



**T.C.
AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK İYONİK SIVI FIRÇALARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DAMLA BALÇAL

OCAK

DAMLA BALÇAL

KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2023

**POLİMERİK İYONİK SIVI FIRÇALARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Damla BALÇAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ**

**AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

Yüksek Lisans Tezi Kabul ve Onay Sayfası

Damla BALÇAL tarafından hazırlanan “Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

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

.....

Başkan: Doç. Dr. Ergin YALÇIN

Mühendislik Temel Bilimleri Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

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

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Serhad TİLKİ

Kimya Anabilim Dalı, Amasya Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 27/01/2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ümit YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Damla BALÇAL

27/01/2023

POLİMERİK İYONİK SIVI FIRÇALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Damla BALÇAL

AMASYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Yeni yüzey teknolojilerinin geliştirilmesi, çeşitli ara yüzey özelliklerinin hassas kontrolünü gerektirir. Özellikle polimer fırçalar gerek kullanım alanları gerekse yüzey özelliklerini kontrol etmek için artan bir ilgi görmektedir. Bu çalışmada, imidazolyum içeren monomerlerin sentezinin ardından, polimerik iyonik sıvı fırçalar RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Farklı karşıt iyonlara sahip poli(iyonik sıvı) fırçaların XPS, TOF-SIMS, AFM ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, karşıt iyon türüne bağlı olarak yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir.

Sayfa Adedi	: 60
Anahtar Kelimeler	: Polimer Fırçalar, İyonik Sıvılar, Polimerik İyonik Sıvılar
Danışman	: Doç. Dr. Serkan DEMİRCİ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC IONIC LIQUID BRUSHES

(M. Sc. Thesis)

Damla BALÇAL

AMASYA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

The development of new surface technologies requires precise control of various interface properties. In particular, polymer brushes are gaining increasing attention both for their usage areas and for controlling surface properties. In this study, after the synthesis of imidazolium-containing monomers, polymeric ionic liquid brushes were synthesized by RAFT polymerization. It was characterized by XPS, TOF-SIMS, AFM, and water contact angle measurements of poly(ionic liquid) brushes with different counterions. As a result, it was observed that the surface morphology changed depending on the counterion type.

Number of pages : 60
Keywords : Polymer Brushes, Ionic Liquids, Polymeric Ionic Liquids
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan DEMİRCİ

ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda beni tecrübeleri ve bilgileriyle yönlendiren gerek laboratuvar çalışmalarım gerekse tez yazımında yardımlarını esirgemeyen, birlikte çalışma fırsatı bulduğum için kendimi şanslı hissettiğim değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Serkan Demirci'ye teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte bilgi ve tecrübesiyle her daim yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve motivasyonumu hep yüksek tutan Sayın Doç. Dr. Selin Kınalı Demirci'ye teşekkür ederim.

Hayatımı paylaştığım ve her zaman beni destekleyen, sabır ve hoşgörüsüyle daima yanımda bulunan sevgili eşime, onlara örnek olmak adına çıktığım bu yolda çocuklarıma, manevi desteğini hep hissettiğim ve hayatım boyunca her daim yanımda olduğunu bildiğim anneme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMER FIRÇA.....	3
2.1. Polimer Fırçaların Özellikleri.....	4
2.2. Polimer Fırçaların Sentezi.....	5
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	5
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	6
2.3. Polimer Fırça Çeşitleri.....	7
2.4. Kontrollü/Yaşayan Polimerleşme.....	8
2.4.1. Nikroksit aracılı polimerizasyon.....	10
2.4.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu.....	10
2.4.3. Tersinir katılma ayrılma zincir transfer polimerizasyonu.....	11
2.5. Polimer Fırçaların Karakterizasyonu.....	14
2.6. İyonik Sıvılar.....	15
2.6.1. İyonik sıvıların özellikleri.....	16
2.7. Polimerik İyonik Sıvılar.....	19

Sayfa

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
3.2. 1-Vinilbenzil-3-bütülimizolyum Bromür (VBImBr) Sentezi	24
3.3. 4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik Asit Süksinik Ester Sentezi.....	25
3.4. Organik Moleküllerin Karakterizasyonu.....	25
3.5. Silikon Yüzeylerin Temizlenmesi ve Amin Yüzeylerin Hazırlanması	25
3.6. RAFT Ajanının Yüzeye Immobilizasyonu	26
3.7. Polimerik İyonik Sıvı (PIL) Fırçaların Sentezi ve Karşıt İyon Değişimi.....	26
3.8. Yüzeylerin Karakterizasyonu	26
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	28
4.1. 1-Vinilbenzil-3-bütülimizolyum Bromür (VBImBr) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	28
4.2. 4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik Asit Süksinik Ester Sentezi ve Karakterizasyonu.....	30
4.3. RAFT Ajanı Bağlı Yüzeylerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	32
4.4. Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu	37
4.5. Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Yüzey Morfolojisi Üzerine Karşıt İyon Etkisi.	42
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR.....	45
EKLER	52
EK-1. Si-NH ₂ yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu.....	53
EK-2. Si-RAFT yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu.....	54
EK-3. Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu	55
EK-4. Si-PILBF ₄ polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif TOF-SIMS tam spektrumu.....	56

	Sayfa
EK-5. Si-PILBF4 polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait pozitif TOF-SIMS tam spektrumu.....	57
EK-6. Si-PILTFSI polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif TOF-SIMS tam spektrumu.....	58
EK-7. Si-PILTFSI polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif TOF-SIMS tam spektrumu.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	60



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerlerin konformasyonu	4
Şekil 2.2. Makromoleküller arasındaki uzaklık ve jirasyon yarıçapına bağlı konformasyonlar	5
Şekil 2.3. Yüzeye aşılama yöntemi	6
Şekil 2.4. Yüzeyden aşılama yöntemi	7
Şekil 2.5. Farklı polimer fırça yapıları	8
Şekil 2.6. Blok kopolimer örnekleri	9
Şekil 2.7. NMP yönteminin mekanizması	10
Şekil 2.8. ATRP mekanizması	11
Şekil 2.9. RAFT ajanlarında kullanılan R ve Z grupları	12
Şekil 2.10. RAFT mekanizması	13
Şekil 2.11. İyonik katı ile iyonik sıvılar arasındaki farklılıklar	16
Şekil 2.12. İyonik sıvıların yapısında kullanılan katyon grupları	17
Şekil 2.13. İyonik sıvıların yapısında kullanılan anyon grupları	18
Şekil 2.14. İyonik sıvıların kullanım alanları	18
Şekil 2.15. PIL mekanizması	20
Şekil 3.1. Monomer sentezinde ve polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal yapıları	24
Şekil 4.1. Polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezi	28
Şekil 4.2. VBImBr sentezi.....	29
Şekil 4.3. (a) N-Bütylimidazol ve (b) VBImBr'nin FT-IR spektrumları.....	29
Şekil 4.4. VBImBr'nin ¹ H NMR spektrumları	30
Şekil 4.5. 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik ester sentezi	31

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik esterin ^1H NMR spektrumu	32
Şekil 4.7. Si-NH ₂ yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu	33
Şekil 4.8. Si-NH ₂ yüzeyine ait C 1s bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu	34
Şekil 4.9. Si-NH ₂ yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu	34
Şekil 4.10. Si-RAFT yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu	35
Şekil 4.11. Si-RAFT yüzeyine ait C 1s bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu.	36
Şekil 4.12. Si-RAFT yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu	37
Şekil 4.13. Si-PILBr yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu	38
Şekil 4.14. Si-PILBr yüzeyine ait C 1s ve N 1s bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu	38
Şekil 4.15. Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu	39
Şekil 4.16. Si-PILBF ₄ yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu	40
Şekil 4.17. Si-PILNTFS yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu	41
Şekil 4.18. Si-PILBr (a), Si-PILBF ₄ (b) ve Si-PILTFSI (c) yüzeylerine ait iki boyutlu AFM görüntüleri	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, yanda açıklamaları verilmek üzere aşağıda listelenmiştir.

Kısaltmalar	Açıklama
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
CE	Kılcal elektroforez
APTES	(3-aminopropil) trietoksisilan
ACVA	4,4-azobis(4-siyanovaleik asit
GC	Gaz kromatografisi
IL	İyonik sıvı
R_g	Jirasyon yarıçapı
CLRP	Kontrollü/yaşayan polimerleşme
D	Makromoleküller arası uzaklık
NMP	Nitroksit aracılı polimerizasyon
DP_n	Polidispersite indeksi
PIL	Polimerik iyonik sıvı
¹H NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
CPAD	4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit
RAFT	Tersinir katılma ayrılma zincir transfer polimerizasyonu
TOF-SIMS	Uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi
SIP	Yüzey tarafından başlatılan polimerizasyon
VImC₄Br	1-vinyl-3-buthylimidazolium bromide
VBB	4-vinilbenzil bromür

Kısaltmalar**Açıklama****ATR**

Zayıflatılmış toplam yansıma

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi



1. GİRİŞ

Günümüzde sentetik polimerler hayatımızdaki çok sayıda nesnenin ve malzemenin önemli bir parçasıdır. Son yıllarda polimer bilimi, temel keşifler ve başarılar sayesinde modern ve çok disiplinli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Polimer fırçalar ise bir uçtan düzlemsel veya küresel bir katı yüzeyine bağlanan polimer zincirleridir (Zhang ve Müller, 2005).

“Aşılama” yöntemiyle yüzeye bağlı polimer fırçaların sentezi giderek ilgi toplamaya başlamıştır. Araştırmacılar, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımının daha iyi kontrolünü sağlamak ve çeşitli yapılarda fonksiyonelleştirilmiş fırçaları sentezlemek için yaşayan polimerizasyon yöntemlerini kullanmışlardır. Katyonik, anyonik, halka açılma, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), azot vasıtalı polimerizasyon (NMP) ve tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu yaşayan/canlı polimerizasyon yöntemlerindendir. Son birkaç yılda yapılan çalışmalar RAFT polimerizasyonun hem çok çeşitli monomerlerle çalışılabilmesi hem de reaksiyon koşullarına uyumluluğundan dolayı çok yönlü bir süreç olduğunu göstermiştir (Yuan, Li, Lü, ve Shi, 2007).

RAFT polimerizasyonu diğer polimerleşme yöntemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. NMP yöntemi gibi 100 °C’ gibi yüksek sıcaklıklara gerek duymamakta ve oda koşullarında bile polimerizasyon gerçekleşmektedir. ATRP’ ye göre ise safsızlıklara ve suya karşı daha toleranslıdır. Hem bu özellikleri hem de elde edilen polimerlerin dar polidispersite indeksine sahip olması, fırçaların homojen dağılım göstermesi gibi özelliklerinden dolayı RAFT yöntemi giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada verilen özelliklerinden dolayı polimerizasyon tekniği olarak RAFT kullanılmıştır.

İyonik sıvılar (IL), erime noktaları 100 °C’ den düşük, kimyasal kararlılıkları ve düşük yanıcılıkları olan, buhar basınçları düşük, yüksek iletkenliğe ve geniş elektrokimyasal özelliklere sahip organik tuzlardır (Pont, Marcilla, Meatza, Grande ve Mecerreyes, 2009). Gösterdikleri bu benzersiz özellikler ve yeşil çözücü olmasından dolayı son yıllarda oldukça

popüler hale gelmişlerdir. Bu sıvıların yapısında kullanılan anyon ve katyonların değiştirilmesiyle çok çeşitli özelliklere sahip ve çok fazla sayıda IL üretilmektedir.

İyonik sıvıların çözücü olarak kullanılabilmesi sayesinde bu çözücüler tercih edilerek zor boyutlara, morfolojilere ve işlevselliklere sahip polimer malzemeler üretilmektedir (Nulwala, Mirjafari ve Zhou, 2018). IL'lerin bazı kimyasal gruplarına sahip polimerlerin işlevselleştirilmesi sayesinde poli(iyonik sıvı) olarak da adlandırılan polimerik iyonik sıvıların geliştirilmesini sağlamıştır (Mecerreyes, 2011). Poli(iyonik sıvı)lar, iyonik sıvıların bazı fiziksel ve viskoelastik özelliklerini taşımaktadırlar. Bu benzersiz özellikleri makromoleküler özelliklerle birleştirirler. PIL'ler, polimer kimyası, malzeme bilimi, gaz ayırma/depolama/taşıma ve elektrokimyada ortaya çıkan disiplinler arası bir konu haline gelmiştir (Nulwala ve diğerleri, 2018).

Polimerik iyonik sıvılar (PIL); kullanılan katyonlar, anyonlar, farklı polimer omurgaları ve mimarileri arasındaki potansiyel kombinasyonlar ile farklı bilim ve teknoloji alanlarında yoğun bir ilgiye sahiptir. Bununla beraber, yapılan çalışmalar PIL'lerin özelliklerinin geliştirilmesi ve potansiyel uygulama alanlarının artmasına yardımcı olmaktadır (Mecerreyes, 2011).

Bu bilgiler ışığında sunulan tez kapsamında, polimerik iyonik sıvı fırçalar RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerik iyonik sıvı fırça sentezinin her basamağında yüzeyler, XPS, TOF-SIMS, AFM ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Polimerik iyonik sıvıların sentezinin ardından karşıt iyonların morfoloji üzerine etkisinin incelenmesi için üç farklı anyon belirlenmiş ve anyonlarının değiştirilmesinin ardından polimerik iyonik sıvı fırçalar XPS, TOF-SIMS, AFM ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

2. POLİMER FIRÇA

Polimer fırça; ince bir polimer kaplama olarak tanımlanabilir. Yüzeye yeterince yoğun olarak bağlanabilen ve arayüz özellikleri kontrol edilebilen polimer zincirler topluluğudur (B. Zhang, Luo, W. Zhang ve Liu, 2022). Kullanılan yüzeyler; cam, silika, altın ya da koloidal parçacıklar olabilmektedir. Polimer fırçalar, başka bir polimer zincirine (tek boyutlu), düzlemsel (iki boyutlu), küresel veya silindirik (üç boyutlu) bir katının yüzeyine kovalent veya kovalent olmayan bağlarla yoğun bir şekilde bağlanmış makromoleküllerdir (Feng ve Xiaoyu, 2018).

Polimer fırçaların yüzeylerinin modifiye edilebilmesi ve yüzey özelliklerinin geliştirilebilmesi sayesinde farklı boyutlarda, bileşimlerde ve farklı yapısal özelliklerde fırçalar sentezlenebilmektedir. Fırçaların çeşitlenebilirliği ve gergin yapıları benzersiz fizikokimyasal avantajlar sağlar (Yin, Liu ve Zhang, 2021). Fonksiyonelleştirilebilen polimer fırçalar birçok yeni özellik kazanmıştır. Bunlardan bazıları;

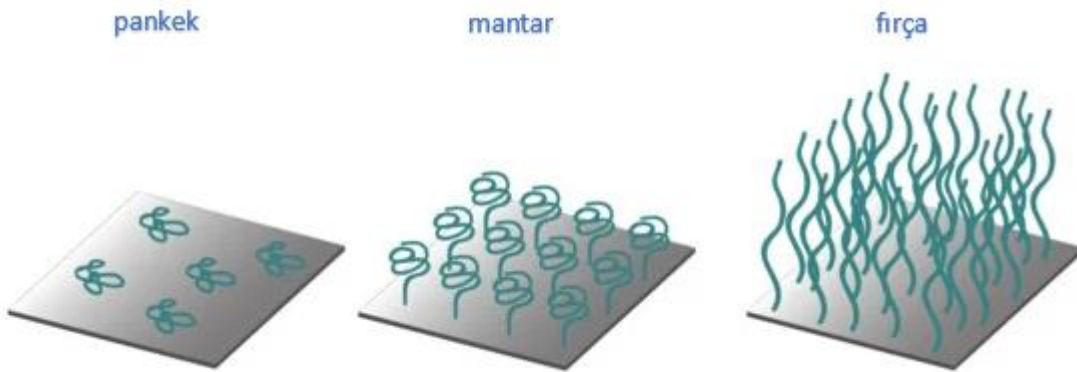
- ✓ Difüzyon kontrolü,
- ✓ Sterik itici kuvvetlerin düzenlenmesi,
- ✓ Dış uyaranlara yanıt olarak faz ayırımının kontrolü,
- ✓ Islatma kontrolü,
- ✓ Protein kontrolü ve hücre adsorpsiyonu,
- ✓ Moleküllerin adsorpsiyonu,
- ✓ Yağlama ve flokülasyon kontrolüdür (Brittain ve Minko, 2007).

Sahip oldukları bu özellikler sayesinde polimer fırçalar biyomedikal taşıyıcılıkta, kirlenme önleyici kaplamalarda ve enerji depolama sistemlerinde kullanım alanı bulmaktadır. Polimer fırçaların moleküler yapısı ve başka moleküllerle verdikleri tepkimeler incelenmektedir. Bu tepkimeler hakkında daha fazla bilgi edinildikçe uygulamaları ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. (Yin ve diğerleri, 2021).

2.1. Polimer Fırçaların Özellikleri

Polimerlerin konformasyonu, kullanılan polimerin türüne, tutunma yoğunluğuna ve polimer zincirin yüzeyle arasındaki etkileşimlere ve etkileşimlerin kuvvetine bağlı olarak farklılıklar gösterir (Reese ve Boyes, 2021). Polimer fırçaları benzersiz kılan polimer zincirlerinin yoğunluğuna bağlı yapısal özellikleridir (Nakamura, 2021). Düşük bağlanma yoğunluğunda “pankek” ve “mantar” konformasyonu oluşurken bağlanma yoğunluğunun artması ile “fırça” konformasyonu meydana gelir.

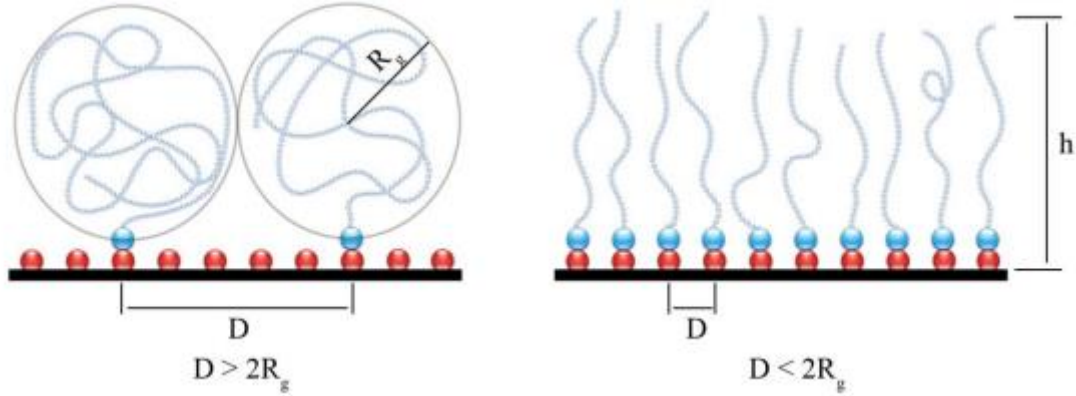
Mantar konformasyonunda; polimer ile yüzey arasında etkileşim zayıftır. Bu yapılarda sterik engel azdır ve fırçalar yeteri kadar alana sahiptirler. Bu yüzdede yukarı doğru genişleyerek uzanırlar. Pankek konformasyonunda ise polimer ile yüzey arasındaki etkileşim fazladır ve bu nedenle yüzey üzerinde katlar oluşturur. Fırça yapısında ise zincirler arasındaki uzaklık, polimer zincirlerin uzunluklarından küçüktür. Yani sık istiflenmiş zincirler aralarındaki etkileşimi azaltmak için fırçalar birbirinden uzaklaşır ve sterik etkinin azaltılması amacıyla fırçalar yüzeye dik olarak uzamaya başlar böylece fırça konformasyonu meydana gelir (Stetsyshyn ve diğerleri, 2020a). Şekil 2.1’de polimerlerin konformasyonları verilmektedir (Hildebrandt ve diğerleri, 2020).



Şekil 2.1. Polimerlerin konformasyonu (Hildebrandt ve diğerleri, 2020)

Mantar ve fırça konformasyonu elipsometrik kalınlıklar yardımıyla belirlenebilir. Buna göre belirlenen makromoleküller arası uzaklık (D) ve jirasyon yarıçapı büyüklükleri kıyaslanır. Eğer;

- $D > 2R_g$ ise yani makromoleküller arası uzaklık jirasyon yarıçapının iki katından büyükse “mantar” konformasyonunda
- $D < 2R_g$ ise yani makromoleküller arasındaki uzaklık jirasyon yarıçapının iki katından küçükse “fırça” konformasyonunda oluşmuşlardır (Demirci, 2011). Şekil 2.2’de konformasyonlar belirtilmiştir.



Şekil 2.2. Makromoleküller arasındaki uzaklık (D) ve jirasyon yarıçapına bağlı konformasyonlar (Demirci, 2011)

2.2. Polimer Fırçaların Sentezi

Polimer fırçaların sentezi fiziksel yani kovalent olmayan adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon yoluyla gerçekleşir (Li, Xu, Wang, ve Gautrot, 2020).

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, fonksiyonel grup içeren makromoleküllerin yüzeydeki gruplarla elektrostatik etkileşimlerle, hidrojen bağlarıyla veya Van der Waals kuvvetleriyle tutunmasıdır. Bu yöntemle elde edilen fırçalar düşük bağlanma yoğunluğuna sahiptir. Yüksek fırça yoğunluğuna ulaşabilmek için termodinamik olarak kontrol edilmelidir (Wójcik, Wolski, Zapotoczny, 2021).

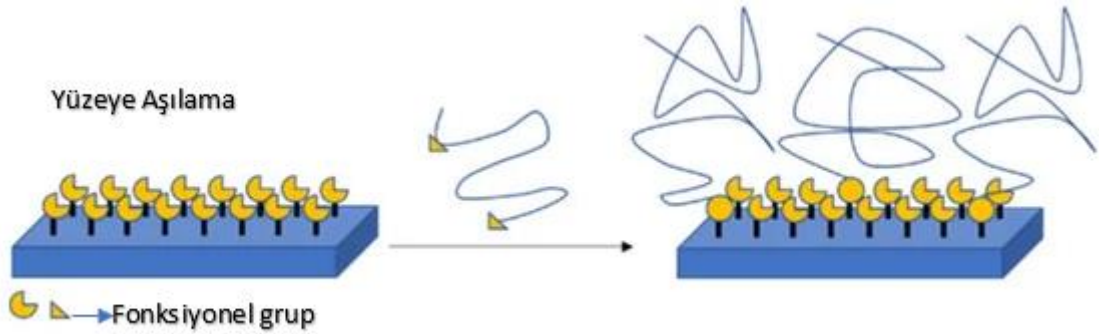
Bu yöntemin dezavantajı vardır. Fiziksel adsorpsiyonda işlem sırasında yüzeyde desorpsiyon meydana geldiği için yöntem çok tercih edilmemektedir (Erkmen, 2014).

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon yönteminde yüzey ile polimerin kovalent bağ ile tutunması sağlanır. Bu yöntemle polimer fırçalar “yüzeye aşılama”, “yüzeyden aşılama” ve “yüzey boyunca aşılama” olarak üç farklı şekilde oluşmaktadır.

Fırça aşılama malzeme yüzeylerini uyarlamak ve büyüleyici fizikokimyasal özellikler katmak için en basit ve en etkili yöntemlerdendir (Yang ve diğerleri, 2021). Difüzyon kontrolü, ıslatma kontrolü, protein kontrolü ve hücre adsorpsiyonu, yağlama özellikleri fırçalara kazandırılabilen özelliklerden bazılarıdır (Brittain ve Minko, 2007).

- ✓ Yüzeye Aşılama Yöntemi: “Grafting-to” olarak bilinen bu yöntemde katı malzemenin yüzeyi polimerizasyondan önce uygun koşullarda fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilir (Bolados ve diğerleri, 2021). Fonksiyonellenen katı yüzeyin makromoleküllerle kimyasal adsorpsiyonu sağlanarak aşılama gerçekleştirilir (Stetsyshyn ve diğerleri, 2020b). Yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir.



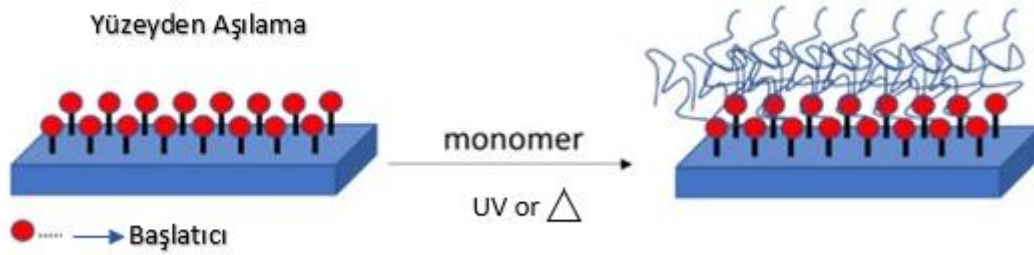
Şekil 2.3. Yüzeye aşılama yöntemi (Mueller, Bandl ve Kern, 2022)

Elde edilen polimer fırçalar sterik etki nedeniyle düşük bağlanma yoğunluğuna sahiptir. Polimer moleküllerinin ağırlığının artması ile bağlanma yoğunluğu düşmektedir. Ayrıca bu yöntem çok işlevli yüzey değiştiricileri gerektirmektedir (Bolados ve diğerleri, 2021).

Fakat yine de bazı avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. En büyük avantajı polimerlerin tam olarak karakterize edilebilmesidir. Elde edilen polimerlerin moleküler ağırlık dağılımının dar olması fırçaların iyi tanımlanmış olmasını sağlar. Bu yöntemle çeşitli gözenekli yapılar yanında fonksiyonel nanopartiküller sentezlenebilmektedir. Yüzeye

aşılama yöntemi görece basit olması nedeniyle özellikle biyomedikal alanda sıklıkla kullanılmaktadır (Muller, 2016; Zdyrko ve Luzinov, 2011).

- ✓ **Yüzeyden Aşılama Yöntemi:** Bu yöntemde önceden belirlenmiş başlatma bölgesine yani yüzeye, makro başlatıcılar sabitlenir ve ardından polimer zincirinin yüzeyde büyümesi sağlanır (Peng ve Bhushan, 2012). Bu yöntem “Yüzeyde Başlatılan Polimerizasyon” (SIP) olarak adlandırılmaktadır (Ayres, 2010). Ayrıca “Grafting-from” olarak da bilinmektedir. Mekanizması Şekil 2.4’ de verilmiştir.



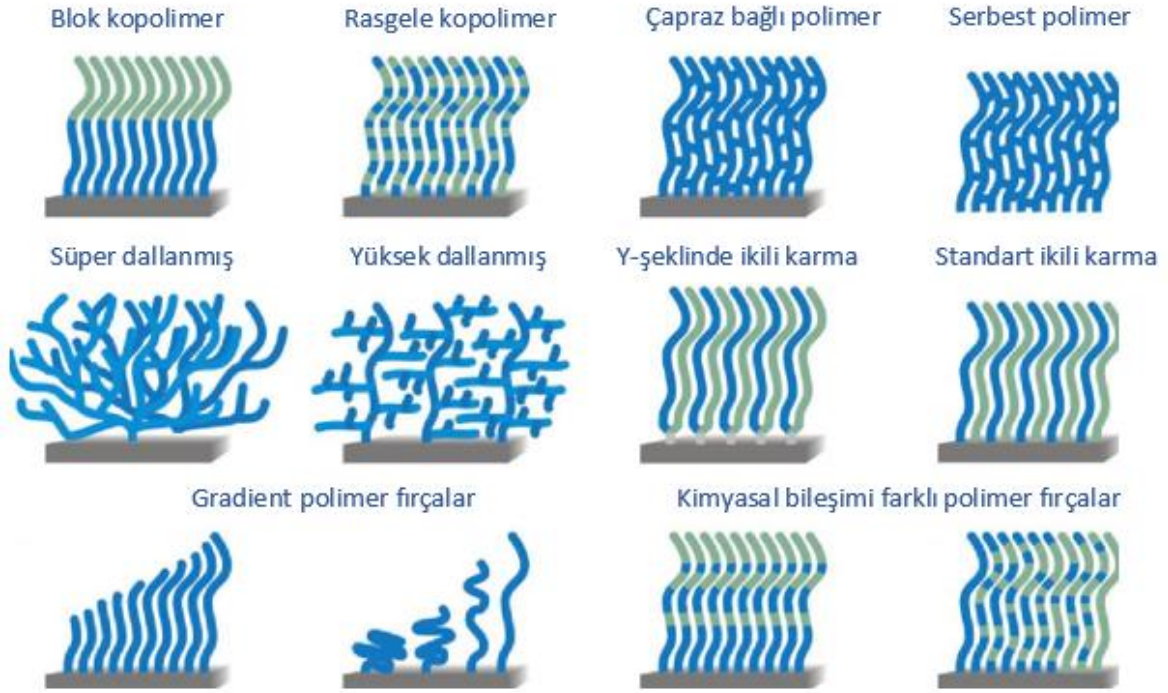
Şekil 2.4. Yüzeyden aşılama mekanizması (Mueller ve diğerleri, 2022)

Fırçaların bileşimi ve uzunluğu polimerizasyon sırasında kontrol edilebilir ve uyarlanabilir. Yeterince yüksek yoğunluklu, sık istiflenmiş ve gergin yapılı fırçalar sentezlenebilmektedir (Britain ve Minko, 2007; Mullner, 2016; Peng ve Bhushan, 2012).

Yaşayan polimerizasyon yöntemlerinin sıklıkla kullanıldığı bir yöntemdir (Chen, Ferris, Zhang, Ducker ve Zauscher, 2010). Bu yöntemle elde edilen polimer fırçalar kendi kendini temizleyen yüzey uygulamalarında olağanüstü performans göstermektedir (Higaki, 2017). Bununla beraber polimer fırçalar, yapıştırıcı maddeler, nanokompozitler, biyomimetik yüzeyler ve kromatografi alanlarda da kullanılabilmektedir (Yılmaz, 2016).

2.3. Polimer Fırça Çeşitleri

Yüzeyde başlatılan polimerleşme yöntemleriyle farklı yapı ve konformasyona sahip fırçalar sentezlenebilmektedir. Farklı polimer fırça yapıları Şekil 2.5’de şematik olarak verilmiştir.



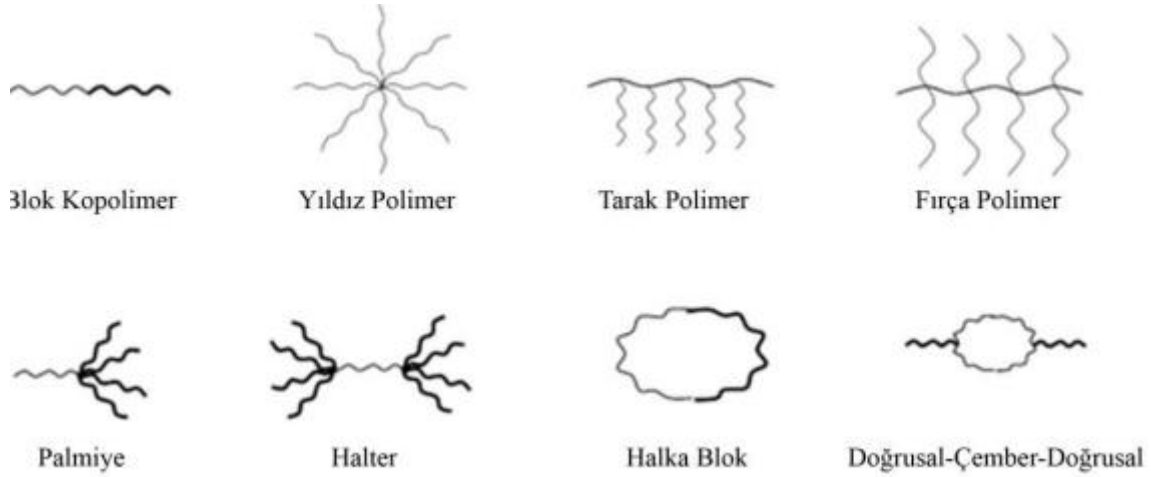
Şekil 2.5. Farklı polimer fırça yapıları (Barbey ve diğerleri, 2009)

2.4. Kontrollü/Yaşayan Polimerleşme

Yaşayan polimerleşme ilk olarak 1956 yılında Michael Szwarc tarafından kullanılmıştır. Stirenin anyonik polimerleşmesinde polimerizasyon ortamdaki monomerin tamamının tükeninceye kadar devam etmiştir (Demirci, 2011).

“Yaşayan” ve “Kontrollü” terimleri birbirinden farklı anlamlar içermektedir. Yaşayan terimi “Canlı” polimerizasyonu ifade etmektedir. Tüm polimer zincirleri polimerizasyon başlangıcında oluşturulur ve büyüme monomerler tükenene kadar homojen olarak devam eder (Nicolas ve diğerleri, 2013). Kontrol terimi ise polimerizasyonun yani zincir özelliklerinin değiştirilebilir ve kontrol edilebilir olmasını ifade etmektedir. Fırça arın moleküler ağırlığı ve kalınlığının kontrolü ortama eklenen serbest radikallerin kontrolü ile sağlanmaktadır (Brinks, 2009). Her ne kadar anlamları farklı olsa da yapılan son çalışmalarda ortak bir dilin oluşması açısından bu iki terim bir arada kullanılmaktadır (Darling ve diğerleri, 2000). Bu yöntem için CLRP (Controlled/Living Radical Polymerization) kısaltması kullanılmaktadır.

Canlı/Kontrollü polimerizasyon, istenilen makro yapıya ve dar polidispersite indeksine sahip polimerlerin sentezlenmesini sağlar. Makro yapıların kontrol edilebilmesi sayesinde iki ve üç bloklu polimerler, yıldız polimerler ve tarak benzeri aşı polimerlerin sentezlenmesini kolaylaştırmaktadır (Cunningham, 2002; Cunningham, 2008). CLRP tekniğiyle elde edilebilen polimer çeşitleri Şekil 2.6’da verilmiştir.

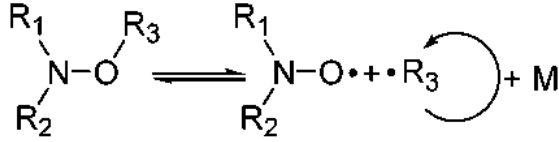


Şekil 2.6. CLRP ile sentezlenebilen polimerler (Feng, Lu, Wang, Kang ve Mays, 2017)

En bilinen CLRP teknikleri, Nikroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Ekleme Parçalanma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu yöntemleri verilebilir.

2.4.1. Nikroksit aracılı polimerizasyon (NMP)

Bu yöntemde polimerleşme kontrollü, büyüyen ve aktif radikal ile nitroksit arasındaki çift yönlü ilerleyebilen bir mekanizma ile sağlanmaktadır (Nicolas ve diğerleri, 2013). Nikroksit radikali diğer radikallerle bağ kurar ve radikal derişimi düşürülür böylece polimerleşme kontrollü olarak sonlandırılır (Hawker, Barclay, Orellana, Dao ve Devonport, 1996). NMP yöntemi şematik olarak Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. NMP yönteminin mekanizması (Audran, Bagryanskaya, Marque ve Postnikov, 2020)

NMP yöntemi için iki farklı prosedür bulunmaktadır. Unimoleküler proses başlatıcı olarak alkoksiamin kullanılmasıdır. Alkoksiamin içermeyen başlatıcıların (azo veya peroksit) varlığında bimoleküler proses gerçekleşmektedir (Brinks, 2009).

Başlangıçta stirenik monomerlerin kullanımıyla sınırlanan NMP yöntemi alkoksiamin başlatıcıların ortaya çıkmasıyla kullanım aralığı genişlemiştir. Bu başlatıcılara akrilatlar, alkilamidler ve hatta metakrilatların da eklenmesiyle NMP kullanımı ivme kazanmıştır. NMP yalnızca polimer zincir uzunluğu, bileşimi ve topolojisi üzerinde hassas kontrole izin vermekle beraber yüzey ve arayüz mühendisliği için verimli bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Beyou ve Bourgeat-Lami, 2021).

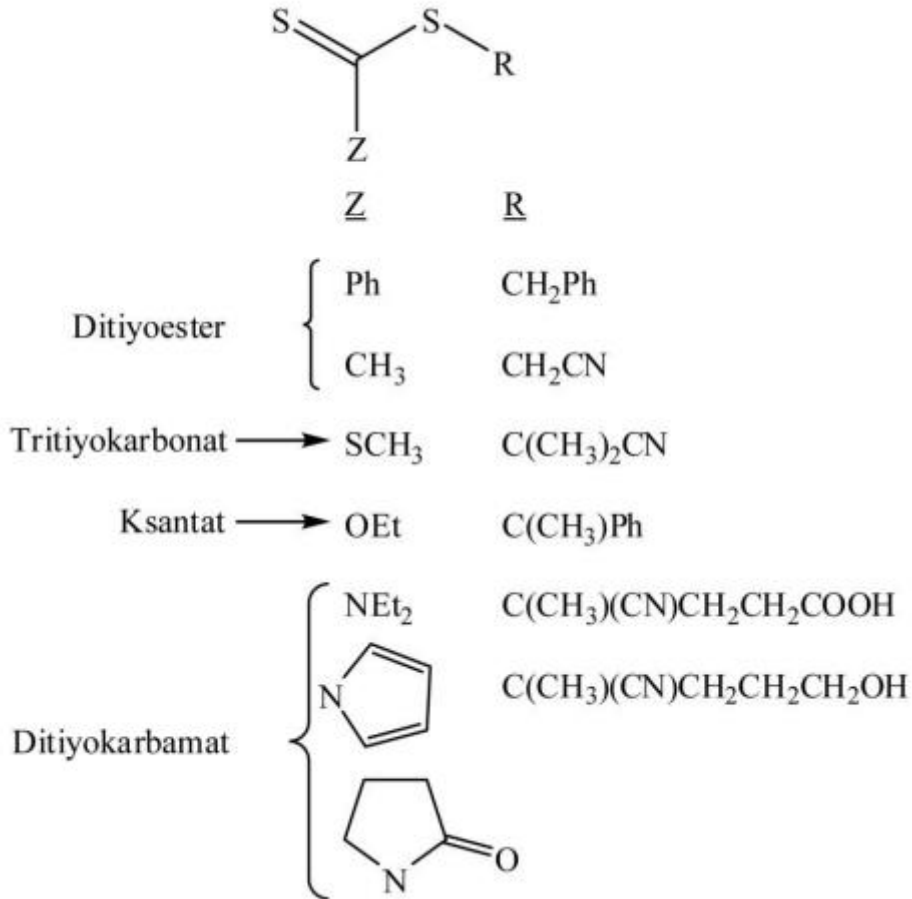
NMP birçok kullanım alanı bulmuştur. Çeşitli lateksler, biyo-hibrit kompozitler, organik fotovoltaiik malzemeler ve fotolitografik malzemelerin sentezinde de kullanılmaktadır (Marić, 2020).

2.4.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile polimerlerin molekül ağırlıkları, moleküler ağırlık dağılımları ve moleküler yapıları kontrol edilebilmektedir (Magenau, Strandwitz, Gennaro ve Matyjaszewski, 2011). Polimerizasyonun kontrolü radikal ile halojenür arasındaki tersinir atom transferi ile gerçekleştirilir.

Bu yöntem NMP' ye benzetmekle beraber burada Nikroksitler yerine halojen iyonları kullanılmaktadır. Şekil 2.8'de yönteme ait mekanizma verilmiştir. ATRP yöntemi katalitik bir süreçtir (Krys ve Matyjaszewski, 2017). $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ ve $\text{X}-\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ geçiş metalleri bu sürece eşlik etmektedir. Çalışılan diğer metaller arasında Ru, Fe, Os, Mo bulunur. Cu kompleksleriyle katalize edilen pasif polimerler aktif hale getirilerek zincirlerin büyümesi hızlı ve eşzamanlı olarak sağlanır (Matyjaszewski, 2012).

gruplar seçilirken bazı hususlara dikkat edilmelidir. R grubu zincir büyümesini yeniden başlatabilmelidir. Z grubu ise C=S bağıını aktive eden gruptur (Demirci, 2011; Gaynor, Wang, ve Matyjaszewski, 1995). RAFT yönteminde kullanılan ajan yapısı ve kullanılan R ve Z grupları Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. RAFT ajanlarında kullanılan R ve Z grupları (Demirci,2011)

RAFT mekanizması beş aşamalı bir süreçtir. RAFT mekanizması Şekil 2.10’da verilmiştir.

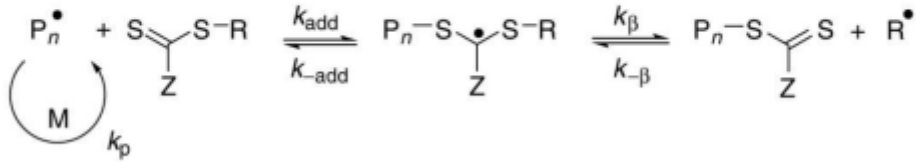
- 1. Aşama: Başlama sürecidir. Polimer zincirleri ($\text{Pn}^\bullet$) başlatılır.
- 2. Aşama: İlk RAFT ajanını içeren bir ön dengedir. Bu denge sadece polimerizasyonun ilk aşamalarında etkili olacaktır. Başlatılan polimer zincirlerine ($\text{Pn}^\bullet$) tiyokarboniltiyo bileşiği eklenir böylece ara radikal parçalanarak yeni radikali ($\text{R}^\bullet$) oluştururlar.
- 3. Aşama: Yayılma ve yeniden başlatma sürecidir. Yeni oluşan radikaller ($\text{R}^\bullet$) monomerlerle (M) reaksiyona girerek radikalleri ($\text{Pm}^\bullet$) meydana getirirler.

- 4. Aşama: Ekleme – parçalanma dengesinin kurulduğu basamaktır. Aktif olarak çoğalan radikallerle ($P_n^\bullet$ ve $P_m^\bullet$) hareketsiz tiyokarboniltiyo zincirler arasında hızlı bir denge kurulur. Bu denge tüm zincirlerin eşit büyümesini sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerlerin sentezlenmesine izin verir.
- 5.Aşama: Bimoleküler sonlandırma basamağıdır. Zincirlerin çoğu RAFT uç grubunu taşır ve kararlı ürünler olarak izole edilebilir (Destarac, 2011; Quinn, Morsley ve Davis, 2001).

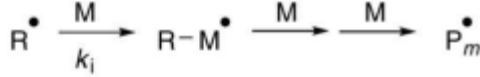
Başlama Basamağı



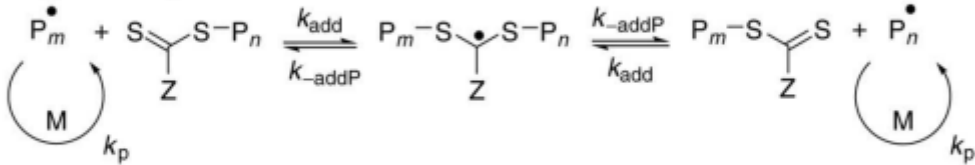
Zincir Transfer Basamağı



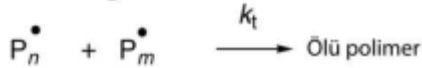
Yeniden Başlama Basamağı



Zincir Dengesi Basamağı



Sonlanma Basamağı



Şekil 2.10. RAFT mekanizması (Demirci, 2011)

RAFT polimerizasyonu, diğer LCRP teknikleri ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajları ile öne çıkmaktadır. Safsızlıklara ATRP ye göre daha toleranslıdır. Farklı türde monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilir (Rosenbaum,2001). Ayrıca sulu ve organik ortamlarda hem yüksek sıcaklıkta hem de oda sıcaklığında polimer sentezinde kullanılabilir (Liu ve diğerleri, 2007).

RAFT polimerizasyonu, polimer sentezi üzerine kontrolünün iyi olması, uygulanabilir monomer çeşidinin fazlalığı ve uygun reaksiyon koşulları nedeniyle en güçlü CLRP tekniği olduğu kanıtlanmıştır. Bu yolla üretilen polimerler ditiyoester uç grubu içerir. Bu da uç grup modifikasyonuna imkân sağlar (Pan ve diğerleri, 2010).

Blok kopolimer, gradyan kopolimer ve yıldız şekilli polimerler gibi karışık mimari yapıları polimerler RAFT polimerizasyonu ile sentezlenebilir.

2.5. Polimer Fırçaların Karakterizasyonu

Polimer fırçaların karakterizasyonu için önemli parametreler aşağıda verilmiştir.

- Moleküler ağırlığı,
- Bağlanma yoğunluğu,
- Mekanik ve viskoelastik özellikleri,
- Polimer fırçaların şişme davranışları,
- Elektronik özellikleri,
- Kimyasal bileşimleri ve yapısı,
- Fırça kalınlığı,
- Yüzey ıslanabilirliği (Bhayo, Yang ve He, 2022).

X- ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), polimer fırça yüzeylerinin temel bileşimini doğru bir şekilde belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Yüzey dönüşümlerini takip etmek için kullanılabilecek güçlü bir yüzey tekniğidir (Ayres, 2009). Metod katı örnekleri uyaran bir X-ışını demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar.

Uçuş süresi ikincil iyon kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) yüzey ve arayüz süreçlerinin analizinde önemli rol oynayan, yüksek yüzey duyarlılığına sahip bir kütle spektrometresi teknolojisidir (Hua, Xia ve Long, 2022). Bu strateji, kimyasal yüzey bileşimi hakkında çok

önemli bilgiler sağlar ve ayrıca seviye profillemeye analizine ve yüzey haritalamasına izin verir (Bhayo ve diğerleri, 2022). Moleküler bileşenleri ve bunların uzamsal dağılımlarını tanımlamak için TOF-SIMS kullanan ilk çalışma 1960'lara dayanmaktadır. TOF-SIMS ölçümlerini gerçekleştirirken numune yüzeyine püskürtmek için önce birincil iyon kaynakları (Ga^+ , Bi^{+3}) kullanılır ve üretilen çeşitli ikincil parçacıklar analiz edilir. Böylece iyonize olmuş element ve molekül bileşenlerinin hem derinliği hem de yanal bilgileri dedektöre ulaşır. Ayrıca numuneyi sürekli püskürterek numunenin 2D ve 3D bileşen dağılımları ortaya çıkarılabilir (Song ve diğerleri, 2022). TOF-SIMS, element tespiti için ppm aralığında ve substratlarına bağlı olarak yüzeyde adsorbe edilmiş proteinlerin tespiti için ng/cm^2 aralığında bir tespit limiti olan ultra hassas bir tekniktir (Gajos, Budkowski, Petrou ve Kakabakos, 2022).

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), polimer fırça yüzey morfolojisini ve bazı film kalınlıklarını görselleştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polimer fırçalarla metal komplekslerinin oluşumunu, fırçalarda faz geçişlerini ve fırçaların mikromekanik özelliklerini görselleştirmektedir. AFM, fırçalardaki nano boyutundaki özellikleri belirlemek için de uygundur (Ayres, 2009).

2.6. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar ilk kez Paul Walden tarafından sentezlenmiştir. 1914'te etilaminin derişik nitrik asitle tepkimesinden etilamonyumnitrat'ın $(\text{EtNH}_3)(\text{NO}_3)$ elde edilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirtilmesiyle ortaya çıkmıştır (Plechova ve Seddan, 2008).

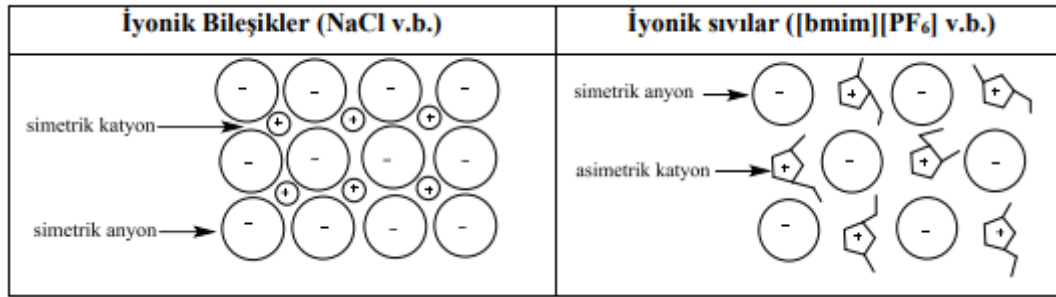
İyonik bileşikler yüksek erime noktasına sahip kristal yapıli katılardır. Fakat iyonik sıvılar erime noktaları $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında olan yani oda koşullarında sıvı halde bulunabilen ve modifiye edilebilen, ayarlanabilir fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip organik ve inorganik tuzlardır (Mecerreyes, 2011).

Son yıllarda, IL'lerin polimerizasyon proseslerinde; yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyonlarında (ATRP/RAFT) polimerizasyon ayrılmasını kolaylaştırılması olarak kullanılmaktadır. ATRP ve RAFT tekniklerinde IL'lerin çözücü olarak kullanılması, polimerlerin katalizörden ayrılmasını kolaylaştırır ve yan reaksiyonların derecesini azaltır (Lu, Yan ve Texter, 2009).

İyonik sıvılar ve iyonik katılar birbirinden farklı özellikler göstermektedirler. Bunlar incelenecek olursa;

- İyonik bileşiklerin erime noktaları yüksektir. Örneğin NaCl katısı 801 °C’ de erir. Bunun nedeni iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimin güçlü olmasıdır. Ayrıca NaCl katısında etkileşimin fazla olması iyonların sık istiflenmesine neden olur.
- İyonik sıvılarda ise iyonların büyük olmasından dolayı elektrostatik etkileşimler zayıftır. İyonlar sık istiflenemezler ve bu IL’lerin erime noktasının düşmesini sağlar. Örneğin; 1-etil-3-metylimidazolyum klorürün erime noktası 87 °C’dir (Özdemir, 2014; Ünver, 2016).

İyonik katılar ve iyonik sıvılar arasındaki yapısal farklılıklar Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.11. İyonik katı ile iyonik sıvılar arasındaki farklılıklar (Ünver, 2016)

2.6.1. İyonik sıvıların özellikleri

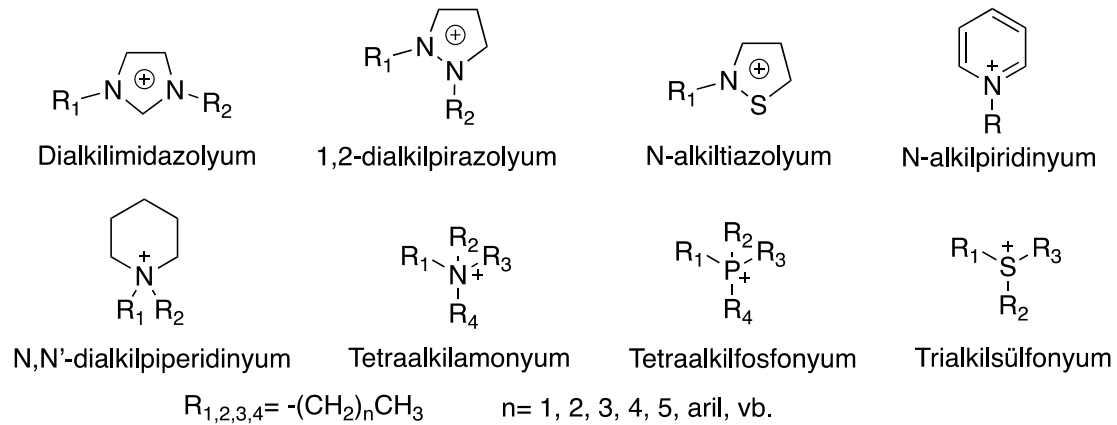
İyonik sıvılar; organik katyonlar ve organik veya inorganik yapıları anyonlardan oluşur (Green, Grubjesic, Leve ve Firestone, 2009). Buhar basınçları çok düşüktür. İyonik sıvıların genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

- ✓ Uçucu değildir.
- ✓ Düşük viskoziteye sahiptirler.
- ✓ Termal kararlılık gösterirler.
- ✓ Bozulmaya karşı dirençlidirler.

- ✓ Antistatik davranış gösterirler.
- ✓ Toksik değildir.
- ✓ Yeşil çözücülerdir. Atmosfere zarar vermezler.
- ✓ Antimikrobiyal ve analjezik özellikleri vardır.
- ✓ Çok işlevli tasarımı sıvılar için kompozitlerle birleştirilebilirler. Tüm bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar potansiyel çözücülerdir olarak kullanılmaktadırlar (Rogers, 2007; Welton, 2004).

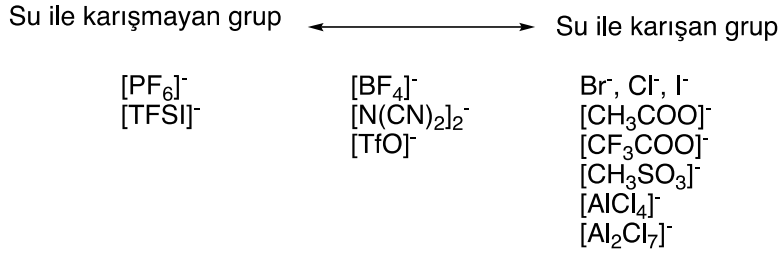
IL'ler tipik olarak imidazolyum, pirrolidinyum, piridinyum, tetraalkilamonyum ve tetraalkilfosfonyum iyonları gibi büyük organik katyonlar ve halojenürler (Br, Cl), tetrafloroborat (BF_4), heksaflorofosfat (PF_6) olmak üzere küçük inorganik veya organik anyonlar içerir (Mallakpour ve Rafiee, 2011). İyonik sıvıların yapısında kullanılan katyon grupları Şekil 2.12'de verilmiştir. Anyon grupları ise Şekil 2.13'de verilmiştir. Anyon ve katyonların farklı kombinasyonları ile farklı özelliklere sahip oldukça fazla sayıda iyonik sıvı elde edilebilir.

Katyonlar



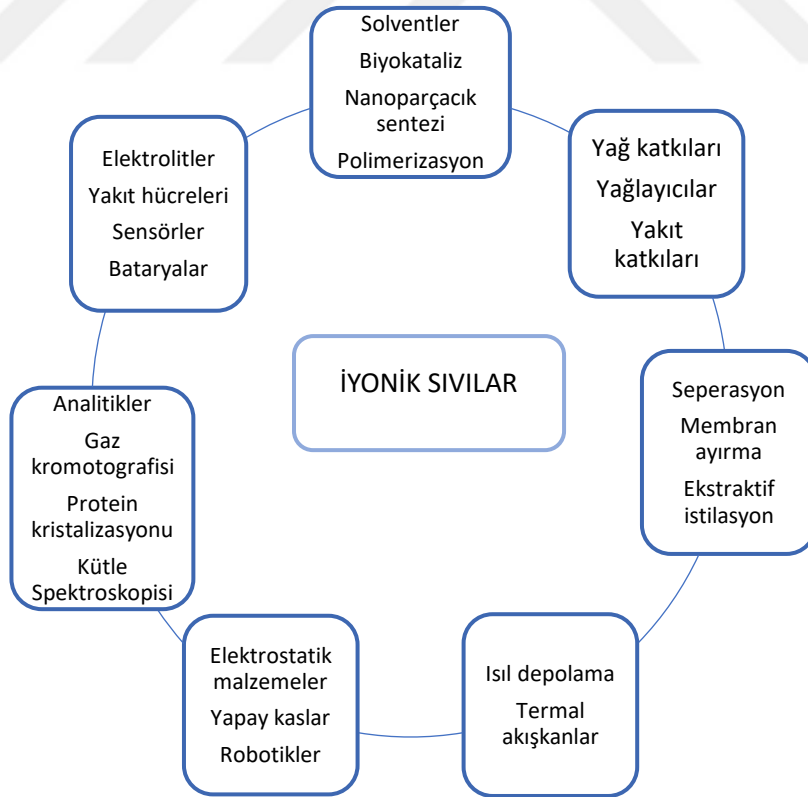
Şekil 2.12. İyonik sıvıların yapısında kullanılan katyon grupları

Anyonlar



Şekil 2.13. İyonik sıvıların yapısında kullanılan anyon grupları

İyonik sıvılar günümüzde, sentez, kataliz, hücre biyolojisi, malzeme bilimi, fiziksel kimya, elektrokimya, nükleer fizik gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Singh ve Savoy, 2020). Bununla birlikte, yakıt hücrelerinde, termal sıvılarda, pillerde, iyonik jellerde, sensörlerde, plastikleştiricilerde, kapasitörlerde ve ekstrakte edici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kütle spektroskopisinde, gaz kromatografisinde (sabit faz olarak) ve kataliz işlemlerinde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca tıp alanında da çeşitli uygulamalarda kendilerine yer bulmuşlardır (Gençer, 2014). Kullanım alanları Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14. İyonik sıvıların kullanım alanları

2.7. Polimerik İyonik Sıvılar

Polimerik iyonik sıvılar; PIL aynı zamanda poli(iyonik sıvı)lar , IL polimeri veya monomer olarak IL'lerin kullanıldığı polimerlerdir. İyonik sıvı monomerlerden sentezlenmektedir. Polimerizasyon bir polimer omurgasının avantajlarını ve iyonik sıvıların özelliklerini birleştirir (Claus, Sommer ve Kragl, 2018). Daha da önemlisi, PIL'lerin özellikleri basit anyonik karşı iyon değişimiyle geliştirilebilir (Demirci ve diğerleri, 2020). PIL'ler çoğu durumda katı polimer malzemelerdir (Ran, 2017). İlk PIL'ler 1998'de Ohno ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Claus ve diğerleri, 2018).

İyonik sıvıların polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerik iyonik sıvılar, polielektrolitlerin bir alt grubudur. Bu yeni nesil polimerik malzemeler, iyonik sıvıların benzersiz özelliklerini polimer zincirlerine dahil ederek elde edilmiştir. Bu polimerik malzemeler, yüzey uygulamalarından ısıya duyarlı ve gözenekli malzemelere, enerjiden biyoteknolojiye bilim ve teknolojinin birçok alanında dikkatleri üzerine çekmiştir (S. Kınalı Demirci ve S. Demirci, 2021).

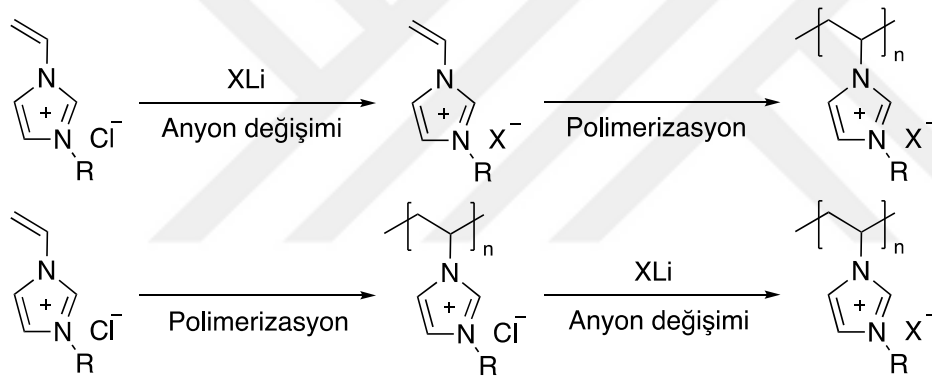
PIL'ler IL'lerin benzersiz özelliklerini sunar.

- ✓ İyonik iletkenlik
- ✓ Termal kararlılık
- ✓ Ayarlanabilir çözelti özellikleri
- ✓ Kimyasal kararlılık bu özelliklerden bazılarıdır (Mecerreyes, 2011).

PIL sentezi için bazı yöntemler önerilmiştir. PIL'ler, ATRP, RAFT, fotopolimerizasyon, halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve siklopolimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenebilir (Shaplov ve diğerleri, 2011).

Mecerreyes; polimerik iyonik sıvıların sentezi için iki yöntem önermiştir. Mekanizmaları Şekil 2.15'te verilmiştir.

- Birincisi, İyonik sıvı monomerlerin polimerizasyonudur. Halojenür tipi monomerlerin farklı karşı – anyonlarla anyon değiştirme reaksiyonu ile çeşitli IL monomerlerin sentezlenmesinden oluşur. Bu yöntem homopolimerler ve kopolimerlerin hazırlanmasını sağlamasına rağmen sentez, saflaştırma ve monomerin polimerizasyon koşullarının kontrolünü gerektirir.
- İkinci yöntemse, var olan polimerlerin kimyasal modifikasyonunu içerir. Genellikle tercih edilen imidazolyum monomerlerinin polimerinin elde edilmesinden sonra anyon değiştirme reaksiyonu ile PIL'ler elde edilebilirler. Bu yöntem yalnızca bir tür monomerin saflaştırılmasını ve polimerizasyon aşamasını içerdiğinden uygulaması daha kolaydır. Fakat rastgele kopolimer veya daha karmaşık polimer mimarilerinin oluşumunda verimli değildir (Mecerreyes, 2011).



Şekil 2.15. Farklı anyonları içeren PIL sentezi

Sıklıkla PIL'ler polimer zincirine kimyasal olarak bağlanan ya da serbest karşıt iyonlar olarak bulunan imidazolyum, pirolidinyum, piridinyum, amonyum ya da fosfonyum gibi katyonları içerir (Shaplov ve diğerleri, 2011). PIL'ler benzersiz anyon değişim özelliğine sahiptir. Bu özelliğe dayanarak, PIL yapısındaki bir anyon, anyon değişim reaksiyonu yoluyla PIL yapısı içinde hareketsiz hale getirilebilir. Hatta başka bir fonksiyonel anyonun modifikasyonu için hareketsiz anyon PIL'lerden çıkarılabilir. (Zhang, 2018).

Polimerik iyonik sıvılar ve kullanım alanları üzerine gerçekleştirilen çalışmalar günümüzde artarak devam etmektedir. Örneğin, Hairan Zhang ve arkadaşları asidik polimerik iyonik sıvılar bazlı indirgenmiş grafen oksit tasarlamışlardır. Oksidatif kükürt giderme için verimli ve tekrar kullanılabilir katalizör geliştirmişlerdir. Modifiye edilmiş poli(1-vinil-3-etilimidazolyum bromür) polimerik iyonik sıvısı içinde grafen oksitin dağılıbilirliği

sağlanmış ve böylece yeterli kükürt giderme işlemini gerçekleştirmiştir (Zhang ve diğerleri, 2018).

Yakıt hücresi uygulamaları için protik iyonik sıvılar poli(vinilidenflorür) kompozit membranlar kullanılmıştır. Membranlar hazırlanırken iki protik iyonik sıvı eklenmesiyle (bis(2-etilheksil)amonyum hidrojen fosfat ve imidazolyum heksanat) membranların yapısal parametreleri değil aynı zamanda membranların iletkenliğini ve mekanik özelliklerini de geliştirmiştir (Fernandez ve diğerleri, 2021).

Polimerik iyonik sıvılar CO₂ ayırma membranları olarak yeni piridinyum tipi poli(iyonik sıvı)lar, Aristofanis Vallas ve ark. tarafından kullanılmıştır. Ana zincir piridin gruplarını taşıyan aromatik polieterlerin çok ince, serbest durabilen ve filmler oluşturabilen yeni piridinyum bazlı PIL'lere dönüştürülmüştür. Böylece CO₂ gaz geçirgenlik ve seçiciliği artırılmıştır (Vallas, Chouliaras, Deimede, Ioannides ve Kallitsis, 2018).

Polimerik iyonik sıvıların başka bir kullanım alanı da SPME'lerdir. SPME; katı faz mikro özütleme yöntemidir. Özellikle analitik kimyada numune kaybının önüne geçilmek için tasarlanmıştır. Numunenin en az kayıpla tek bir işlemle alınmasını sağlamaktadır. SPME için yenilikçi emici malzemeler olarak IL ve PIL'ler uygulanmıştır. PIL'ler Jared L. Anderson ve grubu tarafından SPME sorbent kaplama sınıfı olarak tanıtılmıştır. PIL'ler sahip oldukları yüksek viskozite sayesinde numunenin GC enjektörüne akmasını önler. Ayrıca hidrofobik kaplamalara olanak sağlamasıyla sulu örneklerde numunenin doğrudan daldırma metoduyla alınabilmesini mümkün kılar (Ho, Canestraro ve Anderson, 2011).

Yapılan başka bir çalışmada yüzeye başarılı bir şekilde tutturulan polimerik iyonik sıvı fırçaların nano boyutlu malzemelere Chlorella sporlarının yapışması önlenmiş ve bu fırçaların yüzeylerin antibakteriyel özelliklerini artırdığı görülmüştür. Qian Ye ve arkadaşlarının yatıkları bu çalışmada polimerik fırçaların biyolojik kirlenmeyi önleyici malzemeleri taramak için ideal malzemeler olduğu saptanmıştır (Ye ve diğerleri, 2012).

Demirci ve arkadaşları 2019 yılında konak ve konuk arasındaki moleküler etkileşimlerin kontrolünü sağlamak için RAFT yöntemiyle poli(1-vinil-3-bütilimidazolyum bromür) fırçalar sentezlenmiş ve fırçaların anyon değişimi kullanılmıştır. Hazırlanan PIL'lerin karşı

iyon ayarlanabilirliğine dayalı olarak malzemenin kirlenmesine karşı direnç sağladığını saptamışlardır (S. Demirci, S. Kinali-Demirci ve VanVeller, 2020).

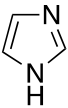
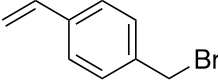
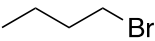
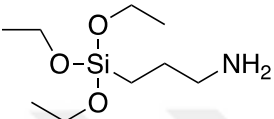
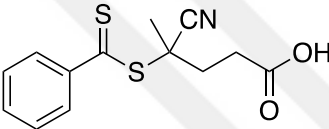
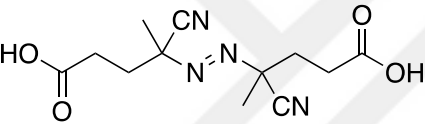
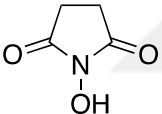
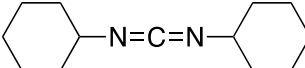
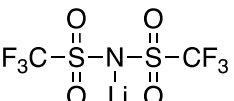


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntıları ile verilmiştir. İlk bölümde, iyonik sıvı monomerin sentezi ve karakterizasyonu verilmiştir. Polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezi ve karakterizasyonun ardından karşıt iyon etkisinin polimerik iyonik sıvı fırçaların yüzey özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

İmidazol ($\geq 99\%$; Sigma-Aldrich), 4-vinilbenzil bromür (VBBBr, 90% , TRC), 1-bromobütan (99% ; Sigma-Aldrich), (3-aminopropil) trietoksisisilan (APTES, $\geq 98\%$; Sigma-Aldrich), 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit (CPAD, Sigma-Aldrich), 4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA, $\geq 98\%$; Sigma-Aldrich), N-hidroksisüksinimit (NHS, 98% ; Sigma-Aldrich), N,N'-disikloheksilkarbodiimit (DCC, 99% , Sigma-Aldrich), sodyum tetrafloroborat (98% , Sigma-Aldrich), bis(triflorometan)sülfonamide lityum tuzu ($99,95\%$; Sigma-Aldrich), potasyum hidroksit ($\geq 85\%$; Sigma-Aldrich), sülfirik asit ($95-98\%$, Sigma-Aldrich), diklorometan (DCM, $\geq 99,8\%$; Sigma-Aldrich), asetonitril (MeCN, $\geq 99,9\%$; Sigma-Aldrich), etil asetat (EtOAc, $\geq 99,8\%$; Sigma-Aldrich), n-heksan (95% ; Sigma-Aldrich), metanol (MeOH, $\geq 99,8\%$; Sigma-Aldrich) ve aseton ($\geq 99,8\%$; Sigma-Aldrich) temin edildiği gibi kullanılmıştır. Deiyonize su ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) Milli-Q saf su cihazında elde edilmiştir (Millipore, Bedford, MA, USA). Tez çalışmada, katı destek maddesi olarak yarı iletken silisyum diskler kullanılmıştır. Silisyum diskler (111) oryantasyonunda düzenlenmiş, 10 cm çapında, öz direnci 10-30 $\Omega\cdot\text{cm}$ ve bir yüzeyi parlatılmış diğer yüzeyi aşındırılmış yüzeylerdir.

	İmidazol Mol kütlesi: 68,08 g/mol
	4-Vinilbenzil bromür Mol kütlesi: 197,07 g/mol
	1-Bromobütan Mol kütlesi: 137,02 g/mol Yoğunluğu: 1,276 g/mL
	(3-Aminopropil) trietoksisilan Mol kütlesi: 221,37 g/mol Yoğunluğu: 0,946 g/mL
	4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit Mol kütlesi: 279,38 g/mol
	4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) Mol kütlesi: 280,28 g/mol
	N-hidroksisüksinimit Mol kütlesi: 115,09 g/mol
	N,N'-disikloheksilkarbodiimit Mol kütlesi: 280,28 g/mol
	Bis(triflorometan)sülfonamide lityum tuzu Mol kütlesi: 287,09 g/mol

Şekil 3.1. Monomer sentezinde ve polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal yapıları

3.2. 1-Vinilbenzil-3-bütylimizolyum Bromür (VBImBr) Sentezi

1-Vinilbenzil-3-bütylimizolyum bromür (VBImBr) sentezi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta N-bütylimidazol sentezi literatürde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir (Demirci, 2011; Duan, Jing ve Jing, 2016). Reaksiyon balonu içerisine 50 mL MeCN, 9,9 g potasyum hidroksit ve 6,0 g imidazol eklemiş ve 15 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 12,33 g 1-bromobutan ilave edilmiş ve reaksiyon

karışımı 4 saat reflux edilmiştir. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı konsantre edilmiş ve etil asetat/MeOH (25:1) kullanılarak kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılmıştır.

İkinci basamakta, VBImBr sentezi literatürde verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir (Demirci, 2011; He ve diğerleri.,2013). 2,84 g 4-vinilbenzil bromür, 1,8 g 1-bütimidazol MeCN içerisinde 24 saat boyunca reflux edilmiştir. Konsantre edilen karışım üç defa dietil eter ile yıkanmış, oda sıcaklığında vakumda kurutulmuş ve viskoz sıvı VBImBr elde edilmiştir.

3.3. 4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik Asit Süksinik Ester Sentezi

4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik ester sentezi literatürde verildiği şekilde sentezlenmiştir (He ve diğerleri, 2013). 2,79 g 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik ve 1,15 g NHS, DCM içerisinde çözünmüş ve ardından 2,06 g *N,N'*-disikloheksilkarbodiimit karışıma eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış, beyaz katı süzölmüş ve konsantre edilmiştir. Sıvı, EtOAc/n-heksan (1/3) kullanılarak kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılmıştır.

3.4. Organik Moleküllerin Karakterizasyonu

Sentezlenen organik moleküllerin karakterizasyonu ¹H NMR, FT-IR ve kütle spektrometresi kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumları, döterokloroform (CDCl₃) içerisinde ve Bruker-Spectrospin Avance DPX 300 Ultra-Shield NMR cihazı kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflection, ATR) aksesuarlı Thermo Nicolet 6700 FT-IR cihazı kullanılarak 4000-525 cm⁻¹ dalga boyu aralığında analiz gerçekleştirilmiştir.

3.5. Silikon Yüzeylerin Temizlenmesi ve Amin Yüzeylerin Hazırlanması

5x5 mm boyutunda kesilen silisyum (111) yüzeyler, sırasıyla deiyonize su ve etil alkol ile 50 °C'de ultrasonik banyoda 15 dakika yıkanmıştır. Yıkanan bu yüzeyler, öncelikle NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:5, v/v) çözeltisi içinde daha sonra HCl:H₂O₂:H₂O (1:1:5, v/v) çözeltisi içinde 60 °C'de 30 dakika boyunca bekletilmiş ve her bir basamağın ardından yüzeyler ultrasonik banyoda deiyonize su ile 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Ardından yüzeyler UV/O₃ hücresinde (Irvine, CA: Model 42, Jelight Company Inc.) bekletilerek

hidroksil yüzeyler (Si-OH) elde edilmiştir. Hazırlanan hidroksil yüzeyler, susuz tolüen içerisinde hazırlanan %1'lik APTES çözeltisi içerisinde 60 °C'de iki saat bekletilmiştir. Ardından ultrasonik banyo içerisinde tolüen ve DCM yıkanmış ve azot ile kurutulularak amin sonlu yüzeyler (Si-NH₂) hazırlanmıştır.

3.6. RAFT Ajanının Yüzeye Immobilizasyonu

Hazırlanan amin yüzeyler (Si-NH₂), susuz DCM içerisinde hazırlanan 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoyl)pentanoik asit süksinik ester çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 60 saat süre ile bekletilmiştir. Çözelti içerisinde çıkartılan yüzeyler DCM ve aseton ile yıkanmış ve azot ile kurutulmuştur.

3.7. Polimerik İyonik Sıvı (PIL) Fırçaların Sentezi ve Karşıt İyon Değişimi

RAFT ajanı immobilize edilmiş yüzeyler, monomer (VBImBr), RAFT ajanı (4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoyl)pentanoik asit), başlatıcı (4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit)) ve DMF içeren cam reaktör içerisine yerleştirilmiştir. 30 dakika boyunca reaksiyon balonundan azot geçirilerek çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmış ardından, 70 °C'de 24 saat süre ile polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Polimerizasyonun ardından polimer kaplı yüzeyler (PIL-Br) aseton ile yıkanmış ve azot ile kurutulmuştur. PIL-Br fırçalar, sodyum tetrafloroborat ve bis(triflorometan)sülfonamide lityum tuzu içeren çözeltiler içerisine daldırılarak 24 saat boyunca bekletilmiş ve ardından deiyonize su ile yıkanarak azot ile kurutulmuşlardır.

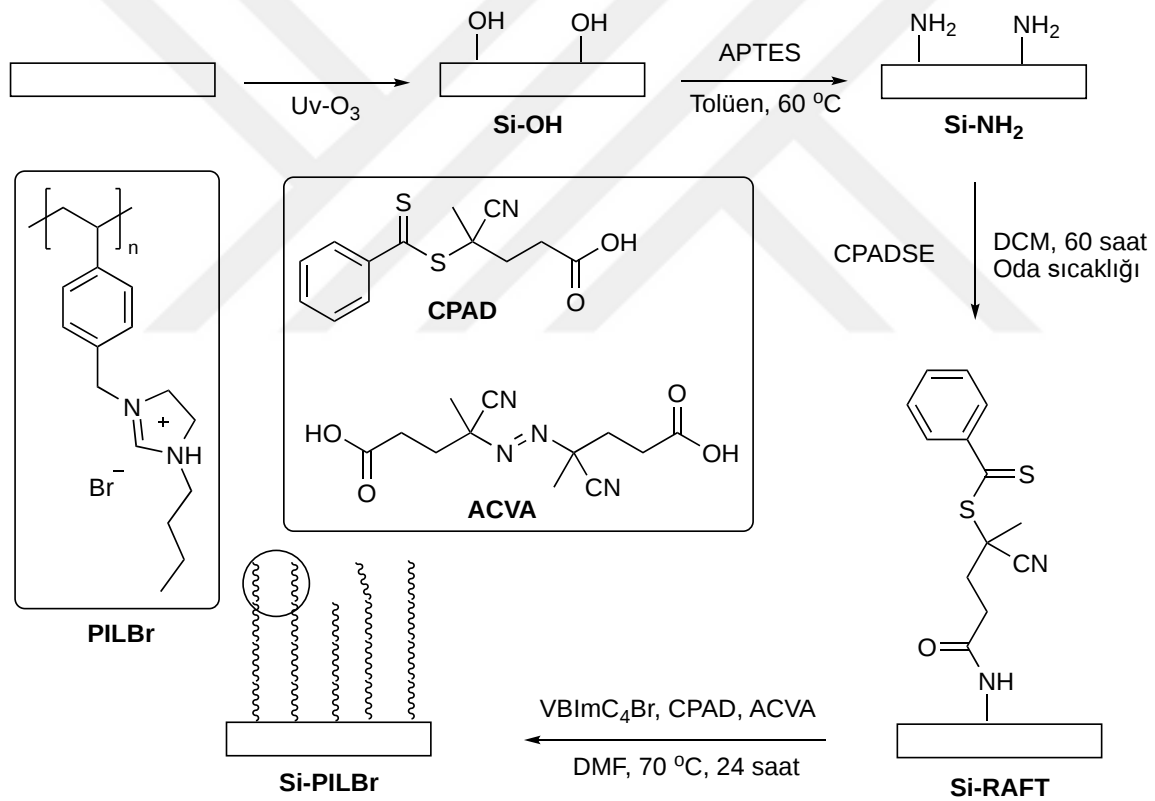
3.8. Yüzeylerin Karakterizasyonu

Hazırlanan yüzeylerin yapısal karakterizasyonu Grazing Angle (GA) FT-IR spektroskopisi ile 4000-525 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 256 tarama ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin kimyasal analizi, uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi (TOF-SIMS) ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XPS analizleri, SPECS ESCA marka Mg/Al çift anotlu XPS sistemi ile Mg K α uyarılması (h ν = 1245 eV) kullanılarak, 10⁻⁹ mmHg vakumda yapılmıştır. Yüzeylere ait genel tarama ve yüzlere bağlı olarak, O 1s, N 1s, C 1s, S 2p, ve Si 2p kısmi taramaları alınmıştır. TOF-SIMS analizleri ION-TOF marka ToF-SIMS 5 model cihaz ile

gerçekleştirilmiştir. Elipsometre ölçümleri, DRE, ELX-02C/01R elipsometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün kalınlıklar 532 nm dalga boyunda ve 70°'lik açıyla alınmıştır. Her bir yüzey için en az üç ölçüm alınmış ve kalınlıklar ortalama tek değer olarak verilmiştir. Yüzey kalınlıklarının hesaplanabilmesi için; Si, SiO₂, organik tabaka ve hava olmak üzere dört katmanlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modelde SiO₂ kalınlığı 2,91 nm, kırılma indisleri ise sırasıyla; 3,8650, 1,4605, 1,5000 ve 1,0000 olarak alınmıştır. Hazırlanan yüzeylerin yüzey morfolojileri Park System XE-70 sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, non-kontak modda frekans aralığı 995-1001 kHz olan silisyum kristal yapısındaki iğne sensörler (needle-sensor) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün ölçüsü olan RMS değerleri XEI paket programı yardımıyla otomatik olarak belirlenmiştir. Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik goniometre ile yapılmıştır. Bütün ölçümler oda sıcaklığında ve silisyum yüzey üzerine 5,0 µL sıvı damlatılarak gerçekleştirilmiştir. Su temas açıları DSA3 paket programı yardımıyla otomatik olarak belirlenmiştir. Karşıt iyonların değiştirilmesi ile elde edilen yüzeylerinin su temas açıları ölçümleri ile yüzeyin hidrofilik/hidrofobik karakteri belirlenmiştir. Ayrıca histerizi ölçümleri ile yüzeylerin pürüzlülüğü hakkında bilgiler toplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

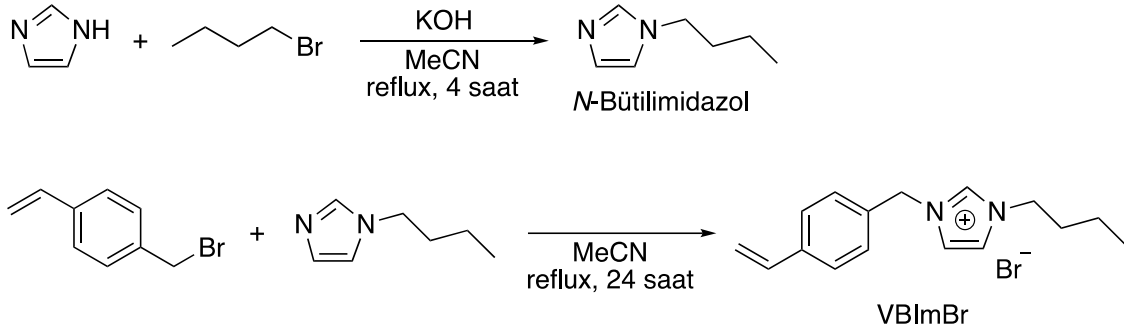
Tez çalışması kapsamında polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezi yüzeyden başlatılan RAFT polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon öncesi, yüzeyler temizlenmiş ve amin uç gruplu yüzeyler hazırlanmıştır. Amin uç gruplu yüzeyler üzerine RAFT ajanı immobilize edilmiş ve ardından RAFT polimerizasyonu ile polimerik iyonik sıvı fırçalar hazırlanmıştır. Polimerik iyonik sıvı fırçaların hazırlanması Şekil 4.1’de şematik olarak verilmiştir. Polimerik iyonik sıvıların sentezinin ardından, karışıt iyon değişimleri gerçekleştirilmiş ve hazırlanan yüzeyler karakterize edilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda ayrıntıları ile tartışılmıştır.



Şekil 4.1. Polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezi

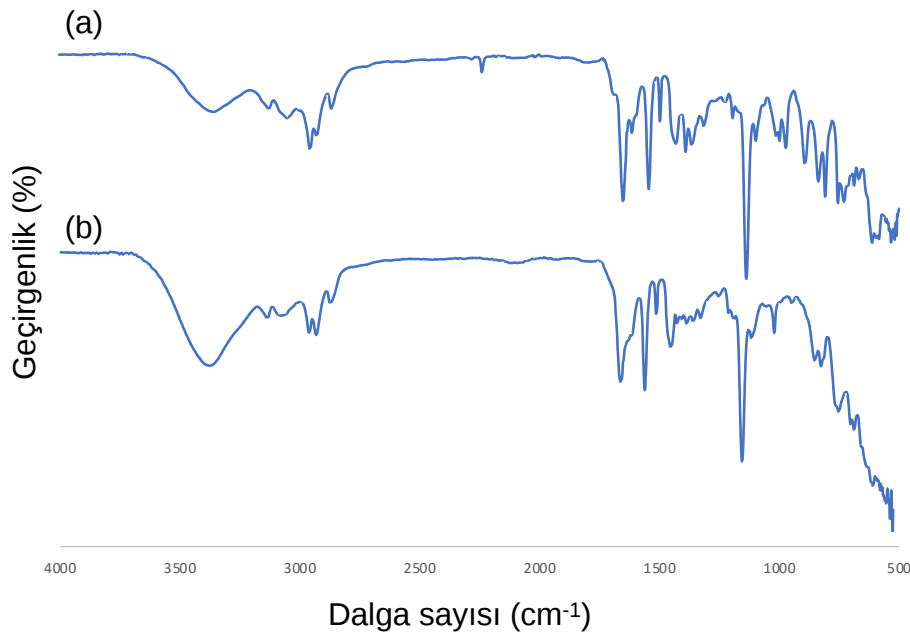
4.1. 1-Vinilbenzil-3-bütilimizolyum Bromür (VBImBr) Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılması planlanan iyonik sıvı monomer, VBImBr, iki basamakta literatürde sentezlenmiştir. Monomer sentezi Şekil 4.2’de verilmiştir. Sentezin ardından VBImBr, FT-IR ve 1H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



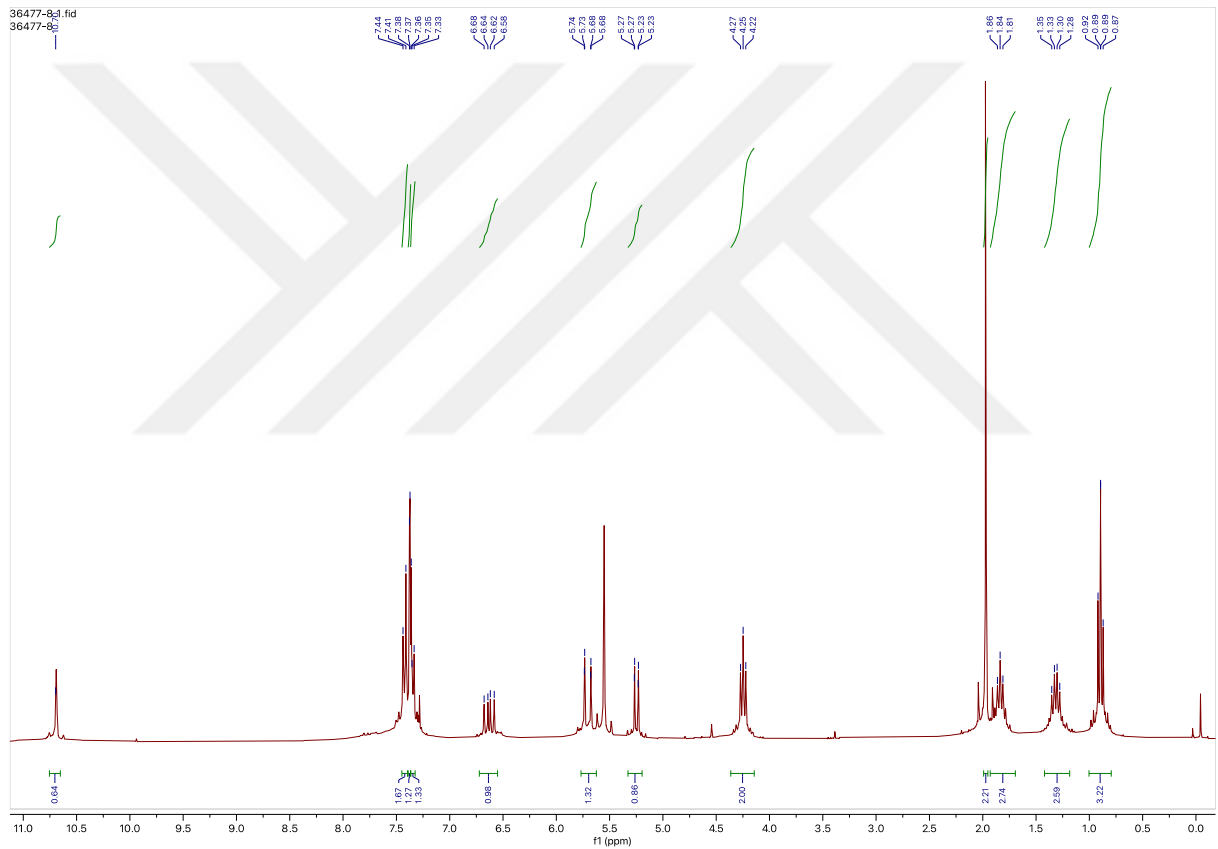
Şekil 4.2. VBIImBr sentezi

VBIImBr ve poli(VBIImBr)'nin FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de verilmiştir. *N*-Bütilimidazol'e ait karakteristik bant 1523 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilmesine ait bant ise 2950 cm^{-1} 'de rapor edilmiştir (Ramanathan, Sundararajan ve Sankaran, 2015). *N*-Bütilimidazol'ün vinilbenzil bromür ile reaksiyonu sonucu elde edilen VBIImBr monomerine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3a) ise C=C gerilmesine ait bant 1650 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 2950 cm^{-1} 'de gözlenen alifatik C-H gerilmeleri yanında 3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesine ait bant gözlenmiştir. Bununla beraber imidazol halkasına ait karakteristik bandın varlığı 1523 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Polimerizasyonun ardından karakteristik bantlar genişlediği gözlenmiştir.



Şekil 4.3. (a) VBIImBr ve (b) Poli(VBIImBr)'nin FT-IR spektrumları

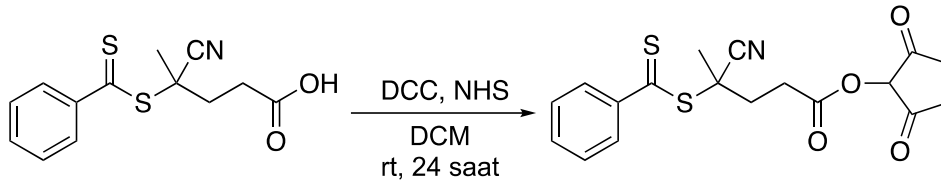
Şekil 4.4’de iyonik sıvı monomer VBImBr’nin ^1H NMR spektrumları verilmiştir. Vinil grubuna ait protonlar 6,6 (1H), 5,7 (1H) ve 5,2 (1H) ppm’de gözlenirken benzen halkasına ait protonlar 7,3 ppm’de gözlenmiştir. İmidazol halkasında yer alan tek protonun kimyasal kayması 10,7 ppm olarak belirlenirken diğer protonlara ait kimyasal kayma 7,5 ppm olarak belirlenmiştir. Bütil grubuna ait protonlara ait pikler 3,9 (t, 2H), 1,8 (m, 2H), 1,3 (m, 2H) ve 0,9 (t, 3H) ppm’de gözlenmiştir. VBImBr’nin FT-IR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde literatür ile uyumlu olduğu ve VBImBr monomerinin başarı ile sentezlendiği belirlenmiştir (Demirci, 2011; Duan ve diğerleri, 2016; He ve diğerleri, 2013).



Şekil 4.4. VBImBr’nin ^1H NMR spektrumları

4.2. 4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoylto)pentanoik Asit Süksinik Ester Sentezi ve Karakterizasyonu

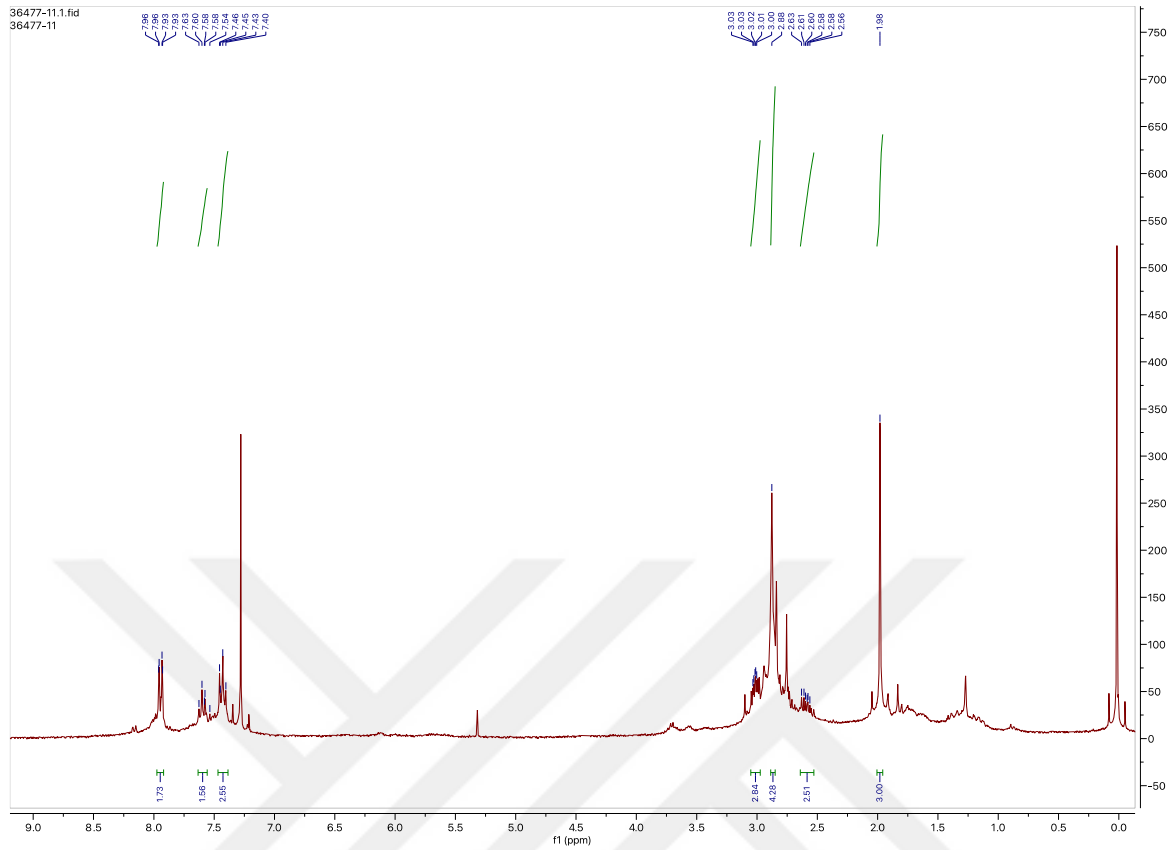
Hazırlanan amin sonlu yüzeyle üzerine RAFT ajanının immobilizasyonu sağlamak için RAFT ajanının karboksilik ucu DCC ve NHS ile aktive edilerek 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoylto)pentanoik asit süksinik ester sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik ester sentezi

Sentezlenen 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik esterinin karakterizasyonu FT-IR ve ^1H NMR ile gerçekleştirilmiştir. Aromatik C-H gerilmesi 3080 cm^{-1} ve CN gerilmesi ise 2100 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Karbonil grubuna ait bandın varlığı 1740 cm^{-1} 'de belirlenmiş, NHS halkasında yer alan karbonil gruplarına ait gerilme bandı ise 1710 cm^{-1} gözlenmiştir.

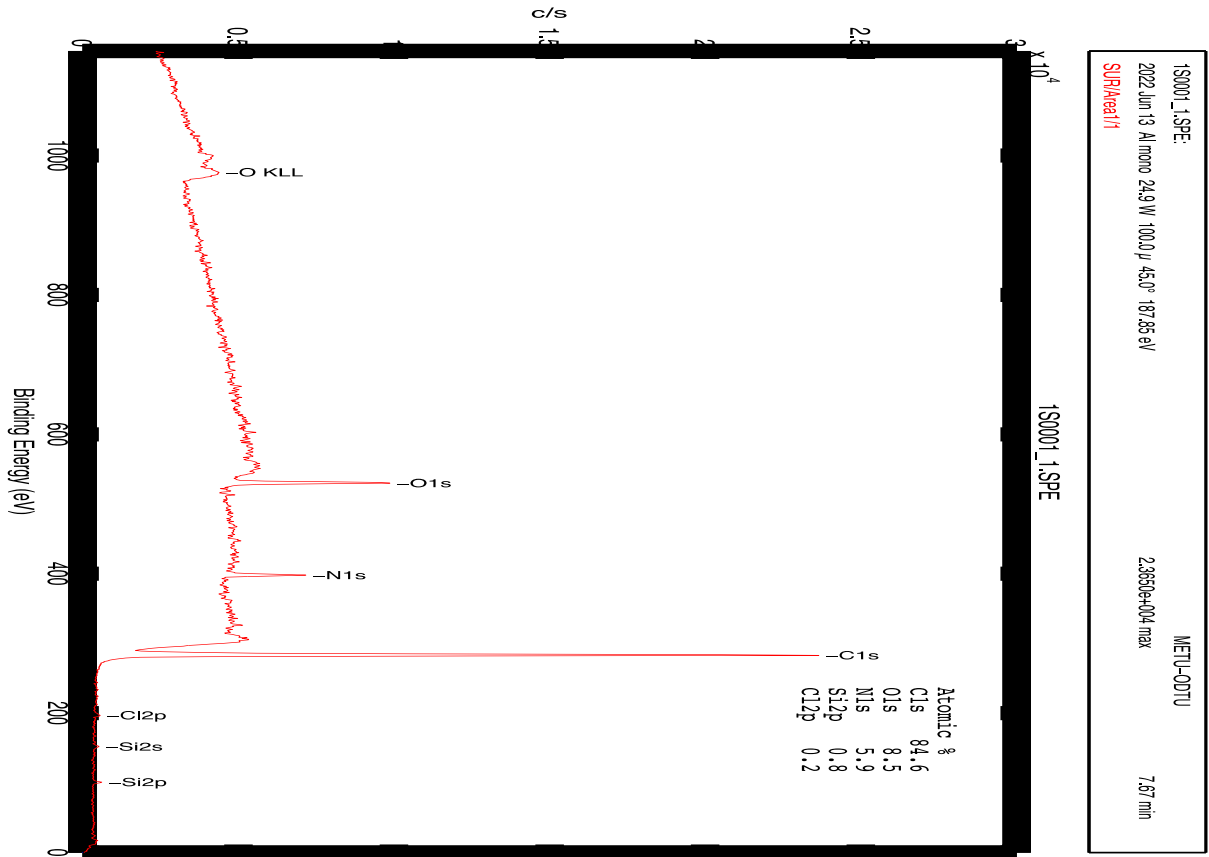
4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik esterinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde NHS halkasına ait protonları yaklaşık 2,8-2,3 (m, 4H) ppm aralığında gözlenmiştir. 7,9 ppm'de orto (d, 2H), 7,6 ppm'de para (t, 1H) ve 7,4 ppm'de meta (t, 2H) protonlarına ait pikler belirlenmiştir. $-\text{CH}_3$ grubuna ait üç protonluk tekli pik 1,9 ppm'de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$ gruplarına ait protonlar ise sırası ile 2,4 ppm (m, 2H) ve 2,9 ppm'de (m, 2H) gözlenmiştir. 4-Siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik esterinin FT-IR ve ^1H NMR spektrumları değerlendirildiğinde literatür ile uyumlu olduğu ve sentezin gerçekleştirildiği belirlenmiştir (Demirci, 2011; Demirci ve Çaykara, 2013; Gurbuz, Demirci, Yavuz ve Çaykara, 2011).



Şekil 4.6. 4-siyano-4-(fenilkarbonotiyoiltio)pentanoik asit süksinik esterinin ^1H NMR spektrumu

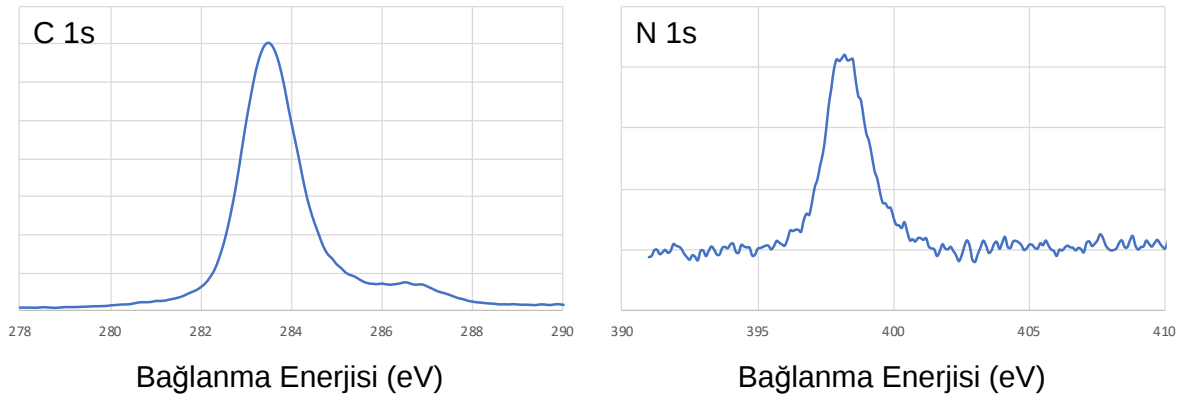
4.3. RAFT Ajanı Bağlı Yüzeylerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Polimerik iyonik sıvı fırçaların hazırlanması Şekil 4.1’de şematik olarak verilmiştir. Her bir basamakta hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonu basamak basamak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yüzeylerin temizlenmesinin ardından amin sonlu yüzeylerin (Si-NH_2) hazırlanması için APTES çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve ardından yüzey üzerine RAFT ajanının immobilizasyonu sağlanmıştır. Hazırlanan Si-NH_2 ve Si-RAFT yüzeyler, XPS, TOF-SIMS ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir.



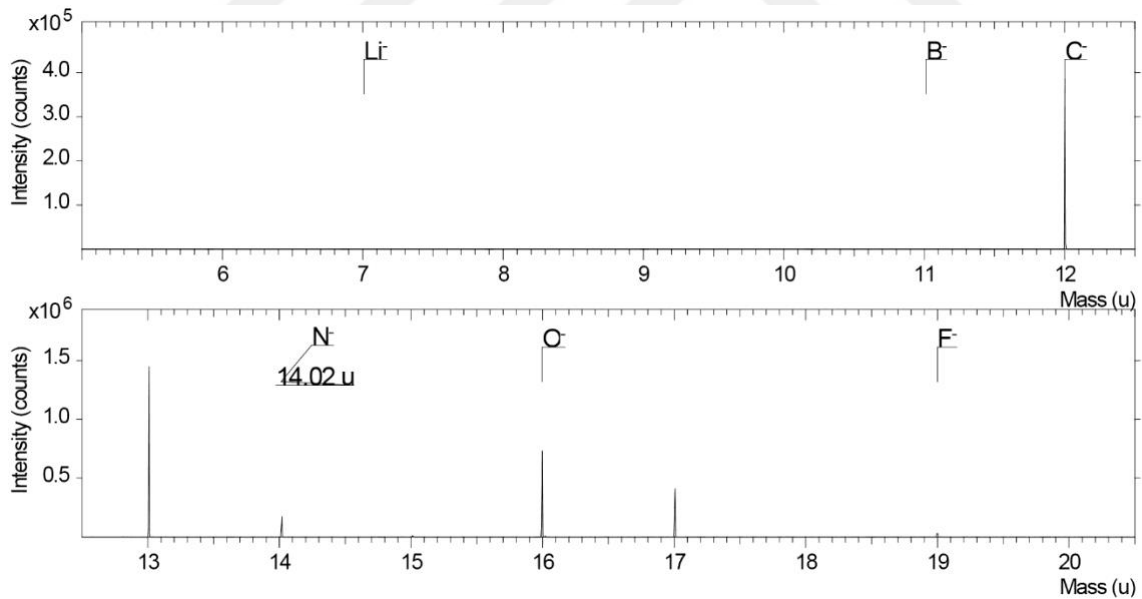
Şekil 4.7. Si-NH₂ yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu

Si-NH₂ yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu Şekil 4.7’de verilmiştir. XPS spektrumu incelendiğinde O 1s, N 1s, C 1s, Si 2s ve Si 2p pikleri sırası ile 532,3 eV, 400,0 eV, 285,0 eV, 149,7 eV ve 99,8 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. Yüzeye bağlı APTES molekülünde, karbon/azot (C/N) oranı beklenen teorik değer (C/N=3) ile deneysel sonuç (C/N=14) karşılaştırıldığında, deneysel sonuçların teorik değerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, atmosferik gazlar yanında analiz öncesinde çeşitli organik kirliliklerden kaynaklanabileceği literatürde yer almaktadır (Gürbüz ve diğerleri, 2011). Bununla beraber, Si-NH₂ yüzeyine ait XPS spektrumunda Si 2s ve Si 2p piklerinin varlığı belirlense de oranlarını düşük olduğu ve APTES molekülünün çoklu tabakalar oluşturduğu ve organik tabakanın kalınlığının artmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.8. Si-NH₂ yüzeyine ait C 1s ve N 1s bağlanma enerjisi bölgelerinde XPS kısmi tarama spektrumu

Amin sonlu yüzeylerin C 1s bağlanma bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 286,2 eV ve 285,0 eV’da iki farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomunun varlığı belirlenmiştir. Si-NH₂ yüzeyine ait C 1s bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu Şekil 4.8’de verilmiştir.



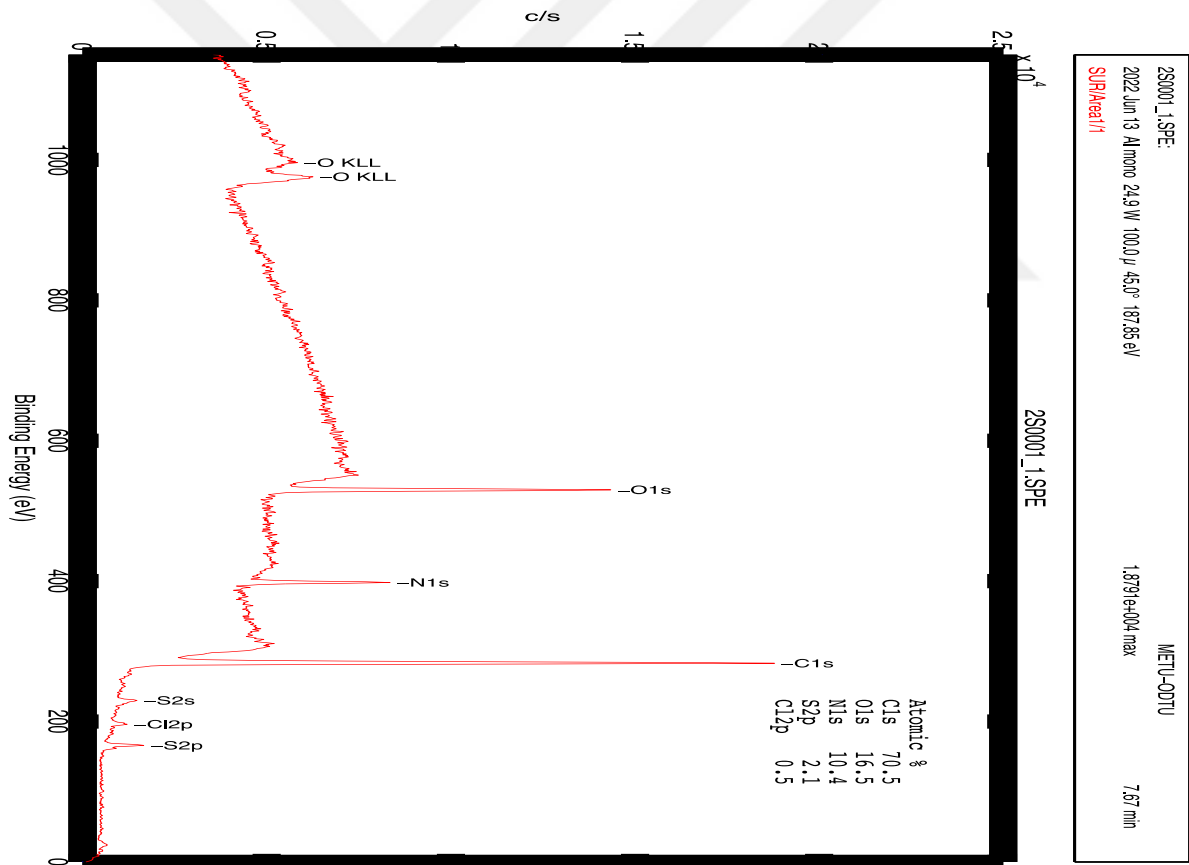
Şekil 4.9. Si-NH₂ yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu

Hazırlanan yüzeyler XPS yanında, uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi (TOF-SIMS) kullanılarak da karakterize edilmiştir. Si-NH₂ yüzeylerine ait düşük kütle bölgesi TOF-SIMS negatif spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir. Hidroksil sonlu yüzeylerin APTES ile modifikasyonunun ardından m/z 16 amu, 14,02 amu ve 12 amu’da sırası ile O⁻, N⁻ ve C⁻

piklerinin varlığı belirlenmiştir. Si-NH₂ yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrum Ek 1’de verilmiştir.

Hidroksil sonlu yüzeylerin su temas açıları yaklaşık $5 \pm 1^\circ$ olarak belirlenmiştir. APTES ile modifikasyonun ardından su temas açısı $34 \pm 4^\circ$ ’ye yükseldiği gözlenmiştir. XPS, TOF-SIMS ve su temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde Si-NH₂ yüzeylerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı ve literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gürbüz ve diğerleri, 2011).

Si-NH₂ yüzeylerinin başarı ile hazırlanmasının ardından, bu yüzeylere RAFT ajanının immobilizasyonu sağlanmış ve Si-NH₂ yüzeyler ile benzer şekilde karakterizasyon çalışmaları tamamlanarak aşağıda ayrıntıları ile verilmiştir.

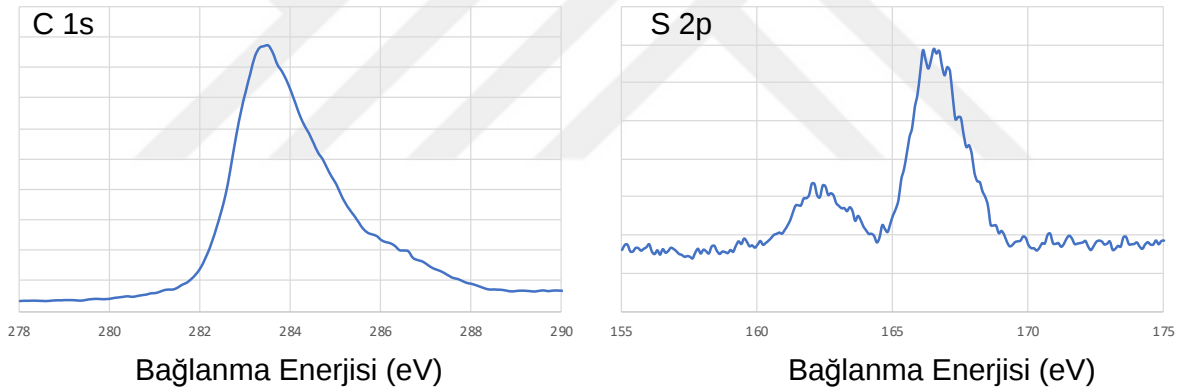


Şekil 4.10. Si-RAFT yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu

Si-RAFT yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu Şekil 4.10’da verilmiştir. İlgili spektrum incelendiğinde Si-NH₂ yüzeyine ait XPS spektrumundan (Şekil 4.8) farklı olarak ... eV ve ... eV bağlanma bölgelerinde sırasıyla S 2s ve S 2p piklerinin varlığı belirlenmiştir. Bununla beraber O 1s, C 1s ve N 1s pikleri sırası ile 532,3 eV, 400,0 eV ve 285,0 eV bağlanma

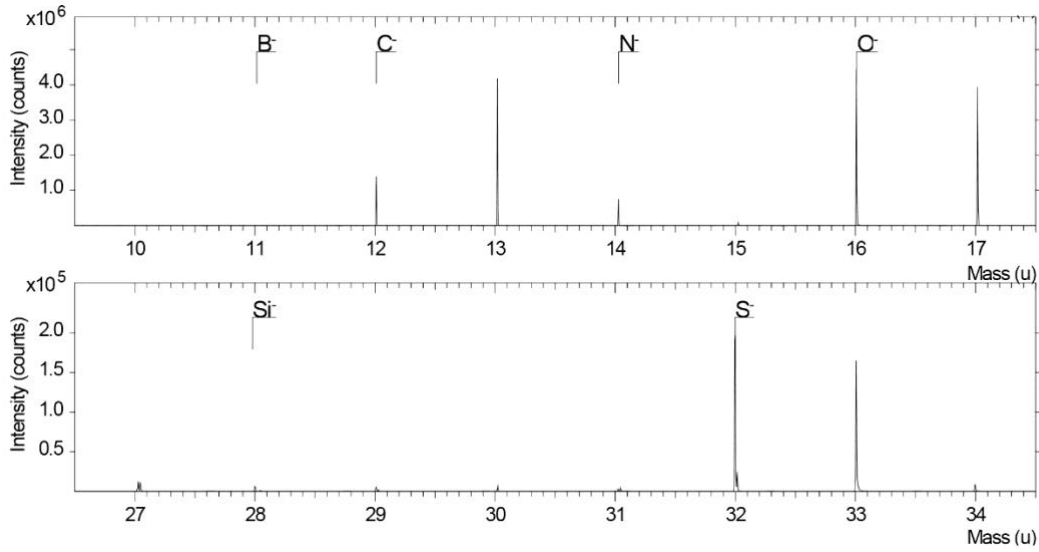
enerjilerinde gözlenmiştir. RAFT ajanının Si-NH₂ yüzeyine immobilizasyonun ardından deneysel karbon azot oranının (C/N=6,8) teorik değerden (C/N=8,0) düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum çoklu katmanların oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber Si-RAFT yüzeyinde Si 2s ve Si 2p pikleri gözlenmemiştir. Çoklu APTES tabakasının üzerine RAFT ajanının immobilizasyonu organik katmanın kalınlığını artırmış ve sınırlı giriciliği sahip olan XPS spektroskopisi analizlerinde gözlenmemiştir.

Si-RAFT yüzeylerin C 1s ve S 2p bağlanma bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumları Şekil 4.11’de verilmiştir. C 1s bağlanma bölgesinde 288,2 eV (C=O), 286,2 eV (C-N), 285,4 eV (C=S) ve 285,0 eV (C-C) bağlanma enerjilerine sahip dört farklı C 1s alt piklerinin varlığı belirlenmiştir. S 2p bağlanma bölgesine ait kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 167,5 eV ve 162,3 eV’da sırası ile S-C ve S=C türlerine ait piklerin varlığı belirlenmiştir. (Demirci ve diğerleri, 2020; Demirci ve diğerleri, 2017; Gürbüz ve diğerleri, 2011).



Şekil 4.11. Si-RAFT yüzeyine ait C 1S ve S 2p bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu

Si-RAFT yüzeylerine ait düşük kütle bölgesi TOF-SIMS negatif spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir. RAFT ajanının Si-NH₂ yüzeyine immobilizasyonun ardından m/z 32 amu, 16 amu, 14,02 amu ve 12 amu’da sırası ile S⁻, O⁻, N⁻ ve C⁻ piklerinin varlığı belirlenmiştir. Si-RAFT yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrum Ek 2’de verilmiştir.

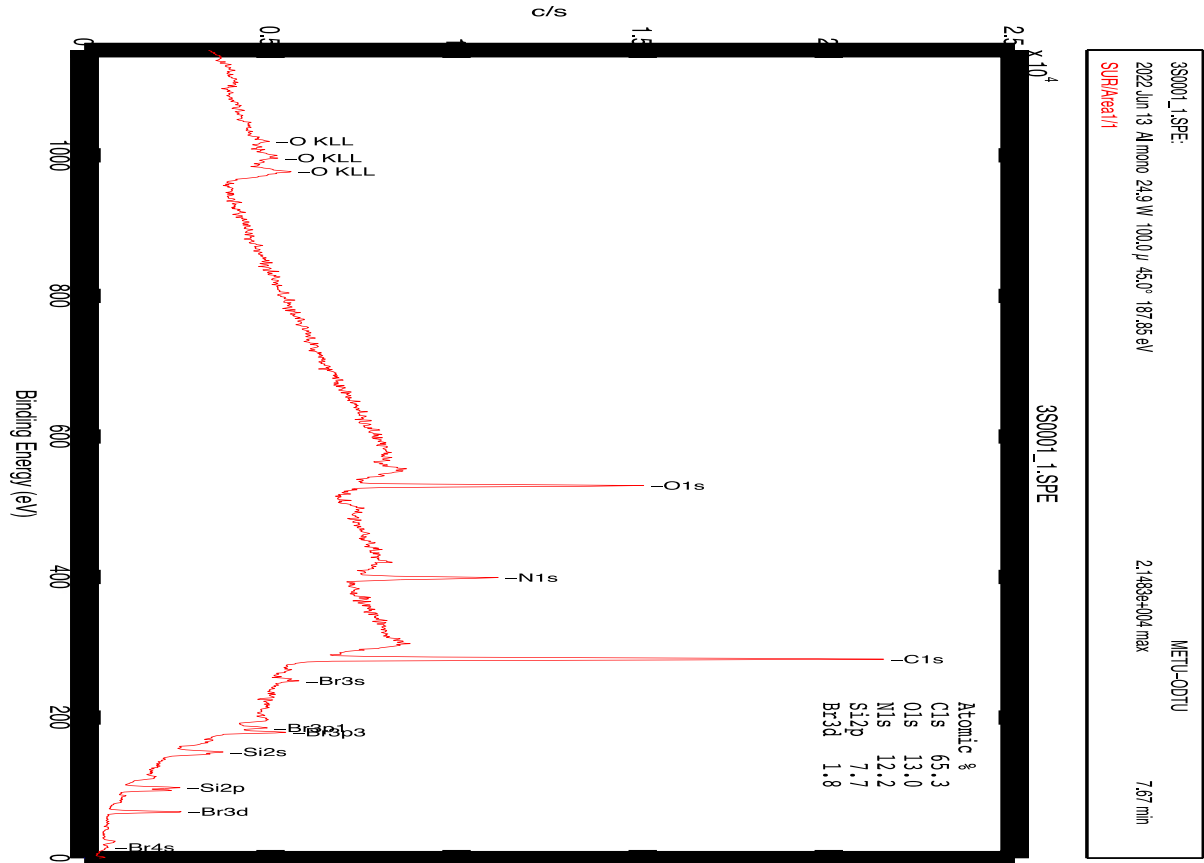


Şekil 4.12. Si-RAFT yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu

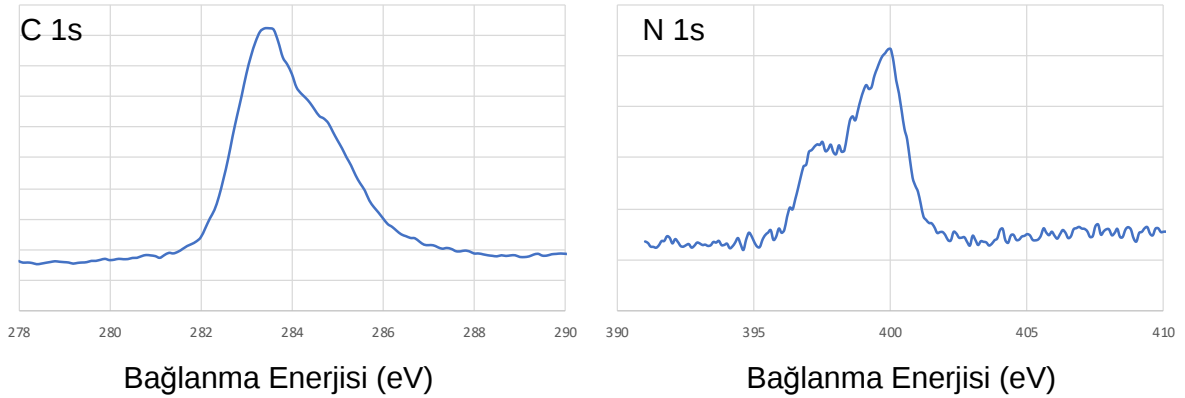
Hazırlanan Si-RAFT yüzeyinin hidrofilik-hidrofobik karakteri su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. RAFT ajanının immobilizasyonun ardından su temas açısı değeri $34 \pm 4^\circ$ 'den $56 \pm 3^\circ$ 'ye yükseldiği ve Si-NH₂ ile karşılaştırıldığında yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığı belirlenmiştir. XPS, TOF-SIMS ve su temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde Si-RAFT yüzeylerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı ve literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gülbüz ve diğerleri, 2011).

4.4. Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Si-RAFT yüzeylerinin hazırlanmasının ardından, polimerik iyonik sıvı fırçalar (Si-PILBr) RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerik iyonik sıvı fırçalar XPS, TOF-SIMS su temas açısı ve AFM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Si-PILBr yüzeylerin hazırlanmasının ardından, karşıt iyon değişimi için Si-PILBr yüzeyler ilgili tuz çözeltisi içerisinde deneysel bölümde ayrıntıları verilmiş koşullarda bekletilerek Si-PILBF₄ ve Si-PILNTFS yüzeylerin hazırlanması sağlanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin karakterizasyonun ardından karşıt iyon değişiminin yüzey morfolojileri üzerine etkileri incelenmiştir.



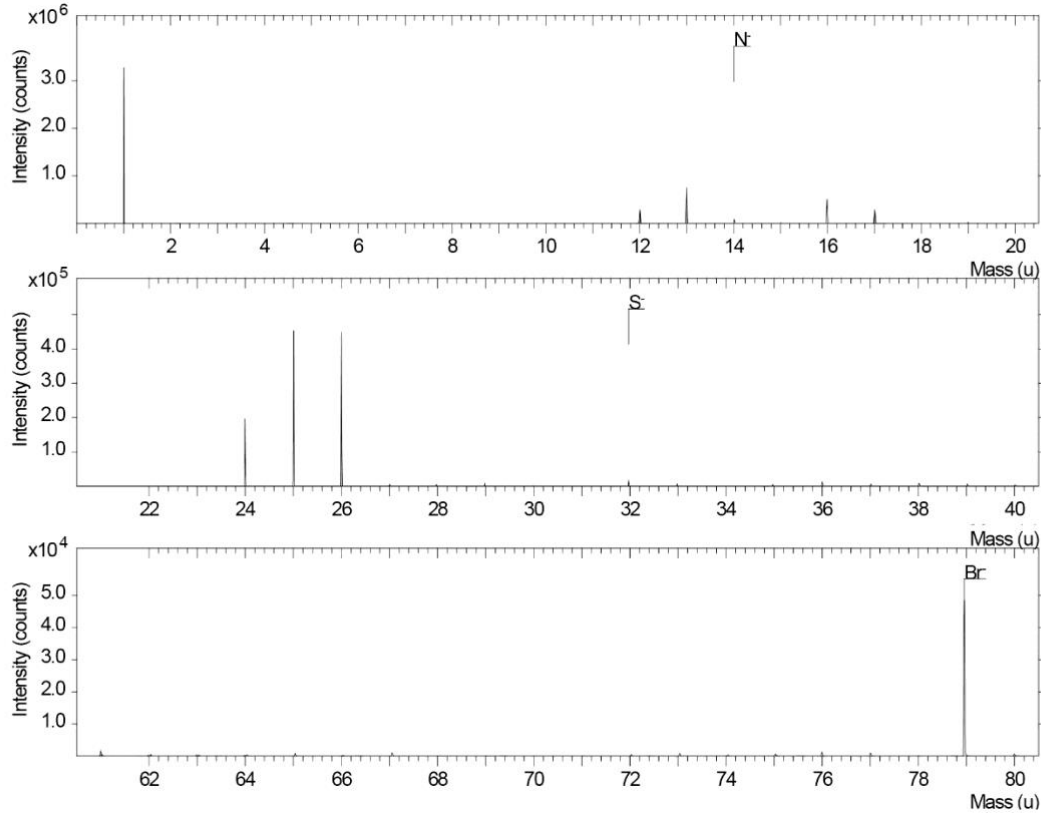
Şekil 4.13. Si-PILBr yüzeyine ait XPS genel tarama spektrumu



Şekil 4.14. Si-PILBr yüzeyine ait C 1s ve N 1s bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumu

Şekil 4.13 ve 14’de Si-PILBr yüzeylerine ait XPS genel tarama spektrumu ile C 1s ve S 2p bağlanma enerjisi bölgesinde XPS kısmi tarama spektrumları verilmiştir. Spektrum incelendiğinde O 1s, N 1s, C 1s, Si 2s, Si 2p ve Br 3d pikleri sırası ile 532,3 eV, 400,0 eV, 285,0 eV, 149,7 eV, 99,8 eV ve 70 eV bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. Si-PILBr yüzeylerinin hazırlanması RAFT polimerizasyonu ile gerçekleşmiş olmasına rağmen Şekil

4.13’de S 2p piki gözlenmemiştir. Bu durum polimerizasyon derecesinin artmasıyla RAFT ajanı oranının düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte deneysel karbon azot oranının ($C/N=5,4$) teorik değerden ($C/N=7,5$) düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum kirlilik ve atmosferik gazlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

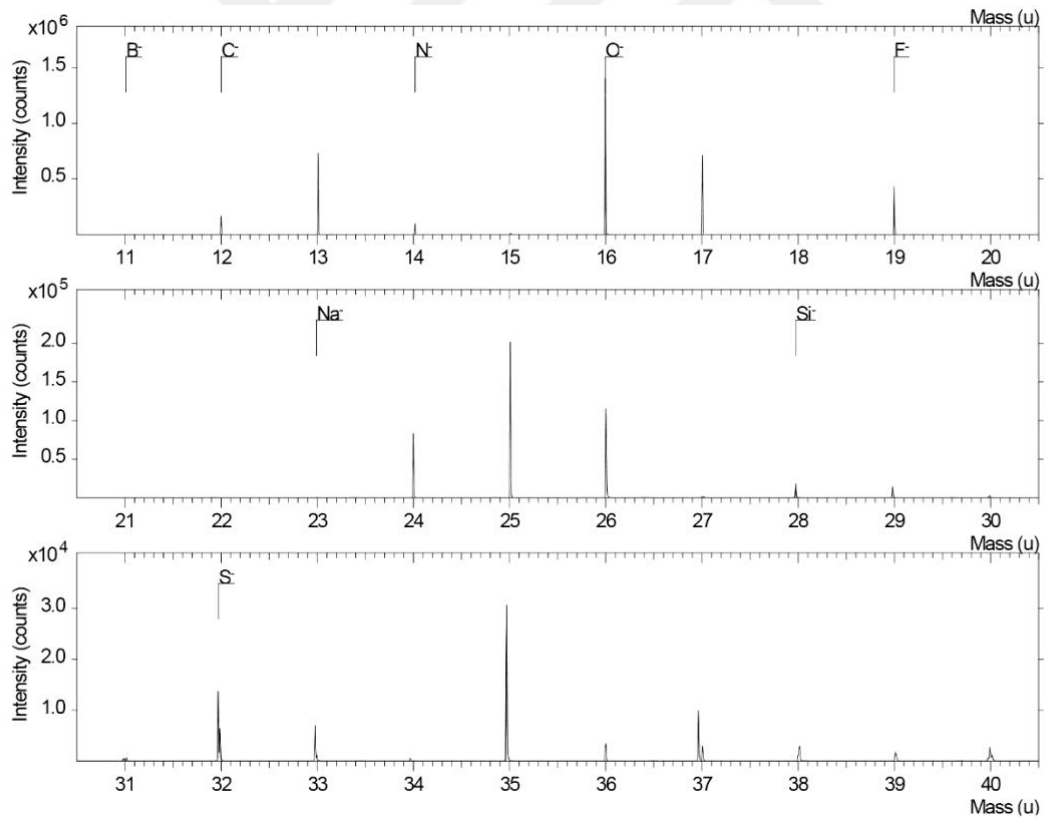


Şekil 4.15. Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu

Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu Şekil 4.15’de verilmiştir. TOF-SIMS sonuçları XPS sonuçlarını destekler niteliktedir. RAFT polimerizasyonun ardından, m/z 79 amu, 16 amu, 14,02 amu ve 12 amu’da sırası ile Br^- , O^- , N^- ve C^- piklerinin varlığı belirlenmiştir. Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrum Ek 3’de verilmiştir.

Hazırlanan Si-PILBr yüzeyinin hidrofilik-hidrofobik karakteri su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. RAFT polimerizasyonu ile Si-PILBr polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezinin ardından su temas açısı değeri $56 \pm 3^\circ$ ’den $44 \pm 5^\circ$ ’ye düştüğü ve Si-RAFT ile karşılaştırıldığında yüzeyin hidrofilik karakterinin arttığı belirlenmiştir. XPS, TOF-SIMS ve su temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde Si-PILBr yüzeylerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı belirlenmiştir.

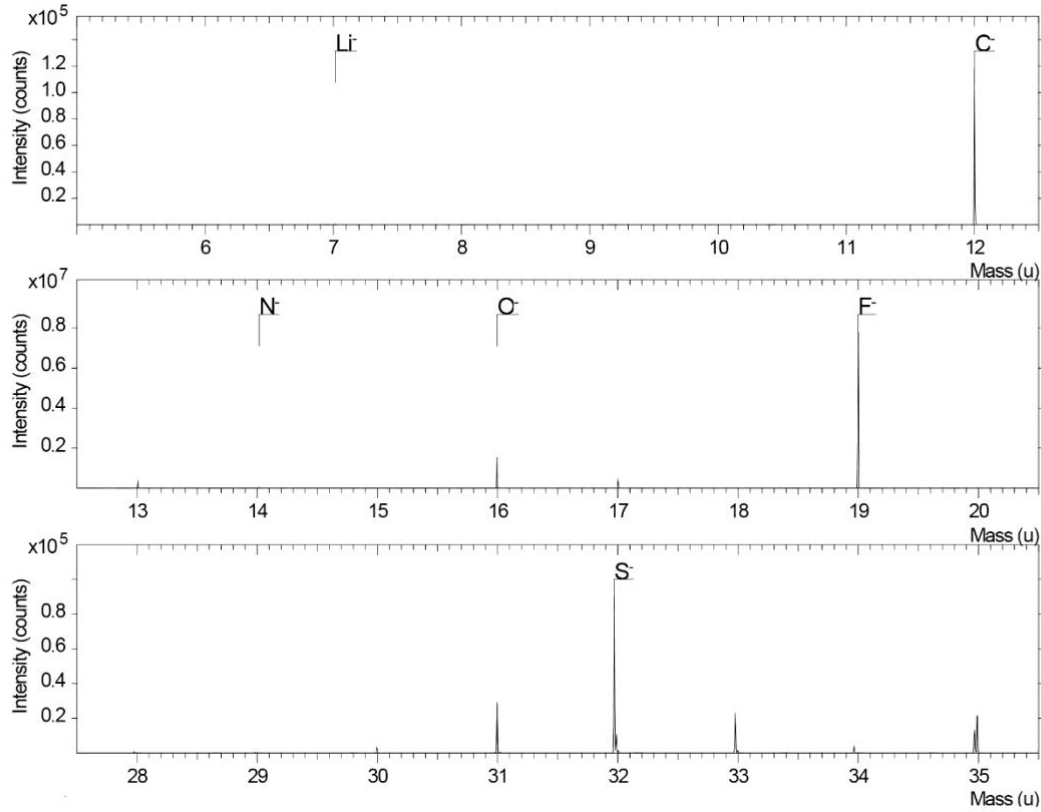
Si-PILBr yüzeylerin hazırlanmasının ardından gerekli karakterizasyon işlemleri tamamlanmış ve Si-PILBr polimerik iyonik sıvı fırçaların oluştuğu belirlenmiştir. Sonraki basamak ise karışıt iyon değişimi ile polimerik iyonik sıvı fırçaların hazırlanması ve karakterizasyonudur. Bu amaçla Si-PILBr yüzeyler, sodyum tetrafloroborat çözeltisi içerisinde bekletilerek iyon değişiminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Si-PILBF₄ polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerinin kimyasal karakterizasyonu TOF-SIMS ile gerçekleştirilmiştir. Si-PILBF₄ yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu Şekil 4.16'da verilmiştir. Si-PILBF₄ yüzeylerinde m/z 19 amu, 16 amu, 14,02 amu ve 12 amu'da sırası ile F⁻, O⁻, N⁻ ve C⁻ piklerinin varlığı belirlenmiştir. Sodyum tetrafloroborattan kaynaklanan Na⁺ piki m/z 23 amu'da gözlenmiştir (Ek 5). Si-PILBr yüzeyinde gözlenen Br piki, Si-PILBr nin sodyum tetrafloroborat çözeltisi içerisinde bekletilmesinin ardından kaybolmuştur. Bu durum karışıt iyon değişimin gerçekleştiğini göstermektedir. Si-PILBF₄ polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif ve pozitif TOF-SIMS tam spektrumları Ek 4 ve Ek 5'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Si-PILBF₄ yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu

Hazırlanan Si-PILBF₄ yüzeyinin hidrofilik-hidrofobik karakteri su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Karışıt iyon değişiminin ardından Si-PILBF₄ yüzeyinin su temas açısı değeri $76 \pm 7^\circ$ 'ye yükseldiği ve Si-PILBr ile karşılaştırıldığında literatür ile uyumlu olarak yüzeyin

hidrofobik karakterinin arttığı belirlenmiştir. TOF-SIMS ve su temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde karışık iyon değişiminin gerçekleştiği ve Si-PILBF₄ yüzeylerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı belirlenmiştir.



Şekil 4.17. Si-PILNTFS yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu

PILBr yüzeyler, bis(triflorometan)sülfonamide lityum çözeltisi içerisinde bekletilerek iyon değişiminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Si-PILTFSI polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerinin kimyasal karakterizasyonu TOF-SIMS ile gerçekleştirilmiştir. Si-PILTFSI yüzeyine ait TOF-SIMS spektrumu Şekil 4.17’de verilmiştir. Si-PILTFSI yüzeylerinde m/z 32 amu, 19 amu, 16 amu, ve 12 amu’da sırası ile S⁻, F⁻, O⁻, ve C⁻ piklerinin varlığı belirlenmiştir. Bununla beraber Ek 7’de pozitif TOF-SIMS tam spektrumu incelendiğinde yüzeylerinde m/z 14 amu, ve 7 amu’da sırası ile N⁺ ve Li⁺ piklerinin varlığı belirlenmiştir. Si-PILBr yüzeyinde gözlenen Br⁻ piki, yüzeylerin bis(triflorometan)sülfonamide lityum çözeltisi içerisinde bekletilmesinin ardından kaybolmuş ve Si-PILBr’den farklı olarak bis(triflorometan)sülfonamide lityum’dan gelen Li⁺ ve F⁻ piklerin varlığı belirlenmiştir. Bu durum karışık iyon değişimin gerçekleştiğini göstermektedir. Si-PILTFSI polimerik iyonik

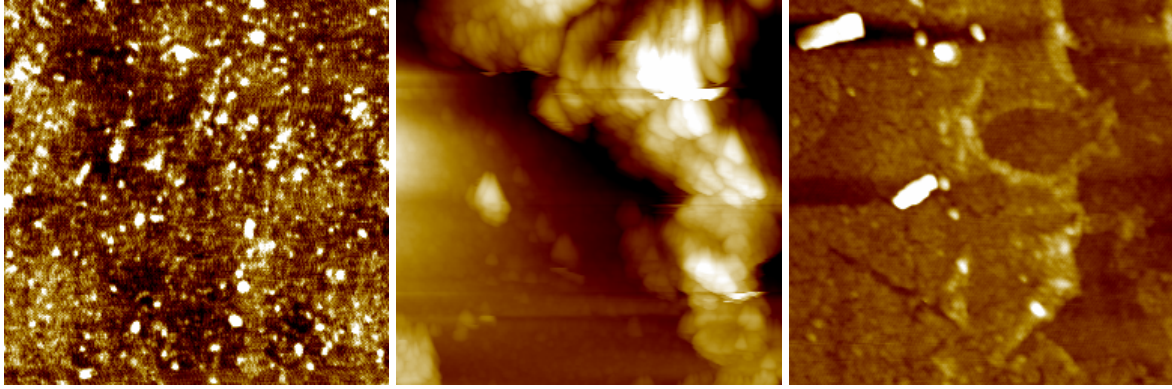
sıvı fırça yüzeylerine ait negatif ve pozitif TOF-SIMS tam spektrumları Ek 6 ve Ek 7’de verilmiştir.

Hazırlanan Si-PILTFSI yüzeyinin hidrofilik-hidrofobik karakteri su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Karşıt iyon değişiminin ardından Si-PILTFSI yüzeyinin su temas açısı değeri $98 \pm 7^\circ$ ’ye yükseldiği ve Si-PILBr ve Si-PILBF₄ ile karşılaştırıldığında literatür ile uyumlu olarak yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığı belirlenmiştir [Demirci, Kinali-Demirci ve VanVeller, 2020]. TOF-SIMS ve su temas açısı sonuçları değerlendirildiğinde karşıt iyon değişiminin gerçekleştiği ve Si-PILTFSI yüzeylerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı belirlenmiştir.

4.5. Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Yüzey Morfolojisi Üzerine Karşıt İyon Etkisi

Polimerik iyonik sıvı fırçaların sentezi ve karakterizasyonun ardından bir önceki bölümlerde ayrıntıları ile verilmiştir. İlgili bölümler farklı karşıt iyonlara sahip PIL fırçaların başarı ile hazırlandığını göstermiştir. Bununla beraber karşıt iyon değişimi ile yüzeylerin hidrofilik-hidrofobik karakterlerinin değiştiği gözlenmiştir. İyonik sıvıların su içerisindeki çözünürlüklerinin karşıt iyon değişimi ile kontrol edilebildiği bilinmektedir. Bu özelliklerini hazırlanan PIL fırça yapılarında da başarı ile sergilemişlerdir. Bununla beraber bu bölümde PIL fırçaların karşıt iyon değişimi ile yüzey morfolojilerinin değişimi AFM ve su açısı histerisi değerleri ile incelenmiştir.

AFM ile hazırlanan yüzeylerin yüzey morfolojileri incelenmiş ve RMS (Root Mean Square) değerleri ile yüzey pürüzlülükleri hakkında bilgiler toplanmıştır. Şekil 4.18’de PIL fırçalarına ait iki boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.18. Si-PILBr (a), Si-PILBF₄ (b) ve Si-PILTFSI (c) yüzeylerine ait iki boyutlu AFM görüntüleri

Yüzeylere ait iki boyutlu AFM görüntüleri incelendiğinde, karşıt iyon değişimi ile yüzey morfolojilerinin önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Si-PILBr yüzeyine ait RMS değeri 4,5 nm iken sodyum tetrafloroborat ile reaksiyonun ardından elde edilen Si-PILBF₄ yüzeyine ait RMS değeri 7,8 nm olarak belirlenmiştir. Si-PILTFSI yüzeyine ait RMS değeri 11,2 nm ile Si-PILBr ve Si-PILBF₄'e ait RMS değerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Artan RMS değerleri, karşıt iyonların büyüklüklerinin artması ile açıklanabilir. Karşıt iyonların hacimlerinin artması ile polimer zincirleri arasındaki boşlukların arttığı böylece RMS değerlerinin yükseldiği düşünülmektedir.

Karşıt iyon değişimi ile yüzeylere ait su açısı histerizi değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla ileri ve geri yöndeki su temas açıları ölçülmüş ve fark histerisi değeri olarak verilmiştir. Histerizi değeri yüzey pürüzlüğü hakkında doğrudan bilgi sunması ile oldukça kullanışlı ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir.

Si-PILBr, Si-PILBF₄ ve Si-PILTFSI yüzeylerine ait histerizi değerleri sırası ile $8,3 \pm 0,7^\circ$, $10,3 \pm 0,8^\circ$ ve $23,1 \pm 1,4^\circ$ olarak belirlenmiştir. Histerizi değerleri AFM sonuçları ile uyumlu olarak hacimli karşıt iyon ile arttığı belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- RAFT polimerizasyonu ile polimerik iyonik sıvı fırçalar sentezlenmiş ve iyon değişimi ile üç farklı karşıt iyonla sahip PIL fırçalar hazırlandı.
- PIL fırçaların yüzey hidrofilik-hidrofobik karakterleri su temas açısı ölçümleri ile belirlendi.
- PIL fırçaların yüzey hidrofilik-hidrofobik karakterlerinin karşıt iyon değişimi ile kontrol edilebileceği belirlendi.
- PIL fırçaların yüzey morfolojilerinin karşıt iyon değişimi ile değiştiği belirlendi.
- Tez kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, polimer fırçaların yüzey ve hidrofilik-hidrofobik karakterinin ayarlanabilmesi konusunda önemli bilgiler toplanmıştır. Polimer fırçalar ve polimerik iyonik sıvıların özellikleri ve potansiyel uygulama alanları düşünüldüğünde elde edilen bilgiler ile daha verimli ve kullanışlı nanomalzemelerin üretilmesi mümkündür. Ayrıca, polimer fırçalar ve fırça jellerin kontrol edilebilmesi ve programlanabilmesi açısından önemli sonuçlar ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Audran, G., Bagryanskaya, E.G., Marque, S.R.A. and Postnikov, P. (2020). New variants of nitroxide mediated polymerization. *Polymers*, 12(7), 1481.
- Ayres, N. (2010). Polymer brushes: Applications in biometarials and nanotechnology. *Royal Society of Chemistry*, 1, 769-777.
- Barbey, R., Lavanant, L., Paripoviv, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., et al. (2009). Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, Characterization, Properties and Applications, *Chemical reviews*, 109(11), 5437-5527.
- Beyou, E. and Bourgeat-Lami, E. (2021). Organic – inorganic hybrid functional materials by nitroxide – mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 121, 101434.
- Bhayo, A.M., Yang, Y. and He, X. (2022). Polymer brushes: Synthesis, characterization, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 130, 101000.
- Bolados, H.A., Pedram, M.Y., Jara, E.Q., Bracamonte, Q.C., Quijada, R., Gonzalez, J.C., et al. (2021). Synthesis of sustainable, lightweight and electrically conductive polymer brushes grafted multi-layer graphene oxide. *Polymer Testing*, 93, 106986.
- Brinks, M.K. and Armido Studer. (2009). Polymer brushes by nitroxide- mediated polymerization. *Macro-Moleculer Rapid Communications*, 30(13), 1043-1057.
- Brittain, W.J. and Minko, S. (2007). A structural definition of polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(16), 3505-3512.
- Chen, T., Ferris, R., Zhang, J., Ducker, R. and Zauscher, S. (2010). Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. *Progress in Polymer Science*, 35(1-2), 94-112.
- Claus, J., Sommer, F.O. and Kragl, U. (2018). Ionic liquids in biotechnonology and beyond. *Solid State Ionics*, 314, 119-128.
- Coessens, V., Pintaver, T. and Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 26(3), 337-377.
- Cunningham, M.F. (2002). Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1039-1067.
- Cunningham, M.F. (2008). Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 365-398.
- Darling, T.R., Davis, T.P., Fryd, M., Gridrev, A., Haddleton, D.M., Ittel, S.D., et al. (2000). Living polymerization: rationale for uniform terminology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(10), 1706-1708.

- Demirci, S. (2011). *Tersinir katılma- ayrılma zincir transfer polimerizasyonu ile silikon disk yüzeyine kovalent bağlı poli[(Ar-vinilbenzil)trimetilamonyumklorür] fırça sentezi ve DNA immobilizasyonunda kullanımı*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirci, S. and Caykara, T. (2013). RAFT-mediated synthesis of cationic poly[(ar-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] brushes for quantitative DNA immobilization. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 111–120.
- Demirci, S., Kinali-Demirci, S. and VanVeller, B. (2020a). Controlled supramolecular complexation of cyclodextrin-functionalized polymeric ionic liquid brushes. *ACS Applied Polymer Materials*, 2, 751-757.
- Demirci, S., Kinali-Demirci, S. and VanVeller, B. (2020b). Surface-Grafted Polymeric Ionic Liquids with Tunable Morphology via In/Ex Situ Cross-linking Methods. *ACS Macro Letters*, 9, 1806-1811.
- Duan, S., Jing, X., Li, D. and Jing, H. (2016). Catalytic Asymmetric Cycloaddition of CO₂ to Epoxides via Chiral Bifunctional Ionic Liquids. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 411, 34-39.
- Destarac, M. (2011). On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer Reviews*, 51(2), 163-187.
- Erkmen, D. (2014). *Silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve yüzey-başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyonu ile içi boş polimer sistemlerin hazırlanması*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Feng, C. and Huang, X. (2018). Polymer brushes: Efficient synthesis and applications. *Accounts of Chemical Research*, 51(9), 2314-2323.
- Feng, H., Lu, X., Wang, W., Kang, N. and Mays, J. (2017). Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly and Applications. *Polymers*, 9(10), 494.
- Fernández I.V., Raghibi, M., Bouzina, A., Timperman L., Bigarré, T. and Anouti, M. (2021). Protic ionic liquids/poly(vinylidene fluoride) composite membrans for fuel cells application. *Journal of Energy Chemistry*, 53, 197-207.
- Gajos, K., Budkowski, A., Petrou, P. and Kakabakos, S. (2022). A perspective on ToF-SIMS analysis of biosensor interfaces: Controlling and optimizing multi-molecular composition, immobilization through bioprinting, molecular orientation, *Applied Surface Science*, 594, 153439.

- Gaynor, S., Wang, J. and Matyjaszewski, K. (1995). Controlled Radical Polymerization by degenerative transfer: effect of the structure of the transfer agent. *Macromolecules*, 28(24), 8051-8056.
- Gençer, G.M. (2014). *Antibakteriyel özellik taşıyan pirolidin bazlı iyonik sıvıların sentezi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Green, O., Grubjesic, S., Leve, S. and Firestone, M.A. (2009). The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polymer Reviews*, 339-360.
- Gurbuz, N., Demirci, S., Yavuz, S. and Caykara, T. (2011). Synthesis of Cationic N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamide Brushes on Silicon Wafer via Surface-Initiated RAFT Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49, 423-431.
- Hawker, C.J., Barclay, G.G., Orellana, A., Dao, J. and Devonport, W. (1996). Initiating systems for nitroxide-mediated “living” free radical polymerizations: Synthesis and evaluation. *Macromolecules*, 29(16), 5245-5254
- He, H., Zhong, M., Adzima, B., Luebke, D., Nulwala, H. and Matyjaszewski, K. (2013). A Simple and Universal Gel Permeation Chromatography Technique for Precise Molecular Weight Characterization of Well-defined Poly(ionic liquid)s. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 422-4230.
- Hildebrandt, M., Shin, E., Yang, S., Ali, W., Altinpinar, S. and Gutman, J.S. (2020). Investigation of roughness correlation in polymer brushes via X-ray scattering. *Polymers*, 12(9), 2101
- Higaki, Y., Kobayashi, M., Hirai, T. and Takahara, A. (2018). Direct polymer brush grafting to polymer fibers and films by surface-initiated polymerization. *Polymer Journal*, 50, 101-108.
- Ho, T.D., Canestraro, A.J. and Anderson L.J. (2011). Ionic liquids in solid-phase microextraction: A review. *Analytica Chimica Acta*, 695 (1-2), 18-43.
- Hua, X., Xia, H. and Long, Y. (2022). A tiny pore- confined solid liquid interface for in-situ TOF-SIMS electrochemistry of nitrobenzoic acid. *Electrochimica Acta*, 431, 141085.
- Kınalı-Demirci, S. and Demirci, S. (2021). Swelling and durability performance of surface-grafted polymer brushes and brush gels. *ACG Publications*, 14:1, 73-80.
- Kowollik, C.B., Quinn, J.F., Morsley, D.R. and Davis, T.P. (2001). Modeling the reversible addition-fragmentation chain transfer process in cumyl dithiobenzoate-mediated styrene homopolymerizations: Assessing rate coefficients for the addition-fragmentation equilibrium. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 39(9), 1353-1365.

- Krys, P. and Matyjaszewski, K. (2017). Kinetics of atom transfer radical polymerization. *European Polymer Journal*, 89, 482-523.
- Li, D., Xu, L., Wang, J. and Gautrot, J.E. (2020). Responsive polymer brush design and emerging applications for nanotheranostics. *Advanced Healthcare Materials*, 10(5), 2000953
- Liu, T., Bulmus, V., Herlambang, D.L., Kowollik, C.B., Stenzel, M.H. and Davis, T.P. (2007). In situ formation of protein-polymer conjugates through reversible addition fragmentation chain transfer polymerization. *Angewandte International Edition Chemie*, 46(17), 3099-3103.
- Lu, J., Yan, F. and Texter, J. (2009). Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 54(5), 431-448.
- Magenau, A.J.D., Strandwitz, N.C., Gennaro, A. and Matyjaszewski, K. (2011). Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization. *Science*, 332(6025), 81-84.
- Mallakpour, S. and Rafiee, Z. (2011). New developments in polymer science and technology using combination of ionic liquids and microwave irradiation. *Progress in Polymer Science*, 36(12), 1754-1765.
- Marić, M. (2020). History of nitroxide mediated polymerization in Canada. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(4), 832-852.
- Matyjaszewski, K. (2012). Atom transfer radical polymerization: From mechanisms to applications. *Israel Journal of Chemistry*, 52(3-4), 206-220.
- Mecerreyes, D. (2011). Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, (12), 1629-1648
- Moraes, J., Ohno, K., Maschmeyer, T. and Perrier, S. (2013). Synthesis of silica-polymer core-shell nanoparticles by reversible addition-fragmentation chain transfer. *Royal Society of Chemistry*, 49, 9077-9088.
- Müllner, M. (2016). Molecular polymer brushes in nanomedicine, *Macro-Molecular Rapid Communications*. 217(20), 2209-2222.
- Nakamura, S., Mitomo, H. and Ijio, K. (2021). Assembly and active control of nanoparticles using polymer brushes as a scaffold. *Commemorative Highlight Review: Materials Chemistry*, (50), 361-370.
- Nicolas, J., Guilleaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmers, D. and Charleux, B. (2013). Nitroxide-mediated polymerization, *Progress in Polymer Science*, 38(1), 63-235. Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 38(1), 63-235.
- Nulwala, H, Mirjafari, A. and Zhou X. (2011). Ionic liquids and poly(ionic liquid)s for 3D printing-A focused mini-review. *European Polymer Journal*, 390-398

- Özdemir, M. (2014). *Yeni nesil iyonik sıvıların sentezi, karakterizasyonu, çözücü ve reaktif özelliklerinin incelenmesi*, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pan, G., Zhang, Y., Guo, X., Li, C. and Zhang, H. (2010). An efficient approach to obtaining water-compatible and stimuli-responsive molecularly imprinted polymers by the facile surface-grafting of functional polymer brushes via RAFT polymerization. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(3), 976-982.
- Peng, S. and Bhushan, B. (2012). Smart polymer brushes and their emerging applications, *Royal Society of Chemistry*, (2), 8557-8578.
- Plechko, N.V. and Seddan, K.R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Royal Society of Chemistry*, 37, 123-150.
- Pont, A.-L., Marcilla R., Meatza I., Grande, H. and Mecerreyes D. (2009). Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, (2), 558- 563.
- Ramanathan, N., Sundararajan, K. and Sankaran, K. (2015). Conformations of n-butyl imidazole: Matrix isolation infrared and DFT studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 75-85.
- Ran, H., Wnag, J., Abdeltawab, A.A., Chen, X., Yu, G. and Yu, Y. (2017). Synthesis of polymeric ionic liquids material and application in CO₂ adsorption. *Jornal of Energy Chemistry*, 26(5), 909-918.
- Reese, C.J. and Boyes, S.G., (2021). New methods in polymer brush synthesis: Non-vinyl-based semiflexible and rigid-rod polymer brushes. *Progress in Polymer Science*, (114), 101361.
- Rogers, R.D. (2007). Reflection on ionic liquids. *Nature*, 447, 917-918.
- Rosenbaum, M.S., Davis, T.P, Chen V. and Fane, A.G. (2001). Star-polymer synthesis via radical reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 39(16), 2777-2783.
- Saraç, S. (2013). *Poli(Etilmetakrilat) içerikli makromonomer sentezi, stiren ile tarak kopolimer hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Shaplov, A.S., Lozinskaya, E.I., Pankratov, D.O., Malyskina, I.A., Vidal F., Aubert, P.H., et al. (2011). Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure-properties relationships, *Electrochimica Acta*, 57, 74-90.
- Singh, S.K. and Savoy, A.W. (2020). Ionic liquids synthesis and applications: an overview. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 112038.

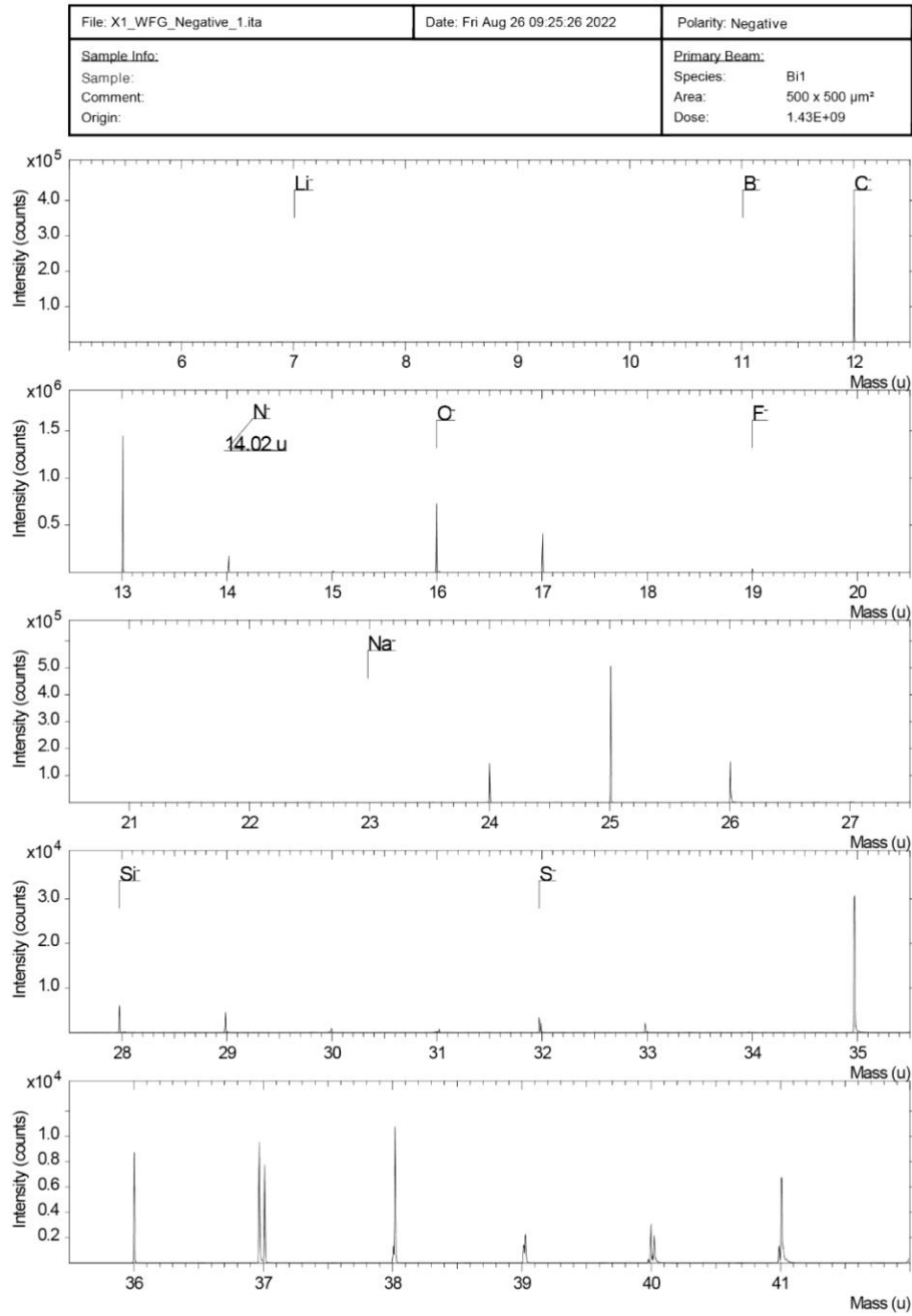
- Song, T., Liu, L., Xu, F., Pan, Y., Qian, M., Li, D., et al. (2022). Multi-dimensional characterizations of washing durable ZnO/phosphazene-siloxane coated fabrics via ToF-SIMS and XPS. *Polymer Testing*, 114, 107684.
- Stetsyshyn, Y., Raczkowska, J., Harhay, K., Gajos, K., Melnyk, Y., Dabzynski, P., et al. (2020a). Temperature-responsive and multi-responsive grafted polymer brushes with transitions based on critical solution temperature: Synthesis, properties and applications. *Colloid and Polymer Science*, (299), 363-383.
- Stetsyshyn, Y., Raczkowska, J., Harhay, K., Awisk, K., Shymborska, Y., Nastyshyn, S., et al. (2020b). Grafted polymer brush coating for growth of cow granulosa cells and oocyte-cumulus cell complexes, *Biointerphases*, 15(3), 10.1116/6.0000183
- Ünver, H. (2016). *Bazı yeni N-açıl benzotriazol Pd(II), Rh(I) ve Ru(III) komplekslerinin sentezi ve iyonik sıvı ortamında hidrojenasyon aktivitelerinin incelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vollas, A., Chouliaras, T., Deimede, V., Ioannides, T. and Kallitsis, J. (2018). New pyridinium type poly(ionic liquids) as membrans for CO₂ seperation. *Polymers*, 10(8), 912.
- Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 21-24(248), 2459-2477.
- Wójcik, A.J., Wolski, K. and Zapotoczny, S. (2021). Double-stranded surface-grafted polymer brushes with ladder-like architecture. *European Polymer Journal*, (155), 110577.
- Yang, R., Wang, X., Yan, S., Dong, A., Luan, S. and Yin, J. (2021). Advances in design and biomedical application of hierarchical polymer brushes. *Progress in Polymer Science*, (118), 101409.
- Ye, Q., Gao T., Wan, F., Yu, B., Pei, X., Zhou, F., et al. (2012). Grafting poly(ionic liquid) brushes for anti-bacterial and anti-biofouling applications, *Journal of Materials Chemistry*, 26.
- Yılmaz, H. (2016). *Metalik nanopartiküllerin ssabitleştirilmesi için polimer fırça kaplı fonksiyonel yüzeylerin üretilmesi ve karakterizasyonu*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes.
- Yin, L., Liu, L. and Zhang N. (2021). Brush-like polymers: design, synthesis and applications. *Chemical Communications*, 81.
- Yuan, K., Li Z., Lü, L. and Shi, X. (2007). Synthesis and characterization of well-defined polymer brushes grafted from silicon surface via surface reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Materials Letters*, 10, 2033-2036.

- Zdyrko B. and Luzinov, I. (2011). Polymer brushes by the “Grafting to” method. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(12), 859-869.
- Zhang, B., Luo, H., Zhang, W. and Liu, Y., (2022). Research progress in self-oscillating polymer brushes. *Royal Society of Chemistry*, 12, 1366-1374.
- Zhang, H., Zhang, Q., Zhang, L., Pei T., Dong, L., Zhou, D., et al. (2018). Acidic polymeric ionic liquids based reduced graphene oxide: An efficient and rewritable catalyst for oxidative desulfurization, *Chemical Engineering Journal*, 34, 285-295.
- Zhang, M. and Müller A. (2005). Cylindrical polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, 43, 3461-3481.

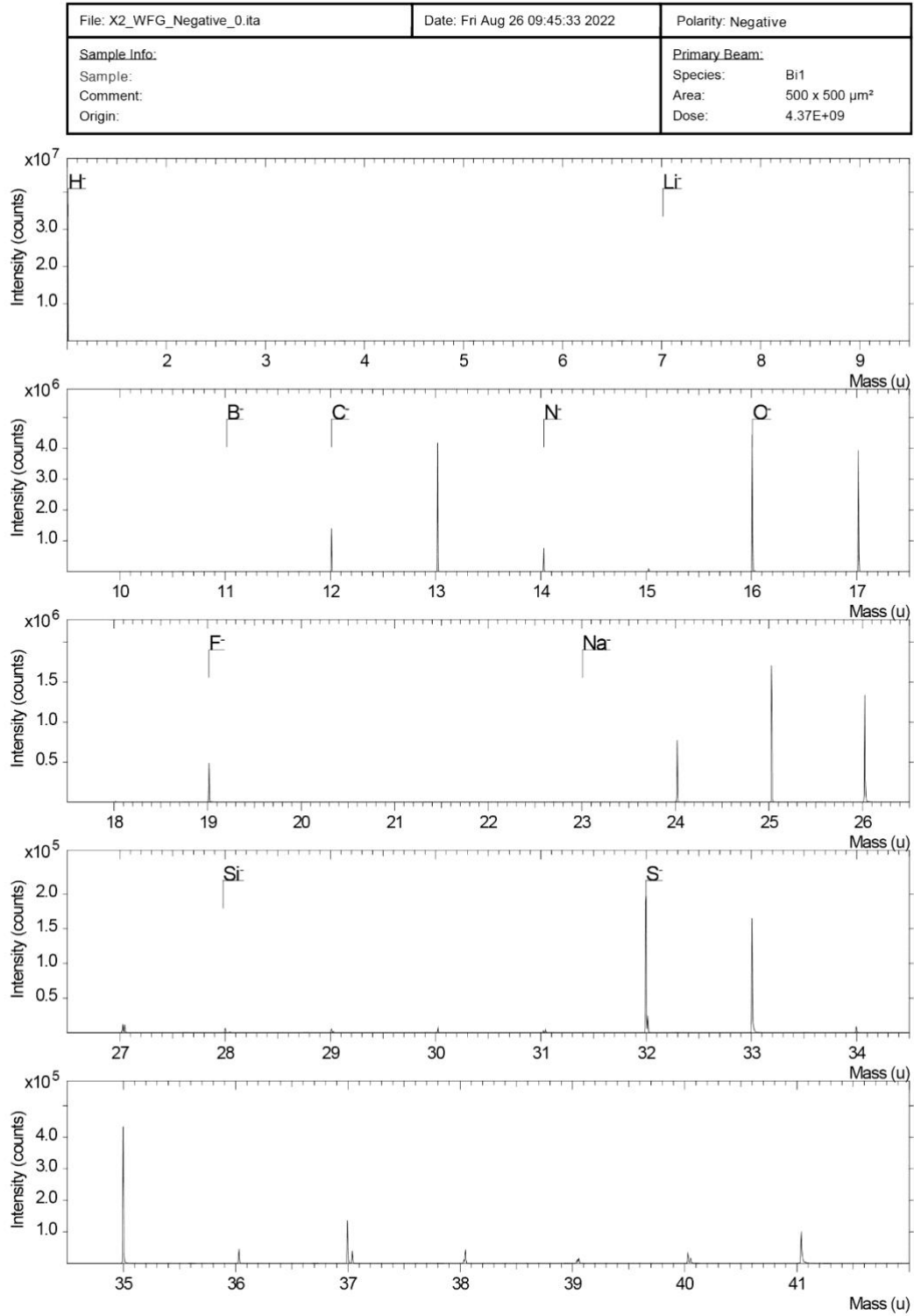




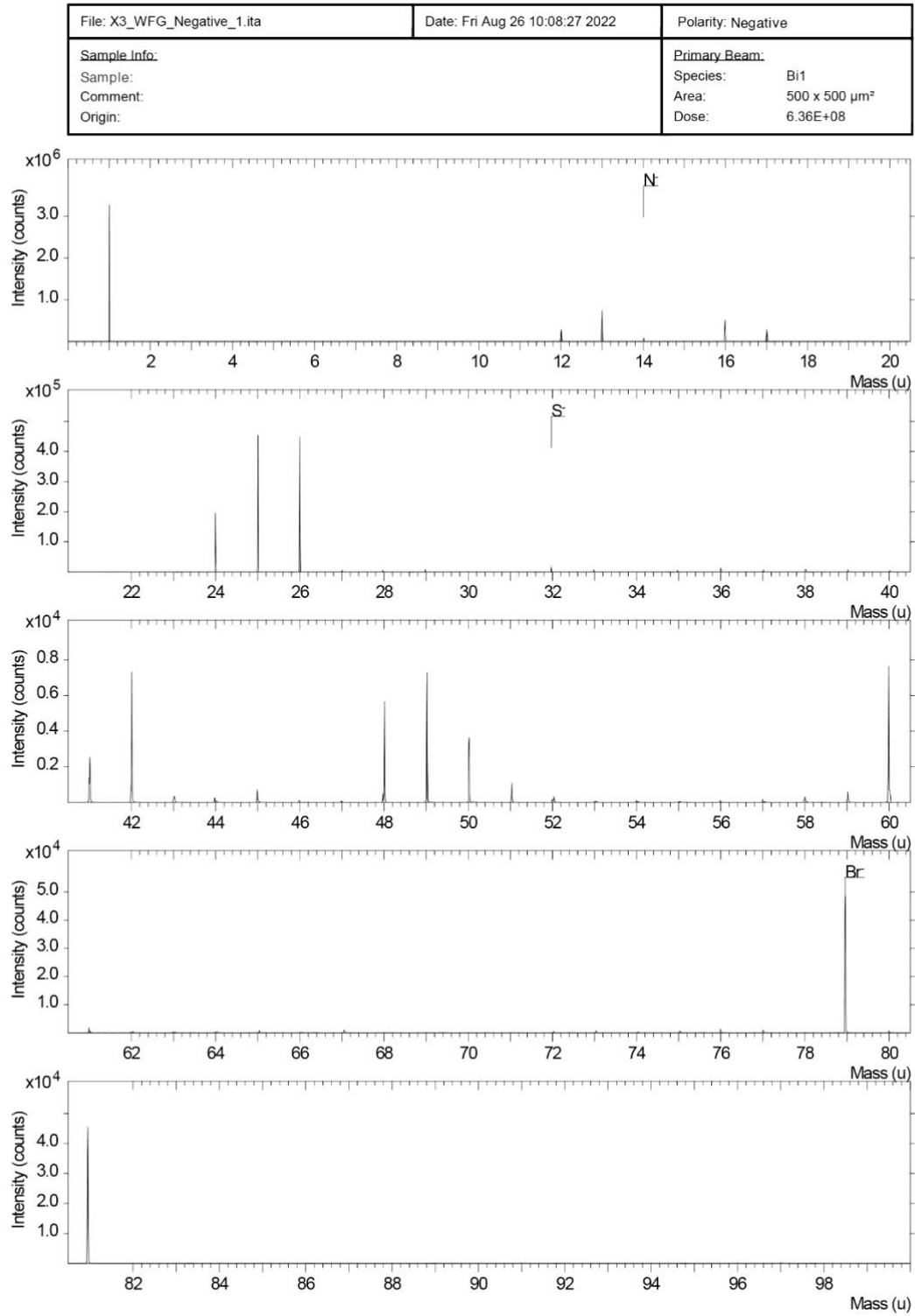
EKLER

EK-1: Si-NH₂ yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu

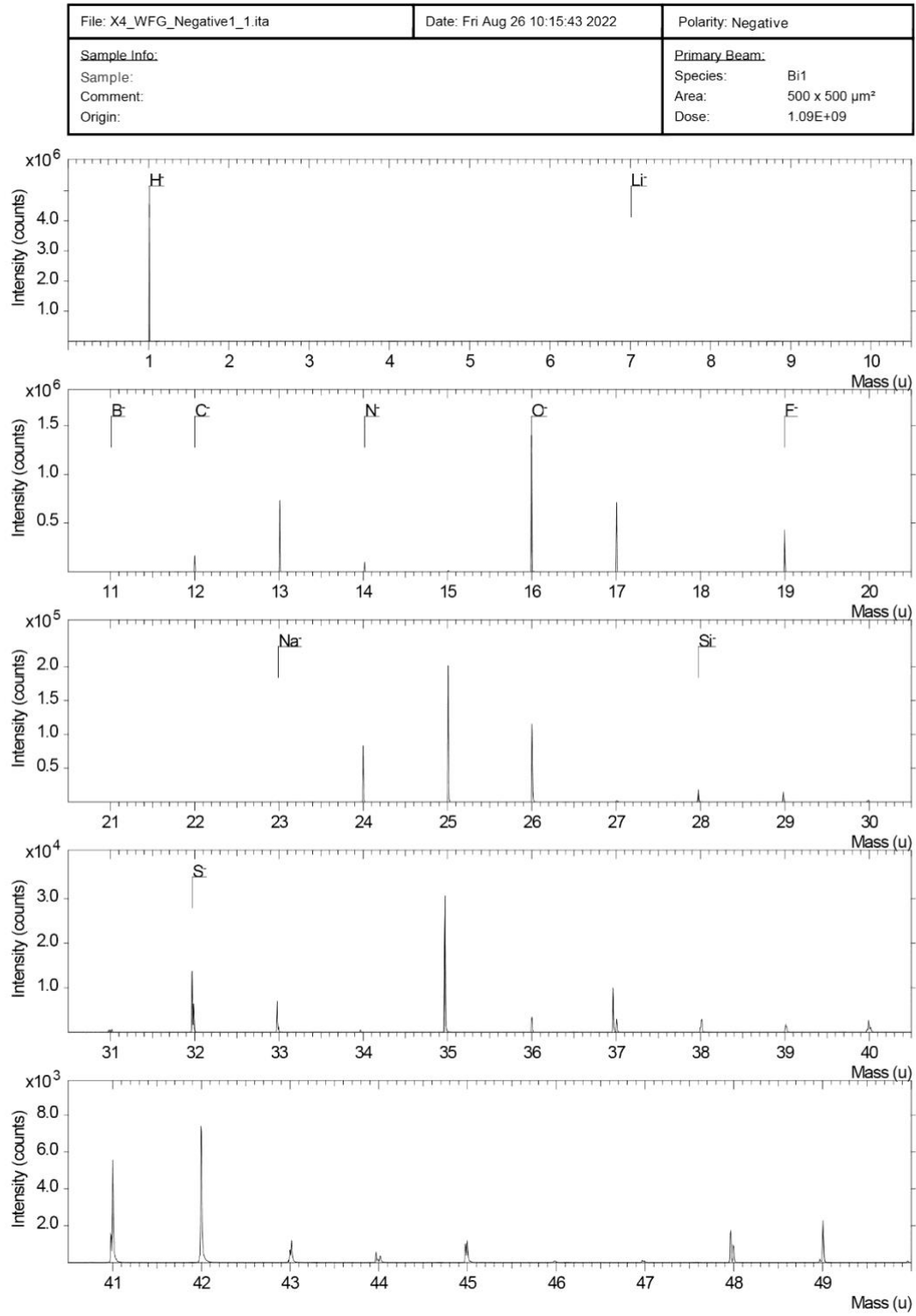
EK-2: Si-RAFT yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu



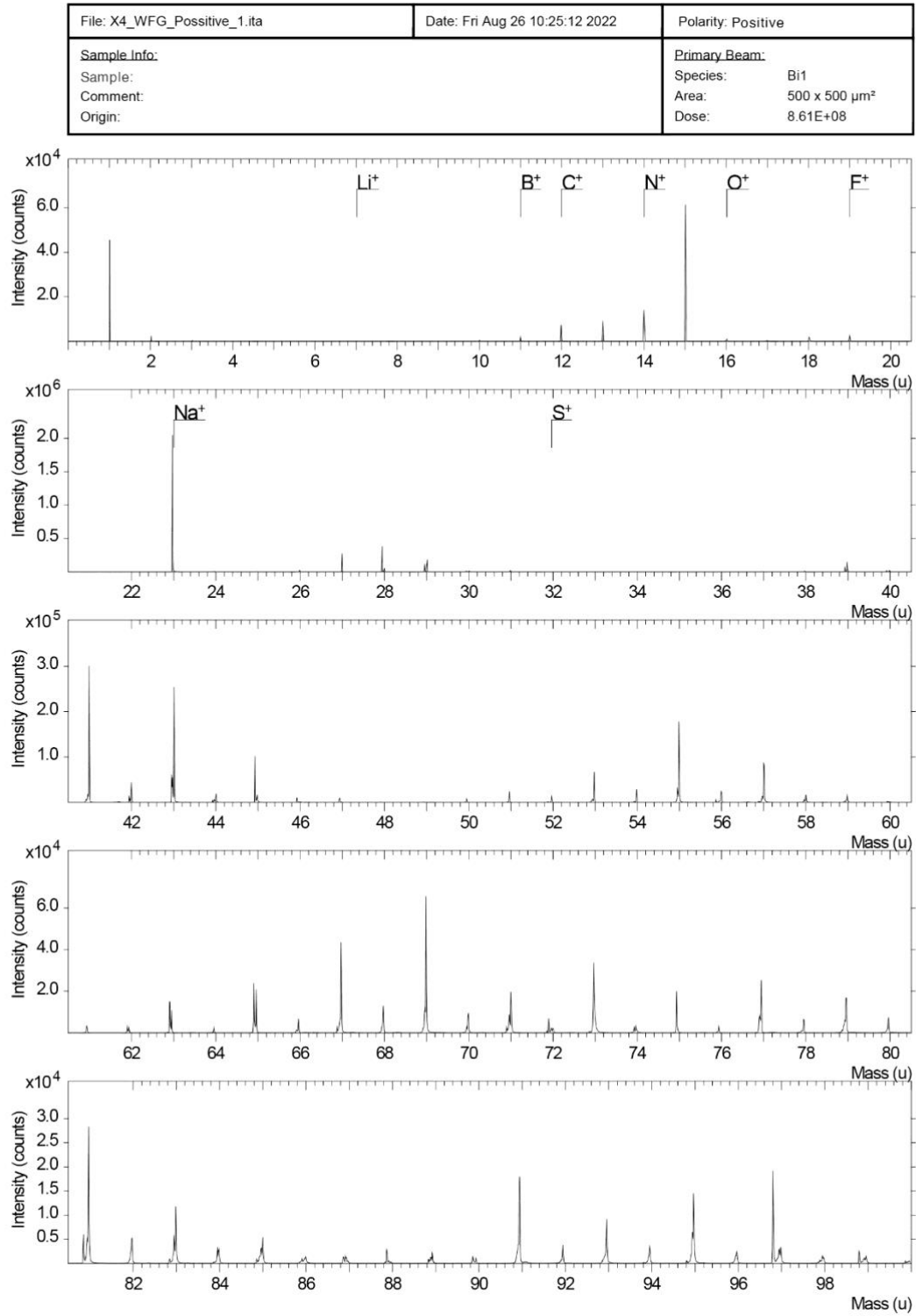
EK-3: Si-PILBr yüzeyine ait TOF-SIMS tam spektrumu



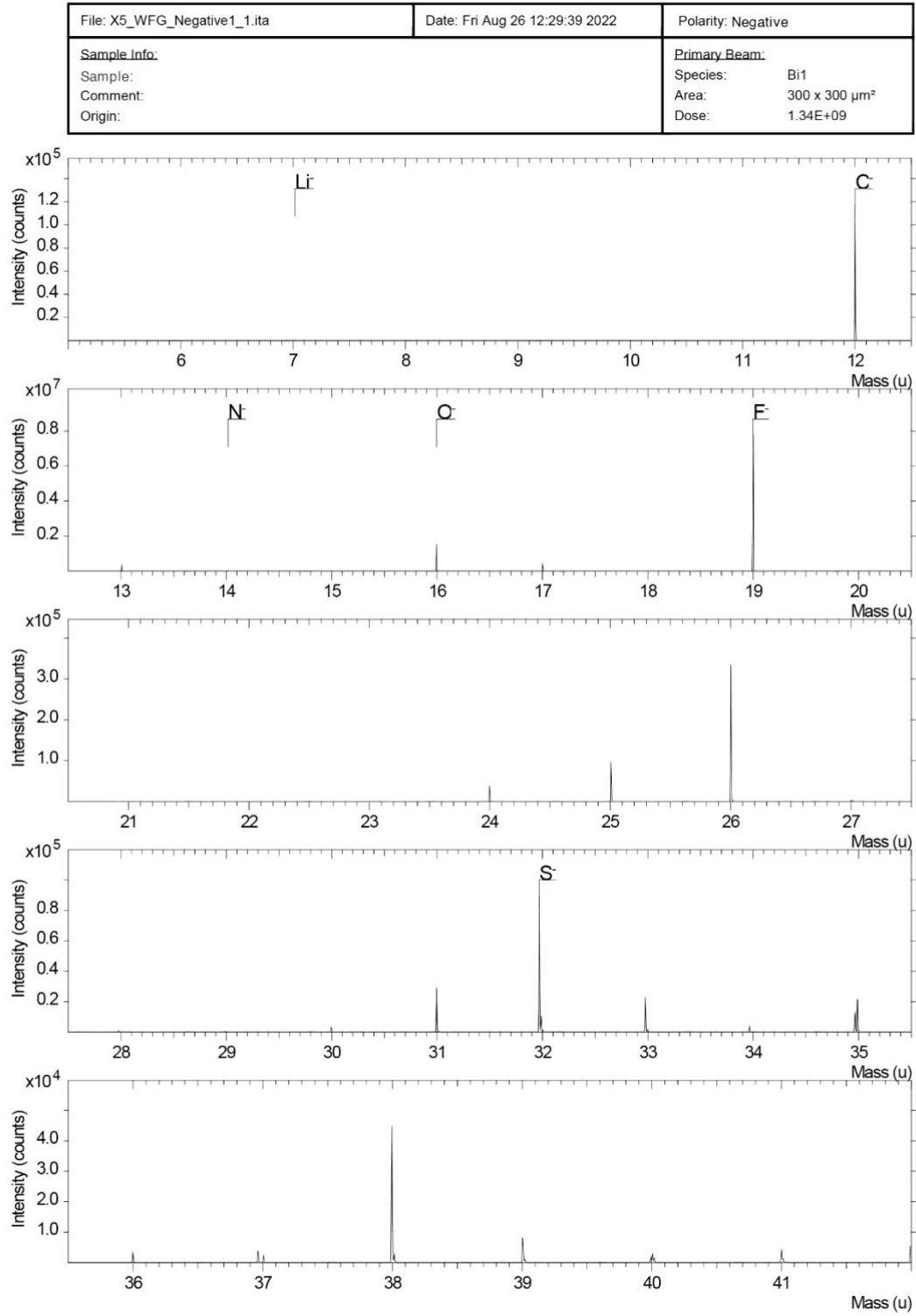
EK-4. Si-PILBF4 polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif TOF-SIMS tam spektrumu



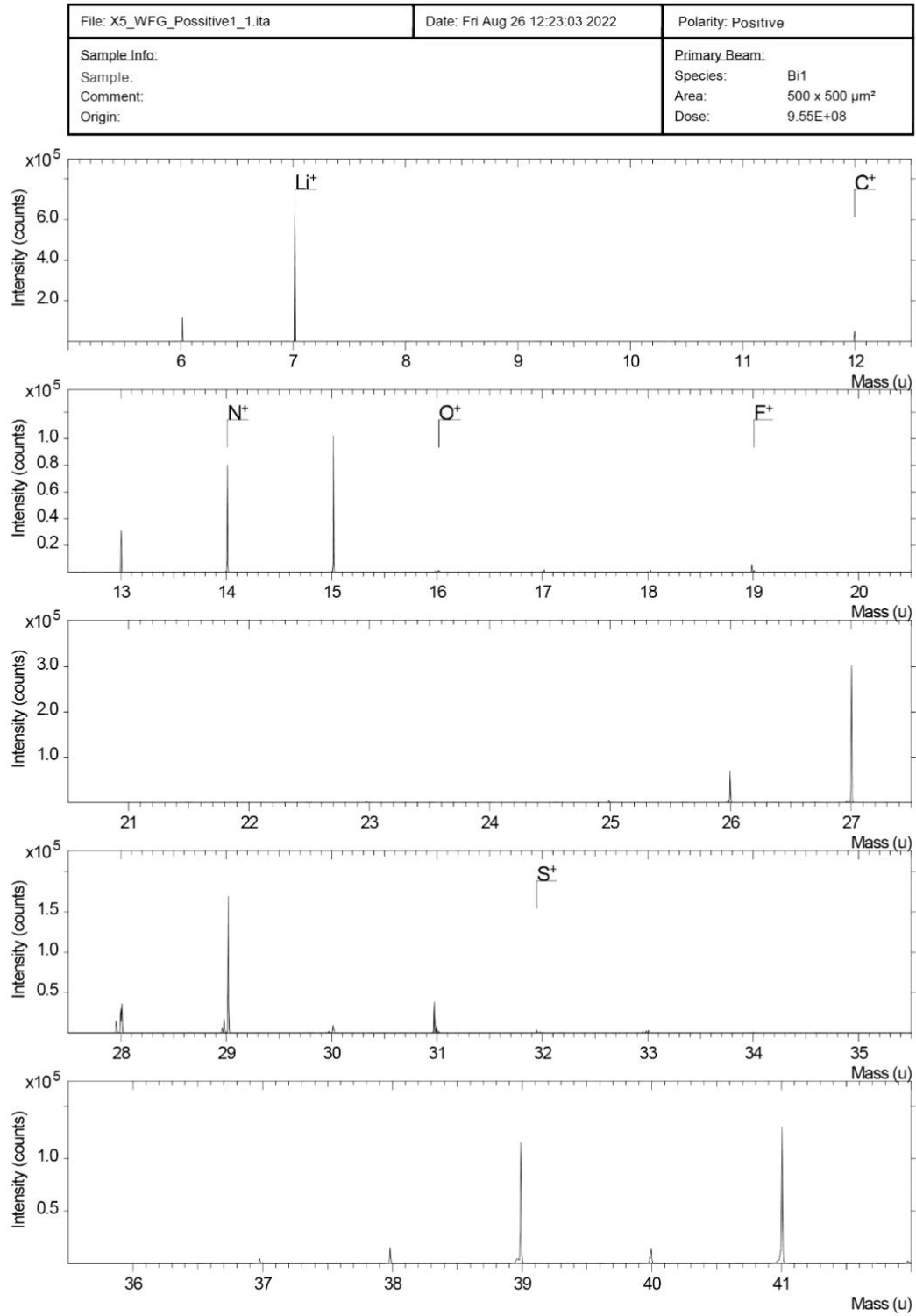
EK-5. Si-PILBF4 polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait pozitif TOF-SIMS tam spektrumu



EK-6. Si-PILTFSI polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait negatif TOF-SIMS tam spektrumu



EK-7. Si-PILTFSI polimerik iyonik sıvı fırça yüzeylerine ait pozitif TOF-SIMS tam spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Damla BALÇAL

Bilimsel Faaliyetler:

1-) Balçal, D. (2022, 11-12 Mart). *Polimerik İyonik Sıvı Fırçaların Morfolojileri Üzerine Karşıt İyonların Etkisi*. The 13th International Scientific Research Congress, Ankara.

