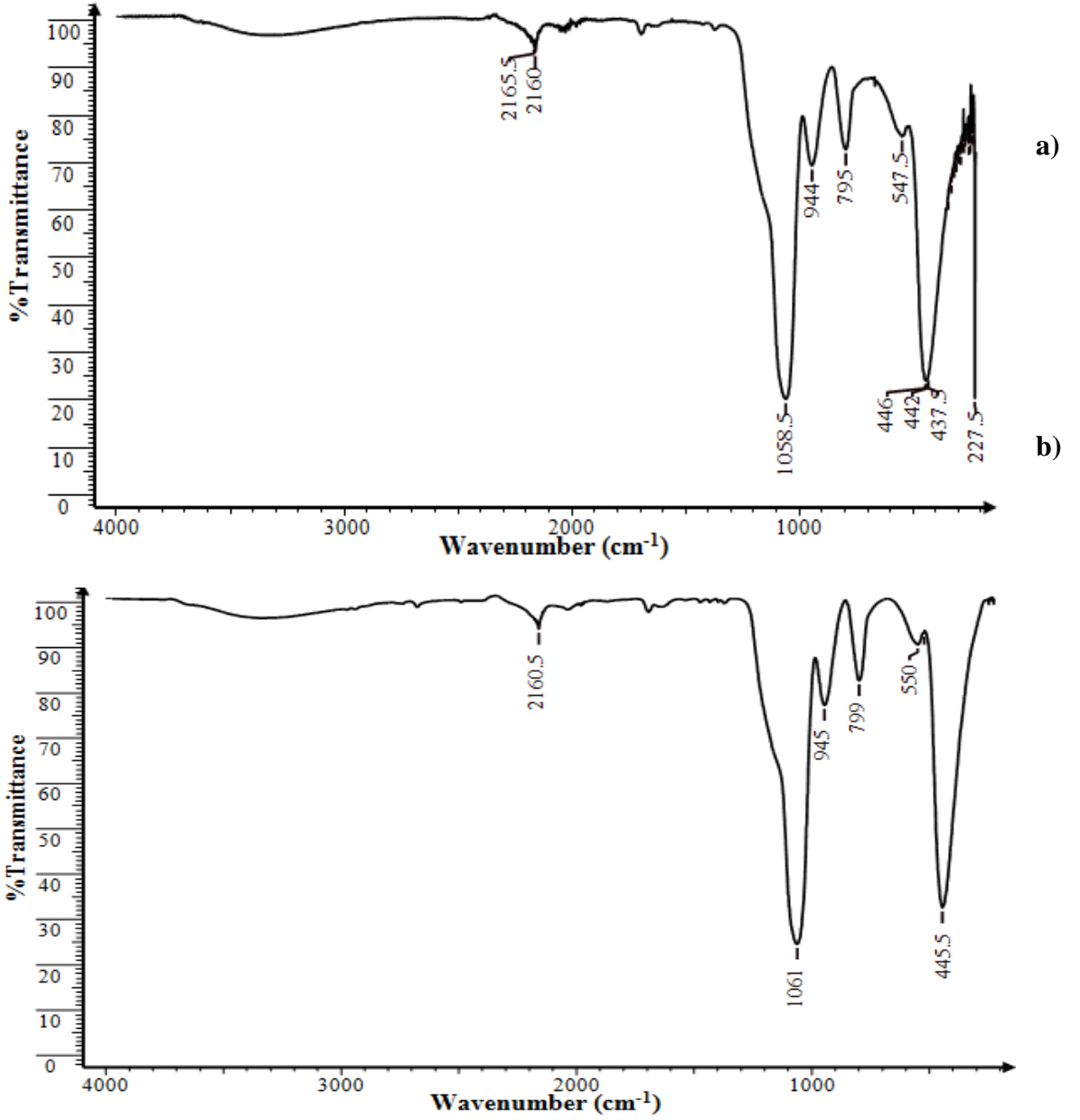
Şekil 4.2. Boş SiO_2 'nin IR spektrumu

Amino ve 2-Bromoisobütirat Fonksiyonelleştirilmiş Silika Nanopartikülleri: Aktif silikaların önce (3-aminopropil)trimetoksilan ile amino grubunca

zenginleştirilmesi ve sonra 2-bromoisobütirat ile ATRP başlatıcı karakterde bir yüzeye sahip hale dönüştürülmesi ile elde edilen nanosilikanın TEM görüntüleri Şekil 4.3'te yer almaktadır. Aynı numunelerin ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Br}$)FTIR sonuçları ise Şekil 4.4'te verilmiştir [(3-aminopropil)trimetoksilan (APTMS, 97%), α -bromoisobutiril bromid (BIBB, 98%)].



Şekil 4.3. a) $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (DE81) TEM görüntüleri, b) $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Br}$ (DE82) TEM görüntüleri

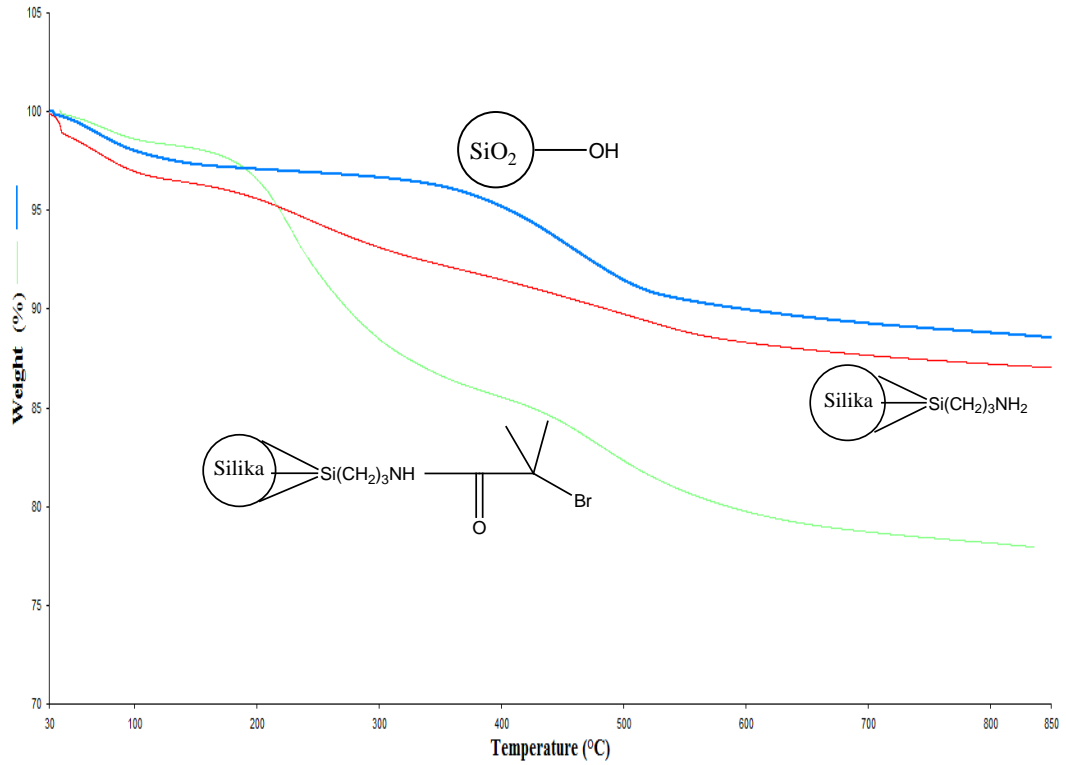


Şekil 4.4. a) SiO₂-NH₂ (DE81) ve b) SiO₂-NH₂-Br (DE82)'nin FT-IR görüntüleri

TEM görüntüleri incelendiğinde, amino-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin (Şekil 4.3'e bakınız) çapının 228 nm olduğu görülürken 2-bromoisobütirat-fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin çapının büyüyerek 240 nm olduğu görülmektedir. Bu değişim FT-IR sonuçları ile de desteklenmektedir. Şekil 4.4b'de gözlenen 550 cm⁻¹'de gelen sinyalin C-Br bağına ait olduğu düşünülmektedir.

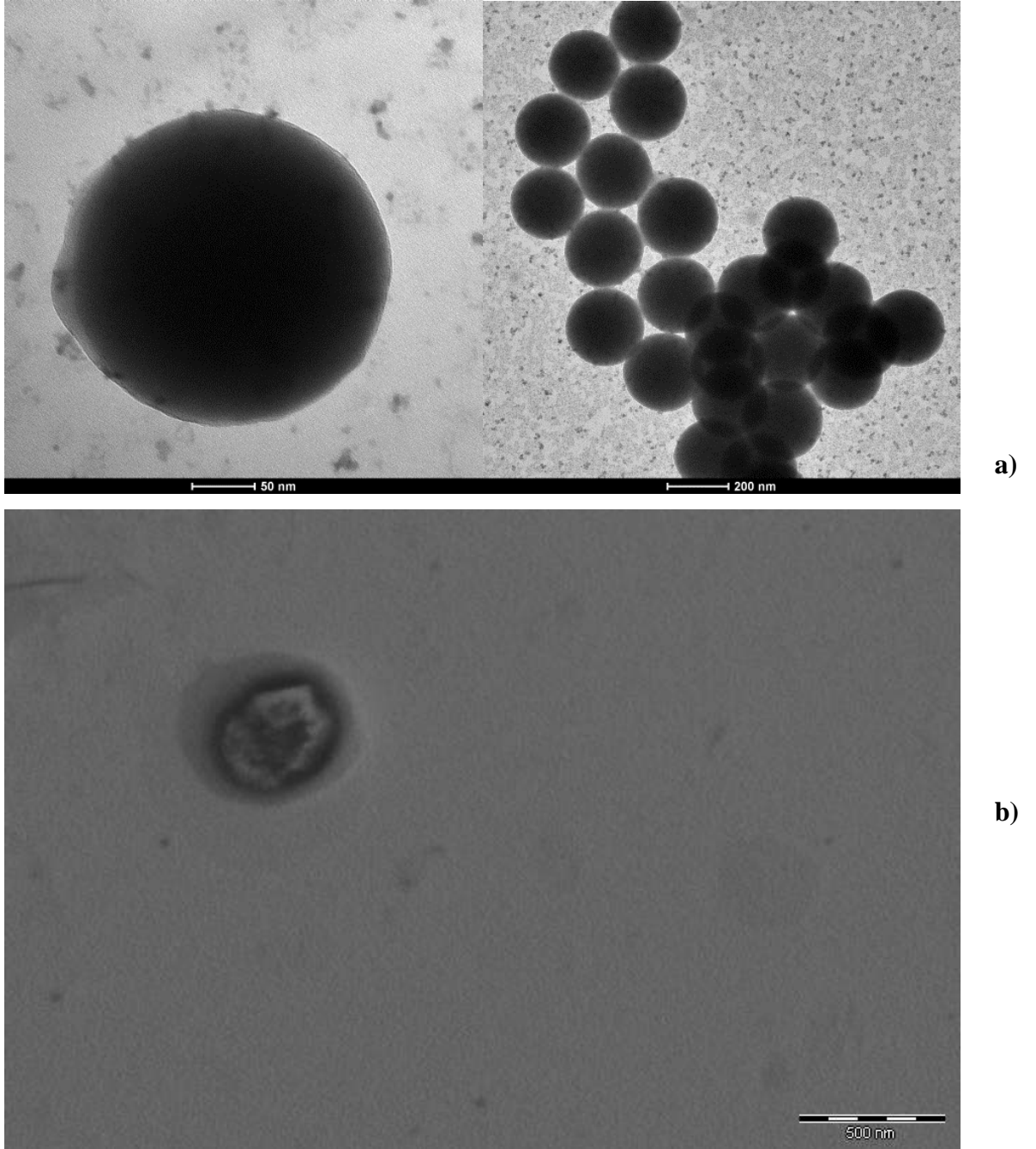
Aktif silika, amino modifiyeli silika ve 2-bromoisobütirat fonksiyonelleştirilmiş silika nanopartiküllerinin Şekil 4.5'te verilen TGA eğrileri incelendiğinde ise aktif

silika, amin fonksiyonelli silika ve 2-bromoisobütirat eklenmiş aminli silika sırasında kütle kaybı 200 °C sıcaklık üstünde artmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.5'te basite indirgenmiş yapı formülleri incelendiğinde verilen sırada organik kısımların payı artmaktadır ki yapı ile kütle kaybındaki artış örtüşmektedir.



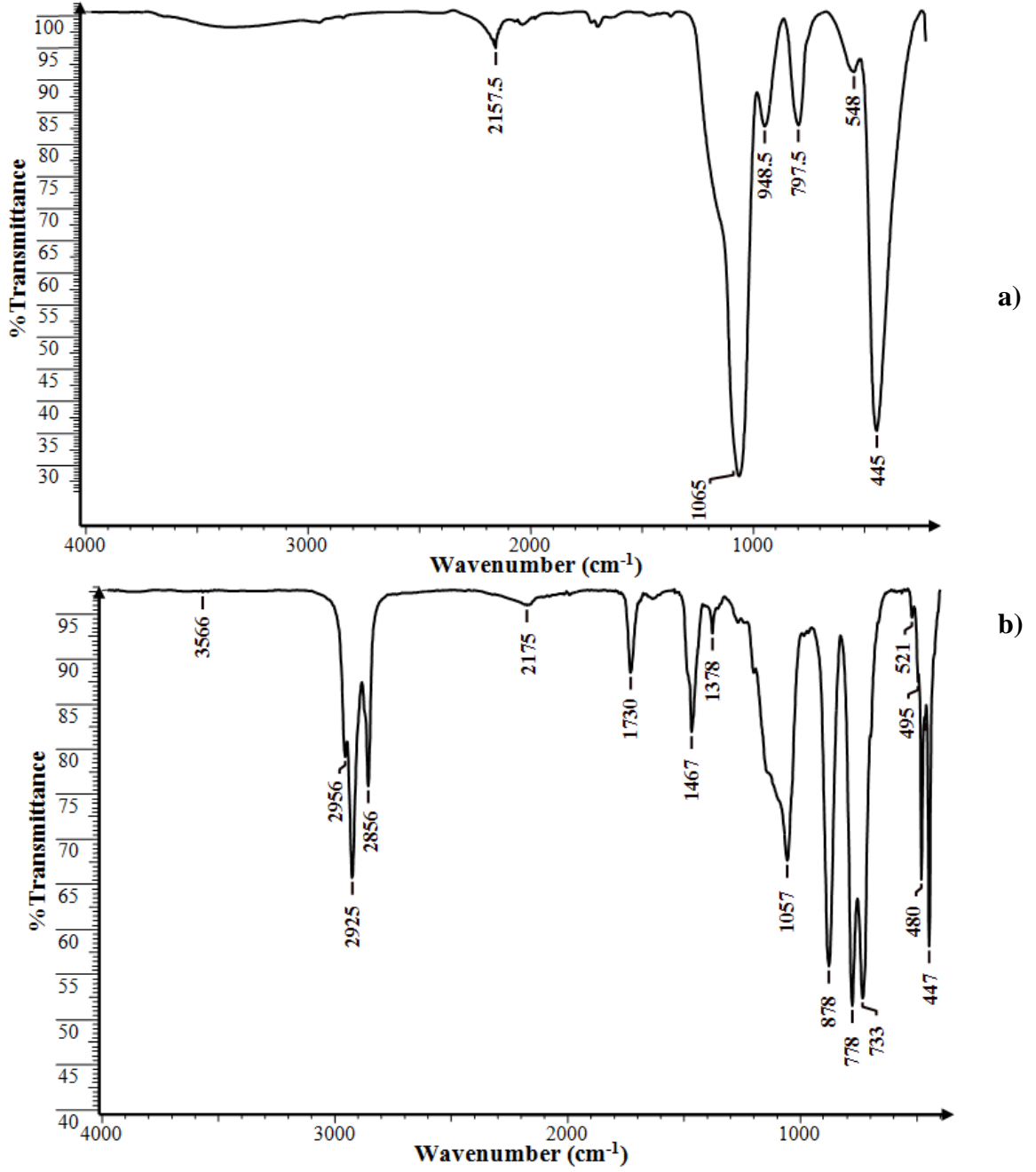
Şekil 4.5. SiO₂ (i), DE81 (ii), DE82 (iii) maddelerinin TGA eğrileri

PMPTS-Aşılı Silika Hibrit Nanopartikülleri: Yüzeysel ATRP başlatıcısı olarak modifiye edilmiş silika nanopartikülleri (SiO₂-APTMS-Br) yüzeyinden MPTS polimerleştirilerek SiO₂/PMPTS Hibrit Nanopartiküller hazırlanmıştır. Şekil 4.6 da yer alan TEM görüntüsü ve Şekil 4.7 de yer alan FTIR spektrumları, SiO₂/PMPTS Hibrit Nanopartiküllerin HF ile muamelesi öncesi ve sonrasına aittir. SiO₂/PMPTS hibrit yapının görüntüsü olan ve Şekil 4.6a da yer alan TEM görüntüsü yaklaşık 252 nm ebat ifade etmektedir ki PMPTS oluşumu öncesi ebat 240 nm'dir (bakınız DE82). Polimer tabakası oluşumu ile ebatta artış sağlandığı düşünülmektedir. SiO₂ yüzeyinde polimerleşmenin bir diğer ispatı ise, hibrit yapının HF ile muamele edilerek, yapıdaki SiO₂ parçalanır ve SiO₂ yok edilir. HF muamelesi sonucu Şekil 4.6b de görülen koçuk polimer yapısına ulaşılmıştır. bu görüntü silika nanopartikül yüzeyinde ATRP ile MPTS polimerleştirildiğini doğrulamaktadır.



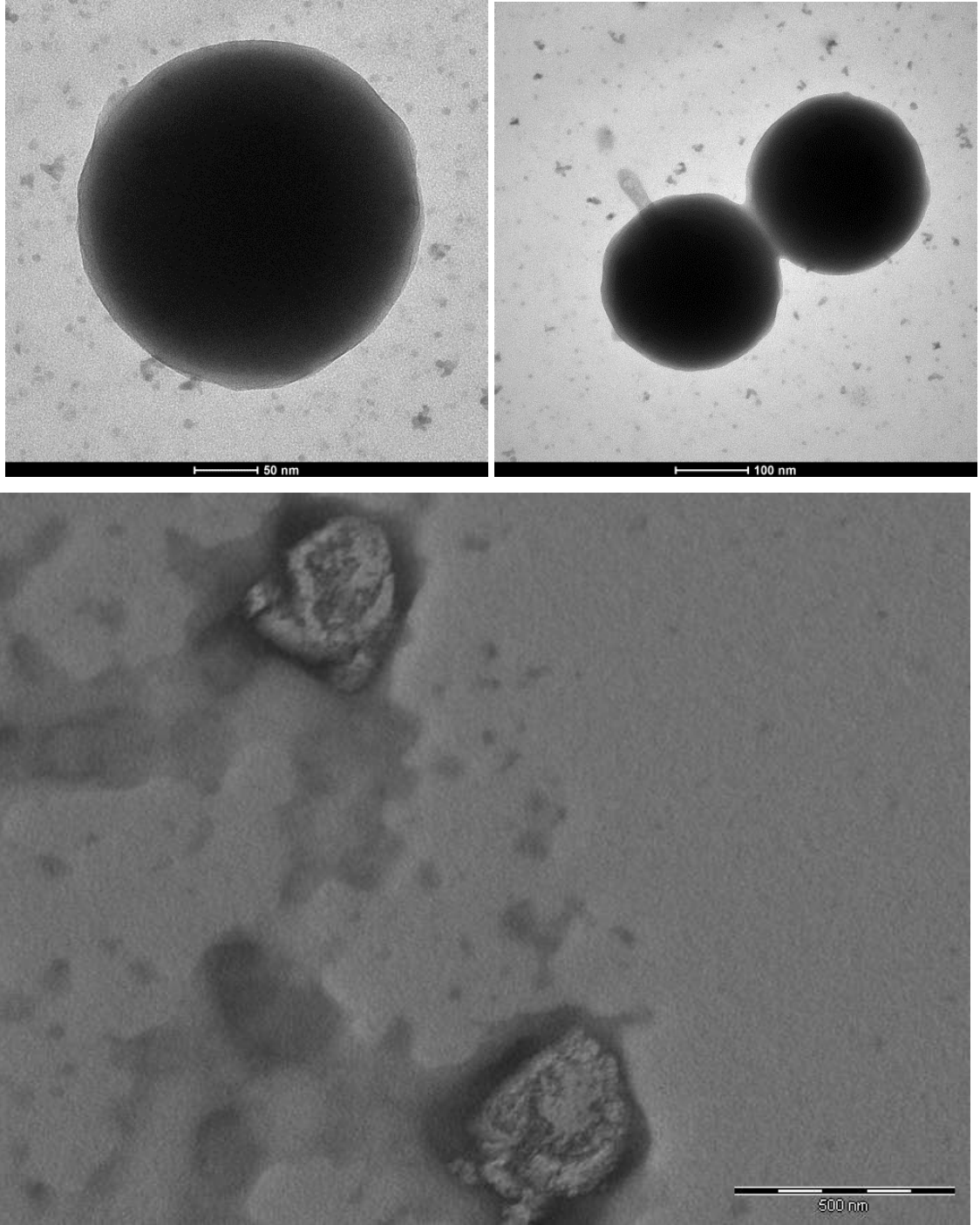
Şekil 4.6. a) DE83 TEM görüntüleri, **b)** DE83+HF (DE85) TEM görüntüleri

Yüzeyi ATRP başlatıcısı olarak modifiye edilmiş silika nanopartikülleri (SiO_2 -APTMS-Br) ve yüzeyden MPTS polimerleştirilerek hazırlanan SiO_2 /PMPTS hibrit nanopartiküllerin FTIR spektrumu da PMPTS oluşumunu işaret etmektedir (Şekil 4.7b, $733, 778, 878, 1730 \text{ cm}^{-1}$).



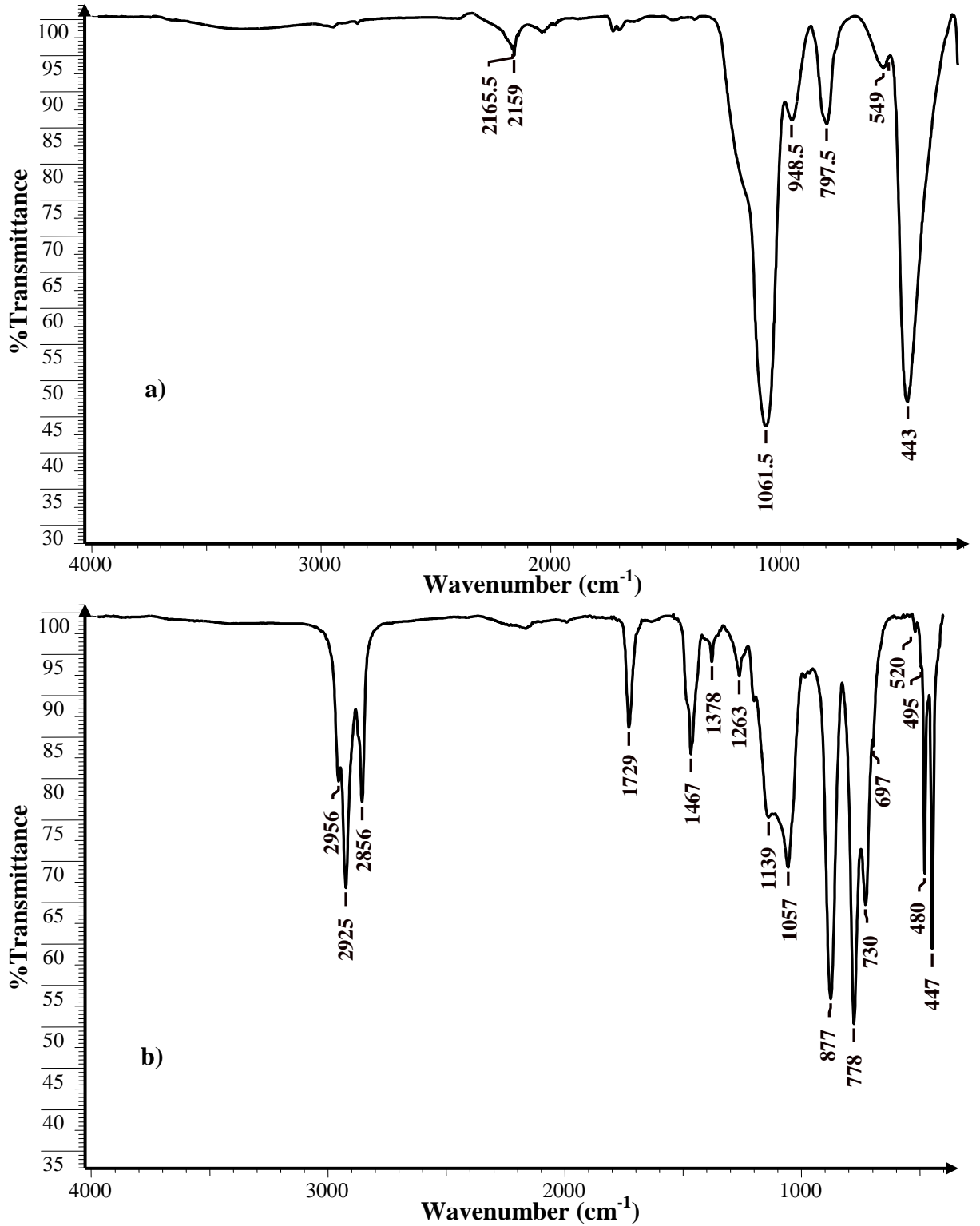
Şekil 4.7. a) SiO₂-PMPTS (DE83) ve b) SiO₂-PMPTS-HF (DE85)'nin FT-IR spektrumları

Benzer şekilde, bir diğer SiO₂/PMPTS hibrit nanopartikülleri daha sentezlenmiş olup (DE84), bu hibrit yapının HF ile muamele öncesi ve sonrası TEM görüntüleri ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8 - 4.9'da verilmiştir.



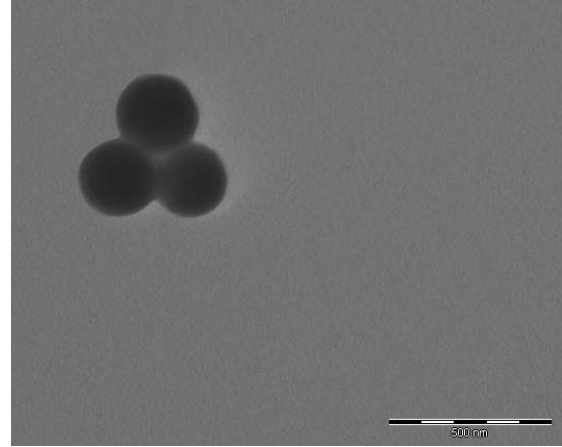
kil

Şekil 4.8. a) DE84 TEM görüntüleri (çap 250 nm), b) DE84+HF (DE86) TEM görüntüleri

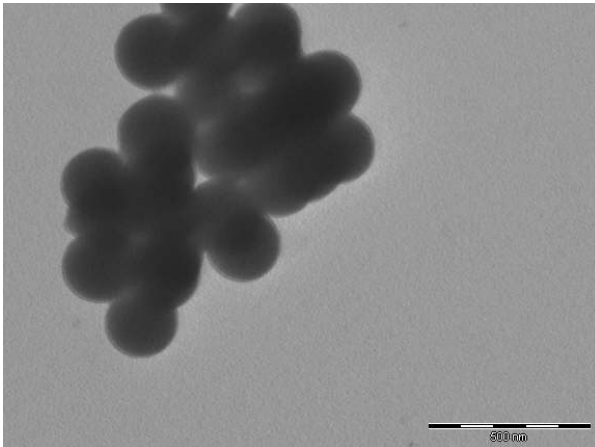


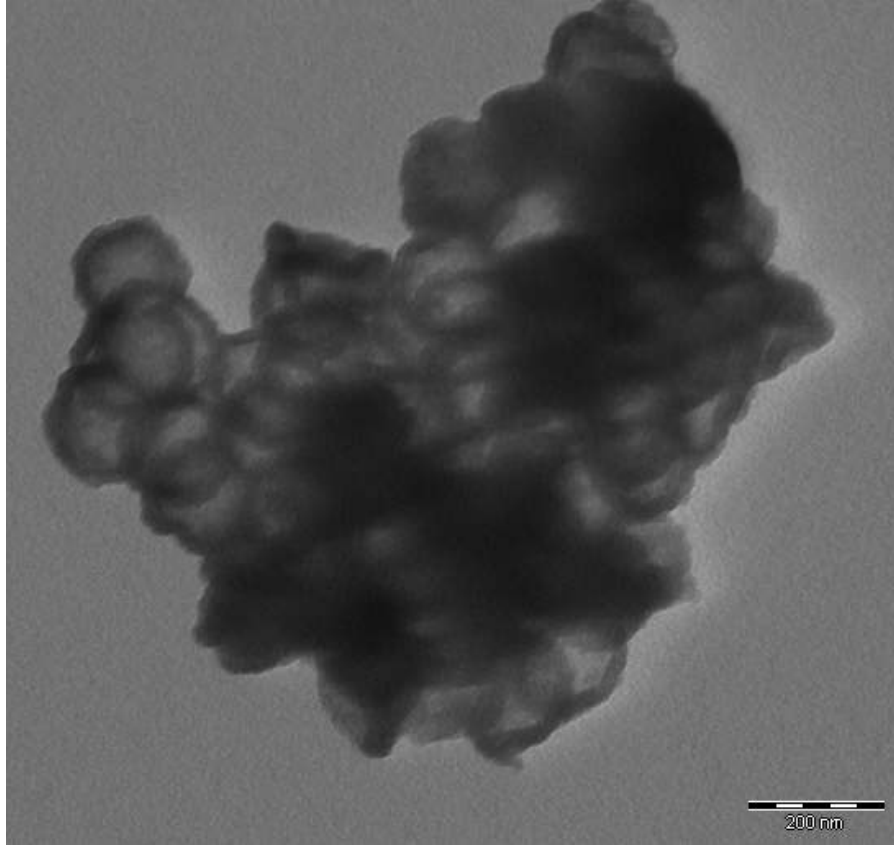
Şekil 4.9. a) SiO₂-PMPTS (DE84), b) SiO₂-PMPTS-HF (DE86)'nin FT-IR spektrumları
SiO₂/PMPTS hibrit nanopartiküllerin sentezinden sonra PMPTS bloğu ucuna ATRP
canlı polimerleşme doğasından yararlanarak ikinci bir blok hem DMA monomeri ile

hem de PEGMA monomeri ile oluşturulmaya çalışılmıştır. DE88 kodu ile verilen SiO₂-PMPTS-PDMA hibrit nanopartiküle ait, HF ile muamele öncesi ve sonrası, TEM görüntüleri ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

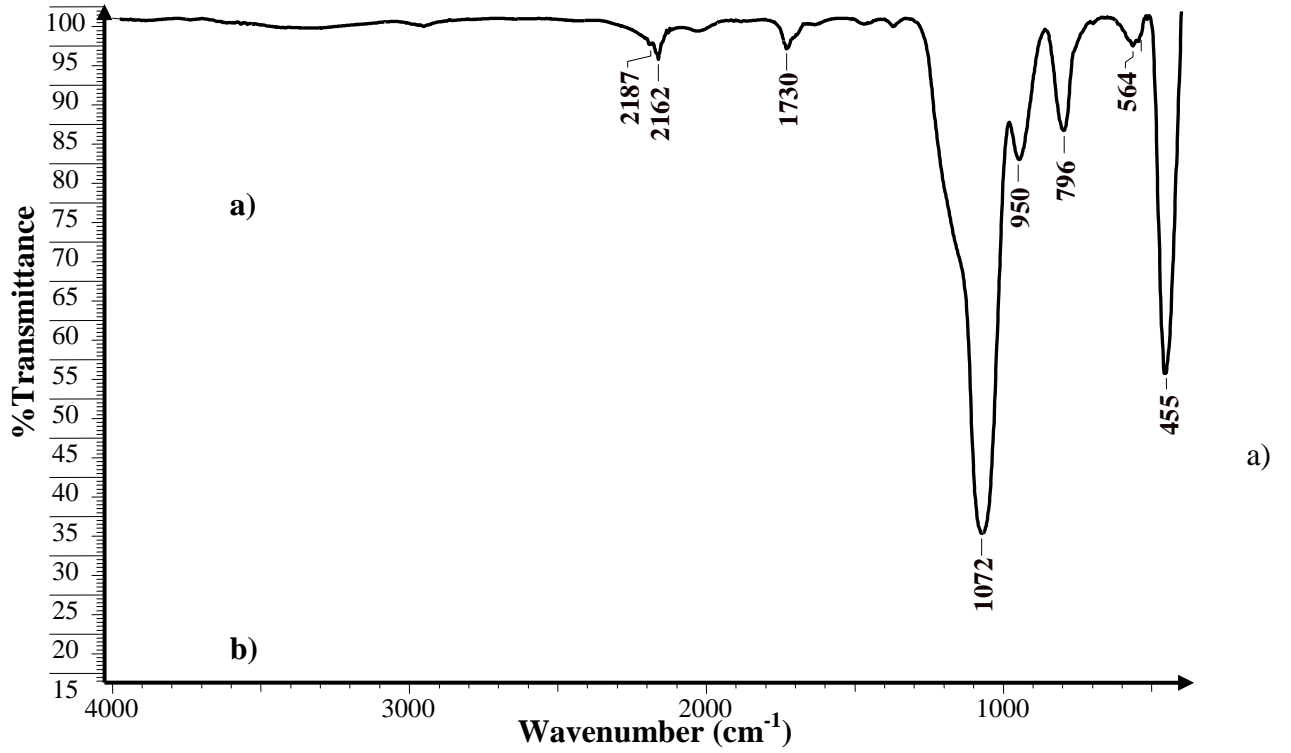


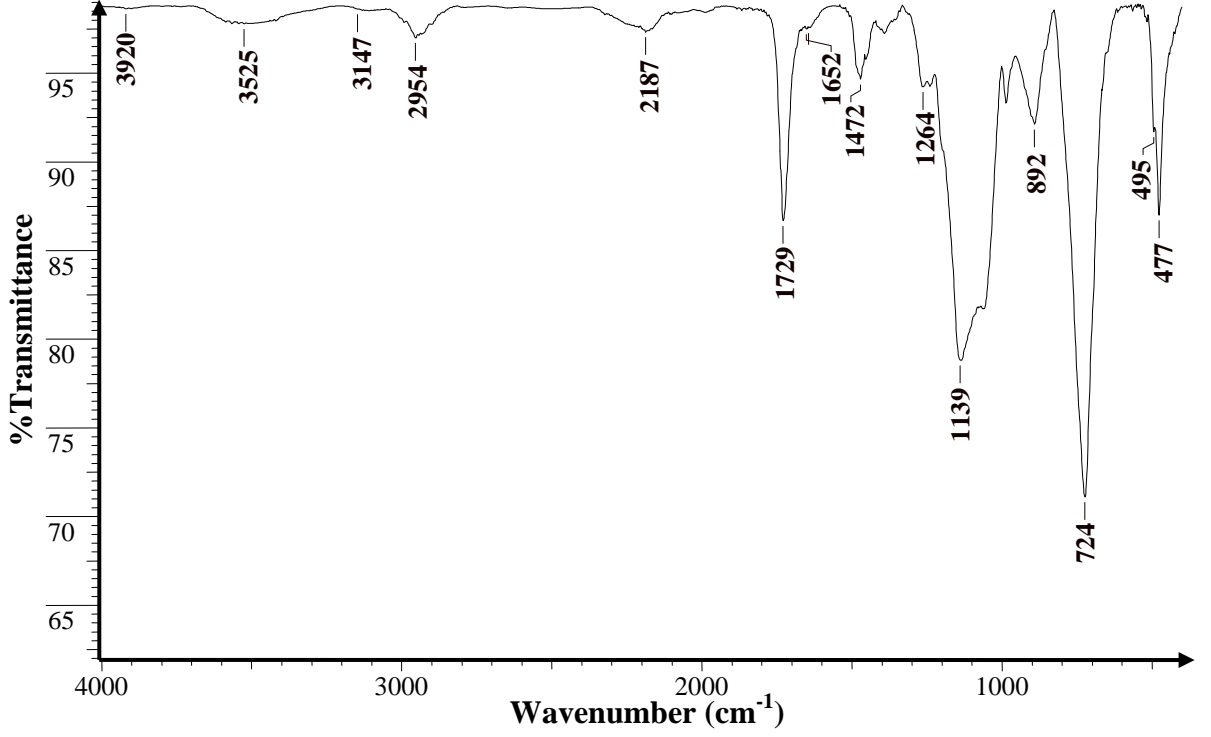
a)





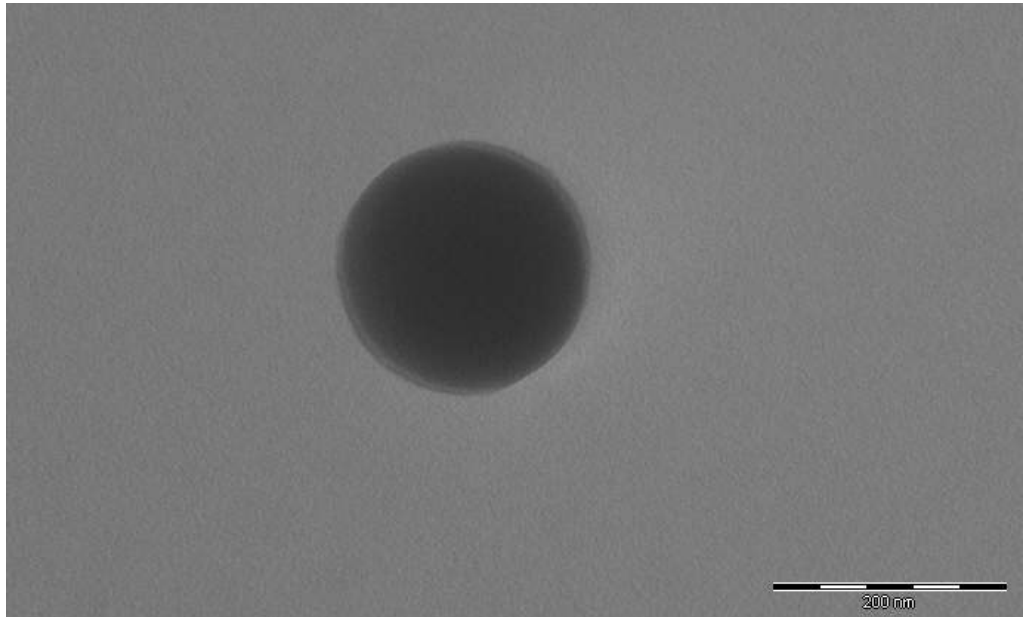
Şekil 4.10. a) DE88 TEM görüntüleri (çap 245 nm), b) DE88+HF (DE94) TEM görüntüleri



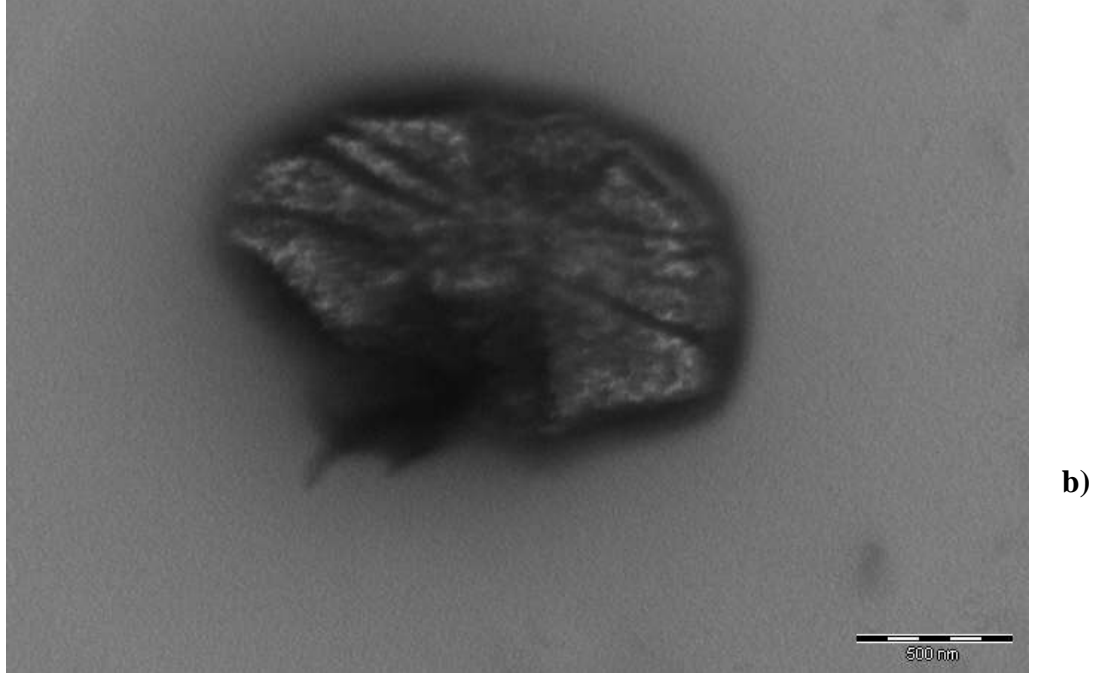


Şekil 4.11: a) SiO₂-PMPTS-PDMA (DE88) ve b) SiO₂-PMPTS-PDMA-HF (DE94)'ün FT-IR spektrumları

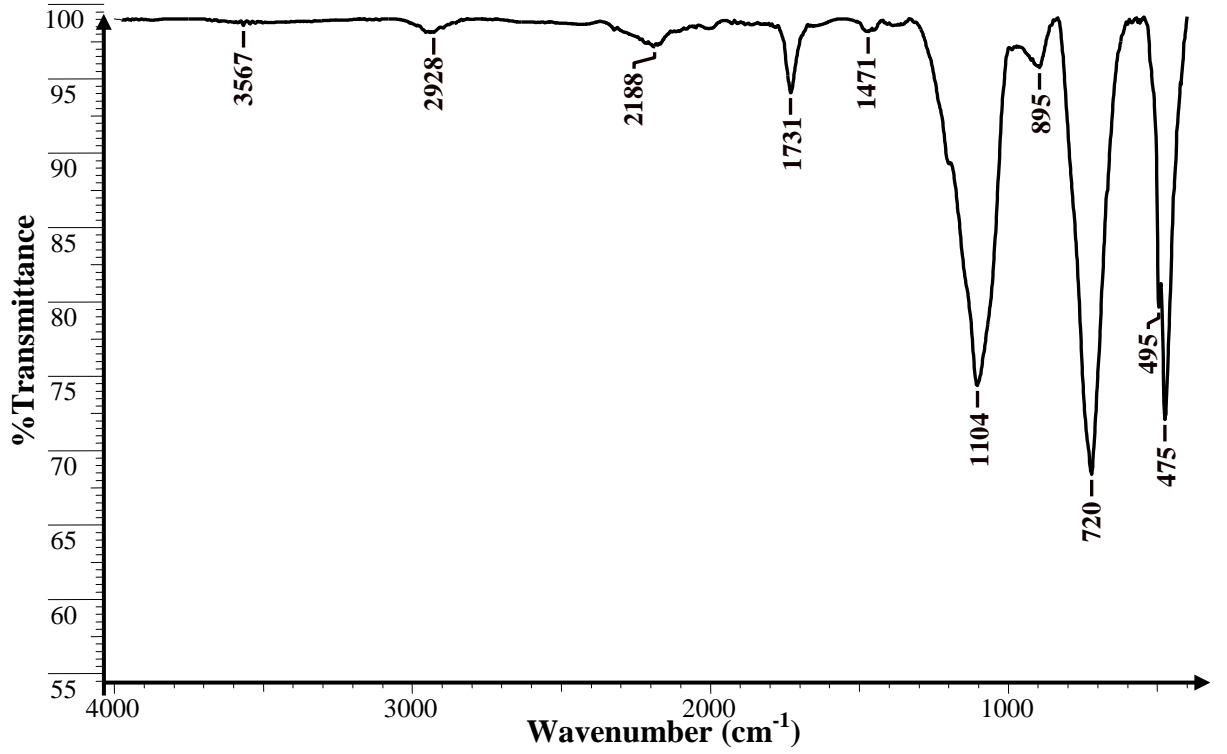
SiO₂/PMPTS hibrit nanopartiküllerin PEGMA monomeri ile de kopolimerleştirilerek DE89 kodu ile verilen PMPTS-PEGMA₅₇₆ hibrit nanopartikülü de sentezlenmiştir. DE89 numunesinin HF ile muamele öncesi ve sonrası, TEM görüntüleri ve FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.



a)



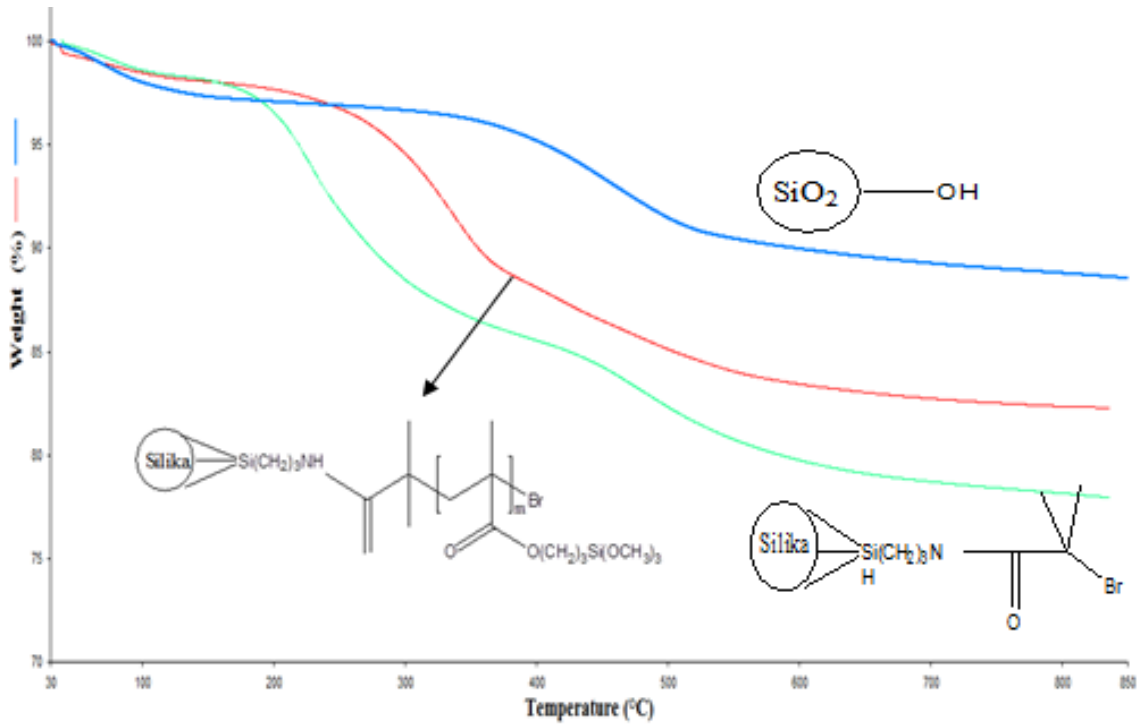
Şekil 4.12. a) DE89 PMPTS-PEGMA₅₇₆, b) DE89+HF (DE91) TEM görüntüleri



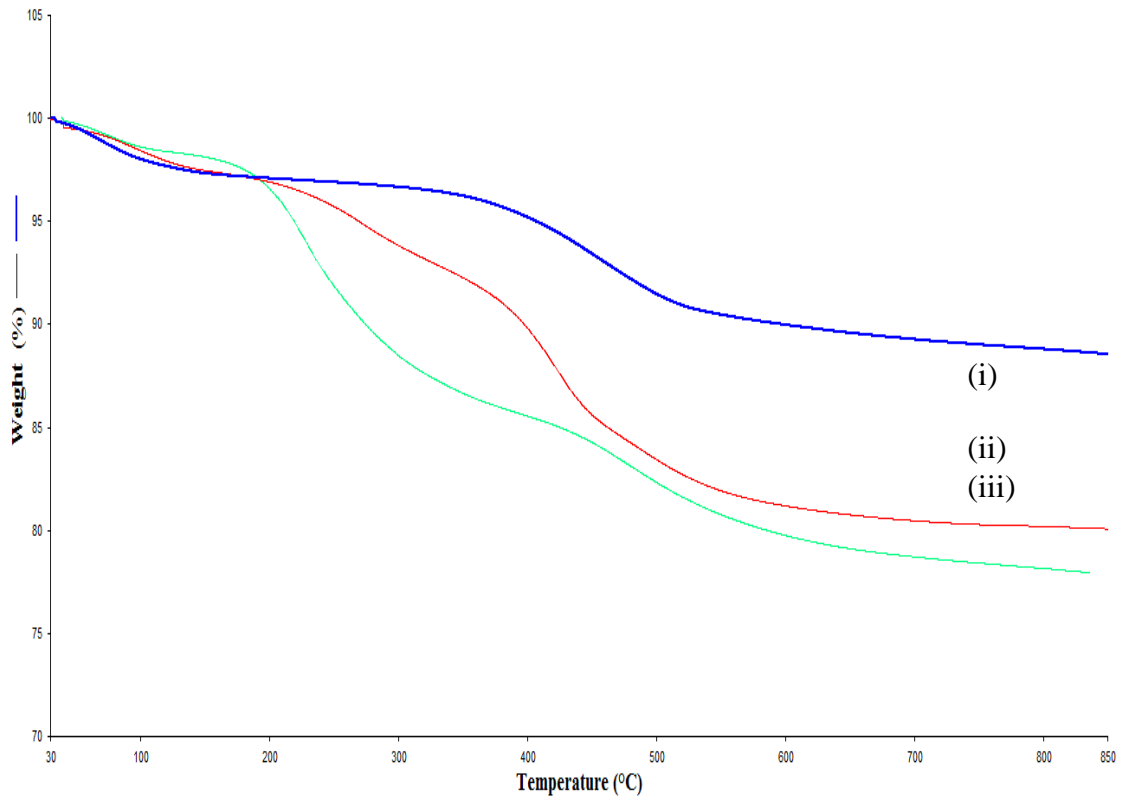
Şekil 4.13. SiO₂-PMPTS-PEGMA₅₇₆-HF (DE94)'ün FT-IR görüntüleri

Tüm numunelerin TEM görüntüleri HF ile muamele sonucu silikanın degrade olduğunu ve geride polimerin kabuksu yapısının kaldığını göstermektedir. FTIR spektrumları da oluşan polimerlere ait spesifik bantları işaret etmektedir. Bu bantlardan bazıları Si-O-Si sinyalinin $1130-1000\text{ cm}^{-1}$, Si-O-R sinyalinin 800 cm^{-1} 'de geldiğini görmek mümkündür. Polimerlerin HF ile muamelesi sonucu SiO_2 'ler gider ve Si-O-Si bağına ait 1100 cm^{-1} 'lerde gelen sinyallerin arttığı gözlenir. Si-O-Si bantlarının artışı polimerleşmenin çapraz bağlanmaya gidişinin ve TEM görüntülerindeki kapçukların göstergesidir.

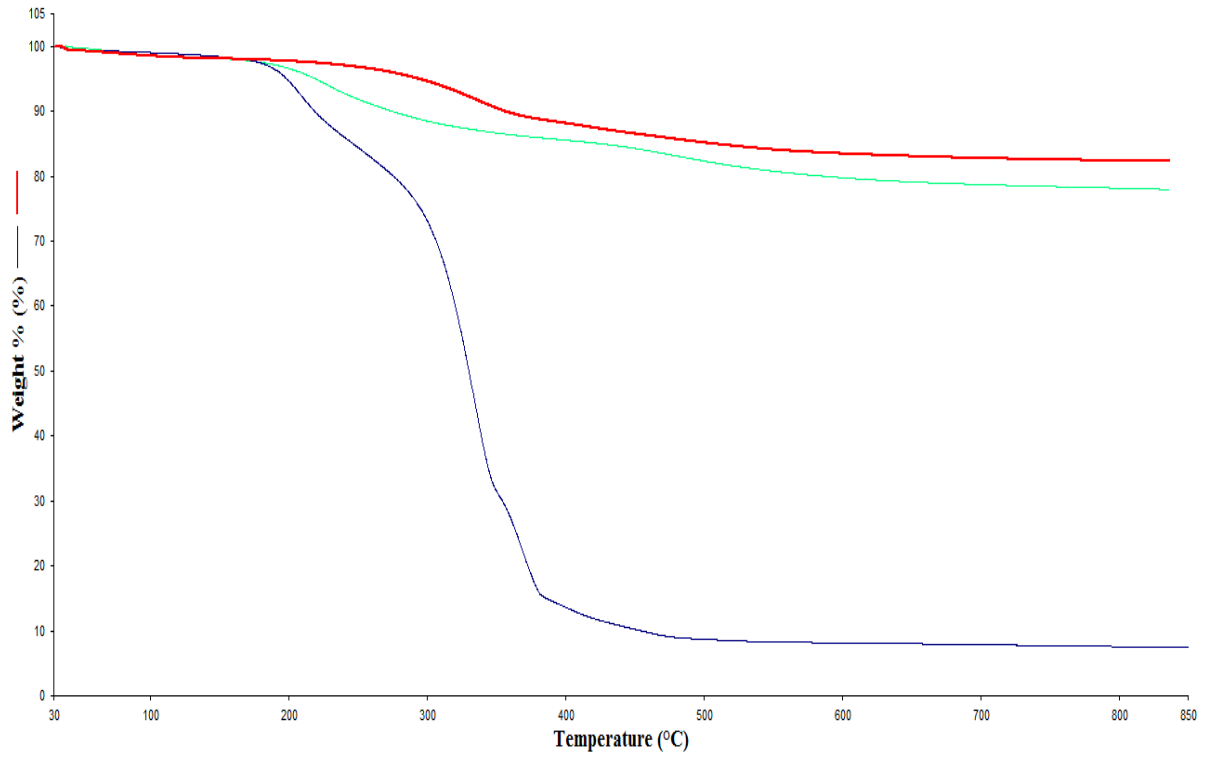
SiO_2 -PMPTS Hibrit Nanopartiküller ve HF ile yıkanmalarının TGA Eğrileri: Termik analiz sonuçlarına bakıldığı zamana aşağıdaki (Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17) TGA eğrileri ve Çizelge 4.1 elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığı zaman silikadan başlatıcı elde edilene kadar ciddi bir madde kaybı gözlenmiştir. Boş silika 738°C 'de %11'lik bir madde kaybı gözlenirken kullanılacak başlatıcının (DE82) 722°C 'de %21,5'lik bir madde kaybı gözlemlenmiştir. Yine elde edilen bu başlatıcıdan SI-ATRP yöntemi ile elde edilen polimerlerin termik analizleri sonucu 830°C ile 615°C arasında %92,9 ile %17,5 arasında bozunmalar gözlenmiştir.



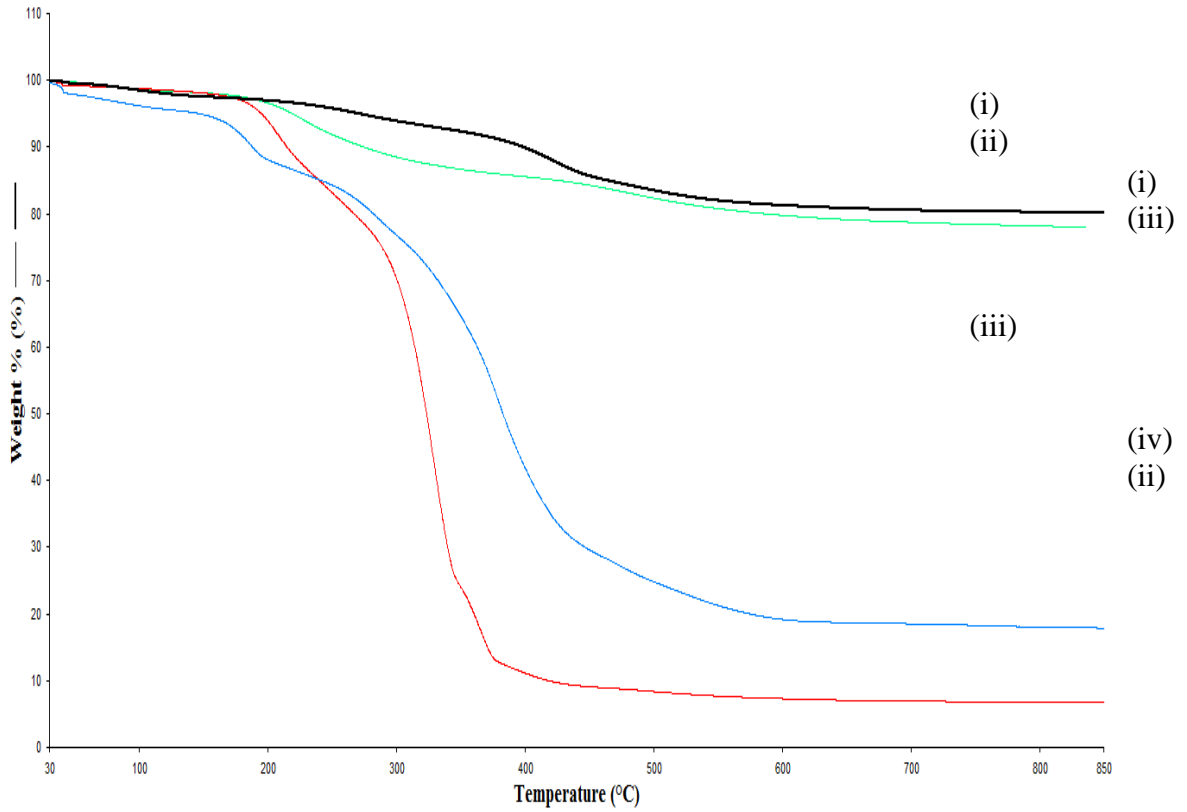
Şekil 4.14. SiO_2 (mavi), DE83 (kırmızı), DE82 (yeşil) TGA eğrileri



Şekil 4.15. SiO₂ (i), DE88 (ii), DE82 (iii) TGA eğrileri



Şekil 4.16. DE83 (i), DE82 (ii), DE85 (iii) TGA eğrileri



Şekil 4.17. DE88 (i), DE86 (ii), DE82 (iii) ve DE94(iv) TGA eğrileri

Çizelge 4.1. Maddelerin Tg, Dta ve Dtg eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar

Maddenin adı	Sıcaklığa bağlı kalan madde miktarı
Boş Silika	738°C de kalan madde % 89
DE80	750°C de kalan madde % 87
DE81	800°C de kalan madde % 87
DE82	722°C de kalan madde % 78.5
DE83	810°C de kalan madde % 82.3
DE85	615°C de kalan madde % 8.1
DE86	660°C de kalan madde % 7.1
DE88	830°C de kalan madde % 80
DE92	665°C de kalan madde % 25
DE94	706°C de kalan madde % 18.5

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu araştırmanın amacı, yüzey modifikasyonu için SI-ATRP kullanarak polimerleşmeyi sağlamaktır ve yüzey pürüzlülüğü ile hidrofobikliğini belirlemektir.

Başlatıcı olarak kullanılmak üzere silika yüzeyi 3 adımda modifiye edilmiştir. İlk adımda, silika aktive edilerek $\text{SiO}_2\text{-OH}$ haline getirilmiştir. 2. adımda aktive edilen silika APTMS ile muamele edilerek silika yüzeyi aminlenmiştir ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ haline dönüşüm). Son olarak, hazırlanan ikinci adım çıktısı toluende dağıtılarak elde edilen süspansiyon TEA ve BIBB ile muamele edilerek $\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-Br}$ ATRP başlatıcısı elde edilmiştir. Boş silika nanopatikülleri ve diğer sentezlenen yüzey modifiye silikaların her aşaması TEM, FT-IR ve TGA ile incelenmiştir.

Başlatıcı fonksiyonlu silika nanopatiküllerinden SI-ATRP yöntemi ile farklı oranlarda silika/PMPTS ve silika/PMPTS/DMA, silika/PMTS/PEGMA₅₇₆ hibrit nanopatiküller sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Yine sentezlenen her hibrit nanopatikül TEM, FT-IR ve TGA ile analiz edildi.

Elde edilen hibrit nanopatikülerin HF çözeltisi muamelesi sonucu silika çekirdeklerinin parçalanarak yapıdan uzaklaştırılması amaçlanmış ve kabuk polimer sisteme ulaşmaya çalışılmıştır. TEM görüntüleri istenilen koğuk veya kabuk yapıyı göstererek düşüncemizi desteklemektedir. Bu koğuk yapıyı elde etmek istememizin amacı polimerizasyonun kontrollü olduğunu ispatlamaktır. Ayrıca, silika yüzeyinde üretilecek uygun polimer sistemler için (çapraz bağlanma olmadığı durumlarda) HF ile silika uzaklaştırma sonucu molekül ağırlıklarının ve dağılımlarının GPC ile belirlenmesi mümkün olabilecektir.

Bu çalışmada birincil amaç, SI-ATRP yapabilirlik kazanmak, polimerizasyon koşullarına hükmedebilmek, hibrit nanopatikül elde edebilmektir. Seçilen kimyada, polimerleşme esnasında yapıda sürekli silikadaki ve PMPTS'deki Si bağları arasında Si-O-Si bağlarının çıkışıyla bir çapraz bağlanmaya gidilmesi yapıyı karmaşıktır. Bu nedenle yüzeyde oluşturulan polimerlerin (çapraz bağlı doğaları nedeni ile) moleküler ağırlıkları

belirlenmemiştir. Tüm bunlardan dolayı yüzey pürüzlülüğü ve hidrofobikliği incelenememiştir. Bu çalışma yeni çalışmalara iyi bir temel oluşturacaktır.

Yapılan tez çalışmasının sonuçlarından yararlanılarak sonraki çalışmalarda farklı şartlarda SiO₂-PMPTS hibrit nanopartiküller sentezlenerek yüzey pürüzlülüğü ve hidrofobikliği incelenecektir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bantz, M. R., Brantley, E. L., Weinstein, R. D., Moriarty, J., Jennings, G. K., 2004, *Journal Of Physical Chemistry (B)*, 108, 9787.
- Belder, G. F., ten Brinke, G., Hadziioannou, G., 1997, *Langmuir*, 13, 4102.
- Bourgeat-Lami, E., 2004, In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Scientific Publishers; Los Angels, Vol. 8, p 305.
- Brantley, E. L., Jennings G. K., 2004, *Macromolecules*, 37, 1476.
- Caruso, F., 2001, *Adv. Mater.*, 13, 11.
- Chen, X.Y., Randall, D.P., Perruchot, C., Watts, J.F., Patten, T.E., von Werne, T., Armes, S.P., 2003, *J Colloid Interface Sci*, 257, 56.
- Chen X., Randall D.P., Perruchot C., Watts J.F., Patten T.E., Von Werne T., Armes S.P., 2003, Synthesis and aqueous solution properties of polyelectrolytegrafted silica particles prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257 (1) 56-64.
- Couet J., Jeyaprakash J.D., Samuel S., Kopyshev A., Santer S., Biesalski M., 2005, Peptide-polymer hybrid nanotubes, *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (21) 3297-3301.
- Daniel, M. C., Astruc, D., 2004, *Chem. Rev.*, 104, 293.
- Ding, X., Zhao, J., Liu, Y., Zhang, H., Wang, Z., 2004, *Materials Lett.*, 58, 3126.
- Edmondson, S., Osborne, V. L., Huck, W. T. S., 2004, *Chem. Soc. Rev.* 33, 14.
- Ejaz, M., Yamamoto, S., Ohno, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., 1998, *Macromolecules*, 31, 5934.
- Farmer, S. C., Patten, T. E., 2001, 13, 3920.
- Golden, J. H., Deng, H. B., Disalvo, F. J., Frechet, J. M. J., Thompson, P. M., 1995, *Science*, 268, 1463.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Greszta, D., Matyjaszewski, K., 1997, Am Chem Soc. Polymer Preprints, 38 (1), 709.
- Gu, S., Kondo, T., Konno, M., 2004, J. Colloid Interface Sci., 272, 314.
- Guo, T. Y.; Liu, P.; Zhu, J. W.; Song, M. D.; Zhang, B. H., 2006, Biomacromolecules, 7, 1196.
- Harrak, A. E., Carrot, G., Oberdisse, J., Eychenne-Baron, C., Boue, F., 2004, Macromolecules, 37, 6376.
- Hawker, C. J., 1994, J. Am. Chem. Soc., 116, 1185.
- Heise, A., Diamanti, S., Hedrick, J. L., Frank C. W., Miller, R. D., 1999, J. Am. Chem. Soc., 121, 8647.
- (a) Hideyo, M., Yutaka, S., Sumio, T., Yasubumi, T., 1999, Polypropylene resin composition for automobile component parts. Japanese Patent JP 9165478 A. (b) Mizutani, Y., Nago, S. J., Appl. Polym. Sci., 72, 1489.
- Hommel, H., Touhami, A., Legrand, A. P., 1993, Makromol. Chem., 194 879.
- Husseman, M., Malmstroem, E. E., McNamare M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D. G., Hedrick, J. L., Mansky P., Huang, E., Russell, E. P., Hawker, C. J., 1999, Macromolecules, 1999, 32, 1424.
- Jeffry P., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., 2004, Polymer Brushes
- Jones, D. M., Huck, W. T. S., 2001, Adv. Mater, 13, 1256.
- Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., 1994, Polym. Prepr. Jpn., 43, 1792.
- Perruchot C., Khan M.A., Kamitsi A, Armes S.P., Von Werne T., Patten T.E., 2001, Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP, Langmuir, 17(15), 4479-4481.
- Kickelbick, G., Holzinger, D., Brick, C., Trimmel, G., Moons, E., 2002, Chem Mater., 14, 4382.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Kickelbick G., Paik H.J., Matyjaszewski K., 1999, Immobilization Of The Copper Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 32(9), 2941-2947.
- Kizhakkedathu, J. N., Brooks, D. E., 2003, *Macromolecules*, 36, 591
- Kizhakkedathu J.N., Norris-Jones R., Brooks D.E., 2004, Synthesis of well-defined environmentally-responsive polymer brushes by aqueous ATRP, *Macromolecules*, 37, (3) 734-743.
- Kobayashi, M., Takahara, A., 2005, *Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan)*, 34, 1582.
- Li, D.J., Jones, G.L., Dunlap, J.R., Hua, F.J., Zhao, B., 2006, *Langmuir*, 22, 3344.
- Lindenblatt, G., Scharl, W., Pakula, T., Schmidt, M., 2000, *Macromolecules*, 33, 9340.
- Lyatskaya, Y., Balazs, A. C., 1998, *Macromolecules*, 31, 6676.
- Mandal, T. K., Fleming M. S., Walt, D. R. *Nano Lett.* 2002, 2, 3.
- Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P., Hawker, C., 1997, *Science*, 275, 1458.
- Mathew, J. P., Srinivasan, M., 1992, *Polym. Int.*, 29, 179.
- Matyjaszewski, K., 1997, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A34(10), pp. 1785-1801.
- Matyjaszewski, K., 1998, *Macromol. Symp* 134, 105.
- Matyjaszewski, K., 1999, *Chem. Eur. J.*, 5, No. 11.
- Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.
- Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Eds., 2002, *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley: Hoboken, NJ.
- Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Wang, J. –S., 1995, *Macromolecules* 28, 2093.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Shukla N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokala, B. B., Siclovan, T. M., Kickelbick, G., Vallant, T., Hoffmann, H., Pakula, T., 1999, *Macromolecules*, 32, 8716.
- Matyjaszewski K., Qui J., Shipp D., Gaynor S., 2000, Controlled/Living Radical Polymerization Applied to Water Borne Systems, *Macromol Symp.*, 155, 15-19.
- Matyjaszewski, K., 1997, *Am Chem Soc. Polymer Preprints*, 38 (1), 736.
- Matyjaszewski, K., Patten, T.E., Xia, J.H., 1997, *J. Am. Chem Soc.* 119, 674.
- Matyjaszewski, K., Schipp, D.A., Wang, J. –L., Grimaud, T., Patten, T.E., 1998, *Macromolecules* 31, 6836.
- Matyjaszewski, K., and Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.* 101, 2921-2990.
- Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., . McDermott N.E., 1997, “Controlled/“Living” Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes”, *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 8161-8164.
- Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990.
- Mittal, K. L., 1983, Ed. *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*; Plenum: New York.
- Moineau, G., Minet, M., Teyssie P., Jerome, R., 2000, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1108.
- Mori H., Seng D.C., Zhang M., Müller A.H.E., 2002, Hybrid nanoparticles with hyperbranched polymer shells via self-condensing atom transfer radical polymerization from silica surfaces, *Langmuir*, 18(9) 3682-3693.
- Motornov M., Royter, H., Lupitskiy, R., Roiter, Y., Minko, S., 2011, Stimuli-responsive hydrogel hollow capsules by material efficient and robust cross-linking-precipitation synthesis revisited, *Langmuir*, 27, 15305-15311.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., 2005, Synthesis Of Monodisperse Silica Particles Coated With Well-Defined, High-Density Polymer Brushes By Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 38(6) 2137-2142.
- Park, J. T., Seo, J. A., Ahn, S. H., Kim, J. H., Kang S. W., 2010, Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers, *J. of Ind. And Eng. Chemistry*, 16, 517-522.
- Parvole J., Laruelle G., Guimon C., Francois J., Billon L., 2003, Initiator-Grafted Silica Particles For Controlled Free Radical Polymerization: Influence Of The Initiator Structure On The Grafting Density, *Macromolecular Rapid Communications*, 24 (18) 1074-1078.
- Percec, V., Barboiu, B., 1995, *Macromolecules*, 28, 7970.
- Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. ve Zhao, M., 1996, Metal Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 29, 3665-3668.
- Pruker, O.; Rühle, J., 1993, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, 304, 1675.
- Pruker, O., Rühle, J., 1998, *Macromolecules*, 31, 592.
- Pruker, O., Rühle, J., 1998, *Macromolecules*, , 31, 602.
- Pyun, J., Jia, S., Kowalewski, T., Patterson, G. D., Matyjaszewski, K., 2003, *Macromolecules*, 36, 5094.
- Pyun, J., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K., 2003, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 1043.
- Queffelec J., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., 2000, "Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2 (dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst", *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 8629-8639.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J., 2006, *Soft Mater*, 2, 386.
- Ramakrishnan, A., Dhamodharan, R., Ruhe, J., 2002, *Macromol. Rapid. Commun.*, 23, 612.
- Reclusa, S., Mingotaud, C., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E., Ravaine, S., 2004, *Nanoletters*, 4, 1677.
- Ryan A.J., Crook C.J., Howse J.R., Topham P., Jones R.A.L., Geoghegan M., Parnell A.J., Ruiz-Perez L., Martin S.J., Cadby A., Menelle .A, Webster J.R.P., Gleeson A.J., Bras W., 2005, Responsive brushes and gels as components of soft nanotechnology, *Faraday Discussions* 128, 55-74.
- Shipp, D.A., Wang, J.-L., Matyjaszewski, K., 1998, *Macromolecules* 31, 8005.
- Sill, K., Emrick, T., 2004, *Chem. Mater.*, 16, 1240.
- Spange, S., 2000, *Prog. Polym. Sci.*, 25, 781.
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. J., 1968, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62.
- Sulitzky, C., Rückert, B., Hall, A. J., Lanza, F., Unger, K., Sellergren, B., 2002, *Macromolecules*, 35, 79.
- Tatemoto, M., Oka M., 1984, *Contemp. Topics Polym. Sci.* 4, 763.
- Teodorescu M., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., 2000, “Halide Anions as Ligands in Iron mediated Atom Transfer Radical Polymerization”, *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 2335–2339.
- Ueda, J., Sato, S., Tsunokawa, A., Yamauchi, T., Tsubokawa, N., 2005, *Eur. Polym. J.* 41, 193.
- Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto, M., 1997, “Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate”, *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 2249-2253.
- Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., and Kamigaito O. J. *Mater. Res.*, 1993, 8, 1174.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Vestal, C. R., Zhang, Z. J., 2002, J. Am. Chem. Soc.,124, 14312.
- Von Werne, T., Patten, T.E., 2001, J. Am Chem Soc, 123, 7497.
- Wang J., Matyjaszewski K., 1995, Macromolecules, 28, 7572.
- Wang, J. –S., Matyjaszewski, K., 1995, Macromolecules 28, 7901.
- Wang J.J., Matyjaszewski, K., 1995, Macromolecules, 28, 7901.
- Wei, Y., Fan, L. M., Chen, L. R., 1997, Chromatographia, 46, 637.
- Wu, Ji-R., Lai, Guc-Q., Yu, H.-J., Luo, Z.-H., 2011, Synthesis and characterization of poly(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane)-grafted silica hybrid nanoparticles prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, J.of App. Polym. Sci., 124, 3821-3830.
- Wu, T., Zhang, Y., Wang, X., Liu, S., 2008, Fabrication of hybrid silica nanoparticles densely grafted with Thermoresponsive poly(N-isopropylecrylamide) brushes of controlled thickness via surface-initiated atom transfer radical polymerization, Chem. Mater., 20, 101-109.
- Xia, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 1998, Macromolecules, 31, 5958.
- Xiao, D., Wirth, M. J., 2002, Macromolecules, 35, 2919.
- Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., 1999, Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules, 32, 3531-3533.
- Yoshikawa, S., Tsubokawa, N., 1996, Polym. J., 28, 317.
- Yu, Y., Chen, W., 2003, Mat. Chem. Phys., 82, 388.
- Yu, H.-J., Luo, Z.-H., 2010, Novel superhydrophobic silica/poly(siloxane-fluoroacrylate) hybrid nanoparticles prepared via surface-initiated ATRP and their surface properties: The effects of polymerization conditions, J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 49, 174 183.
- Yu, H.J., Luo, Z.H., 2010, J Polym Sci Part A: Polym Chem, 49, 174.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Yu, H.J., Luo, Z.H., 2011, Polym Eng Sci, 51, 218.

Zhang, K., Chen, H., Chen, X., Chen, Z., Cui, Z., Yang, B., 2003, Macromol. Mater. Eng., 288, 380.

Zhao, B., Brittain, W. J., 2000, Prog. Polym. Sci., 25, 677.

Zheng G., Stöver H., 2002, Grafting of poly(alkylmethacrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization, Macromolecules, 35(20), 7612-7619.

Zheng, Z., Yu, J., Guo, Z. X., 2004, Macromol. Chem. Phys., 205, 2197.

Zhu, M. Q., Wang, L. Q., Exarhos, G. J., Li, A. D. Q., 2004, J. Am. Chem. Soc., 126, 2656.