



**SPIROPAN İÇEREN MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE İŞİK
DUYARLILIĞI, FOTOKROMİK VE MEKANOKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Esmâ MUTLUTÜRK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2021

ETİK BEYAN

Gazi 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.

Esma MUTLUTÜRK

29/04/2021

SPİROPRAN İÇEREN MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE IŞIK DUYARLILIĞI, FOTOKROMİK VE MEKANOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

(Doktora Tezi)

Esmâ MUTLUTÜRK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2021

ÖZET

Bu çalışmada önce 2-(3',3'-Dimetill-6-nitrospiro [kromen-2,2'-indol]-1'(3'H)-yl)etanol (spiropran, SP) molekülü kullanılarak metakrilatlanmış spiropran (mSP) monomeri ve dimetakrilat spiropran çapraz bağlayıcı (dimSP) sentezlendi. Daha sonra mSP monomeri kullanılarak silisyum disk, silisyum mikroparçacık yüzeyinde poli(metakrilatlanmış spiropran)[poli(mSP)] fırçalar, dimSP çapraz bağlayıcı ve hidroksi etil metakrilat monomeri kullanılarak poli(2-hidroksi etil metakrilat) [poli(HEMA)] jeli hazırlandı. poli(mSP) fırçalar silisyum disk yüzeyinde arayüz aracılı RAFT polimerleşmesiyle sentezlendi. Bu fırçaların aşılama yoğunluğu $\sigma=0,56$ zincir nm^{-2} ve aşılama zincirler arası uzaklık $D=1,52$ nm olarak bulundu. Atomik kuvvet mikroskobu ile yüzeyin oldukça homojen olduğu ve rms (root-mean-square) değerinin yaklaşık 2,66 nm olduğu görüldü. Poli(mSP) formu ultraviyole (UV) ışını kullanılarak merosiyanin (MC) izomerine [poli(mMC)] dönüştürüldü. Bu süreç görünür ışık (GB) kullanılarak tekrar Poli(mSP) izomerine çevrildi. Bu izomerizasyonlar su temas açısı ölçümleriyle takip edildi. Bu izomerlerin çeşitli sıvılarla ölçülen temas açısı verileri Van Oss – Good eşitliğinde kullanılarak yüzey enerji bileşenleri hesaplandı. Buna göre poli(mSP) ve poli(mMC) izomerler için elektron alıcı (γ_K^+) ve elektron verici (γ_K^-) yüzey serbest enerji bileşenleri $\gamma_K^+=0,47 \text{ mJ m}^{-2}$, $\gamma_K^-=1,15 \text{ mJ m}^{-2}$ ve $\gamma_K^+=0,85 \text{ mJ m}^{-2}$, $\gamma_K^-=10,25 \text{ mJ m}^{-2}$ olarak belirlendi. Bu değerlerden poli(mSP) izomerinin düşük bazik karaktere sahip olduğunu, buna karşın poli(mMC) izomerinin yüksek bazik karaktere sahip olduğunu bulunduk. Fotokromik hibrid poli(mSP) fırçalar silika mikroparçacık yüzeyinde arayüz aracılı RAFT polimerleşmesi ile sentezlendi. Bu fotokromik hibrid fırçaların yapısal karakterizasyonu GA-FTIR spektroskopisiyle, yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM) ile gerçekleştirildi. Dimetilformamid (DMF) içinde dağıtılan fotokromik hibrid mikroparçacıkların renksiz poli(mSP) izomerinin UV ışınıyla mor renkli poli(mMC) izomerine dönüşümü için optimum ışınlama süresi 7 dk, GB ışınlamayla tekrar poli(mSP) izomerine dönüşümü için ise optimum ışınlama süresi ise 9 dk olarak belirlendi. Son olarak dimSP çapraz bağlayıcı kullanılarak mekanokromik poli(HEMA) jel hazırlandı. Mekanokromik hali mekanik germe-çekme ölçümleri ve DMF içinde şişme testi ile belirlendi. Bu testlerde SP izomerinden kaynaklı sarı renkli poli(HEMA) jeli çekme veya şişme ile MC izomerine dönüşümü sebebiyle beyaz renkli olarak görüldü.

Bilim Kodu : 201.1.117
Anahtar : Akıllı polimerler, Fotokromik ve mekanokromik malzemeler,
Kelimeler Polimer fırçalar, Spiropran
Sayfa Adedi : 103
Danışman : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

PREPARATION OF SPIROPRAN CONTAINING MATERIALS AND DETERMINATION OF LIGHT SENSITIVITY, PHOTOCHROMIC AND MECHANOCHROMIC PROPERTIES

(Ph. D. Thesis)

Esma MUTLUTÜRK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2021

ABSTRACT

In this study, methacrylated spiropyran (mSP) monomer and dimethacrylated spiropyran crosslinker (dimSP) were synthesized using 2-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro [chromene-2,2'-indole]-1' (3'H) -yl) ethanol (spiropyran, SP) molecule. Then, poly(methacrylated spiropyran) [poly(mSP)] brushes on silicon disc and on silicon microparticle surfaces using mSP monomer, and poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) [poly (HEMA)] gels using dimSP crosslinker were prepared. Poly(mSP) brushes were synthesized by interface-mediated RAFT polymerization on a silicon disc surface. The grafting density (σ , chain nm⁻²) and distance between grafting points (D, nm) of these brushes were found as $\sigma=0,56$ chain nm⁻² and D=1,52 nm, respectively. It was observed that the surface was quite homogeneous and the rms (root-mean-square) value was about 2.66 nm, using atomic force microscope. The poly(mSP) form was transformed into the merocyanine (MC) isomer [poly(mMC)] using ultraviolet (UV) light. This process was converted back into the poly(mSP) isomer using visible light (Vis). These isomerizations were followed by water contact angle measurements. Surface energy components of these isomers were calculated using the contact angle data measured with various liquids in the Van Oss - Good equation. The electron acceptor and electron donor surface free energies of SP and MC form of P(MMASP) brushes were found as $\gamma_s^+ = 0,47$ mJ m⁻², $\gamma_s^- = 1,15$ mJ m⁻² and $\gamma_s^+ = 0,85$ mJ m⁻², $\gamma_s^- = 10,25$ mJ m⁻², respectively. It is concluded that MC form of P(MMA-SP) brushes possess high base character; whereas, SP forms have low base character. Photochromic hybrid poly(mSP) brushes were synthesized by interface-mediated RAFT polymerization on silicon microparticle surface. Structural characterization and surface morphology of these photochromic hybrid brushes were performed by GA-FTIR spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. The colorless poly(mSP) isomer of the photochromic hybrid microparticles suspended in dimethylformamide (DMF) was transformed into the merocyanine (MC) isomer [poly(mMC)] by UV light at 7 min, and it was converted back into the poly(mSP) isomer by Vis light at 9 min. Finally, mechanochromic poly(HEMA) gel was prepared using dimSP crosslinker. Its mechanochromic state was determined by mechanical stress-strain measurements and swelling test in DMF. In these tests, the yellow poly(HEMA) gel resulting from the SP isomer was appeared as white coloured due to the transformation into the MC isomer formed during swelling or elongation.

Science Code : 201.1.117

Key Words : Smart polymers, Photochromic and mechanochromic materials,
Polymer brushes, Spiropyran.

Page Number : 103

Supervisor : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmaların süresince bilimsel tecrübeleri ve hayat deneyimlerini benimle paylaşan, desteğini hiç esirgemeyerek her türlü olanağı sunan değerli hocam Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince sundukları görüş ve fikirlerle tezimin şekillenmesini sağlayan Tez İzleme Komitesi Üyesi saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Gökhan DEMİREL ve Doç. Dr. Bilge BAYTEKİN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Uğur TAMER ve Dr. Öğretim Üyesi Cengiz UZUN'a çok teşekkür ederim.

Sevgi, sabrı ve güveni ile beni her zaman destekleyen değerli eşim Uğur MUTLUTÜRK'e; hayatımın her anında benimle olan sevgili anneme, babama, kardeşlerime; varlığı ile bana güç veren biricik kızım Zehra MUTLUTÜRK'e; laboratuvar çalışma arkadaşım değerli Öğr. Gör. Kübra Özkan HÜKÜM'e çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim için 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı kapsamında desteğini esirgemeyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	7
2.1. Mekanokimya ve Fotokimya	7
2.1.1. Mekanokromik ve fotokromik malzeme olarak “spiropran”	11
2.1.2. Spiropran içeren malzemelerin hazırlanması	17
2.2. Polimer-İnorganik Hibrid Malzemeler	20
2.2.1. Polimer fırçalar.....	22
2.2.2. Polimer fırça sentez yöntemleri.....	23
2.2.3. Yüzey aracılı RAFT polimerizasyonu ile polimer fırça sentezi.....	28
2.3. Su Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi	30
2.4. Polimer Jeller.....	34
2.4.1. Jel oluşum mekanizması.....	35
2.4.2. Polimer jellerin termodinamik özellikleri	36
2.4.3. Akıllı polimer jeller	37
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39

Sayfa

3.2. Silisyum Yüzeyinde Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonla Poli(mSP) Fırçaların Sentezi	39
3.2.1. mSP monomerin sentezi.....	39
3.2.2. Silisyum yüzeyine APTES molekülünün bağlanması.....	40
3.2.3. CPAD RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması	40
3.2.4. Arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile ışık duyarlı poli(mSP) fırçaların sentezi	41
3.2.5. Poli(mSP) fırçaların tersinir izomerizasyonuna ait optimum ışınlama sürelerinin ve farklı sıvılarla temas açılarının belirlenmesi	41
3.3. Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonu ile Silisyum Mikro parçacıklarda Fotokromik Poli(mSP) Fırçaların Sentezi.....	42
3.3.1. Silika mikro parçacıkların aktive edilmesi ve APTES molekülünün bağlanması.....	42
3.3.2. Si-APTES mikro parçacıklara RAFT ajanının bağlanması.....	42
3.3.3. Si-CPAD mikro parçacıklarda fotokromik poli(mSP) fırçaların sentezi ..	42
3.3.4. Silika mikro parçacıkların yüzeyinde oluşturulan poli(mSP) fırçaların fotokromik özelliklerinin incelenmesi	43
3.4. DimSP Çapraz Bağlayıcı İçeren Mekanokromik Poli(HEMA) Jellerin Sentezi.	43
3.4.1. SP molekülünün indirgenmesi	43
3.4.2. DimSP çapraz bağlayıcının sentezi	44
3.4.3. dimSP çapraz bağlayıcı içeren poli(HEMA) jellerin sentezi	44
3.5. Yüzey, Mikro parçacık ve Jellerin Karakterizasyonu	44
3.5.1. Grazing Angle Aksesuarlı Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (GA-FTIR)	44
3.5.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	45
3.5.3. Elipsometre.....	45
3.5.4. Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS).....	45
3.5.5. ¹ H-NMR Spektrometresi	45
3.5.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	45

	Sayfa
3.5.7. Sıvı Temas Açısı ölçüm Cihazı.....	46
3.5.8. Çekme Test Cihazı	46
4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ	47
4.1. Işık Duyarlı Poli(Msp) Fırçaların Sentezi Ve Aşılama Parametreleri ve Yüzey Serbest Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi	47
4.1.1. mSP monomerin sentezi.....	48
4.1.2. Silisyum yüzeyine APTES molekülünün bağlanması.....	50
4.1.3. CPAD RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması	52
4.1.4. Silisyum yüzeylerde poli(mSP) fırçaların sentezi.....	56
4.1.5. Poli(mSP) fırçaların tersinir izomerizasyonuna ait optimum ışınlama sürelerinin ve serbest yüzey enerji bileşenlerinin belirlenmesi.....	60
4.2. Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonu ile Silika Mikro Parçacıklarda Fotokromik Hibrid Poli(mSP) Fırçaların Sentezi	65
4.2.1. Silika mikro parçacıkların aktive edilmesi ve APTES molekülünün bağlanması.....	65
4.2.2. Si-APTES mikro parçacıklara RAFT ajanının bağlanması.....	67
4.3. Si-CPAD Mikro parçacık Yüzeyinde Fotokromik Hibrid Poli(MSP) Fırçaların Sentezi	67
4.3.1. Mikro parçacıkların yüzeyindeki hibrid polimer fırçaların fotokromik incelenmesi.....	70
4.4. SP İçeren Poli(HEMA) Jellerin Hazırlanması.....	73
4.4.1. SP molekülünün indirgenmesi	73
4.4.2. dimSP çapraz bağlayıcının sentezi.....	75
4.4.3. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin sentezi ve jellerin çapraz bağlar arası mol kütlelerinin (Mc) belirlenmesi.....	77
4.4.4. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin şişme davranışı ve germe-çekme ile mekanokromik özelliklerinin incelenmesi	78
4.4.5. Poli(HEMA) jellerin çapraz bağlar arası mol kütlesi belirlenmesi	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	85

Sayfa

5.1. Silisyum Yüzeylerde SP içeren poli(mSP) Fırçaların Sentezi, Optimum İzomerleşme Süresinin ve Yüzey Serbest Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi ...	85
5.2. Silika Mikro parçacık Yüzeyinde Hibrid Poli(mSP) Fırçaların Sentezi ve Fotokromik Özellikleri.....	86
5.3. SP İçeren Poli(HEMA) Jellerin Hazırlanması, Şişme Davranışı ve Mekanokromik Özelliklerinin Belirlenmesi	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	103



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Polimer fırçalara ait temas açısı ölçüm sonuçları	63
Çizelge 4.2. Sıvılara ait serbest enerji bileşenleri (mJ/m^2)	64
Çizelge 4.3. Polimer fırçaların yüzey serbest enerji bileşenleri (mJ/m^2).....	64
Çizelge 4.4. Çalışmada kullanılan çözücülere ait çözünürlük parametreleri (MPa) ^{1/2} ...	80



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fotokromik ve mekanokromik özellik gösteren moleküller.....	11
Şekil 2.2. Molekülün iki bölümünün birbirine dik konumlandığı spiropran molekülü yapısının gösterimi.....	11
Şekil 2.3. Spiropran molekülünün izomerleri arasındaki tersinir dönüşümleri 1) Spiropran (SP) 2) Merosiyanin (MC), 3) Protonlanmış MC (MC+) ve 4) Protonlanmış SP (SP+)	12
Şekil 2.4. a) Çapraz bağlı spiropran içeren polimer örnekleri için çekme uygulanması sonucu spiropran formun merosiyanin formuna dönüşmesi b) SP1 ve SP2 hem ışık hem kuvvet duyarlı spiropran molekülleri, SP3 sadece ışık duyarlı spiropran molekülü	13
Şekil 2.5. a) Doğrusal 80 kDa PMA köpek kemiği örnekleri. Çekme kuvveti uygulandığında renksiz SP formu mor renkli MC formuna dönüşmektedir. Görünür ışığa maruz bırakıldığında ise tekrar SP formuna dönüşmüştür. b) Mekanik aktif iki uç kısmından fonksiyonel spiropran molekülleri c) Mekanik aktif olmayan süsite spiropran kontrol molekülleri.....	15
Şekil 2.6. a) Aktif renksiz spiroprana ait kimyasal yapısı ve renkli floresan merosiyanin formuna dönüşümü b) Mekanik aktif olmayan renksiz spiropran kontrol molekülü.....	16
Şekil 2.7. SP ile çapraz bağlı polimetilmetakrilat şişme öncesi ve aseton (ACT), asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF) ve dimetilformamide (DMF) çözücülerinde şişme sonucu mor renkli merosiyanin forma dönüşür. Kontrol SP çapraz bağlı polimetilmetakrilat çözücülerde şişme göstermiş fakat renk değişimi gözlenmemiştir.....	17
Şekil 2.8. Açık kalıpta çözeltiden dökme yöntemiyle film eldesi.....	18
Şekil 2.9. Polimer-inorganik hibrid malzemeler.....	20
Şekil 2.10. Silisyum dioksit kimyasal yapıları a) tetrahedral temel yapı b) kuarz c) amorf.....	21
Şekil 2.11. Polimer fırça sistemleri.....	22
Şekil 2.12. Fiziksel adsorpsiyon kovalent bağlanma yöntemleri ile polimer fırça sentezi	23
Şekil 2.13. ATRP tepkime mekanizması	25
Şekil 2.14. NMP mekanizması genel gösterimi	26
Şekil 2.15. RAFT ajanı yapısı genel gösterimi	27

Şekil	Sayfa
Şekil 2.16. RAFT mekanizması genel gösterimi	28
Şekil 2.17. Yüzeyde aşılama yöntemi ile RAFT polimerizasyonu	29
Şekil 2.18. Katılarda yığın fazdaki dengelenmiş ve yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetler	31
Şekil 2.19. Yüzey enerjisi ile temas açısı arasındaki ilişki	32
Şekil 2.20. Jellerde şişme dengesi.....	35
Şekil 4.1. mSP monomerin sentezi	49
Şekil 4.2. mSP monomere ait a) ^1H -NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları	50
Şekil 4.3. Si(100) ve Si(111) yapılarına ait düzlem ve Miller indisleri	51
Şekil 4.4. a)Si-APTES b)Si-CPAD c) Si-P(MSP) yüzeylere ait GA-FTIR spektrumları ve su temas açısı ölçümleri	52
Şekil 4.5. CPAD molekülünün aktivasyonu	53
Şekil 4.6. a) CPAD ve b) CPAD-NHS moleküllerine ait GA-FTIR spektrumları	54
Şekil 4.7. Si-CPAD yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri	55
Şekil 4.8. a) Si-CPAD b) Si-poli(mSP) yüzeylere ait genel tarama XPS spektrumları..	56
Şekil 4.9. Si-CPAD yüzeylere ait kısmi tarama XPS spektrumları	56
Şekil 4.10. Silisyum yüzeylerde ara yüzey vasıtalı RAFT polimerizasyonu ile poli(mSP) fırçaların sentezi.....	57
Şekil 4.11. Si-poli(mSP) yüzeylere ait XPS kısmi tarama spektrumu.....	59
Şekil 4.12. Si-poli(mSP) yüzeylere ait 2D-3D AFM görüntüleri	60
Şekil 4.13. Silisyum yüzeylerde poli(mSP)(solda) ve poli(mMC) fırçaların UV ve GB ışını ile tersinir izomer dönüşümünün şematik gösterimi.....	62
Şekil 4.14. a-b) Si-poli(mSP) fırçalara ait su temas açıları UV ve GB de ışınlama süreleri(t,dk) c-d) su temas açısı ile değişimine bağlı türev eğrileri (d θ /dt)-UV-GB de ışınlama süreleri e) Polimer fırçaların UV ve GB de ışınlama ile su temas açılarının tersinir değişimi	62
Şekil 4.15. Silika mikro parçacık yüzeyinde SP içeren poli(mSP) sentezi.....	66
Şekil 4.16. a) Si-APTES b) Si-CPAD c) Si-poli(mSP) mikro parçacıklara ait GA-FTIR spektrumları	68
Şekil 4.17. Ticari satın alınan silika mikro parçacıklara ait SEM görüntüleri.....	69

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Si-poli(mSP) mikro parçacıklar ait SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.19. Spiropran molekülünün asit varlığında protonlanması (asidokromizm).....	70
Şekil 4.20. Mikroparçacık yüzeyinde poli(mSP) fırçalara ait spektrumlar a) pH 3, b) pH 7 ve c) pH 9	70
Şekil 4.21. Silika mikro parçacıklarda poli(mSP) ve poli(mMC) fırçaların UV ve GB ışını ile tersinir izomer dönüşümlerine ait şematik gösterimi	71
Şekil 4.22. DMF içerisinde dağıtılan Si-poli(mSP) partiküllerin UV ışınlama ile a) renk dönüşümü b) UV absorpsiyon spektrumu değişimi c) maksimum absorbans şiddeti değişimi	72
Şekil 4.23. DMF içerisinde dağıtılan Si-poli(mMC) mikro parçacıkların GB ışınlama ile a) renk dönüşümü b) UV absorpsiyon spektrumu değişimi c) maksimum absorbans band şiddeti değişimi	72
Şekil 4.24. SP molekülünde bulunan nitro grubunun indirgenmesi	73
Şekil 4.25. OH-SP-NH ₂ molekülüne ait a) ¹ H-NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları.....	74
Şekil 4.26. Spiropran içeren çapraz bağlayıcının sentezi	75
Şekil 4.27. dimSP çapraz bağlayıcıya ait a) ¹ H-NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları.....	76
Şekil 4.28. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin sentezi.....	77
Şekil 4.29. Poli(HEMA) jellere ait yüzde uzama- gerilim grafiği.....	78
Şekil 4.30. Poli(HEMA) jellerin mekanik aktivasyonu ile SP/MC izomerizasyonuna ait şematik gösterimi	79
Şekil 4.31. Poli(HEMA) jellerin su, etanol ve DMSO içerisindeki şişme davranışı	81
Şekil 4.32. Poli(HEMA) jellerin şişme öncesi ve farklı çözücülerde şişme sonrası gözlenen renkleri	82
Şekil 4.33. a) Germe-çekme öncesi b) germe-çekme anı c) kopma sonrası poli(HEMA) jellere ait görüntüler.....	82
Şekil 4.34. Poli(HEMA) jellere ait yüzde uzama- gerilim grafiği.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

γ_K^- ve γ_K^-

Sıvının ve katının elektron verici yüzey serbest enerji bileşenleri

γ_S^{LW} ve γ_K^{LW}

Sıvının ve katının apolar Lifshitz-Van der Waals serbest yüzey enerji bileşenleri

D

Aşılan zincirler arası uzaklık

R_g

Jirasyon yarıçapı

γ_S^+ ve γ_K^+

Sıvının ve katının elektron alıcı yüzey serbest enerji bileşenleri

γ_S^{TOT} ve γ_K^{TOT}

Sıvının ve katının toplam yüzey serbest enerjisi

θ

Katı yüzeyinde sıvı temas açısı

σ

Polimer zincirlerinin bağlanma yoğunluğu

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM

Atomik kuvvet mikroskobu

APTES

(3-aminopropil)trietoksisilan

ATRP

Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi

CPAD

4-siyano-4-[(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil] pentanoyik asit

DMF

Dimetil formamid

GA-FTIR

Grazing Angle Aksesuarlı Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi

GB

Görünür Bölge

LC-MS

Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

MC

Merosiyanin

NMP

Nitroksit Aracılı Polimerleşme

Poli(HEMA)

Poli(2-hidroksi etil metakrilat)

Kısaltmalar**Açıklamalar****poli(mSP)**

Poli(metakrilatlanmış spiropran)

RAFT

Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer

RMS

Karekök ortalama (Root-Mean-Square)

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

SP

2-(3',3'-Dimetill-6-nitrospiro [kromen-2,2'-indol]-1'(3'H)-yl)etanol

UV

Ultraviyole

XPS

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi



1. GİRİŞ

Uyarıcı-cevap malzemeler çevredeki değişime tepki olarak fiziksel özelliklerini veya şekillerini değiştirirler. Bu uyarıcılar pH, sıcaklık, ışık (UV ve görünür ışık), elektrik potansiyeli, manyetik alan veya mekanik etki olabilir (Cassandra ve diğerleri, 2010)

Tribokromizm maddeler olarak da bilinen mekanokromik maddeler sürtme, ezme, çizme gibi mekanik bir etki sonucu renk değişimi meydana getiren yapılardır (Liang ve diğerleri, 2012). Akıllı malzeme hazırlamada kullanılan bu maddeler dış etki ile eski durumlarına geri dönebilir ve bu özellikleri sayesinde lüminesans (bazı maddelerin, ısısı değişmeksizin elektromanyetik ışınım yaymasıdır) anahtarlar, mekanosensörler, güvenlik kâğıtları, optoelektronik cihazlar ve veri depolama kaynaklarında kullanılabilirler (Zhang X. ve diğerleri, 2013).

1930'lı yıllarda polimer kimyasının gelişimini takiben kuvvet uygulanmasıyla yapıdaki kovalent bağların mekanik kırılması anlamına gelen polimer mekanokimyası da gelişme göstermiştir. Polimerik malzemelere uygulanan germe, sıkıştırma, kesme gibi mekanik kuvvetlerin polimer zincirlerine iletilmesiyle kovalent bağların ve kovalent olmayan etkileşimlerin kırılması gibi tepkimeler olabilir (İmato ve diğerleri, 2015).

Son birkaç yıl içerisinde spiropran dinamik maddelerin eldesinde kullanılan organik bir moleküldür. Spiropran molekülünün oldukça farklı özelliklere sahip iki izomerinin olması onu oldukça kullanışlı kılmaktadır. Bu molekül ışık, sıcaklık, metal iyonları, mekanik kuvvet, gibi uyarıcılar kullanıldığında yapısal olarak merosiyanin izomerine dönüşür (Klajn, 2014). Spiropran molekülü polimer zincirlerine fiziksel etkileşim veya kovalent bağlanmasıyla uyara cevap verebilen akıllı malzemelerin sentezi mümkündür.

SP içeren polimer fırçalar ile ilgili Hao ve arkadaşlarının (Hao ve diğerleri, 2018) yaptığı çalışma oldukça dikkat çekicidir. Bu çalışmada silisyum nanotel üzerinde hücre tutma-bırakma işlemlerinde daha yüksek verimlilik elde etmek için ışık ve sıcaklık duyarlı nanoyapılar sentezlenmiştir. SP molekülü bir ucundan akrilolil klorüre bağlandıktan sonra N-izopropil akrilamit ile belirli oranda karıştırılarak ATRP yöntemiyle kopolimer fırçalar sentezlenmiştir. Kopolimer fırçaların 37 °C da su temas açısı 113,1° iken, 365 nm dalga boyunda UV ışığa maruz bırakıldığında bu değer 96,7° olarak ölçülmüştür. 37 °C da

yüksek hidrofobik karaktere sahip kopolimer fırçalara önce biotinlenmiş bovin serum albümin sonra biotinlenmiş epitel hücresi adsorplanmıştır. Fırçalar UV ışığa maruz bırakıldıklarında etkin hidrofobik etkileşimler azalarak kısmen hidrofilik hal kazandığından hücre yüzeyden ayrılmıştır.

SP içeren polimer fırçalarla ilgili diğer bir çalışmada ise silisyum diskler kullanılmıştır. Wang ve arkadaşlarının (Wang ve diğerleri, 2011) yaptığı bu çalışmada metakrilatlanmış spiropran monomerin yüzeyde başlatılan ATRP yöntemiyle polimerizasyonu ile ışığa duyarlı polimer fırçalar elde edilmiştir. Yüzeyler SEM ve XPS ile karakterize edildikten sonra izomerizasyon ile renk değişimi ve ıslanabilirliği incelenmiştir. Silisyum yüzeyler UV ışını ile ışınlığında poli(metakrilatlanmış spiropran) yapısında bulunan renksiz ve apolar SP grubu halka açılması tepkimesi ile renkli ve polar merosiyanin formuna dönüşmüştür. Başlangıçta su temas açısı $138,8^\circ$ iken izomerizasyonla $42,7^\circ$ ye düşmüştür. Yüzeyler 20 dk GB de ışınlığında renksiz SP forma geri dönüşle beraber su temas açısı ilk değerini almıştır (Wang ve diğerleri, 2011).

Nunzio, Gentili, Romani ve Favaro (2010) yaptığı bir çalışmada dimetakrilat spiropran çapraz bağlayıcı içeren poli(metilmetakrilat) filmler hazırlanarak fotokromik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla poli(metilmetakrilat) uygun çözücüde çözünerek içine spiropran ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde edildikten sonra düz bir yüzey üzerine dökülmüştür. Kuruması sağlanan 200 μm kalınlığındaki filmler yüzeyden alınarak karanlıkta saklanmıştır. Renksiz olan poli(metilmetakrilat) filmler UV ışığına maruz bırakıldığında renklenme gözlenmiş, karanlıkta bekletildiğinde renk tekrar kaybolmuştur (Nunzio, Gentili, Romani ve Favaro, 2010).

2007 yılında yapılan bir çalışmada dimetakrilat spiropran çapraz bağlayıcısı kullanılarak yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden tek elektron aktarımlı kontrollü/yaşayan polimerizasyon (SET-LRP) yöntemiyle polidispersitesi 1,2 ve mol kütlesi 170 kg/mol poli(metilakrilat) sentezlenmiş; 6-9 $^\circ\text{C}$ 'da sonikatöre konduğunda spiropran molekülünde meydana gelen halka açılması sonucu renksiz olan çözeltinin pembe renge dönüştüğü gözlenmiştir. Çözelti gün ışığında ve oda sıcaklığında 40 dk bekletilince halka kapanması sonucu tekrar renksiz formuna dönüşmüştür (Stephanie ve diğerleri, 2007).

Literatürde SP kullanıldığı çok sayıda çalışma olmasına rağmen (Klajn, 2014; Menju ve diğerleri, 1931) dimetakrilat spiropran çapraz bağlayıcının kullanıldığı sadece dört çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda SP içeren lineer poli(metil metakrilat) (PMMA) (Davis ve diğerleri, 2009) ve çapraz bağlı PMMA'nın (Lee ve diğerleri, 2014) çekme testleri ve çözücülerdeki şişme davranışlarından mekanokromik özellikleri belirlenmiştir. PMMA'nın lineer formlarının hazırlanmasında SP molekülü α -bromo ester ile difonksiyonel haline getirilerek (mekanofor) başlatıcı olarak MMA'nın Tek Elektron Transferli-Yaşayan Radikal polimerizasyonunda (Single Elelectron Transfer – Living Radical Polymerization) (SET-LRP) kullanılmıştır. Çapraz bağlı PMMA'nın sentezinde etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcı (birincil çapraz bağlayıcı molekül) ve dimetakrilat spiropran çapraz bağlayıcısı mekanofor (ikincil çapraz bağlayıcı molekül) birlikte serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır.

Literatürde poli(metakrilatlanmış spiropran) fırçaların sentezi ve fotokromik özellikleri kısmen araştırılmış olsa da (Hao ve diğerleri, 2018; Wang ve diğerleri, 2011; Wu, Zhang, Qu, Liu ve Yang, 2010), arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile poli(metakrilatlanmış spiropran) [poli(mSP)] fırçaların sentezi, aşılama parametrelerinin ve izomerizasyon ile değişen serbest yüzey enerji bileşenlerinin hesaplanması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalarda yüzeyde başlatılan ATRP yöntemi ile polimer fırçalar sentezlenmiştir. Bu durumda polimer fırçalar içinde metal katalizör atığının (Cu gibi) varlığı ve biyomoleküllerle kompleks oluşturması sebebiyle biyo-uygulama amaçlı çalışmalarda istenmeyen durumlar oluşturabilir.

Bu tez çalışmasının ilk kısımda silisyum yüzeylerde kovalent bağlı ve yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip fotokromik akıllı poli(metakrilatlanmış spiropran) fırçalar sentezlenerek ışık uyaran ile izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresi ve izomerizasyonla değişen serbest yüzey enerji bileşenleri belirlendi. Poli(mSP) fırçaların yapısal bileşimi GA-FTIR spektroskopisi ve XPS, yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü AFM, film kalınlığı elipsometrik ölçümler ile karakterize edildi. Işığa son derece duyarlı ve kapalı halka yapısında SP molekülü UV ile ışınlandığında açık halkalı merosiyanin (MC) izomerine döner. Bu izomerizasyonlarda belirgin dipol moment değişimi sıvı temas açılarında büyük ölçüde yansımaktadır. Poli(mSP) ve poli(mMC) fırçalar için diiyodometan (apolar sıvı), etilen glikol (polar sıvı) ve su (polar sıvı) ile temas açısı ölçüm cihazında sıvı temas açıları belirlendi. Van-Oss-Good yöntemi (Good, Manoj ve van Oss, 1991: 153-172)

ile sıvı temas açısı değerleri kullanılarak SP ve MC izomer dönüşlerindeki serbest yüzey enerji bileşenleri belirlendi. Poli(mSP) fırçaların arayüz aracılı RAFT yöntemi ile sentezi, aşılama parametrelerinin (aşılama yoğunluğu (σ , zincir/nm²), aşılama zincirler arası uzaklık (D, nm) hesaplanması, SP ve MC izomer dönüşlerindeki yüzey enerji bileşenlerinin belirlenmesi çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Polimer fırçalarda SP içeren akıllı birimlerin bulunması, SP molekülünün birbirinden oldukça farklı iki izomerine sahip olması ve izomerizasyonun pek çok etki (ısı, ışık, pH, çözücü, mekanik kuvvet, metal iyonları vb.) ile gerçekleştirilebilir olması da bu tür malzemelere sensör, bellek depolama ve biyolojik alanlarında kullanım imkânları sunacaktır.

Çalışmanın ikinci kısmında, geniş yüzey alanına sahip silisyum mikro parçacıklara kovalent olarak bağlı ve fotokromik özelliğe sahip poli(mSP) fırçalar sentezlendi. Si-APTES silisyum mikro parçacıklar hazırlanarak CPAD RAFT ajanı kovalent olarak bağlandı ve AIBN başlatıcı, serbest CPAD RAFT ajanı, mSP monomer DMF çözücü içeren bir balona konularak azot atmosferinde arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile poli(mSP) fırçalar sentezlendi. Silisyum mikro parçacıklara CPAD RAFT ajanı varlığı ve poli(mSP) hibrit fırçaların oluşumu GA-FTIR spektrumu ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile doğrulandı. DMF içinde dağıtılan poli(mSP) hibrit mikro parçacıkların UV ve GB de izomerizasyonu ile değişen absorpsiyon band şiddeti UV spektroskopisi ölçümleri ile takip edildi. Başlangıçta renksiz poli(mSP) hibrit mikro parçacıkların çözeltisi UV ışınlaması ile mor renge dönerken absorpsiyon şiddeti artarak sabit bir değere ulaşmıştır. Burada asılı SP grupların ışıkla ile tersinir izomerizasyonu sonucu hibrit mikro parçacıkların çözeltisinde meydana gelen polarite değişimi, bu fırçalara tutma-bırakma, saflaştırma alanlarında kullanılabilme imkânı sağlamaktadır.

Çalışmanın son kısmında ise dimetakrilat SP çapraz bağlayıcı içeren mekanokromik poli(2-hidroksietil metakrilat) [poli(HEMA)] jeller sentezlendi. Dimetakrilat SP çapraz bağlayıcı ticari olarak bulunmamaktadır. Literatür incelendiğinde dimetakrilat SP çapraz bağlayıcı molekül sentezlemek için çok basamak gerektirdiği ve verimin de oldukça düşük olduğu gözlenmiştir (Davis ve diğerleri, 2009). Bu sebeple dimetakrilat SP çapraz bağlayıcı içeren mekanokromik poli(HEMA) jellerin hazırlanması için önce SP molekülünde bulunan –NO₂ grubu kalay(II) klorür ile –NH₂ grubuna indirgenerek –OH ve NH₂ grubu içeren difonksiyonel spiropran molekülü elde edildi. Difonksiyonel SP molekülü ile metakrilolil klorürün esterleşme tepkimesi ile dimetakrilat SP çapraz bağlayıcı sentezlendi.

Dimetakrilat SP çapraz çağlayıcının oluşumu GA-FTIR, LC-MS ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile belirlendi. Poli(HEMA) jellerde şişme sonucu meydana gelen kuvvetin ve germe-çekme ile uygulanan kuvvetin bağlara iletilmesi ile mekanik aktivasyon SP-MC izomerizasyonu gerçekleştirildi. Dimetakrilat SP çapraz çağlayıcı içeren poli(HEMA) jelleri bozunmaya karşı dirençli, biyolojik olarak inert jeller olabilir. Diğer bir yandan biyolojik sistemlerde inert, bozulmaya karşı dirençli, vücut tarafından adsorbe edilmemesi ve çeşitli şekillerde hazırlanabilme özelliklerine sahip olmaları bu jelleri ayrıcalıklı kılacaktır.





2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Mekanokimya ve Fotokimya

Fotokromik sistemler GB veya UV ışınlarına maruz bırakıldıklarında dönüşümlü olarak renklerini değiştirirler (Jackson, 1969). Bu dönüşümlere ait çalışma aralıkları ve karakteristik özellikleri için öncelikle fotokromik tepkimelerde meydana gelen değişimlere bakmak gerekir. Yaklaşık olarak 20 organik bileşik sınıfı fotokromik özellik göstermektedir. Bazı sınıflar için aktifleşmiş formun doğası net olmasa da çoğu sınıf için renk değişimi aşağıdaki dönüşümlerden biri ile meydana gelmektedir:

- (i) Çift bağların dönüşümü sonucu *cis-trans* izomerleşmesi (örneğin azo bileşikler)
- (ii) bağ kopması (örneğin spiropranlar)
- (iii) H atomunun molekülde farklı bir pozisyona aktarım olması (örneğin anilinler)
- (iv) foto-iyonizasyon (örneğin trifenil metan boyalar)
- (v) yükseltgenme indirgenme tepkimeleri (örneğin tiyazin boyalar) (Jackson, 1969).

Fotokromik malzemeler;

- (i) saf katı kristalleri,
- (ii) konak kristalde bileşiğin katı çözeltisi,
- (iii) saydam bir katı, kâğıt veya kumaş olabilen bir substrat üzerindeki bileşiğin bir polikristalin tabakası,
- (iv) bir katı matris içinde katı parçacıkların bir süspansiyonu,
- (v) plastiklerde homojen çözeltiler,
- (vi) sıvı çözeltiler,
- (vii) katı bir matriks içindeki sıvı damlacıkların süspansiyonları şeklinde olabilir (Jackson, 1969).

Fotokromik sistemin tepkisi, eşzamanlı ters tepkime miktarına ve değişimin izlendiği dalga boyuna bağlı olarak, harekete geçirme tepkime mekanizması ve üzerine gelen ışığın miktarı ile ilgilidir (Jackson, 1969). Işınlama işlemi durdurulduğunda sistem kendiliğinden veya tersine dönüş dalga boyunda ışığa maruz bırakılarak eski haline geri dönebilir. Oda sıcaklığında bu dönüşüm süresi aylar veya saniyeler arasında değişebilir. Bazı sistemlerde

ise aktive edilmiş form tarafından soğurulan fotonları ile geri dönüşüm tepkime hızını artırılabilir (Heiligman-Rim, Hirshberg ve Fischer, 1962).

Pratik uygulamalarda fotokromik malzemeler fotokromik maddenin polimer matriksi içinde fiziksel olarak dağıtılması veya polimer ana zincirine kovalent bağlanmasıyla hazırlanabilir (Biteau ve diğerleri, 1945; Kawa, Kunitake, Irie, 1999). Bu sistemlerde filmin optik homojenliğini sağlamak için bileşen düşük derişimlerde tutulur. Düşük derişimlerde geniş optik yoğunluk gösteren fotokromik malzemelerin geliştirilmesiyle fotokromik malzeme tasarımı büyük bir gelişme göstermiştir (Tian ve Tu, 2000).

Mekanokimya sıkıştırma, kesme veya sürtünme gibi mekanik yollarla başlatılan kimyasal tepkimelerle ilgilenir. Tarih öncesi dönemlerden başlayarak ezme ve sürtme ile kimyasal tepkimelerin başlatılabileceği fikri üzerindeki gelişmeler günümüze kadar devam etmektedir (Laszlo, 2013). İlk olarak mekanokimyasal tepkimelerin ne zaman ve nasıl başladığına dair detaylı bir bilgi yoktur. Aristotelesin öğrencisi tarafından milattan önce 315 yılında yazılan ‘On Stones’ kitabı en eski yazılı belgedir ve burada bahsedilen cinnabarın ezilerek civaya indirgenmesi mekanokimyasal tepkimelerin başlangıcı kabul edilebilir (Laszo, 2000). 1820 yılında Faraday kuru yol adını verdiği süreçte gümüşklorürü çinko, kalay, demir ve bakır ile ezerek indirgemıştır. Ona göre gümüş klorür ve çinko arasındaki tepkimeler oldukça hızlı ve ekzotermiktir. Dolayısıyla mekanik olarak başlatılmış tepkimelerin kendiliğinden devam etmesi olasılığı yüksektir. Ancak mekanik etki ve kimyasal cevabı birleştiren ilk deney Matthew Carey Lea tarafında 1866 yılında öne sürülmüştür. Çalışması pek çok bileşik üzerinde denenmiş ve kimyasal tepkimelerin mekanik olarak başlatılabileceği prensibi doğmuştur (Lea, 1893). Mekanokimya terimi ilk defa 1891 yılında Wilhelm Ostwald tarafından Genel Kimya Ders Kitabında bahsedilmiş ve fizikokimyanın alt dalı olarak sınıflandırılmıştır. Hemen hemen yüzyıl sonra 1984'te, Gerhard Heinicke günümüzdeki mekanokimya kavramı “*mekanik etki eyleminin tetiklediği katıların kimyasal ve fiziksel değişimleri ile ilgili olan kimya dalı*” olarak tanımlamıştır (Heinicke ve diğerleri, 1984).

Uygulanan kuvvete cevaben polimerik malzemedeki kovalent bağların kırılması anlamına gelen polimer mekanokimyası, polimer kimyası gelişiminin ilk yıllarına kadar uzanmaktadır. 1930’lu yıllarda Staudinger doğal kauçuğun ezilmesiyle mol kütlelerinin azaldığını gözlemiştir (Larsen ve Boydston, 2015). Bu olayın kuramsal temelleri ilk olarak

Kauzmann ve Eyring tarafından incelenmiş ve gergin bağlarda Morse potansiyelinin modifikasyonu ile mekanik olarak bozulmuş makromoleküllerde homolitik kırılmaya yol açtığı ileri sürülmüştür (Kauzmann ve Eyring, 1940).

Mekanik bir uyaranla lüminesans özelliklerini değiştiren organik ve inorganik moleküllere mekanokromik veya piyezokromik malzemeler denir. Bu malzemeler kesme, kırma, ezme, sürtme ve hidrostatik basınç gibi mekanik bir kuvvet ile lüminesans özellik gösteren molekülün yığın özelliği değiştirildiğinde lüminesans dalga boyları veya kuantum verimleri açık bir şekilde değişebilir. Böylece emisyon rengi ve yoğunluğunda değişiklikler sergilerler. Bu olaya “mekanokromik lüminesans”, “piyezokromik lüminesans” veya “mekanik tepkilere duyarlı lüminesans” denir. Bu malzemeler de “mekanokromik lüminesans malzemeler” olarak tanımlanabilir. Bunlar sensörler, bellek depolama, biyolojik ve sağlık uygulamalarında potansiyel kullanım alanları sayesinde oldukça ilgi görmektedir (Dong, Lam ve Tang, 2015; Zhu ve diğerleri, 2015).

Poli(diasetilen)s (PDA) ailesi, uygulanan kuvvetle büyük ölçüde değişebilen güçlü optik absorpsiyon ve floresans özelliklere sahiptirler (Muller ve Eckhardt, 1977; Tomioka, Tanaka ve Imazeki, 1989). Bu geçişin tersinirliği, spesifik PDA yapısına ve çevresel uyarana bağlıdır. Genel olarak görünüm, spektrum görünür bölgede yüksek enerjiden düşük enerji bandına önemli bir kayma şeklindedir. Bu durumda PDA mavi renkten kırmızı renge geçiş olarak gözlenir. Ayrıca kırmızı formu oldukça floresan iken mavi formu floresan değildir (Kobayashi, 1993).

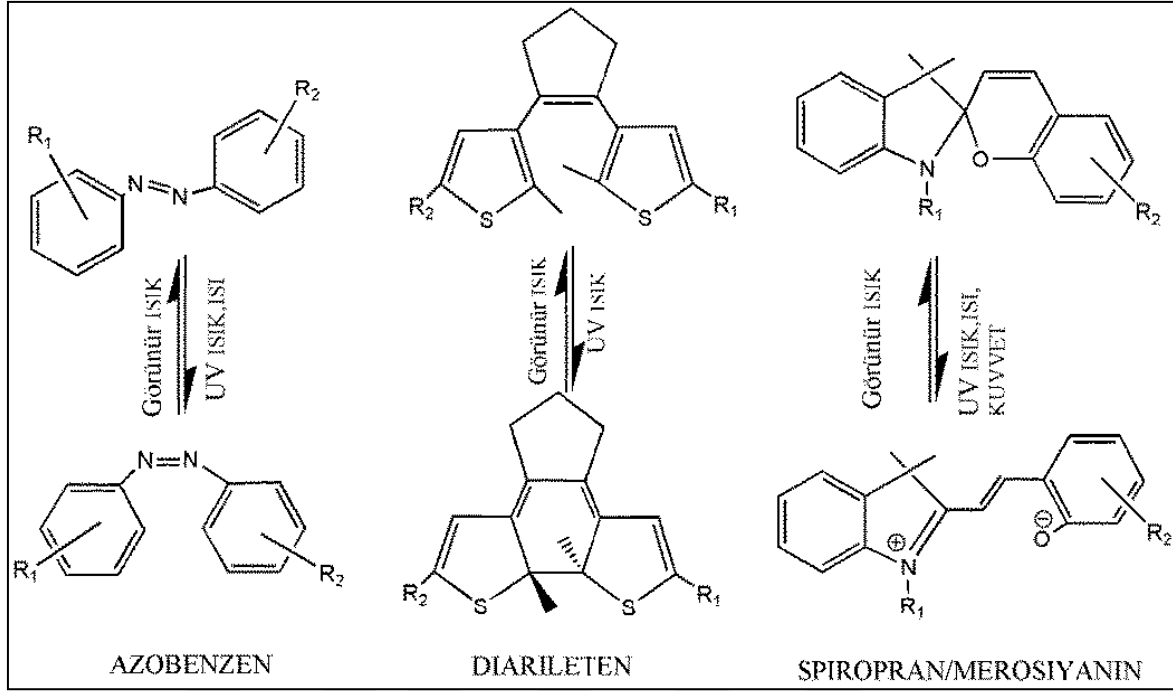
Genel olarak, yan zincir sıralaması ve yönlenmesi gibi moleküler konformasyonel değişikliklerin farklı zincir konformasyonlarına yol açmaktadır. Böylece elektronik halleri ve karşılık gelen optik emilimi değiştiren gerilimler oluştuğu düşünülür. Carpick, Sasaki ve Burns yaptığı bir çalışmada 10,12 pentakosadionik asidin polimerizasyonu ile mekanokromik poli(diasetilen) (poli-PCDA) ince filmler sentezlemişlerdir. İnce filmler iki farklı tarama prob mikroskobu ile nanometre düzeyinde mekanik olarak uyarıldıklarında molekülleri arasında etkili olan kuvvetlerinin sonucu olarak mavi rengin kırmızı renge dönüştüğü gözlenmiştir. Poli(PCDA)’ın iki tabakalı kısımlar arasındaki yeniden düzenlenme atomik kuvvet mikroskobu ile gözlenmiştir. Bu tabakalar arasındaki yeniden düzenlenmeler dönüşümün karakteristik özelliği olarak görülmekte, yan zincir sıralaması ve yönlenmesi gibi moleküler konformasyonel değişimlerin farklı zincir uyumlarına yol

açtığı ve böylece elektronik halleri ve karşılık gelen optik Emilimi değiştiren gerilimler verdiği düşünülmektedir (Carpick, Sasaki ve Burns, 2000).

Fotokromik malzemeler absorpsiyon veya elektromanyetik radyasyon ile etkileştirildiğinde iki formu arasında tersinir dönüşüm gösterirler (Peterson, Larsen, Ganter, Storti ve Boydston, 2015). Şimdiye kadar, çeşitli fotokromik moleküller sadece E/Z izomerizasyonu değil, aynı zamanda değerlik izomerizasyon siklokatılmalar, tautomerizasyonlar ve benzerlerini kullanarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Ito ve Wilson, 1983). Tüm fotokromik moleküller arasında en yaygın olarak kullanılanlar azobenzenler, diariletenler, spiropranlar/-oksazinler ve stilbenlerdir.

Bu moleküller arasında diariletenler, fotokimyasal veya elektrokimyasal olarak değiştirilebilirken, diğer üç molekül fotokimyasal veya ısı olarak izomerine dönüştürülebilir (Şekil 2.1). İzomerizasyon oranı farklı izomerlerin kararlılığı dâhil olmak üzere anahtarlama davranışı, çevresi, ikame edicileri ve benzerleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Peterson, Larsen, Ganter, Storti ve Boydston, 2015).

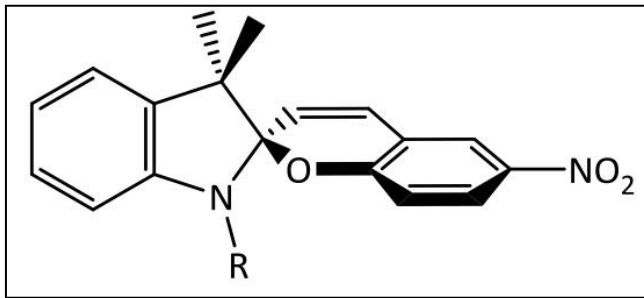
Moleküllerden her birinin avantaj ve dezavantajı vardır. Örneğin azobenzenler yapısal olarak basit ve ticari temini mümkündür. Fakat *cis-trans* izomerizasyon verimi genelde düşüktür. Diğer yandan diariletilenler izomerleşmesi küçük bir molekül konformasyonu üzerinden olduğu için, mekanik olarak değişebilir molekül sentezi için uygun değildir.



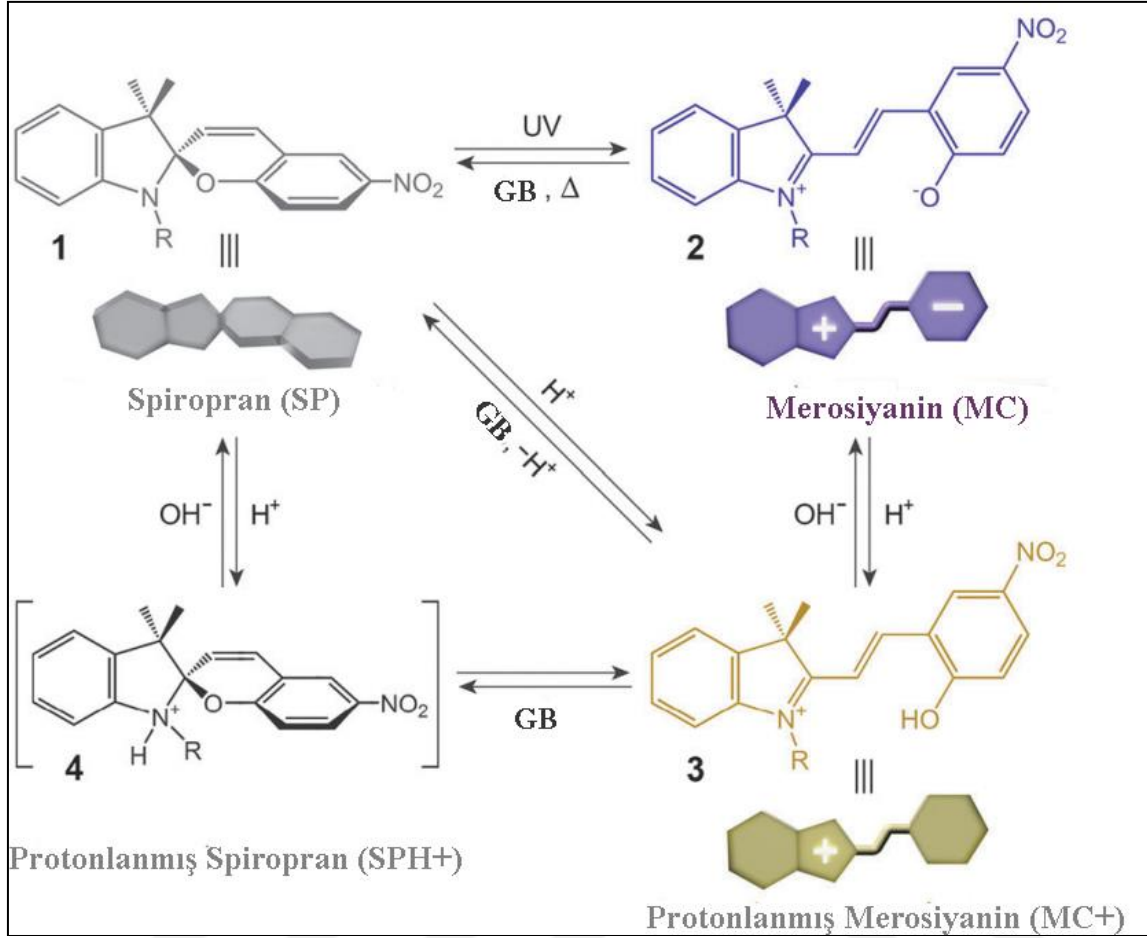
Şekil 2.1. Fotokromik ve mekanokromik özellik gösteren moleküller (Göstl, Senf ve Hecht, 2014)

2.1.1. Mekanokromik ve fotokromik malzeme olarak “spiropran”

Son birkaç yıl içerisinde spiropran dinamik maddelerin eldesinde sıklıkla kullanılan molekül olarak ortaya çıkmıştır. Yapısal olarak spiropranlar tetrahedral sp^3 karbon atomu ile ikinci bir heterosiklik sisteme bağlı sübsite 2H-pirandan oluşmaktadır. Moleküldeki iki heterosiklik kısım spiro bağları ile ortogonal tutulmaktadır (Şekil 2.2) (Fries, Driskel, Samant ve Locklin, 2010). Spiropran molekülünün oldukça farklı özelliklere sahip iki izomerinin olması onu kullanışlı kılmaktadır. Bu molekül ışık, sıcaklık, metal iyonları, mekanik stres, mekanik etki, pH gibi uyarıcılar kullanıldığında yapısal izomerine dönüşmektedir (Şekil 2.3) (Klajn, 2014).



Şekil 2.2. Molekülün iki bölümünün birbirine dik konumlandığı spiropran molekülü yapısının gösterimi (Fries, Driskel, Samant ve Locklin, 2010)

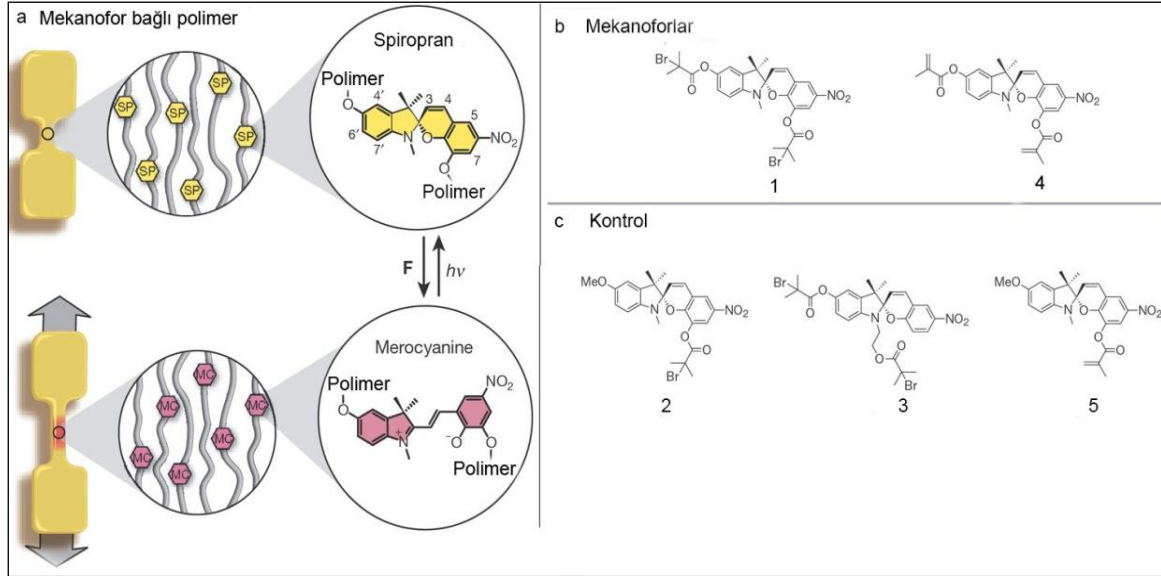


Şekil 2.3. Spiropran molekülünün izomerleri arasındaki tersinir dönüşümleri 1) Spiropran (SP) 2) Merosiyanin (MC), 3) Protonlanmış MC (MC+) ve 4) Protonlanmış SP (SP+) (Klajn, 2014)

1952 yılında Fischer ve Hirsver tarafından fotokromik özellikleri keşfedilmiş olarak spiropranlar en kapsamlı çalışılmış fotokromik organik moleküller sınıfına girmektedir (Achilleos ve Vamvakaki, 2010). Fotokromik malzeme olarak spiropranlar UV ışığa maruz bırakıldığında halka açılması tepkimesi ile 500-600 nm arasında güçlü absorpsiyon bandı veren merosiyanin formuna dönüşürler (Menju, Hayashi ve Irie, 1931). Bu bant C-O spiro bağının kopmasını takiben indolen ve piran halkaları arasındaki π konjugasyonundan kaynaklanmaktadır. Merosiyanin formundan spiro formuna dönüş ısı olarak yavaştır. Fakat görünür bölgede uyarılmasıyla hızlandırılabilir (Minkin, 2004). Spiropran molekülünde bulunan C-O bağı mekanik olarak kırıldığında spiropran aktif olan merosiyanin formuna dönüşür (Klajn, 2014). Kapalı olan spiropran formu renksiz/sarı/veya floresan değilken açık olan merosiyanin formu mavi/kırmızı/mor veya floresandır.

Spiropran molekülün farklı polimer sistemlerine bağlanabilmesi için, spiropran molekülünün hidroksil grupları -bromoisobütil grubu, metakriloil ester grubu ve bis-alken grup gibi farklı gruplar ile fonksiyonelleştirilmesi gerekir. Genellikle spiropran molekülü polimerlere başlatıcı veya çapraz bağlayıcı olarak kovalent bağlanabilir. SP mekanoforu kütle polimerizasyonu ile doğrusal polimerlere veya jellere bağlanabilir (Li, Zhang, Zhoua ve Zhu, 2018).

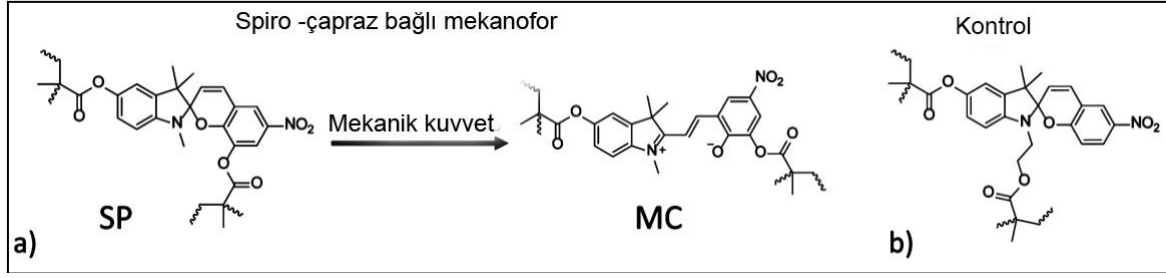
Bir çalışmada mekanoforları çapraz bağlayıcı olarak veya mekanooktif mekanoforları polimer zincirine bağlayarak mekanoduyarlı poli(metilakrilat) sentezlenmiştir. Polimer numuneleri, uygulanan gerilmenin izlenmesi için basınç altında ısıyla "köpek kemiği" şekline kalıplanmışlardır (Şekil 2.5.a). Dış kuvvetlerin elastomerik veya camsı polimere bağlı mekanoforu aktive edebildiğini göstermek amacıyla uygulanan kuvvete cevaben 6-p elektrosiklik halka açma tepkimesi sonucu renk değiştirebilen bir mekanofor seçilmiştir (Tipikin, 2001). (Şekil 2.5.a). Basit mekanik modeller spiro C-O bağının karşıt tarafındaki ve özellikle 5' veya 6' indol tarafındaki ya da 7 veya 8 benzopran tarafındaki C-C bağları üzerinden spiro C-O bağlarını etkileştirdiğini göstermiştir. Aktif mekanofor bağlı poli(metil akrilat) türüne (PMA-1-PMA) germe uygulandığında yoğun bir renk dönüşümü gözlenmiştir. Burada asıl önemli nokta mekanoforun dış kuvveti polimerdeki daha az sayıda spesifik bağlara iletmesidir. Bu mekanooktiflik mekanoforun molekül yapısına ve polimer zincirinin bağlanma noktalarına bağlıdır. Monofonksiyonluğun kontrolü için polimer zincirine indol ucundan bağlı spiropran molekülü (Şekil 2.5.c, yapı 2 ve 5), (PMA-2) ve difonksiyonluğun kontrolü için mekanooktif spiro yapısını oldukça benzer fakat polimer zincirlerinin spiro bağının tek tarafında kaldığı bir molekül yapısı tercih edilmiştir (Şekil 2.5.c, yapı 3), (PMA-3-PMA). Bu molekül yapısında kuvvet spiropran molekülüne iletilir fakat C-O bağını kıramaz, dolayısıyla germe sonucu renk değişimi gözlenmemiştir.



Şekil 2.5. a) Doğrusal 80 kDa PMA köpek kemiği örnekleri. Çekme kuvveti uygulandığında renksiz SP formu mor renkli MC formuna dönüşmektedir. Görünür ışığa maruz bırakıldığında ise tekrar SP formuna dönüşmüştür. b) Mekanik aktif iki uç kısmından fonksiyonel spiropiran molekülleri c) Mekanik aktif olmayan süsite spiropiran kontrol molekülleri (Davis ve diğerleri, 2009)

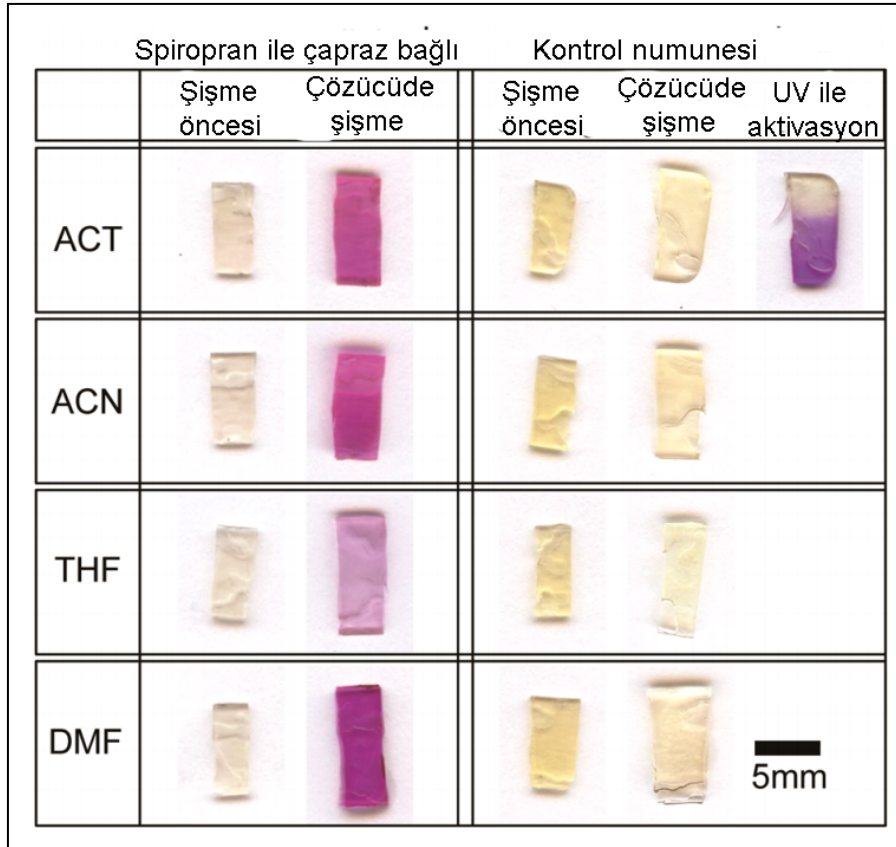
Cassandra ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, metakriloilklorür monomeri monosüsite ve disüsite spiropiran molekülü varlığında polimerleştirilmiştir. Mekanokromik olarak incelendiğinde monosüsite spiropiran içeren polimer örneklerinin mekanik kuvvet (çekme-germe) sonucu renk değişimi gözlenmemiştir (Cassandra ve diğerleri, 2010).

Lee ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (Lee ve diğerleri, 2014), benzoil peroksit başlatıcı, etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcı (birincil çapraz bağlayıcı molekül), spiro-çapraz bağlayıcı mekanofor (ikincil çapraz bağlayıcı molekül) ve metil metakrilat monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlı PMMA sentezlemişlerdir. Burada SP molekülü çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış, şişme ile meydana gelen elastik kuvvet SP molekülünün elektrosiklik halka açılması ile renkli ve flüoresans merosiyanin formuna dönüşümü sağlanmıştır. Çapraz bağlı mekanoaktif PMMA'da şişme ile meydana gelen elastik kuvvet spiro yapıdaki C-O bağlarını etkileyerek elektrosiklik açılma tepkimesini gerçekleştirir ve yapıdaki spiro C-O bağı kırılır (Şekil 2.6.a). Kontrol polimerlerinde ise uç kuvvetler, spiro C-O bağı içermez ve bu nedenle elastik kuvvet, bu bağa doğru bir şekilde aktarılamaz ve mekanik kuvvetler, SP'den MC formuna dönüşümü mekanik olarak başlatamaz (Şekil 2.6.b).



Şekil 2.6. a) Aktif renksiz spiropirana ait kimyasal yapısı ve renkli floresan merosiyanin formuna dönüşümü b) Mekanik aktif olmayan renksiz spiropiran kontrol molekülü (Lee ve diğerleri, 2014)

Hazırlanan SP çapraz bağlı PMMA çözücü içinde şişmeye bırakıldığında canlı bir mor renge dönüşüm gözlenmiştir. Bu renk değişimi SP biriminin MC formuna dönüştüğünü göstermektedir. Aynı çözücü içinde kontrol numunesi şişmeye bırakıldığında, şişmenin gerçekleştiği fakat renk dönüşümünün olmadığı saptanmıştır. Şişmiş kontrol örneğinin bir kısmı UV ışığı ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ile ışınlandığında, kontrol SP içeren çapraz bağlayıcının varlığını ve fotokimyasal aktivitesini belirleyen derin bir mor renk sergilemiştir (Şekil 2.7). Şişmiş kontrol numunelerinde renk yokluğu, spiro çapraz bağlı mekanoforu içeren numunelerde SP'nin MC'ye yeniden dönüşmesinin polimerin şişme anında ortamın polaritesindeki değişiklikten kaynaklanmadığını işaret etmektedir.



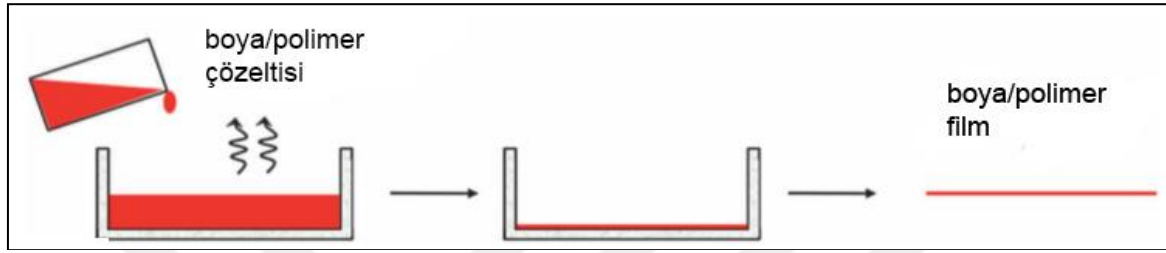
Şekil 2.7. SP ile çapraz bağlı polimetilmetakrilat şişme öncesi ve aseton (ACT), asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF) ve dimetilformamide (DMF) çözücülerinde şişme sonucu mor renkli merosiyanin forma dönüşür. Kontrol SP çapraz bağlı polimetilmetakrilat çözücülerde şişme göstermiş fakat renk değişimi gözlenmemiştir (Lee ve diğerleri, 2014)

2.1.2. Spiropran içeren malzemelerin hazırlanması

Akıllı malzeme içeren polimer yapılarının sentezinde başlıca 2 yöntem vardır. İlk yöntemde malzeme polimer matriksi içine fiziksel olarak dağılır. İkinci yöntemde ise kromofor birimleri polimer ana zincirine veya yan zincirlere kovalent olarak bağlanır.

Birinci yöntemde malzeme polimer matriksi içine dağıtılır. Bu durumda makromolekülün yapısı değişmez ve eğer malzeme polimer içinde tamamen çözünürse sistem tek fazlıdır. Bu yöntem pek çok polimere uygulanabilir ve uzun yıllardır kullanılmaktadır (Hunger, 2003). Poli(metil metakrilat) (PMMA), poli (etilen tereftalat) (PET) ve polistiren (PS) gibi polimerik matrislerde, boyaların kimyasal özelliklerine uygun olarak tekrarlanan fonksiyonel birimler içeren homojen akıllı malzeme-polimer katı karışımları çözeltiden dökme yöntemiyle film haline getirilebilir (Richardson ve Lokensgard, 1997). Film

dökümü, polimer granüllerinin veya tozunun, uygun bir çözücü içinde arzu edilen boya miktarıyla birlikte çözülmesini içerir. Çözelti daha sonra bir kalıba dökülür ve oda sıcaklığında çözücü buharlaştırıldıktan sonra veya ısıtılarak film elde edilir (Şekil 2.8). Polimer karışımı tamamıyla apolar olduğunda ve malzeme ile etkileşmediğinde karışma ile ilgili problem yaşanabilir. Bu durumda sürekli karıştırıcı kullanarak malzemenin polimer içine dağılması sağlanabilir (Pucci, Tirelli, Ruggeri ve Ciardelli, 2005).



Şekil 2.8. Açık kalıpta çözeltiden dökme yöntemiyle film eldesi (Ciardelli, Ruggeri ve Pucci, 2013)

İkinci yöntemde kromofor grubu içeren yapılar ana zincirin esnek ve kararlı kalmasını sağlayacak şekilde makromolekül zincirine kovalent olarak bağlanırlar. Elde edilen renkli makromoleküller, renksiz ve renkli monomer kalıntılarının rastgele veya blok dağılımlı bir kopolimer yapısına sahiptir. Bu yöntemde malzemenin ortama konularak beraber polimerleştirilmesi veya sentezlenmiş polimer yapılarına sonradan bağlanması şeklinde gerçekleştirilebilir. İkinci yöntemde hem mekanokromik molekül bağlanacak polimere hem de mekanokromik maddeye uygun bir fonksiyonel grubun bulunmasının zorluğu açısından kısıtlayıcıdır. Molekülün polimere sonradan bağlanması yerine molekül ile monomerin birlikte polimerleştirilmesi daha uygundur (Francesco, Giacomo ve Andrea, 2013).

Akıllı malzeme polimere kovalent bağlandığında uygulanan mekanik kuvvet malzemenin atomik seviyedeki seçici gruplarına iletilir ve renk değişimine sebep olur. Uygun dönüşüm için mekanokromik birimin uygun bir şekilde polimer zincirine bağlanması gerekir (Brantley, Wiggins ve Bielawski, 2013; Wiggins, Brantley ve Bielawski, 2012). Kromofor grubun zincir ucu veya bağlantı noktaları arası gibi belirli bir bölgede bağlanması isteniyorsa polimerizasyon için yaşayan/kontrollü polimerizasyon teknikleri kullanılmalıdır (Matyjaszewski ve Müller, 2009). Akıllı malzeme sisteme üç farklı adımda katılabilir:

- Başlatıcı veya RAFT ajanıyla yardımıyla başlangıç aşamasında,
- Bir fonksiyonel monomer yardımıyla polimerizasyon sırasında,
- Malzemenin polimerizasyon sonrasında kovalent bağlanmasında

Spiropran molekülünün yapıya kovalent bağlanmasının fiziksel etkileşimlere göre pek çok avantajı vardır:

- Spiropran molekülü yapıya kalıcı olarak bağlandığı için ayrılma riski yoktur.
- Fiziksel etkileşimlerin olduğu fotoduyarlı sistemlerde açık ve kapalı formun farklı özelliklere sahip olması faz ayırımına sebep olabilir (Oehme, Prattes, Wolfbeis ve Mohrac, 1998; Plaschke, Czolk ve Ache, 1995).
- Spiropran molekülünün farklı organik veya inorganik makromoleküllere bağlanmasıyla istenen mekanik özelliklere sahip yapılar elde edilebilir. Canlı organizmalarda kullanılmak üzere spiropran içeren biyouyumlu polimer sistemleri geliştirilebilir (Chan ve diğerleri, 2012; Zhu ve diğerleri, 2011).
- Kovalent bağlanma sayesinde spiropran ve merosiyanin formları birbirinden uzak olduğu için geri dönüşüm verimi daha fazladır (Irie, Iwayanagi ve Taniguchi, 1985).

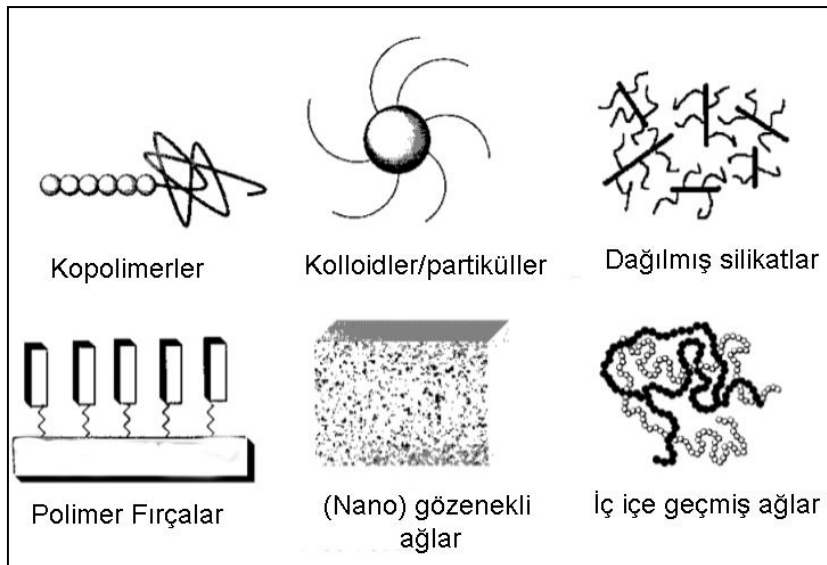
Spiropran bağlı polimer sentezi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Spiropran grubu çoğu polimerizasyon koşulu ile uyumludur. Bu sebeple hem spiropran içeren monomerlerin polimerizasyonu hem de hazır polimerlere sonradan bağlanması mümkündür. Halka açılması tepkimesi ile homopolimer, AIBN başlatıcı ile serbest polimerizasyon yöntemi ile rastgele kopolimer, blok kopolimer sentezi için atom transfer radikal polimerizasyonu ve tersinir katılma ayrılma polimerizasyonu kullanılabilir. Ayrıca kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak katı yüzeylerin spiropran ile modifikasyonu da mümkündür. Spiropran molekülü biyouyumlu polimerlere bağlanarak ışığa duyarlı biyouyumlu polimerler elde ederek canlı organizmalarda uygulama alanı bulabilir (Klajn, 2014).

Wu ve arkadaşlarının (Wu, Zhang Qu, Liu ve Yang, 2010) yaptığı bir çalışmada, 400 nm çapında silisyum kolloid yüzeyinde SP içeren polimer fırçalar sentezlenmiştir. Silisyum kolloidler 4-klorometil ile modifiye edildikten sonra metakrilatmış spiropran monomeri yüzeyde başlatılan ATRP yöntemiyle polimerleştirilerek ışığa duyarlı poli(metakrilatmış spiropran) fırçalar sentezlenmiştir. Poli(metakrilatmış spiropran) bağlı kolloidler dimetilformamid çözücünde (0,1 mg/mL) dağıtılarak farklı sürelerde 365 nm dalga boyunda

UV ile ışınlendiğinde SP asılı grubunun merosiyanine izomerizasyonu sonucu 577 nm’de güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. UV ışını ile 6 dk ışılandıktan sonra absorpsiyon şiddetinin değişmemesi izomerleşmenin bu sürede tamamlandığını göstermektedir. İlk haline izomerleşmesi için tekrar GB ışını ile ışınlanan kolloidlerde, ışığa maruz bırakma süresinin artmasıyla absorpsiyon band şiddetinde azalma gözlenmiştir. Farklı aşılama yoğunluğuna sahip polimer fırçalarla çalışıldığında, aşılama yoğunluğunun artmasıyla beraber izomerizasyon sürelerinin de arttığı gözlenmiştir (Wu, Zhang Qu, Liu ve Yang, 2010).

2.2. Polimer-İnorganik Hibrid Malzemeler

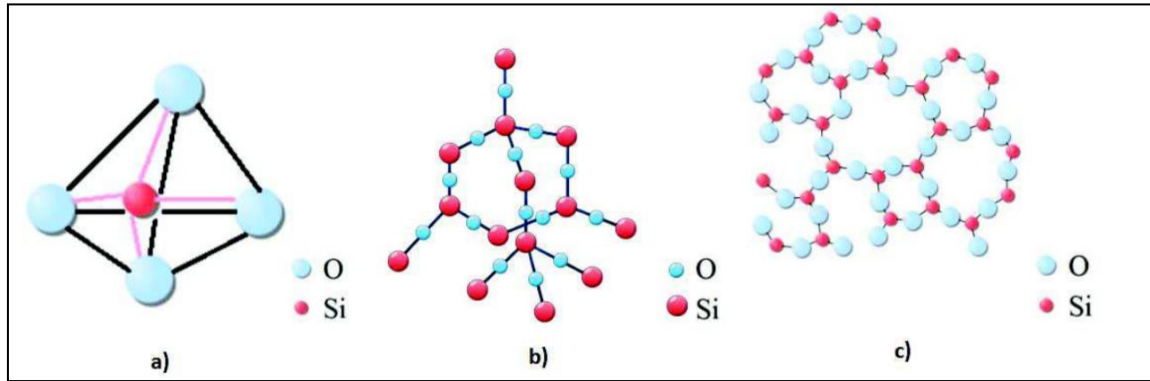
Hibrid malzemeler farklı tür bileşenden meydana gelen yapılardır. Hibrid malzemeleri oluşturan maddeler organik veya inorganik (metal oksitler, seramikler vb.) yapıda olabilirler. İyi tanımlanmış polimerler; inorganik (ko)polimerlere, partiküllere, yüzeylere, camsı ağlara veya iç içe geçmiş polimer ağlara bağlanarak organik/inorganik hibrid malzemeler elde edilebilir (Şekil 2.9) (Pyun ve Matyjaszewski, 2001). İnorganik bir maddenin organik bir polimer ile kombinasyonu sonucu esneklik-sertlik, ısı kararlılığı-ışlenebilirlik gibi özelliklere bir arada bulunduran malzemeler elde edilebilir (Hayes, Ahmed, Edge ve Zhang, 2014). Pek çok inorganik madde arasında silikon biyouyumlu, düşük toksisite, farklı boyutlarda sentezlenebilme gibi özellikleri sebebiyle oldukça avantajlıdır (Kim ve diğerleri, 2018).



Şekil 2.9. Polimer-inorganik hibrid malzemeler (Matyjaszewski ve Pyun, 2001)

Hibrid malzemelerin en önemli avantajı farklı özelliklere sahip inorganik ve organik bileşenleri bir arada bulundurmasıdır. Bu sayede farklı özellikle malzemeler bir araya getirilerek istenen özelliklere sahip yeni malzemeler hazırlanabilir (Ashby ve Brechet, 2003). Bileşenler bir araya gelirken iki faz arası Van der Waals gibi zayıf etkileşimler veya kovalent bağlanma gibi kuvvetli etkileşimler meydana gelebilir. Hibrid malzemeler hazırlanırken bileşenler önceden sentezlenip birbirleriyle tepkimeleri sonucu yeni bir oluşum meydana getirebilir. Bu tür sentez yönteminde bileşenler az da olsa asıl özelliklerini koruyabilirler. Diğer bir hibrid sentezleme yönteminde ise bileşenlerden biri üzerinde kimyasal tepkimelerle yeni malzemeler hazırlanmasıdır (Karahasanoğlu, 2015).

Bir substrat olarak silisyumun, öncelikle silisyumun ara yüz oluşturabilen kararlı oksidi onu diğer yarı iletkenlerden avantajlı kılmaktadır (Peng ve diğerleri, 2015). Silisyum doğada, doğal yapısında (silisyum olarak), silikada olduğu gibi oksijen ile veya salisik asitte olduğu gibi hidroksitlerle bağ yapmış halde bulunabilirken sentetik olarak da sentezlenebilen en sert malzemelerdendir. Doğada genellikle kristalin formdadır, fakat amorf yapıda da bulunabilir (Şekil 2.10) (Gomila, Gramse ve Fumagalli, 2014; Vacassy, Flatt, Hofmann, Choi ve Singh, 2000)



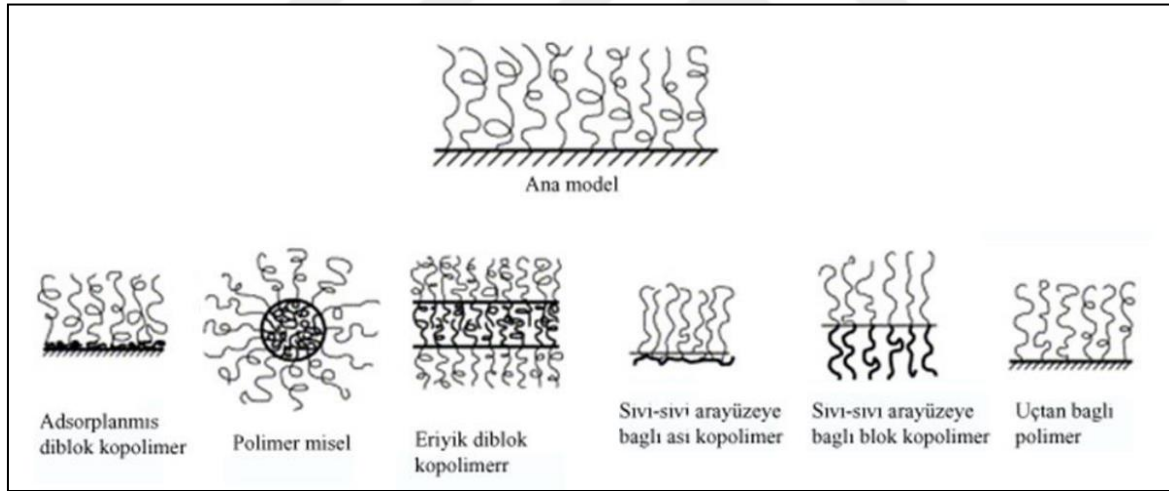
Şekil 2.10. Silisyum dioksit kimyasal yapıları a) tetrahedral temel yapı b) kuarz c) amorf (İnternet: <https://www.sputtertargets.net/oxide-ceramic/silicon-dioxide-sputter-target.html> adresinden 13.12.2020’de alınmıştır)

Silisyumun fonksiyonelleştirilmesinde –OH sonlu silisyum dioksit yüzeylerin silanizasyon yöntemiyle trietoksisilan, triklorosilanlar gibi moleküller kullanarak modifiye edilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır (Peng ve diğerleri, 2015). Silisyum dioksit polimerik moleküllerle çok sayıda kovalent bağ yaparak büyük yapılar oluşturabilir. Silisyumun oksidasyon ve koordinasyon sayısı 4’tür. Bu sebeple 2 oksijen atomuyla çift bağ yapmak

yerine 4 oksijen atomuyla birer bağ yapar. Silikanın 3 boyutlu yapısı 4 oksijen atom bağlı tetrahedral yapıya benzerdir. Fakat silikada silisyumun oksijene oranı 1:2 olduğu için basit formülü SiO_2 'dir (Karahasanoğlu, 2015).

2.2.1. Polimer fırçalar

Polimer fırçalar, zincir ucundan katı bir yüzeye veya ara yüzeye bağlı oldukça ince yapılardır (Milner, 1991; Szelofer ve Carignano 1996). Rastgele yönlenmiş polimer zincirlerinden farklı olarak örtüşmeyi engelleyecek şekilde belirli bir geometriye sahiptirler. Polimer fırçalar, sıvı-sıvı arayüzlü blok polimerler, sıvı-sıvı arayüze bağlı polimerler, katı bir yüzeye bağlı polimerler ve miseller şeklinde sentezlenebilir (Şekil 2.11) (Zhao ve Brittain, 2000). Polimer fırçaların elde edilmesinde katı substrat olarak polimer yüzeyi, metal oksit, silisyum, silisyum oksit kullanılabilir (Edmonson, Osborne ve Huck, 2004; Tsujii, Ohno, Yamamoto, Goto ve Fukuda, 2006).



Şekil 2.11. Polimer fırça sistemleri (Zhao ve Brittain, 2000)

Polimerik malzemeler mekanik özellikleri, kimyasal kararlılıkları, hafif olmaları ve farklı şekillerde sentezlenebilmeleri sebebiyle oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır. Polimer bileşimi ve sentez yöntemi değiştirilerek farklı özelliklere sahip polimer sentezlemek mümkündür (Schoff, Clifford K, 2015: 324-356).

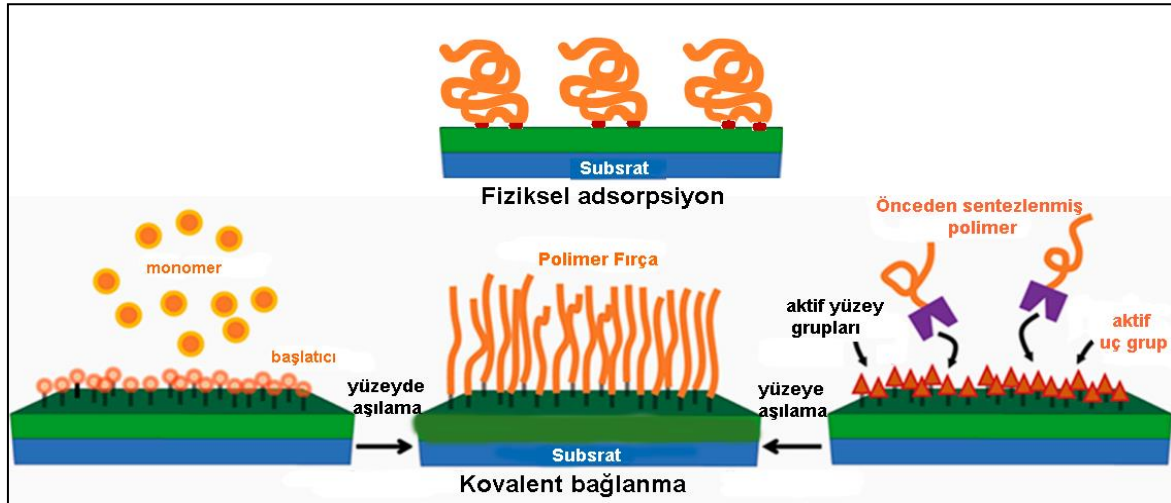
Dış uyaranlara cevap verebilen yüzey modifikasyonları geniş uygulama alanı bulabilmeleri sebebiyle oldukça önemlidir. Uygun sentez yöntemi ve monomer seçimi ile farklı fiziksel özelliklere sahip ve istenen film kalınlığında pH, ışık, çözücü bileşimi, derişim gibi dış

uyaranlara duyarlı polimer fırçalar sentezlemek mümkündür. Dış uyaran ve fırçanın duyarlı olmasının sağlayan özelliklere bağlı olarak fizikokimyasal değişiklikler genellikle tersinirdir ve bu sistemler akıllı yüzeyler olarak adlandırılır. Bu sistemler hedefli ve kontrollü ilaç salımı (Das, Mardyani, Chan ve Kumacheva, 2006), biyoteknoloji (Ali, Filipe, Pelton ve Li, 2007; Gil ve Hudson, 2004), membran (Ulbricht, 2004), çevresel iyileştirme ve sensör (Hendrickson ve Lyon, 2009; Parasuraman ve Serpe, 2011) gibi farklı alanlarda kullanım imkanı bulur.

Işık duyarlı polimer fırçalar UV ışını ile uyarılarak hedef molekülündeki konformasyonu değiştirebilir ve tersine başlangıç durumuna uyarılabilir, ışınlama hızlı, temiz ve uzaktan kontrol edilebilir. Son zamanlarda, spiropran içeren filmlerin optik uyarıma tepki verdiği ve su teması açısından önemli geri dönüşümlü değişiklikler olduğu gösterilmiştir (Fries, Samanta, Orski ve Locklin, 2008).

2.2.2. Polimer fırça sentez yöntemleri

Polimer fırçaların hazırlanmasında i) fiziksel absorpsiyon ve ii)kovalent bağlanma yöntemleri kullanılabilir (Şekil 2.12)



Şekil 2.12. Fiziksel adsorpsiyon kovalent bağlanma yöntemleri ile polimer fırça sentezi (Kim, Schmitt, Choi, Krutty ve Gopalan, 2015)

Fiziksel adsorpsiyon yönteminde polimer zincirleri adsorpsiyon yoluyla subsrata tutunur. Yüzey ile polimer zinciri arasındaki etkileşim zayıftır ve bağlanma tersinirdir (Zhao ve Brittain, 2000). Kovalent bağlama yöntemi “yüzeyde aşılama” ve “yüzeye aşılama”

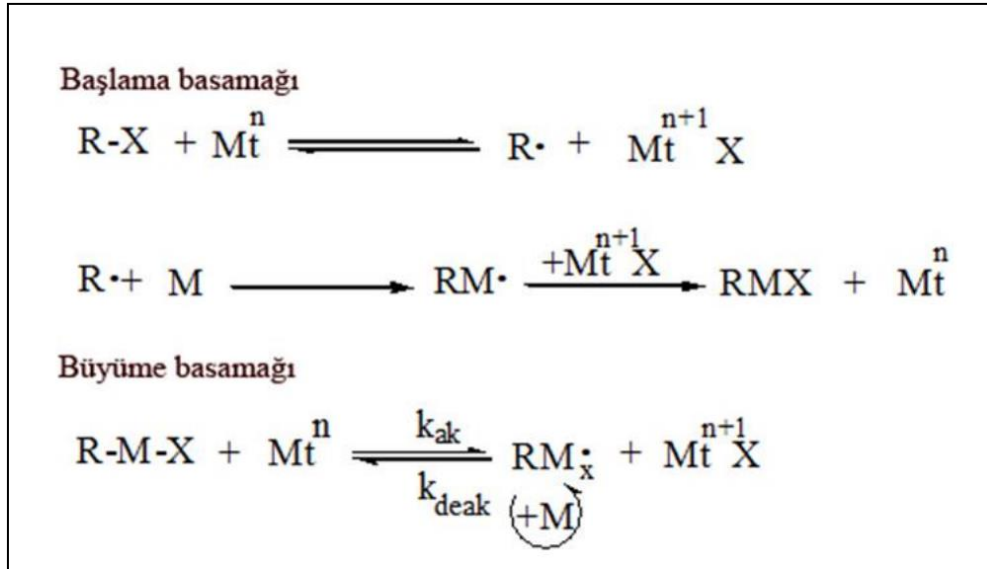
şeklinde gerçekleştirilebilir. Yüzeye aşılama yönteminde daha önceden fonksiyonel uç gruplu polimer hazırlanır, substrat ile tepkimeye sokularak polimer fırça elde edilir. Bu yöntemde uzun polimer zincirlerin aktif yüzeylere ulaşamaması ve yüzeye adsorbe olan molekül sayısının artmasıyla yüzeyin sterik engeli artması sebebiyle düşük bağlanma yoğunluğuna sahip fırçalar elde edilir. Yüzeyde aşılama yönteminde ise yüzeye aktif gruplar bağlandıktan sonra yüzeyde polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu sayede sterik engel problemi kaldırılarak yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip polimer fırçalar sentezlenebilir (Luzinov, Noronov ve Minko, 1996; Uchida ve Ikada, 1997; Prucker ve Rühe, 1998). Yüzeyde aşılama ile polimer fırça sentezinde halka açılması, anyonik polimerizasyon, katyonik polimerizasyon, serbest radikalik polimerizasyon ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) teknikleri kullanılabilir. Kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon yöntemleriyle polimer fırça sentezinde anyonik polimerleşmenin aksine çok sayıda monomerin polimerizasyonuna olanak sağlar. Ayrıca kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri düşük mol kütlesi dağılımına sahip ve mol kütlesi kontrol edilebilen fırçalar elde edilebilir (Biesalski, Rühe ve Johannmann, 1999).

Kontrollü yaşayan polimerleşme teknikleri üçe ayrılır

1. Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)
2. Nitroksit Aracılı Polimerleşme (NMP)
3. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT) (Lansalot, Davis ve Heuts, 2002).

Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)

Atom transfer radikal polimerleşmesinde başlatıcı olarak alkil halojenürler katalizör olarak geçiş metali/ligand kompleksi kullanılır (Kato, Kamigaito, Sawamoto, 1995). Klasik bir ATRP için tepkime mekanizması Şekil 2.13 'teki gibidir (Zhao, Wang ve Yu, 2010).



Şekil 2.13. ATRP tepkime mekanizması (Kim, Schmitt, Choi, Krutty ve Gopalan, 2015)

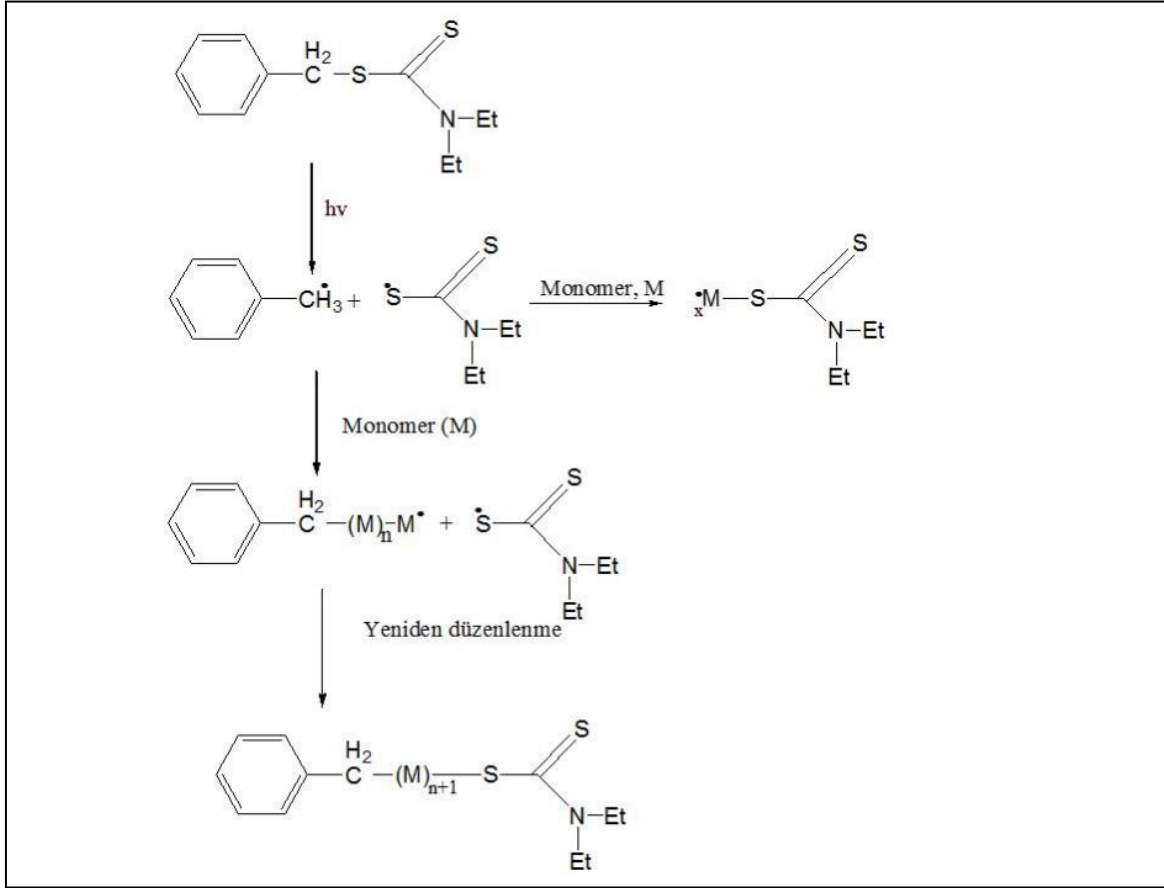
ATRP ile polimer sentez tepkimesinin ilk basamağında başlatıcı, katalizör (MT^n) yardımıyla parçalanır ve aktif türler oluşturur. Bu basamakta katalizör redoks tepkimesiyle bir üst yükseltgenme basamağına yükseltgenir (MT^{n+1}). Oluşan aktif türler monomerle tepkimeye girerek polimerizasyonu başlatır. Polimer zinciri metal kompleksi ile tepkimeye girmesi durumunda polimerizasyon yavaşlar (Fischer, 1999). ATRP yönteminde kullanılan metal katalizörler sayesinde kopolimer sentezi mümkün olmasının yanı sıra polar grup içeren fonksiyonel grupların ve çok sayıda monomerin polimerleşmesinde kullanılabilir (Li, Zhu, Pelton ve Spafford, 1999).

Robinson ve ark yaptığı çalışmada ATRP yöntemi ile poli(2-hidroksietil)metakrilat sentezlenmiştir. Çalışmada oligo(etilen glikol) bazlı başlatıcı ve monomerin metanol/su çözeltisine CuBr katalizör eklenerek polimerizasyon gerçekleştirmiştir. Sentezlenen polimer silika kolondan geçirilerek kalan katalizörün uzaklaştırılması sağlanmıştır (Robinson, Khan, Paz Ba'nez, Wang, ve Armes, 2001).

Nitroksit aracılı polimerleşme (NMP)

Nitroksit aracılı polimerleşme tepkimelerinde kontrollü büyüme alkoksiaminler, nitroksitler ile sağlanırken başlatıcı olarak nitroksit radikaller kullanılır (Levenson, Viswanathan ve Simpson, 1982). NMP tepkime mekanizmasında (Şekil 2.14) başlatıcı ısı veya ışık yardımıyla parçalanır. Parçalanma sonucu oluşan serbest radikaller ortamda

bulunan monomerlerle tepkimeye girerek polimerleşmeyi sağlar. Kontrol bileşiği sayesinde polimerleşmede kontrol sağlanırken ortam sıcaklığının düşürülmesiyle polimerleşme sonlandırılabilir (Hawker, Bosman ve Harth, 2001).

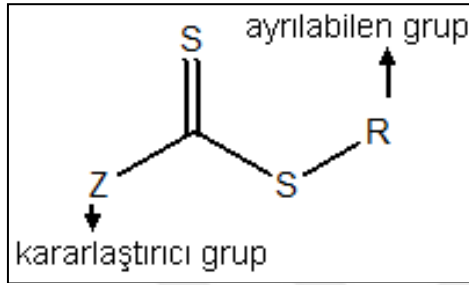


Şekil 2.14. NMP mekanizması genel gösterimi (Salomon, Beckwith, Bowrt, O’Leary ve Rizzardo, 1986)

Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi

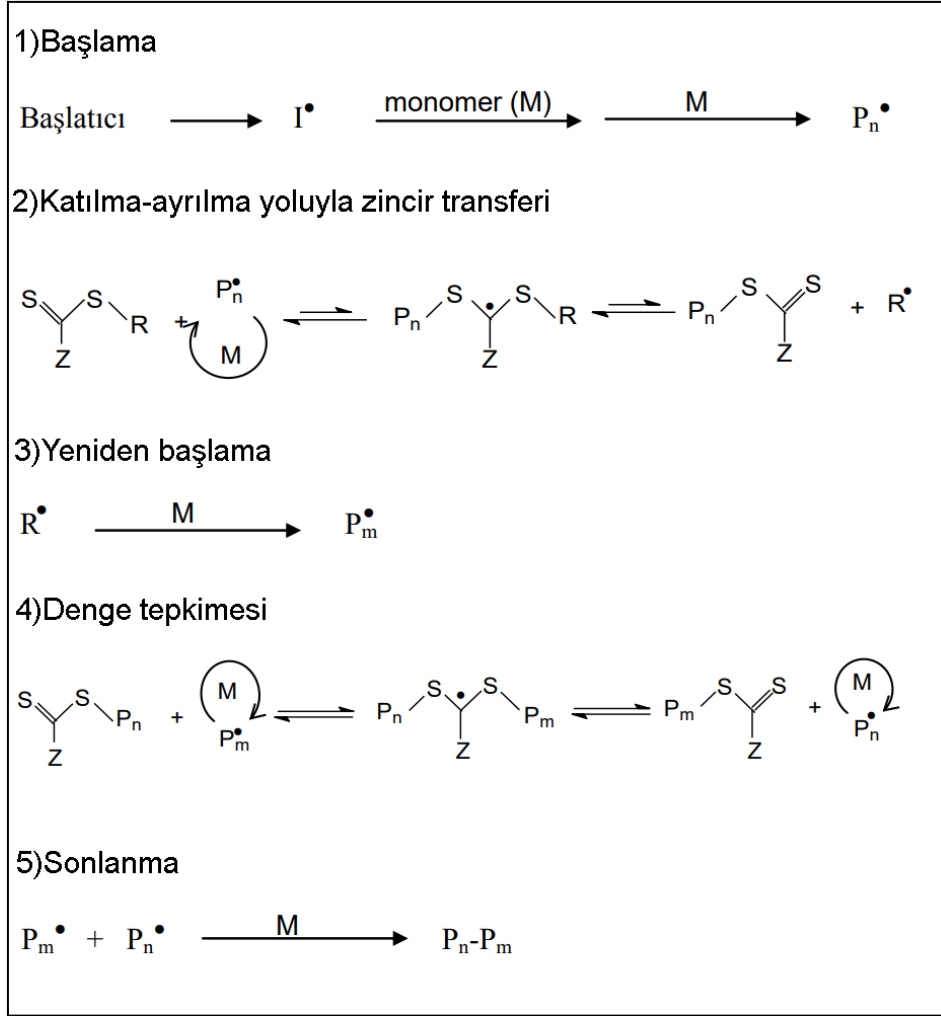
Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşmesi ile düşük mol kütlesi dağılımına sahip polimerler elde edilebilmesi, çok çeşitli monomerlere uygulanabilmesi, tepkime koşullarının ılıman olması ve farklı geometrilere polimer sentezlenebilmesi sebebiyle diğer polimerleşme yöntemlerinden oldukça fazla ilgi çekicidir (Chieffari ve diğerleri, 1998). RAFT polimerizasyonunda monomer ve başlatıcıyla beraber kontrolü sağlayan zincir aktarım maddeleri (RAFT ajanı) kullanılır. RAFT ajanlarının genel yapısı Şekil 2.15’te verilmiştir. Yapıdan kolaylıkla ayrılabilen R grubu polimerleşmede yeniden başlama basamağında rol almaktadır. Z grubu ise radikal grupların C=S bağına bağlanmasını ve radikallerin kararlılığını sağlar (Adamy, Herk, Destarac ve Monteiro, 2003;

Moad, Rizzardo ve Thangs, 2005). RAFT ajanı olarak ditiyoester (Greszta, Mardare ve Matyjaszewski, 1994), ditiyokarbamat (Lai ve Shea, 2006) ve tritiyokarbonat (Liu, Hong ve Pan, 2004) gibi moleküller kullanılabilir. RAFT ajanı seçimi yaparken monomere uygun olmasına dikkat edilmelidir. RAFT tekniğinde başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) veya peroksitler kullanılabilir (Hong, You, Bai, Pan ve Borjihan, 2001).



Şekil 2.15. RAFT ajanı yapısı genel gösterimi (Adamy, Herk, Destarac ve Monteiro, 2003)

5 basamakta meydana gelen RAFT mekanizması Şekil 2.16'da verilmiştir. Başlama basamağında dış uyaranlar yardımıyla başlatıcı parçalanır ve aktif radikaller oluşturulur. Oluşan radikaller monomerle tepkimeye girer ve aktif polimer zinciri ($P_n^\bullet$) oluşur. Katılma-ayırılma yoluyla zincir aktarım basamağında aktif polimer zinciri RAFT ajanı ile tepkime verir ve R grubu yapıdan ayrılır. Bu tepkime tersinirdir ve R grubu yapıdan kolayca ayrılabilir. Yeniden başlama basamağında 2. basamakta açığa çıkan ayırılma grubu ($R^\bullet$) ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girererek farklı bir polimer zincir oluşturmaya başlar. Denge tepkimesi durağan RAFT ajanlarıyla büyümekte olan aktif radikal grupları arasındaki tepkimelerden oluşur. Farklı polimer zincirleri (P_n , P_m) ile durağan RAFT ajanı arasındaki bu denge tepkimeleri sayesinde bütün zincirlerin eşit büyümesi sağlanır. RAFT mekanizmasında sonlanma basamağının gerçekleşebilmesi için dışarıdan müdahale gerekmektedir.



Şekil 2.16. RAFT mekanizması genel gösterimi (Lansalot, Davis ve Heuts, 2002)

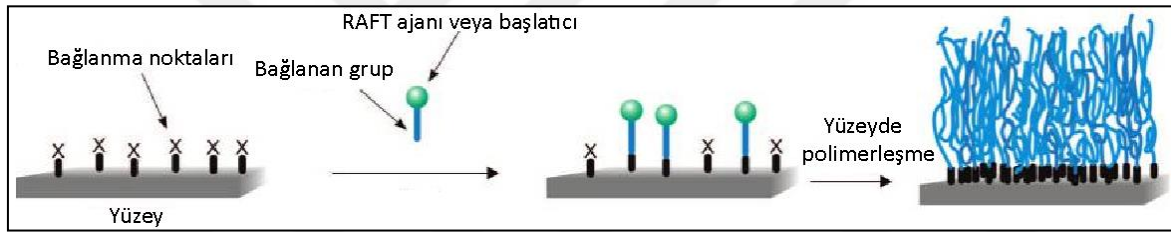
Radzevicius, Krivorotova ve Makuska (2007) yaptığı çalışmada 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve bütül metakrilat (BMA) monomerlerin difonksiyonel RAFT ajanı ve AIBN varlığında farklı çözücülerde polimerizasyonu ile kopolimer elde edilmiştir. Kontrollü RAFT polimerizasyonu ile hidrofilik poli(HEMA) ve hidrofobik poli(BMA) bloklara sahip düşük dispersitede kopolimerler sentezlenmiştir (Radzevicius, Krivorotova ve Makuska, 2017).

2.2.3. Yüzey aracılı RAFT polimerizasyonu ile polimer fırça sentezi

RAFT polimerizasyonu ile yüzeylerde yüzeye aşılama ve yüzeyde aşılama teknikleri ile polimer fırça sentezlemek mümkündür. Yüzeye aşılama yönteminde RAFT tekniği ile sentezlenen polimer uç gruplarında bulunan fonksiyonel gruplardan (R ve Z) yüzeye

kovalent olarak bağlanabilir. Bu teknikte farklı bağlanma yoğunluğuna sahip fırça sentezi mümkündür.

RAFT polimerizasyonu ile yüzeyde aşılama yöntemi 3 farklı şekilde gerçekleştirilebilir (Şekil 2.17). Yüzeye RAFT ajanı bağlanmasını sağlayacak uygun bir fonksiyonel grup yoksa ise, yüzey başlatıcı ile modifiye edilir. Başlatıcı bağlı yüzey, monomer ve serbest başlatıcı bulunan çözeltide bekletilerek yüzeyde polimerizasyon gerçekleştirilir. Buna yüzeyde başlatılan RAFT polimerleşmesi denir. İkinci ve üçüncü yöntemde, uygun bir molekül ile modifiye edilmiş yüzeylere RAFT ajanı Z-grubu veya R-grubundan kovalent bağlanır. RAFT ajanı bağlı yüzey, serbest başlatıcı ve monomer bulunan çözeltide polimerizasyon gerçekleştirilir. Buna ise arayüz aracılı RAFT polimerleşmesi denir (Tsuji, Ejaz, Sato, Goto ve Fukuda, 2001).



Şekil 2.17. Yüzeyde aşılama yöntemi ile RAFT polimerizasyonu (Barbey ve diğerleri, 2009)

Z-grubundan yüzeye bağlı RAFT ajanı varlığında sterik etki sebebiyle düşük bağlanma yoğunluğunda polimer fırçalar, R-grubundan yüzeye bağlı RAFT ajanı varlığında ise yüksek bağlanma yoğunluğunda polimer fırçalar elde edilir. RAFT tekniği geleneksel yöntemle polimerleştirilebilen monomerlerin çoğuna uygulanabilmesi sebebiyle en çok kullanılan yöntemdir. Klasik radikal polimerizasyon ortamına RAFT ajanı eklenmesiyle RAFT polimerleşmesi sağlanabilir. Bu yöntem ile istenen mol kütlesine ve düşük polidispersiteye sahip polimer sentezlemek mümkündür (Chinthamanipeta, Kobukata, Nakata ve Shipp, 2008).

Oldukça geniş yüzey alanına sahip silisyum parçacıklarda organik matriks ile fonksiyonelleştirme için son derece avantajlıdır. Başarılı bir polimer-silisyum matris sistemi için tekdüze bir dağılım ve bileşenler arası güçlü ara yüzey etkileşimi oldukça önemlidir. Silisyum yüzeylerin ince SiO₂ tabakasında ve silisyum parçacıkların yüzeyinde bulunan silanol gruplarına, α -haloesterler, ditiyokarbamatlar veya azo bileşiklerin kovalent

bağlanmasıyla yüzeyler modifiye edilebilirler (Bauer ve diğerleri, 2003; Cousinié, Gressier, Alphonse ve Menu, 2007; Haensch, Hoeppenerand ve Schubert, 2010; Rotzoll ve Vana, 2008).

Abbas ve diğerleri yaptığı bir çalışmada SiO_2 parçacıklara N-oktilmetilmetoksisilan bağlandıktan sonra 3-aminopropildimetoksisilan ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen amin uçlu partiküllere aktive edilen RAFT ajanı kovalent olarak bağlanmıştır. RAFT ajanı sonlu yüzeyler monomer, RAFT ajanı ve başlatıcı bulunan çözeltiye daldırılarak SiO_2 parçacıklarda poli(2,3-dimetil-1,3-bütadien) fırçalar sentezlenmiştir (Abbas ve diğerleri, 2020).

Chinthamanipeta, Kobukata, Nakata ve Shipp (2008) yaptığı bir çalışmada SiO_2 parçacıkları 3-metakriloksipropildimetilklorosilan ile modifiye edilmiştir. Metakrilat uçlu parçacıkların 4-siyano-4-(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit, AIBN ve metil metakrilatın THF'deki çözeltisinde azot atmosferinde polimerizasyonu ile poli(metil metakrilat) fırçalar sentezlenmiştir (Chinthamanipeta, Kobukata , Nakata ve Shipp, 2008).

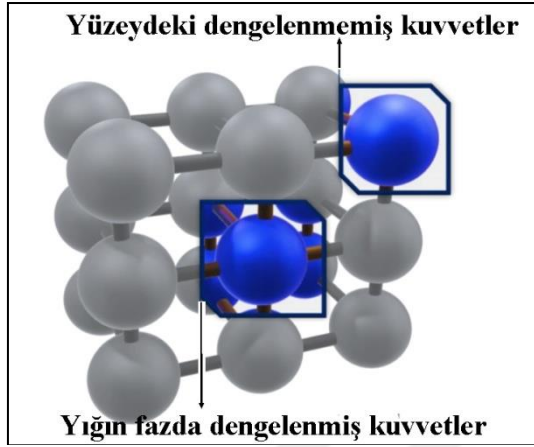
Yuan, Li, Lü ve Shi (2007) silisyum yüzeylerde RAFT polimerizasyonu ile poli(metil metakrilat) fırçalar sentezlemiştir. Bu amaçla silisyum yüzeyler pirana çözeltisi ile temizlendikten sonra (3-aminopropil)trioksisilan ile modifiye edilmiştir. Amin sonlu yüzeylere aktive edilmiş RAFT ajanı 4-siyano-4-tiyol((benzoil)sülfanil)pentanoyik süksinimid ester kovalent olarak bağlanmıştır. RAFT ajanı bağlı yüzeylerin monomer, serbest RAFT ajanı, başlatıcı bulunan çözeltide polimerizasyonu ile silisyum yüzeylerde poli(metilmetakrilat) fırçalar elde edilmiştir. Poli(metilmetakrilat) fırçalara ait film kalınlığı 20 nm olarak ölçülmüştür. Fırçalara ait AFM görüntülerinde yüzey pürüzlülüğü (rms) değerinin oldukça küçük çıkması son derece homojen ve pürüzsüz yüzeylerin oluştuğunu göstermektedir (Yuan, Li, Lü ve Shi, 2007).

2.3. Su Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi

Yüzey serbest enerjisinin belirlenmesi ve temas açısı ölçümleri yaygın olarak kullanılan yüzey karakterizasyon yöntemlerindendir. Katı yüzeyin üst moleküler tabakasından alınan bu ölçümler yüzeyin ıslanabilirliği hakkında önemli bilgiler verir. Yüzeydeki çözücünün ıslanabilirliğinin bilinmesi temel fiziğin yanı sıra temizleme, kaplama, boya baskılama,

doku mühendisliği gibi uygulama alanlarında oldukça önemlidir (Schoff, Clifford K, 2015: 324-356).

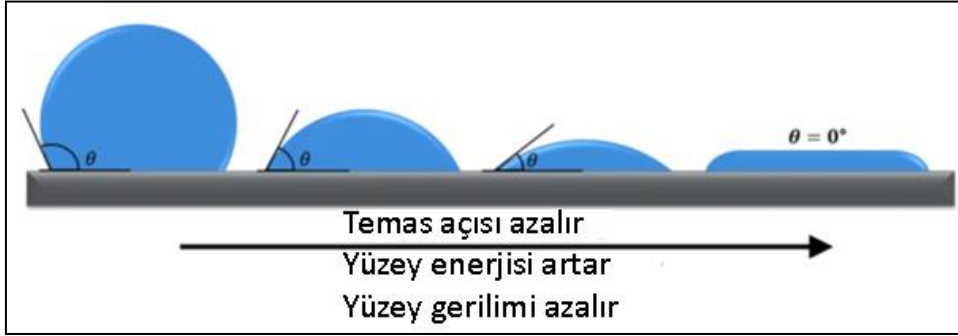
Bir malzeme yığın formda atomlarla kurduğu bağ ve etkileşimlerle dengede ve kararlıdır. Yüzeydeki atomlar ise dengelenmemiş etkileşimler sonucu kararsız ve daha yüksek enerjilidir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Katılarda yığın fazdaki dengelenmiş ve yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetler (İnternet: Amma Spooner, Ossila enabling materials science, A Guide to Surface Energy.Web:<https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy> adresinden 13.12.2020’de alınmıştır)

Yüzey enerjisi, nispeten yüzeydeki bu enerjilerin toplamıdır. Yüzeydeki etkileşim fazla ise yüzey enerjisi daha fazla olacaktır. Yüzey her zaman bu enerjisini minimuma indirmeye çalışır. Yüksek enerjiye sahip yüzeyler düşük enerjili malzemeyi yüzeye adsorplayarak yüzey enerjisini azaltmaya çalışır. Adsorpsiyon olayı ile yüzeydeki yüksek enerjiye sahip atomlar daha düşük enerjili atom veya moleküller ile yer değiştirir. Sıvılar moleküller arası etkileşimlerinin daha az olması sebebiyle katılara göre daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Sıvıların katı yüzeyinde yayılmasının sebebi de budur. Yüzey enerjisi yüzeyin boyutunu arttırmak için birim alan başına gereken enerji olarak tanımlanabilir ve birimi genellikle mN/m ‘dir. Sayısal olarak sıvı yüzey gerilimine eşit olmakla beraber yüzey enerjisi genellikle katıları tanımlamak için kullanılır. Bir çözücünün katı yüzeyinde yayılma (ıslanabilirlik) eğilimi pek çok faktöre bağlıdır. Genel olarak düşük yüzey enerjisine sahip bir yüzey zayıf ıslanabilirliğe ve dolayısıyla yüksek temas açısına neden olur. Bunun nedeni yüzeyin güçlü bağlar oluşturamamasıdır. Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlı hidrokarbon yüzeyler düşük yüzey enerjisine sahiptir. Bunun tam tersi

yüksek yüzey enerjili yüzeyler küçük temas açısına sahiptirler (Şekil 2.19). Kuvvetli bağlar ile (iyonik, kovalent, metalik gibi) bir arada tutulan cam, seramik, metal gibi malzemeler yüksek yüzey enerjisine sahiptir.



Şekil 2.19. Yüzey enerjisi ile temas açısı arasındaki ilişki (İnternet: Amma Spooner, Ossila enabling materials science, A Guide to Surface Energy. Web: <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy> adresinden 13.12.2020’de alınmıştır)

Kimyasal bileşim, yapı ve morfoloji yüzey enerjisini ve dolayısıyla ıslanabilirliği etkiler. Malzemelerin ıslanabilirlik ölçüsü sıvı ve katı arayüz arasındaki temas açısı ile karakterize edilir. Islanabilirliğin yani temas açısının ölçülmesi polimerin kararlılığının belirlenmesinde de önemli rol oynar (Schoff, Clifford K, 2015: 324-356).

Katı yüzeylerde yüzey serbest enerjisinin hesaplanabilmesi için arayüzde ölçülen temas açısı değeri kullanılarak ve Young eşitliği (Eş. 1.1) baz alınarak çeşitli metotlar geliştirilmiştir (Good, 1952).

$$\gamma_K = \gamma_{s1} + \gamma_1 \cdot \cos\theta \quad (\text{Eş. 1.1})$$

γ_K katının yüzey enerjisini, γ_{s1} katı ve sıvı arasındaki arayüz enerjisini, γ_1 sıvının yüzey gerilimi ve θ sıvı ile katı arasındaki temas açısını simgelemektedir.

Young eşitliğine göre yüzey gerilimi bilinen bir sıvı ile temas açısı ölçülür. Bilinen değerler yerine yazıldığında katının yüzey serbest enerjisi ve arayüz gerilimi bilinmeyen olarak kalır. Bu ikisi arasındaki ilişkiyi inceleyen metodlar geliştirilmiştir. Kullanılan metoda göre yüzey serbest enerjisi farklı değerler alır (Williams, 2014).

Zisman metodu, en temel ve en fazla kullanılan yüzey enerjisi hesaplama metodudur. Bu modele göre katının yüzey serbest enerjisi kritik yüzey gerilimine eşittir. Kritik yüzey gerilimi, sıvı ile temas açısının sıfır olduğu değerdir (Thomson, 2008).

Geliştirilmiş Fowkes metodu, polar yüzeylerin yüzey enerjisinin hesaplamak için kullanılan en yaygın modeldir. Katı ve sıvı arasındaki etkileşimleri apolar (Van der Waals) ve polar etkileşimler olarak değerlendirir (Fowkes, 1964).

Owens-Wendt-Rabel and Kaelble (OWRK) metodu, yüzey serbest enerjisinin polar ve dispers kısımlarının olduğunu kabul eder. Yüzey geriliminin belirlenebilmesi için polar ve apolar değerleri bilinen test sıvıları kullanılarak temas açısı ölçümüyle yüzey enerjisi bulunabilir. OWRK modeli Fowkes'e benzer fakat daha düşük enerjili yüzeylere uygulanabilir (Kaelble, 1970; Owens ve Wendt, 1969).

Van Oss-Good modeli

Apolar ve polar etkileşimler çoğu yüzeyi iyi bir şekilde tanımlarken diğer önemli etkileşimler (hidrojen bağları gibi) Fowkes veya OWRK metodlarında göz önüne alınmaz. 1992 yılında yayınlanan bu modelde asit-baz etkileşimleri de ele alınır (Good ve Oss, 1992: 1-27). Bu metoda göre yüzey ve arayüz enerjisi iki bileşenden oluşur i) apolar veya elektrodinamik başlangıcın Lifshitz-Van der Waals bileşeni (LW) ii) asit-baz etkileşimlerinden kaynaklı polar bileşen (AB). Asit bileşen dipol-dipol bağı ve hidrojen bağı gibi polar etkileşimler yoluyla yüzeyin bazik bir sıvı ile etkileşim yeteneğini (elektron verebilme eğilimi) ifade eder. Baz bileşen ise bunun tam tersi asidik sıvılarla elektron alıcı eğilimi ifade eder.

Buna göre Oss-Good modeli için (Eş. 1.2) kullanılır.

$$\gamma_S^{TOT}(1+\cos\Theta)=2 \left[\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_K^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_K^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_K^+} \right] \quad (\text{Eş. 1.2})$$

Yöntem sıvılar ile polimer ve protein etkileşimleri, polimerlerin yüzey enerjilerinin bulunması, polimer çözücülerinin belirlenmesi ve sürfaktan maddelerin serbest enerjilerinin belirlenmesi çalışmalarında oldukça başarılıdır (C. J. Van Oss; Oss ve Good, 1989; Oss, Chaudhury ve Good, 1987).

γ_S^{TOT} : sıvıya ait toplam serbest yüzey enerjisi

γ_S^{LW} : sıvı ait apolar Lifshitz–Van der Waals serbest yüzey enerji bileşenleri

γ_S^- : sıvıya ait elektron verici serbest yüzey enerji bileşeni

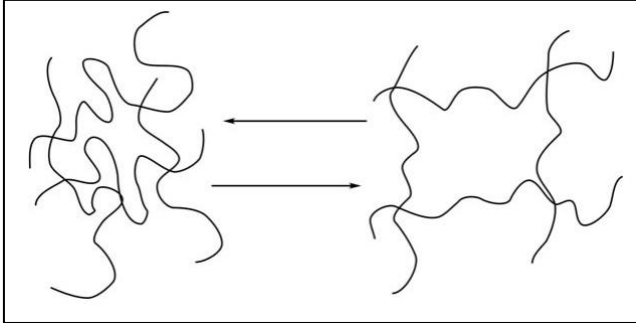
γ_S^+ : sıvıya ait elektron alıcı serbest yüzey enerji bileşeni

γ_K^- : katıya ait elektron verici serbest yüzey enerji bileşeni

γ_K^+ : katıya ait elektron alıcı serbest yüzey enerji bileşeni

2.4. Polimer Jeller

Polimer jeller her yerde bulunabilen popüler bir malzeme olmasına rağmen madde türü olarak tanımlamak oldukça zordur. Jeller katı ve sıvı arasında bir madde durumu olarak tanımlanabilir. Sıvı içeren ve kararlı halde akışkan olmayan seyreltilmiş çapraz bağlı sistemlerdir (Jen ve Wake, 1996). Bu sistemler, çapraz bağlı bir ağ ve bu ağın gözeneklerini genişleten su (hidrojel) (Kabiri, Omidian, Zohuriaan-Mehr ve Dorodiani, 2011; Wakhet ve diğerleri, 2015), yağ (yağ-jel) (Lee, Singh, Thomason ve Fogler, 2008) veya havadan (aerojel) (Soleimani ve Abbasi, 2008) oluşan yapılardır. Çapraz bağlı yapı içindeki sıvıyı tutar ve jelle sahip olduğu katılığı verir. Teknik olarak jel ağı ozmotik kuvvetler ile polimer zincirlerinin uzama kapasitesi arasında denge kurulana kadar şişmeye devam eder (Hong, Liu ve Suo, 2009). Bu şekilde polimer genişlemesi jelle çok geniş bir şişme yeteneği sağlar ve mol kütlelerinin 10-20 katı kadar sıvıyı absorpsiyon yapma imkanı sunar (Singh, Sharma, Garg ve Garg, 2010). Jeller şişerken polimer zincir yapısında bulunan hidrofilik fonksiyonel gruplar ve zincirler arası çapraz bağlar sayesinde yapıda çözünme meydana gelmez. Bu da jellerin emmek için ideal bir malzeme olarak sayısız kullanımına imkân sağlar. Jeller ıslak, yumuşak ve katı bir malzeme gibi görünüyorsa da oldukça fazla şekil değiştirme yetenekleri vardır. Bu durum metal, seramik gibi endüstriyel malzemelere ve kuru ve sert plastiklere göre oldukça farklı bir özelliktir (Ahmed, 2015; Singh, Sharma, Garg ve Garg, 2010).



Şekil 2.20. Jellerde şişme dengesi (İbrahim, Nada ve Eid, 2018: 97-126)

Polimer jeller dış uyaranlar tarafından kolaylıkla deforme edilebilirler ve çevre üzerinde güç veya iş meydana getirebilirler. Eğer bu tür tepkiler mikroskopik düzeyden makroskopik düzeye dönüştürülebilirse, kimyasal serbest enerjinin mekanik işe dönüşmesi sağlanabilir. 1948 yılının başlarında, Kuhn, Breitenbach ve Katchalsky bağımsız olarak izotermal koşullar altında suyla şişen polimer jellerin kimyasal enerjiyi doğrudan mekanik hale dönüştürebildiğini bulmuşlardır. Tersinir kasılma ve genişleme ilkesi, uygun grupların iyonlaşması temeline dayanır. Örneğin karboksilli asit, alkali veya asit ilavesiyle oluşan elektrostatik itme polimer zincirlerinin genişlemesine neden olur. Katchalsky bu dönüşümleri “mekanokimyasal tepkimeler” veya “mekanokimyasal sistemler” olarak adlandırmıştır (Osada ve Gong, 1998).

2.4.1. Jel oluşum mekanizması

Jel oluşum mekanizması genel olarak kimyasal çapraz bağlı ve fiziksel çapraz bağlı iki türe ayrılır (Park ve diğerleri, 2010). Kimyasal çapraz bağlı mekanizma, kovalent bağların oluşması sebebiyle zincirler arasında kalıcı bağlanma sağlar. Bu tür çapraz bağlı jeller sentez sonrası işlenemez ve bu nedenle geri dönüşümü olmayan jeller olarak da adlandırılırlar (İbrahim, Nada ve Eid, 2018, 97-126). Kimyasal bağlı polimer jeller genel olarak iki şekilde hazırlanabilirler: i) polimerizasyon sırasında çapraz bağlanma ve ii) polimer zincirlerinin çapraz bağlanması. Polimerizasyon sırasında çapraz bağlanma yöntemi serbest radikal polimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu (Thakur ve Thakur, 2014; Thakur, Thakur ve Gupta, 2014), foto-polimerizasyon ve plazma polimerizasyon gibi teknikler ile hazırlanabilir. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması yönteminde ise polimer zincirleri yapılarında bulunan fonksiyonel gruplara çapraz bağlayıcıların radyasyonla çapraz bağlayıcı, ışıkla çapraz bağlayıcı ve plazmayla çapraz bağlayıcı gibi tekniklerle bağlanması ile edilebilirler (Ito, 2007). Fiziksel çapraz bağlanma

mekanizması, zincirler arasında geçici bağlanmaya sahip tersinir jel sistemidir ve sıcaklık, pH, çözücü bileşimindeki değişimler sonucu meydana gelir (Hurtado, Berthier ve Kob, 2007).

Polimer jellerin sentezinde monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı olmak üzere üç ana bileşen vardır. Polimerizasyon sıcaklığını ve nihai jel özelliklerini kontrol etmek için su ve sulu çözelti seyrelticiler kullanılabilir (Ahmed, 2015).

2.4.2. Polimer jellerin termodinamik özellikleri

Polimerlerin şişme özellikleri polimerik malzemelerde gözlenen en yaygın süreçtir (Tager, 1978). Şişme ile birlikte moleküler düzeyde meydana gelen mekanik sürecin anlaşılması polimerik malzemelerin fiziksel özelliklerine farklı bir bakış açısı kazandırabilir (Rubinsten, 2003). Çözücüler, çapraz bağlı polimer ağlarını hem çözücü-polimer etkileşimleri hem de polimer ağ yapısına bağlı olarak belirli bir dereceye kadar şişirebilirler. Flory-Rehner kuramına göre şişme derecesi, polimer entropisi ve çözücü karışımı arasındaki dengeye bağlıdır (Flory ve Rehner, 1943). Burada entropi değişikliği şişmeyle beraber polimer zincir konformasyonlarındaki indirgenme ve polimer-çözücü arasındaki karışma sonucu ısı değişikliği sebebiyle meydana gelmektedir. Bu süreçler arkasındaki yürütücü güçler araştırılmış olmasına rağmen karmaşık polimer-çözücü etkileşimlerini inceleyen yeni modeller hala oluşturulmaktadır (De ve diğerleri, 2002; Hong, Zhao, Zhou ve Suo, 2008; James ve Guth, 1943; Nandi ve Winter, 2005). Jellerde sistemin bütün olarak açıklanabilmesi büyük ölçüde gerçekleştirilebilse de moleküler seviyede indükleyen kuvvetler tam olarak tanımlanamamıştır (Lee ve diğerleri, 2014).

Jellerin termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesi için polimerin şişme davranışı ve çözünürlük parametreleri bilinmelidir. Çözünürlük parametresi polimerlerin çözücüler içinde karışabilirliğini tahmin edebilmek için yaygın olarak kullanılan temel polimer termodinamik özelliğidir (Brandrup ve Immergut, 1989: 519). Temel olarak polimerik malzemenin çözücü ile karışması sonucu değişen kohezif kuvvetine (maddenin molekülleri bir arada tutan çekim kuvveti) dayanır. İlk klasik çözünürlük parametresi Hildebrand ve Scott tarafından geliştirildi (Brown, 1963: 431-432; Hildebrand ve Scott, 1950). Ancak geliştirdikleri bağıntı polar çözücüler için uygun değildi, çünkü çözünme işleminde önemli rol oynayan polariteyi ihmal ederken sadece dağılma kuvvetlerini göz önüne alıyordu.

Dahası, polarite de tek başına çözünme aktivitesini kontrol etmek ve yorumlamak için yeterli değildir. Hidrojen bağ kuvvetleri, moleküllerin bağlanmasında da büyük rol oynar ve dolayısıyla polimer zincirleri arasındaki bağlantıları güçlendirir. Bu nedenle, şişmiş malzemeler için çözünürlük, bir tepkime aktivitesi kullanılarak tahmin edilmek için daha karmaşık görünmektedir (Salman ve Salih, 2017).

1967'de Hansen, molekülleri bir arada tutan ve dolayısıyla polimer ile çözücü arasındaki etkileşimleri kontrol eden üç ana kuvveti içeren üç boyuttan oluşan tanınmış "Hansen Küresi" kullanarak çözeltilerin çözünürlüğünü bulmak için bir yaklaşım geliştirdi. Bu parametreler, çözünme aktivitesini yöneten üç orijinal moleküler kuvveti temsil eder; dağıtıcı kuvvet (d), polarite (p) ve hidrojen bağ enerjisi (h). (Hansen, 1967). Bu bileşenlerden oluşan toplam kohezif enerji tekrar yazılarak gerekli düzenlemeler yapıldığında dağılma, polar ve hidrojen bağ parametrelerini içeren Hansen çözünürlük parametresi elde edilmiştir. Bu üç bileşene göre, çözünürlük parametreleri birbirine yakınsa herhangi bir polimer bir çözücü içinde çözülebilir. Bu davranış aynı zamanda "benzer benzeri çözer gibi" rolüyle de ilgilidir (Salman ve Salih, 2017).

2.4.3. Akıllı polimer jeller

Uyarana duyarlı monomerlerin polimer zincir ağlarına bağlanması ve asılı gruplar olarak bulunması ile farklı uyaranlara cevap verebilen akıllı jellerin sentezi mümkündür. Yavaş cevap hızlarına sahip geleneksel jellere kıyasla hızlı cevap verebilme yeteneğine sahip akıllı jeller uygulamalar için oldukça önemlidir. Uyarıcı-cevap özelliğe bu sistemler hedefli ve kontrollü ilaç salımı (Das, Mardyani, Chan ve Kumacheva, 2006), biyoteknoloji (Ali, Filipe, Pelton ve Li, 2007; Gil ve Hudson, 2004), membran (Ulbricht, 2004), çevresel iyileştirme ve sensör (Hendrickson ve Lyon, 2009; Parasuraman ve Serpe, 2011) gibi farklı alanlarda kullanım imkanı bulur. Yapısal özelliklerine göre akıllı polimer jeller; süper gözenekli jeller, şekil hafızalı jeller, yapay protein jeller olarak sınıflandırılabilirler. Temel uyaranlara göre polimer jeller, pH duyarlı jeller, sıcaklık duyarlı jeller, analit duyarlı jeller olarak sınıflandırılabilir (Chaterjia S., Kwonb K. ve Parka K., 2007). Jeller birden fazla uyarana cevap verebilecek şekilde de tasarlanabilirler (Samal, Dash, Dubruel ve Van, 2014, 237-270).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Mekanokromik ve fotokromik özelliği incelenecek olan 2-(3',3'-Dimetil-6-nitrospiro [kromen-2,2'-indol]-1'(3'H)-yl)etanol (spiropran) Chem Leap firmasından temin edildi. Silisyum (100) yüzeyler 0,5 mm kalınlığında ve 125 mm çapında olup Shin-Etsu (Japonya), Azobisisobütironitril (AIBN, %98) Acros Organic (Geel, Belçika), Silisyum partiküller (partikül boyutu 10 µm ve gözenek boyutu 10 nm) Water corporation and DAISO CO. LTD., Osaka (Japonya) firmasından alındı. (3-aminopropil) trietoksisilan, sülfürik asit (%95-98), hidrojen peroksit (%30,0), toluen, diklorometan (%99,8, susuz), trietilenamin (%99,5), metakriloil klorür (%97), silikajel (60 Å, 70-230 mesh), etilasetat ($\geq$ %99,5), hekzan($\geq$ %99,5), metanol, 4-siyano-4-[(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil] pentanoyik asit (%97), *N*-hidroksisüksinimit(%98), etanol, kalay(II)klorür (%98), disikloheksilkarbodiimid (%99), dimetilformamid (%99,8, susuz), dimetilsülfoksit (%99,8), sodyum hidroksit (%98), benzen ($\geq$ %99,9); 2-hidroksietil metakrilat (%98) ve etilen glikol dimetakrilat (%98) Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

3.2. Silisyum Yüzeyinde Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonla Poli(mSP) Fırçaların Sentezi

Silisyum yüzeyinde poli(mSP) sentezi dört basamakta gerçekleştirildi. i) metakrilatlanmış spiropran (mSP) monomerin sentezi ii) silisyum yüzeyine (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) molekülünün bağlanması iii) 4-siyano-4-[(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil] pentanoyik asit (CPAD) RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması iv) arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile ışık duyarlı poli(mSP) fırçaların sentezidir.

3.2.1. mSP monomerin sentezi

Fotokromik özelliğe sahip mSP monomerinin sentezi amacıyla 0,136 g ($0,425 \times 10^{-3}$ mol) SP ve 140 µL ($1,01 \times 10^{-3}$ mol) trietilenamin 1 mL (0,016 mol) diklorometanda çözöldü, 0°C da (buz banyosunda) 10 dk karıştırıldı, 0,5 mL diklorometanda çözönmüş 98,66 µL ($1,01 \times 10^{-3}$ mol) metakriloil klorür damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 24 sa karıştırıldı (Ying ve diğeri, 2010). Elde edilen ürün diklorometan ile ekstrakte edildi, su

ve 0,5 M NaOH ile yıkandı. Ürün 1:2 (v/v) (etil asetat:hekzan) yürütücü fazı ile silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı.

3.2.2. Silisyum yüzeyine APTES molekülünün bağlanması

Polimer fırçaların eldesinde katı substrat olarak 1 cm x 1 cm boyutlarında Si(100) diskler kullanılmıştır. Silisyum yüzeyler üzerinde olabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla pirana çözeltisinde (70:30) (v/v) (derişik sülfürik asit/hidrojen peroksit) 20 dk bekletildi. Süre sonunda yüzeyler saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutuldu. Hidrofilik yüzeylerin hazırlanması için temiz yüzeyler 15 dk UV/ozon cihazında bekletildi. Si-OH yüzeyler APTES in susuz toluendeki çözeltisinde (%1: v/v) 25°C da 2 saat bekletildi. Si-APTES yüzeyler ultrasonik banyoda sırasıyla toluen, toluen/metanol (1/1), metanol ile yıkandı, azot gazı ile kurutuldu.

3.2.3. CPAD RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması

CPAD RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması iki basamakta gerçekleştirildi. i) 4-siyano-4-[(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil] pentanoyik asit esterinin sentezi (CPAD-NHS) ii) Si-APTES yüzeylere CPAD-NHS molekülünün bağlanması.

Si-APTES yüzeylere RAFT ajanının bağlanabilmesi için CPAD molekülünün uç grubunda bulunan karboksilik asit grubu süksinimit esterine dönüştürülerek amin grubu ile tepkime verme ilgisi artırıldı. Bu amaçla 1,009 mg(2,5mmol) CPAD ve 0,287 mg (2,5 mmol) N-hidroksisüksinimit 7,5 mL susuz diklorometanda çözüldü. Karışıma 0,515 mg (2,5 mmol) disikloheksilkarbodiimid eklenerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda katı süzöldü, döner buharlaştırıcı yardımıyla çözeltiden çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün başka bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Gürbüz, Demirci ve Yavuz, 2011).

N-hidroksisüksinimit ile aktive edilen CPAD'ın amin uçlu yüzeylere bağlanması amacıyla Si-APTES yüzeyler 5,4 mmol CPAD-NHS'in 20 mL susuz diklorometandaki çözeltisine ilave edildi ve oda sıcaklığında, karanlıkta 60 saat karıştırıldı. Si-CPAD yüzeyler ultrasonik banyoda etil asetat, diklorometan ve etil asetat ile yıkandı, azot ile kurutuldu (Gürbüz, Demirci ve Yavuz, 2011).

3.2.4. Arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile ışık duyarlı poli(mSP) fırçaların sentezi

Işık duyarlı akıllı polimer fırçaların sentezi hem yüzeyde hem de çözelti içerisinde eşzamanlı gerçekleştirildi. Bu amaçla Si-CPAD yüzeyler 20,29 mg (8,55 mmol) mSP ve 46,08 mg (0,114 mmol) serbest CPAD ın 1 ml susuz DMF deki çözeltisine yerleştirildi. Karışıma 3,72 mg (0,0228 mmol) AIBN eklenerek azot atmosferinde 80 °C’da 24 saat boyunca polimerizasyon gerçekleştirildi. Poli(metakriloil-spiropran) fırçalar ultrasonik banyoda DMF ile yıkandı, vakumda, 80°C’da 24 saat boyunca kurutuldu. Oluşan serbest polimer metanol ile çöktürüldü. Çöz-Çöktür işlemi 3 kez tekrar edildi, elde edilen yoğun polimer vakumda kurutuldu.

3.2.5. Poli(mSP) fırçaların tersinir izomerizasyonuna ait optimum ışınlama sürelerinin ve farklı sıvılarla temas açılarının belirlenmesi

Işık duyarlı poli(mSP) ve poli(mMC) fırçaların tersinir izomerizasyonuna optimum ışınlama sürelerinin ve farklı sıvılarla temas açılarının tespiti amacıyla yüzeyler DMF içerisinde ultrasonik banyoda yıkandı, vakumda kurutuldu.

Polimer zincir yapısında asılı SP molekülün merosiyanin (MC) forma izomerizasyona ait optimum ışınlama süresinin belirlenmesi için poli(mSP) fırçalar su temas açısı ölçümlerinden önce 2 saat boyunca GB ışığına maruz bırakıldı. Poli(mSP) fırçaların başlangıçta ve 1 dk, 3 dk, 5dk, 7 dk, 9 dk, 11 dk, 13dk sürelerinde UV ışığa maruz bırakılarak su temas açısı ölçümleri yapıldı. Benzer şekilde merosiyanin formun spiropran formuna izomerizasyonunda optimum ışınlama süresinin tespiti amacıyla su açısı ölçümleri yapıldı. Poli(metakrilatmış merosiyanin) [poli(mMC)] fırçalar 2 saat UV ışığa maruz bırakıldıktan sonra başlangıçta ve 1 dk, 3 dk, 5dk, 7 dk, 9 dk, 11 dk 13dk, 15 dk, 17 dk, 19 dk, 21 dk ışınlama sürelerinde GB ışığa maruz bırakıldı. Işınlama süresi ile değişen su temas açısı değerleri kaydedildi.

Si-poli(mSP) ve Si-poli(mMC) polimer fırçaların yüzey enerji bileşenlerinin hesaplanması için su, etilen glikol ve diiyodometan ile sıvı temas açıları ölçüldü. Tüm temas açıları yüzeyin 3 farklı yerinden ölçülmüş ve ortalama değerler kullanılmıştır.

3.3. Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonu ile Silisyum Mikro parçacıklarda Fotokromik Poli(mSP) Fırçaların Sentezi

Ticari olarak satın alınan silisyum mikro parçacıkların yüzeyinde fotokromik özelliğe sahip poli(mSP) fırçaların hazırlanması üç basamakta gerçekleştirildi i) silisyum mikro parçacıkların aktive edilmesi ve APTES molekülünün bağlanması ii) APTES bağlı silisyum mikro parçacıklara RAFT ajanının bağlanması ve iii) arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile silisyum mikro parçacıklarda poli(mSP) fırçaların sentezi.

3.3.1. Silika mikro parçacıkların aktive edilmesi ve APTES molekülünün bağlanması

Ticari olarak satın alınan silika mikro parçacıklarda bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi ve aktive edilmesi için 2 gram mikro parçacık %18 HCl çözeltisinde 90 °C'da 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda mikro parçacıklar, yıkama çözeltisinin pH'sı nötr olana kadar saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Aktive edilen mikro parçacıklara APTES molekülünün bağlanması amacıyla 0,15 g mikro parçacıklar 5 mL susuz toluende dağıtıldı. Karışıma 0,3 mL APTES in 2,5 mL toluendeki çözeltisi eklendi ve 100 °C'da 24 saat karıştırıldı. Süre sonunda Si-APTES mikro parçacıklar 3 kez toluenle yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.2. Si-APTES mikro parçacıklara RAFT ajanının bağlanması

Silika mikro parçacıklarda kontrollü polimerizasyon gerçekleştirilebilmesi için amin sonlu mikro parçacıklara RAFT ajanı bağlandı. Bunun için amin sonlu mikro parçacıklara CPAD molekülünün ilgisini artırmak amacıyla CPAD molekülü karboksilik asit uç grubundan N-hidroksisüksinimit esterine dönüştürüldü (Bölüm 3.2.3). 100 mg CPAD-NHS 10 mL susuz THF de çözöldü ve 0,5 g Si-APTES mikro parçacıkların 7,5 mL THF'deki çözeltisine damla damla eklenerek oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Si-CPAD mikro parçacıklar süre sonunda THF ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

3.3.3. Si-CPAD mikro parçacıklarda fotokromik poli(mSP) fırçaların sentezi

Silisyum mikro parçacıklarda fotokromik akıllı polimer fırçaların hazırlanması için 30 mg Si-CPAD partiköl 1 mL susuz DMF'de sonikatörde 10 dk karıştırıldı. Karışıma 20,29 mg (8,55 mmol) mSP, 46,08 mg (0,114 mmol) serbest CPAD ve 3,72 mg (0,0228 mmol) AIBN eklenerek azot atmosferinde 80 °C da 24 saatte polimerizasyon gerçekleştirildi.

mikro parçacıkların yüzeyinde poli(mSP) fırçalara ait yıkama çözeltisi renksiz olana kadar ultrasonik banyoda DMF ve toluen ile yıkandı. Si-poli(mSP) mikro parçacıklar vakumda kurutuldu.

3.3.4. Silika mikro parçacıkların yüzeyinde oluşturulan poli(mSP) fırçaların fotokromik özelliklerinin incelenmesi

Silika mikro parçacıkların yüzeyinde ışık duyarlı 0,2 mg Si-poli(mSP) partikül 1 mL DMF de dağıtıldı ve 15 dk sonikatörde karıştırıldı. SP-MC dönüşümüne ait optimum ışınlama süresinin tespiti için UV spektroskopisi ölçümlerinden önce 1 saat GB'de ışınladı. Si-poli(mSP) mikro parçacıklar başlangıçta ve UV bölgede 0,25 dk, 0,5dk, 1dk, 2dk, 3dk, 4dk, 5dk, 6dk, 7dk, 8dk ışınlama sürelerinde UV spektroskopisi ölçümleri alındı. MC-SP izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresinin belirlenmesi için mikro parçacık çözeltisi UV spektroskopisi ölçümlerinden önce 1 saat UV ışını ışınladı. Si-poli(mMC) mikro parçacık çözeltisi için başlangıçta ve GB'de 0,25 dk, 0,5dk, 1dk, 2dk, 3dk, 4dk, 5dk, 6dk, 7dk, 8dk, 9dk ışınlama sürelerinde UV spektroskopisi ölçümleri alındı. İzomerizasyon ile beraber meydana gelen renk değişimleri görüntülendi.

3.4. DimSP Çapraz Bağlayıcı İçeren Mekanokromik Poli(HEMA) Jellerin Sentezi

Mekanik olarak aktif jellerin hazırlanması amacıyla ticari olarak temin edilen SP molekülünde bulunan nitro grubu kalay(II) klorür ile indirgendiikten sonra metakrilolil klorür ile tepkimesi sonucu dmSP çapraz bağlayıcı sentezlendi. Sentezlenen dimSP molekülü poli(HEMA) jellerin hazırlanması aşamasında çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı.

3.4.1. SP molekülünün indirgenmesi

SP molekülünde bulunan nitro grubunun indirgenmesi amacıyla 5 mL (0,086 mol) etanol içerisine 0,1 g ($2,84 \times 10^{-4}$ mol) SP eklenerek 0°C da 10 dakika karıştırıldı. Karışıma 2,8 g SnCl_2 (0,015 mol) eklenerek 30°C da 4 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuk su eklendikten sonra NaOH çözeltisi ile yıkandı, sonra etil asetat ile ekstrakte edildi. Ürün(SPNH_2) 2:1 (v:v) etil asetat:hekzan yürütücü fazı ile silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı.

3.4.2. DimSP çapraz bağlayıcının sentezi

DimSP çapraz bağlayıcının sentezi amacıyla 0,03 g ($0,085 \times 10^{-3}$ mol) SPNH_2 ve 12,93 μL ($0,092 \times 10^{-3}$ mol) trietilenamin 1 mL ($0,016$ mol) diklorometanda çözüldü. Karışım 0°C da (buz banyosunda) 10 dk karıştırılarak, 2 mL diklorometanda çözünmüş 18,18 μL ($0,181 \times 10^{-3}$ mol) metakriloil klorür damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 24 sa karıştırıldı. Süre sonunda elde ürün(dmSP) diklorometan ile ekstrakte edildi, su ve 0,5 M NaOH ile yıkandı ve benzen yürütücü fazı ile silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı (Ying ve diğerleri, 2010).

3.4.3. dimSP çapraz bağlayıcı içeren poli(HEMA) jellerin sentezi

Hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinde bulunan inhibitörün uzaklaştırılması için alümina dolgulu kolondan geçirildi. 0,577 mL ($4,763 \times 10^{-3}$ mol) HEMA 1 mL metanol içerisinde çözülmesiyle elde edilen çözeltiye 0,0267 g ($6,26 \times 10^{-5}$ mol) dmSP ve 7,5 mg ($4,567 \times 10^{-5}$ mol) AIBN ilave edilerek 30 dk azot gazı geçirildi. Çözelti bir ucundan kapatılmış pipete dolduruldu ve 65°C da 24 saatte polimerizasyon gerçekleştirildi. Süre sonunda sarı renkli poli(HEMA) jeller saf su ile yıkandı. Şişme davranışı incelenmek üzere 1 mm'lik parçalara ayrılarak sabit tartıma gelene kadar (vakumda, 40°C da 24 sa) kurutuldu.

3.5. Yüzey, Mikro parçacık ve Jellerin Karakterizasyonu

3.5.1. Grazing Angle Aksesuarlı Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (GA-FTIR)

SP molekülünün indirgenmesi, mSP monomer ve dimSP çapraz bağlayıcı, RAFT ajanının aktive edilmesi, silisyum mikro parçacıklara APTES, CPAD bağlanması ve Si-CPAD mikro parçacıklarda poli(mSP) fırçaların hazırlanması basamaklarında elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu Thermo Nicolet 6700 ATR (attenuated total reflectance, birleştirilmiş toplam yansıtımlı) aksesuarlı FTIR spektrofotometresi (ATR-FTIR) ile yapıldı. Silisyum yüzeylerde poli(mSP) fırçaların eldesinde her bir basamak için yapısal karakterizasyonda sıvı azot ile soğutulan CdTe dedektörlü Thermo Nicolet 6700 GA-FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.5.2. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Silisyum yüzeylere CPAD molekülünün bağlanması ve Si-CPAD yüzeylerde fotokromik poli(mSP) fırçaların eldesinde kimyasal analiz SPEC ESCA (Berlin, Almanya) marka Mg/Al çift anotlu XPS sistemi ile Mg K α uyarılması ($h\nu = 1245$ eV) kullanılarak 10^{-9} torr ultra yüksek vakumda yapıldı.

3.5.3. Elipsometre

Silisyum yüzeylere APTES, CPAD molekülünün bağlanması ve poli(mSP) fırçaların eldesi basamaklarında oluşan film kalınlıklarının değişimi Elipsometre (Jobin Yvon-Horiba, model DRE, EL X20C) ile belirlendi. Tüm ölçümler 632,8 nm dalga boyunda ve 75° 'lik açıda gerçekleştirildi.

3.5.4. Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS)

Sentezlenen moleküllerin karakterizasyonuna ait LC-MS spektrum ölçümleri Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde çözeltisinden pozitif iyon (ESI+) ve negatif iyon (ESI-) elektrosprey iyonizasyon teknikleri ile Waters LCT Premier XE UPLC/MS-TOF sistemi ile MassLynx 4,1 yazılımı kullanılarak yapıldı.

3.5.5. ^1H -NMR Spektrometresi

Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

3.5.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Silisyum yüzeyde hazırlanan poli(mSP) fırçaların yüzey pürüzlülüğü ve morfolojileri hakkında bilgi almak amacıyla noncontact mod AFM görüntüleri MFP-3D Origin model ile Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesinde alınmıştır. Her bir ölçüm için $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 'lik bir alan taranmıştır.

3.5.7. Sıvı Temas Açısı ölçüm Cihazı

Silisyum yüzeyinde hazırlanan poli(mSP) fırçaların üzerindeki su, etilen glikol ve diiyodometan damlalarının temas açıları ölçümleri bir DSA 100, Krüss tipi gonyometre kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Ölçülen tüm temas açıları, üç ölçümün ortalamasıdır.

3.5.8. Çekme Test Cihazı

Poli(HEMA) jellerin çekme testi, Zwick marka Z010 evrensel test cihazı ile 200 N'luk başlık ve 500 mm/dk çekme hızı ile gerçekleştirildi.

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Işık Duyarlı Poli(Msp) Fırçaların Sentezi Ve Aşılama Parametreleri ve Yüzey Serbest Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi

Bir zincirin ucundan katı yüzeye bağlanan polimer molekülleri, aşılama yoğunluklarına bağlı olarak mekanik mukavemet ve çeşitli işlem sonrası aşamalara dayanım yeteneği sağlar. Yüzeye bağlı polimer zincirleri arasındaki mesafe (D , nm), makromolekülün jirasyon yarıçapının iki katından daha küçük ise ($D < 2R_g$) "fırça konformasyonu" ve daha büyükse ($D > 2R_g$) "mantar konformasyonu" olarak adlandırılır. Bu malzemeler arasında, polimer fırçalar, biyolojik yapışma (Wischerhoff ve diğerleri, 2008), ıslanabilirlik (Mansky, Liu, Huang, Russell ve Hawker, 1997) arayüz elektronik özelliklerini modüle etme (Zhitenev, Sidorenko, Tennant ve Cirelli, 2007) ve yüzey aktifliği (Azzaroni, 2012) gibi çeşitli uygulamalar için yüzey özelliklerini değiştirebilir. Genellikle bu özellikler, "duyarlı fırçalar" adı verilen daha geniş bir terim altında sınıflandırılır (Stuart ve diğerleri, 2010).

Işık duyarlı kontrollü ıslatma özelliklerine sahip polimer fırçaların üretimi, mikro akışkan cihazlar (Zhao, Moore ve Beebe, 2001), optik veri depolama (Hugel ve diğerleri, 2002; İkeda ve Tsutsumi, 1995; Kawata ve Kawata, 2000) akışkan hareketinin ışıkla kontrolü (Oh, Nakagawa ve Ichimura, 2002; Pace ve diğerleri, 2007; Yang ve diğerleri, 2007) ve kendi kendini temizleyen yüzeyler (Blossey, 2003) ve hücre tutma-bırakma uygulamaları (Hao ve diğerleri, 2018) gibi çok çeşitli uygulamalarda ilerlemelere yol açmıştır. Işık kontrollü polimer fırçalar, konformasyonlarını değiştirmek veya ilk durumlarına dönmek için ışıkla (UV veya Vis) kolayca uyarılabilir ve ışınlama hızlı, temiz ve uzaktan kontrol edilebilir. Son zamanlarda, SP içeren filmlerin optik uyarıma tepki verdiği ve su teması açısında önemli geri dönüşümlü değişikliklere neden olduğu gösterilmiştir (Rosario, Gust, Hayes ve Jahnke, 2002).

SP'ler, spiro C-O bağının ışıkla uyarılan bölünme gösteren ışığa duyarlı organik moleküllerdir. Kapalı halka SP ve açık halka merosiyanin (MC) formu arasındaki ışık kaynaklı yapı değişikliği, dipol momentinde büyük bir değişikliğe yol açar (Hirsberg, 2006; Lambeth ve Moore, 2007; Yuan ve diğerleri, 2006).

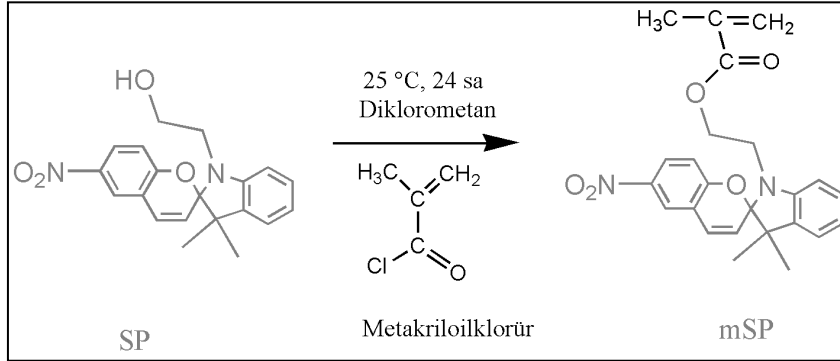
Bu değişiklik, yüzey serbest enerjisini etkileyerek ıslatılabilirliğin değişmesine de sebep olur. Bu kapsamda yüzeylerin fotokromik malzemelerle fonksiyonlaştırılması üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Samanta ve Locklin (Samanta ve Locklin, 2008) yüzeyde başlatılan halka açılma metatez polimerizasyonu ile katı substrat üzerinde SP asılı gruplu fotokromik polimer fırçalar hazırladılar (Samanta ve Locklin, 2008). Bu polimer fırçaların ışıkla başlatılan SP-MC izomerizasyonunun, SP asılı grubun alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak 5-15°'lik tersine çevrilebilir bir temas açısı değişikliği sağladığı gösterilmiştir. Piech ve Bell (Piech ve Bell, 2006), atom transfer radikal polimerizasyonu ile silika yüzeylerden ve kolloidlerden poli(mSP-ko-MMA) kopolimer fırçaları sentezlediler (Piech ve Bell, 2006) Dattilo ve arkadaşları (Dattilo, Armelo, Fois, Mistura ve Maggini, 2007), SP bazlı tek tabakalarla modifiye edilmiş bir yüzeyin ıslanabilirliğini ve dolayısıyla izomerizasyon dinamiklerini değiştirmek için metal iyonlarını kullanmıştır (Dattilo, Armelo, Fois, Mistura ve Maggini, 2007).

Poli(mSP) fırçaların sentezi ve fotokromik özellikleri kısmen araştırılmış olmasına rağmen, arayüz aracılı RAFT yöntemi ile bu fırçaların sentezi, aşılama parametrelerinin hesaplanması ve fotoizomerizasyon sırasında yüzey serbest enerji bileşenlerinin belirlenmesi literatürde bulunmamıştır. Bu nedenle, bu tez çalışmasının ilk bölümünde, arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen poli(mSP) fırçaların aşılama parametreleri ve yüzey serbest enerji bileşenleri belirlendi. SP, ışığa duyarlı özelliğinden dolayı asılı grup olarak seçilmiştir. Poli(mSP) fırçalar UV ışığı ile ışınlandıktan sonra asılı SP grubu, kapalı halka SP konfigürasyonundan açık halka MC formuna izomerize olur ve ardından Vis ışığı ile ışınladığında SP formuna geri döner. İzomerizasyon sırasında poli(mSP) fırçaların dipol momentindeki büyük değişiklik, sıvı temas açısı ölçümlerine yansdı. Bu sıvı temas açısı değerleri Van Oss-Good eşıtliğinde kullanılarak izomerizasyon değişimlerdeki yüzey serbest enerji bileşenleri belirlendi.

4.1.1. mSP monomerin sentezi

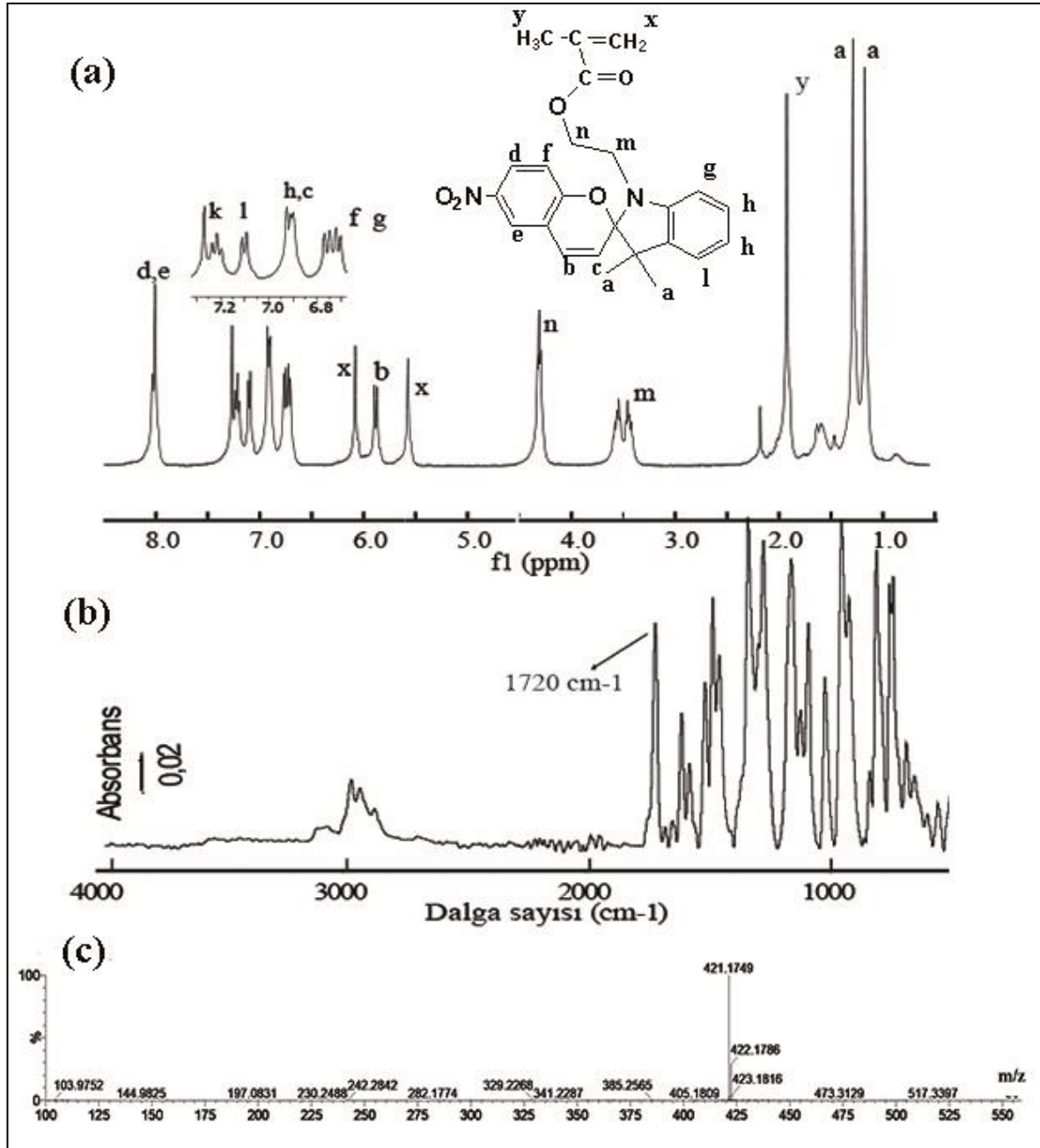
Bu çalışmada silisyum disk yüzeyinde ışık duyarlılığına sahip polimer fırçaların sentezinde UV ve GB ışığına hızlı ve tersinir bir şekilde cevap verebilen SP molekülü tercih edildi. Hidroksil fonksiyonel gruba sahip 2-(3',3'-Dimetill-6-nitrospiro [kromen-2,2'-indol]-1'(3'H)-yl) etanol molekülü ticari olarak temin edildi. SP molekülü ile metakriloil klorürün

trietilenamin varlığında esterleşme tepkimesi sonucu mSP monomeri sentezlendi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. mSP monomerin sentezi

Sentezlenen mSP monomerin karakterizasyonu ¹H-NMR, GA-FTIR ve LC-MS ölçümleri ile gerçekleştirildi. mSP monomerine ait GA-FTIR spektrumunda ticari olarak alınan SP molekülüne ait GA-FTIR spektrumundan farklı olarak O-H gerilmesine ait bandın kaybolması; 3086 cm⁻¹ de =C-H grubuna ait, 1720 cm⁻¹ de ester O-C=O grubuna ait gerilme bandının gözlenmesi; metakriloyl klorür monomerinde bulunan asit halojenür grubuna ait gerilme bandının kaybolması, esterleşme tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.2.b). mSP molekülüne ait ¹H-NMR spektrumunda gözlenen 1,17(s, 3H), 1,28(s, 3H), 1,92(s, 3H), 3,45– 3,55(m, 2H), 4,53(t, 2H), 5,56(d, 1H), 5,87(d, 1H), 6,07(s, 1H), 6,73(q, 2H), 6,89(q, 2H), 7,09(d, 1H), 7,18–7,28(m, 1H) ve 7,99–8,03 ppm(m, 2H) pikleri molekül yapısı ile uyum içindedir (Şekil 4.2.a). Moleküle ait LC-MS spektrumu ile molekül iyon piki 421,17 m/z olarak bulunmuştur. Bu değer mSP molekülün mol kütlesiyle (419,98 g mol⁻¹) uyumlu olup sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Şekil 4.2.c).

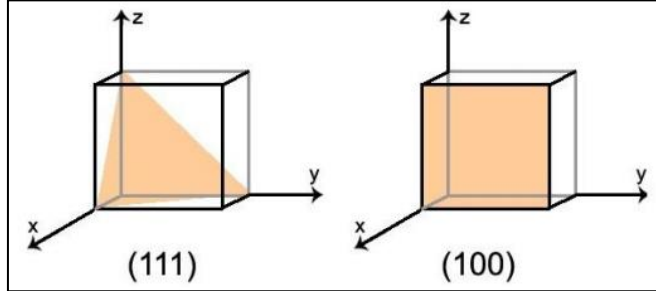


Şekil 4.2. mSP monomere ait a) ¹H -NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları

4.1.2. Silisyum yüzeyine APTES molekülünün bağlanması

Saf kristal silisyum örgü yapısı koyu gri renkte, elmasa benzeyen parlak, sert ve kırılğan bir yapıdır. Silisyum kristali sahip olduğu doğrultu ve düzleme göre farklı özellikler gösterebilir. Miller indisleri kullanılarak kristali oluşturan taneciklerin kristal örgü içerisindeki düzlemleri tanımlanabilir. En yaygın kullanılan yapılardan Si(100) yapısında 2 atom alt 2 atom üst düzlemde, Si(111) yapısında ise 3 atom bir düzlemde 1 atom ise diğer

düzlemde yer alır (Şekil 4.4) (Waltenburg, 1995) Bu çalışma kapsamında polimer fırçaların hazırlanmasında katı substrat olarak Si(100) yüzeyler kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Si(100) ve Si(111) yapılarına ait düzlem ve Miller indisleri

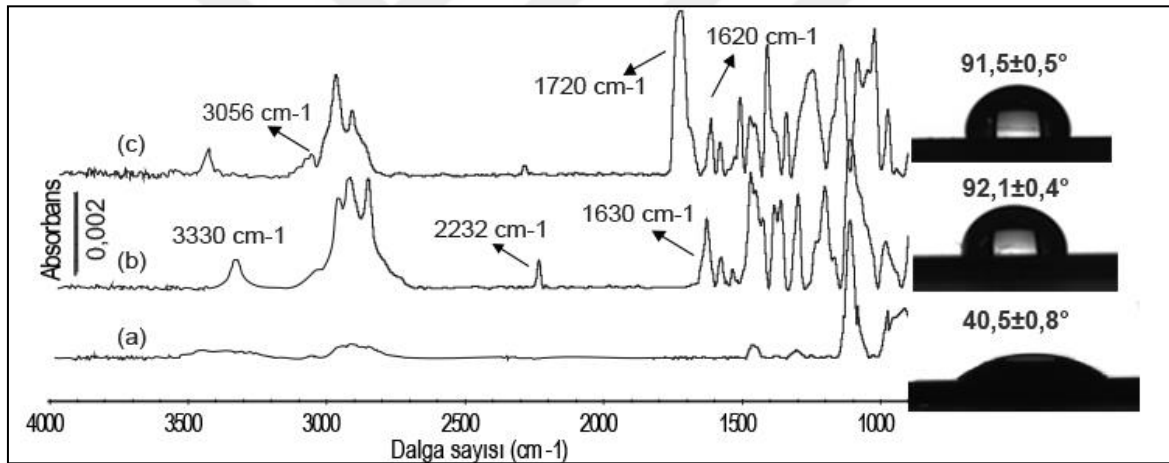
Dışarıdan bir müdahale olmadan atom veya moleküllerin kendilerini daha düzgün biçimde yüzey üzerinde düzenlemeleri kendiliğinden düzenlenme olarak tanımlanabilir. Kendiliğinden düzenlenen tekli tabakalar (SAMs) yüzey aktif maddenin katı bir yüzeyde adsorpsiyonu sonucu meydana gelen düzenli yapılardır. Organik çözücüde çözünmüş olan yüzey aktif madde çözeltisine katı adsorban maddenin daldırılması ile elde edilebilirler. Adsorban yüzeyler kullanımdan önce çok iyi bir şekilde temizlenerek hidrofilik hale getirilir. Adsorban yüzeyler ve bunlara bağlanan organik moleküller değiştirilerek farklı özellikte yapıların eldesi mümkündür. Alkoksisilanların silisyum ve cam yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanımı oldukça yaygındır. APTES molekülü de amin fonksiyonel gruba sahip olması sebebiyle SAMs yönteminde sıklıkla kullanılmaktadır (Can, 2009)

Çalışmada APTES molekülünün silisyum yüzeylere kovalent olarak bağlanması için yüzeyler üzerinde var olabilecek kirlilikler giderildikten sonra APTES molekülünün toluendeki çözeltisinde bekletildi. Süre sonunda yüzeyde kimyasal olarak bağlanmayan APTES moleküllerinin uzaklaştırılması için yüzeyler ultrasonik banyoda yıkandı. Elde edilen Si-APTES yüzeydeki moleküllere ait fonksiyonel grupların varlığı GA-FTIR, yüzey hidrofilikliği su temas açısı ölçümleri ve tabaka kalınlığı elipsometrik ölçümler ile gerçekleştirildi.

Si-APTES yüzeylere ait GA-FTIR spektrumunda $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilmesine ait bantların ve 3340 cm^{-1} civarında pik ise N-H gerilmesine bandın varlığı yüzeylere APTES molekülünün bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.5.a).

Si-APTES yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri ile ilgili bilgi almak için su temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Amin sonlu yüzeyler için su temas açısı $40,5 \pm 0,8^\circ$ olarak ölçülmüştür. Literatürde APTES bağlı silisyum yüzeyler için su temas açısı $32,2 \pm 0,3^\circ$ (Zengin, Yıldırım ve Caykara, 2013) ve $58,9 \pm 0,2^\circ$ (Gürbüz, Demirci ve Yavuz, 2011) olarak ölçülmüştür. Si-APTES yüzeyler için elde edilen değerler literatür ile uyum içindedir.

Silisyum yüzeylerde bağlı APTES tabakanın kalınlığı elipsometrik ölçümler sonucu $1,01 \pm 0,20$ nm olarak ölçülmüştür. Tabaka kalınlığının belirlenmesinde yüzeylerin üç farklı bölgesinden ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır. Literatürde aynı APTES derişimi ve bekletme süresi kullanılarak yapılan çalışmada APTES bağlı yüzeyler için tabaka kalınlığı $1,13 \pm 0,35$ nm bulunmuştur.

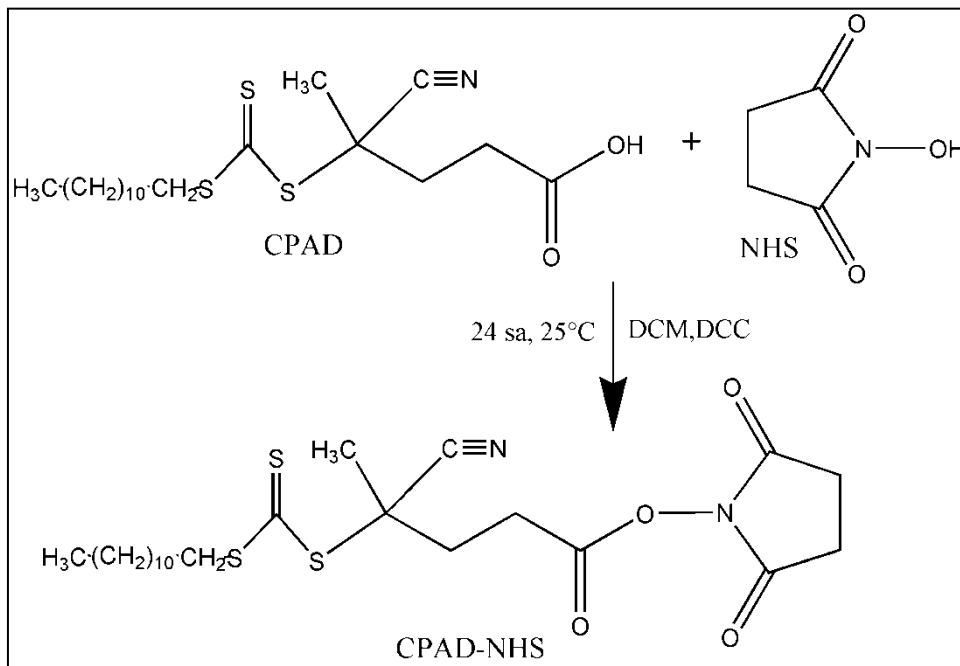


Şekil 4.4. a)Si-APTES b)Si-CPAD c) Si-P(MSP) yüzeylere ait GA-FTIR spektrumları ve su temas açısı ölçümleri

4.1.3. CPAD RAFT ajanının Si-APTES yüzeylere bağlanması

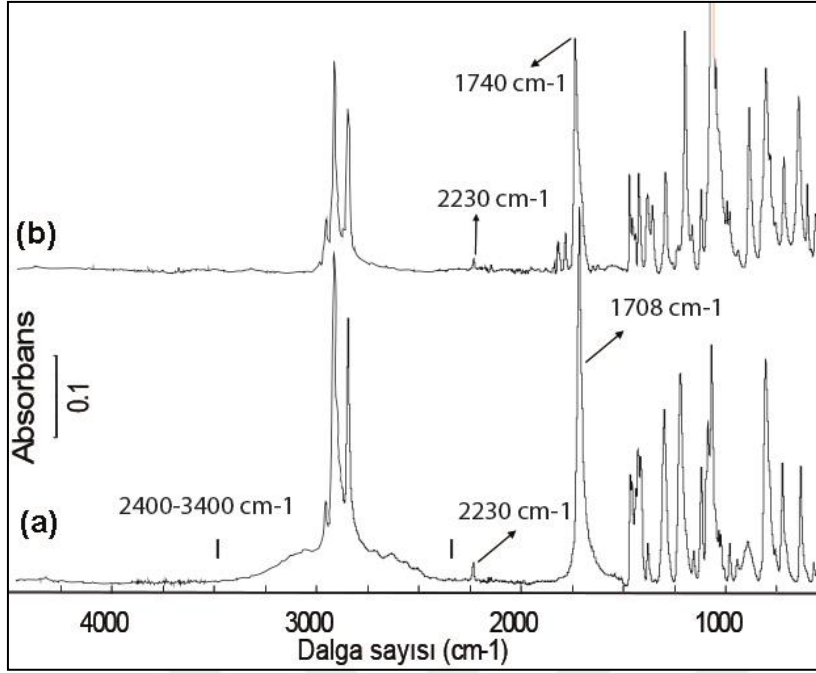
Bu çalışmada silisyum yüzeylerde SP asılı grup içeren ışığa duyarlı poli(mSP) fırçaların sentezi için arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu kullanıldı. Diğer bağlanma yöntemlerinden farklı olarak yüzeye kovalent bağlanmış RAFT ajanları sayesinde arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış fırçaların sentezi mümkündür. Yüzeylerin modifiye edilerek yeni malzemelerin hazırlanması amacıyla “yüzeyde aşılama” tekniği yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip ve kararlı yapıların eldesinde oldukça kullanışlıdır (Luzinov, Noronov ve Minko, 1996; Uchida ve Ikada, 1997). Bu çalışmada Si-APTES substratlar CPAD ile modifiye edilerek yüzeyde RAFT polimerizasyonu ile

fırça hazırlanması tercih edildi. RAFT yönteminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için RAFT ajanının monomere uygunluğu son derece önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen monomere uygun RAFT ajanı olarak CPAD molekülü tercih edildi. Si-APTES yüzeylere CPAD molekülünün kovalent bağlanması aşamasında öncelikle CPAD molekülü aktive edilerek amin grubuyla tepkimeye girme isteği artırıldı. Bu amaçla CPAD molekülü N-Hidroksisüksinimit ve varlığında susuz diklorometandaki tepkimesi ile karboksilik asit uç grubundan süksinimit esterine dönüştürüldü (Şekil 4.6). Sentezlenen CPAD-NHS ajanı GA-FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil 4.7).



Şekil 4.5. CPAD molekülünün aktivasyonu

CPAD-NHS molekülüne ait GA-FTIR spektrumunda, CPAD molekülünde ait GA-FTIR spektrumundan farklı olarak esterleşme tepkimesinin sonucu olarak 2400-3400 cm⁻¹ aralığında karboksilik asidin hidroksil grubuna ait geniş bandın kaybolduğu gözlenmiştir. Esterleşme tepkimesiyle beraber CPAD grubunda bulunan karbonile ait 1708 cm⁻¹ deki band kaybolmuş, CPAD-NHS molekülüne ait spektrumda 1740 cm⁻¹'de ester karboniline ait yeni bir band gözlenmiştir. Her iki spektrumda da 2900-2850 cm⁻¹ civarındaki bandlar alifatik -C-H gerilmelerine, 2230 cm⁻¹ deki band ise C≡N gerilmesine aittir.



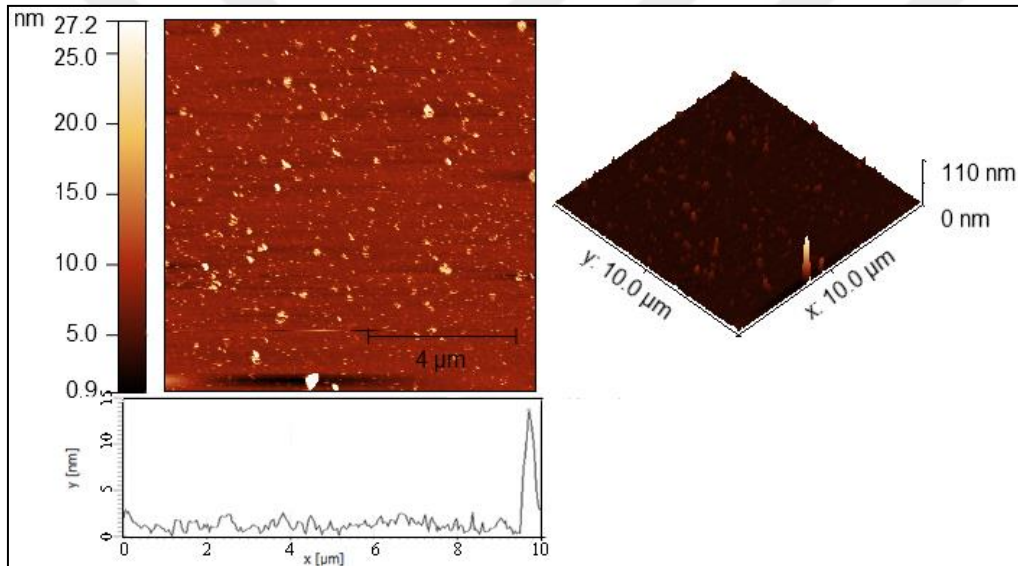
Şekil 4.6. a) CPAD ve b) CPAD-NHS moleküllerine ait GA-FTIR spektrumları

Silisyum yüzeyde kontrollü polimerleşmeyi sağlamak amacıyla CPAD molekülü amin sonlu substratlara bağlanarak Si-CPAD yüzeyler elde edildi. Bu amaçla Si-APTES yüzeyler CPAD-NHS'in susuz diklorometandaki çözeltisine ilave edildi ve oda sıcaklığında, karanlıkta 60 saat karıştırıldı. Kovalent bağlanmayan CPAD moleküllerinin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla Si-CPAD yüzey ultrasonik banyoda etil asetat, diklorometan ve etil asetat ile yıkandı, azot ile kurutuldu. Si-CPAD yüzeylerde fonksiyonel grupların karakterizasyonu için GA-FTIR ve XPS spektrumu alındı. Si-CPAD yüzeylere ait GA-FTIR spektrum incelendiğinde 3330 cm^{-1} de N-H gerilmesine karşılık gelen tek omuz şeklinde band, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilmesine ait bandlar, 2232 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ve 1630 cm^{-1} C=O grubuna ait bantların varlığı amin sonlu yüzeylere CPAD molekülünün bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.5.b).

Yüzeyin kimyasal bileşiminin değişimi hakkında bilgi edinmek için su temas açısı ölçümü alınmıştır. Si-CPAD yüzeylere ait su temas açısı $92,1\pm 0,4^\circ$ belirlenmiştir (Şekil 4. 5.b). Zengin ve ark. yaptığı çalışmada, CPAD bağlı silisyum yüzeyler için su temas açısı $103,7\pm 0,4^\circ$ olarak bulunmuştur (Zengin, Yıldırım ve Caykara, 2013). CPAD moleküllerin bağlanmasıyla beraber yüzeydeki tabaka kalınlığı değişimini gözlemlemek üzere elipsometri ölçümü alınmıştır. CPAD molekülün bağlanması sonrasında yüzeylere ait

elipsometrik tabaka kalınlığı $3,7 \pm 0,1$ nm olarak bulunmuştur. Si-APTES yüzeylere kıyasla kalınlık değerinin artması da yüzeylere CPAD molekülün bağlandığını desteklemektedir.

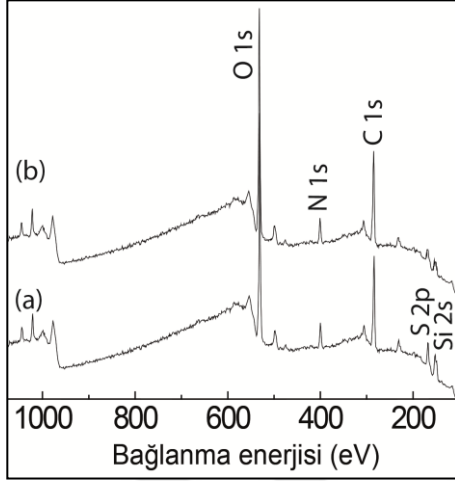
Si-CPAD yüzeylerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek amacıyla 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri alındı (Şekil 4.7). Oldukça homojen bağlanma dağılımına sahip Si-CPAD yüzeyler için yüzey pürüzlülüğünün ölçüsü olan RMS değeri 1,63 nm olarak ölçüldü. Grubumuzda yapılan bir çalışmada CPAD bağlı silisyum yüzeylerde RMS değeri 1,24 olarak bulunmuştur (Zengin, Yıldırım ve Caykara, 2013). Si-CPAD yüzeylere ait RMS değerinin yüzeylerde literatürden biraz fazla çıkmasının sebebi yüzeyin belirli bölgelerinde CPAD molekülünün çok az miktarda kümelenmiş olarak bulunmasından kaynaklı olabilir.



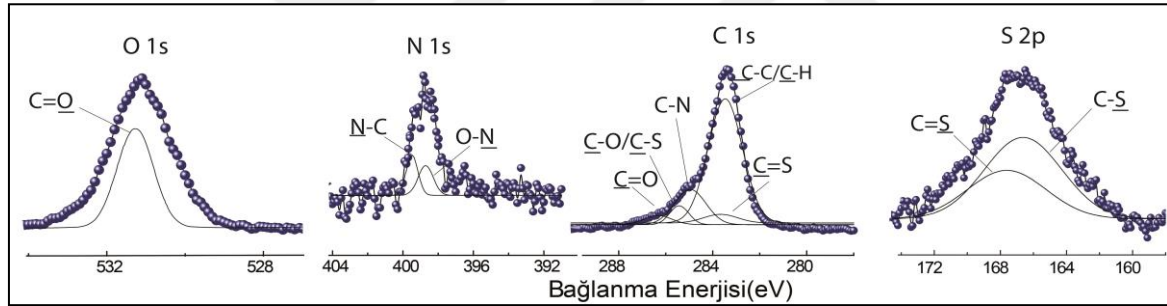
Şekil 4.7. Si-CPAD yüzeylere ait 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüleri

XPS analiziyle yüzeyin kimyasal bileşimi hakkında bilgi almak için Si-CPAD yüzeylere ait XPS genel tarama spektrumu (Şekil 4.8). Bu spektrumda CPAD molekülünde bulunan elementler tespit edilmiştir. Buna göre kimyasal çevresine bağlı olarak farklı bağ enerjilerinde; 531,3 eV'da O 1s, 399,5 eV'da N 1s, 286,5 eV'da C 1s ve 168 eV'da S 2p pikleri gözlenmiştir. Si-CPAD yüzeylerin element analizi için O 1s, N 1s ve C 1s bölgeleri için kısmi tarama spektrumu alındı (Şekil 4.9). Si-CPAD yüzeylere ait kısmi tarama spektrumunda O 1s bölgesinde 531,3 eV ($\text{C}=\text{O}$) tek bir pik; N 1s bölgesinde 399,5 eV ($\text{N}-\text{C}$) ve 398,6 eV ($\text{N}-\text{H}$) olmak üzere kimyasal çevresi farklı iki pik; C 1s bölgesinde 286,5 eV ($\text{C}=\text{O}$), 286,0 eV ($\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{S}$), 285 eV ($\text{C}-\text{N}$), 284 eV ($\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$) ve 283 eV ($\text{C}=\text{S}$) olmak üzere kimyasal çevresi farklı 5 pik, 168 eV ($\text{C}=\text{S}$) ve 165,3 eV ($\text{C}-\text{S}$) kimyasal çevresi farklı

iki pik gözlenmiştir. XPS spektrumunda gözlenen bu pikler yüzeylere CPAD molekülünün bağlandığını göstermektedir (Zengin, Yıldırım ve Caykara, 2013).



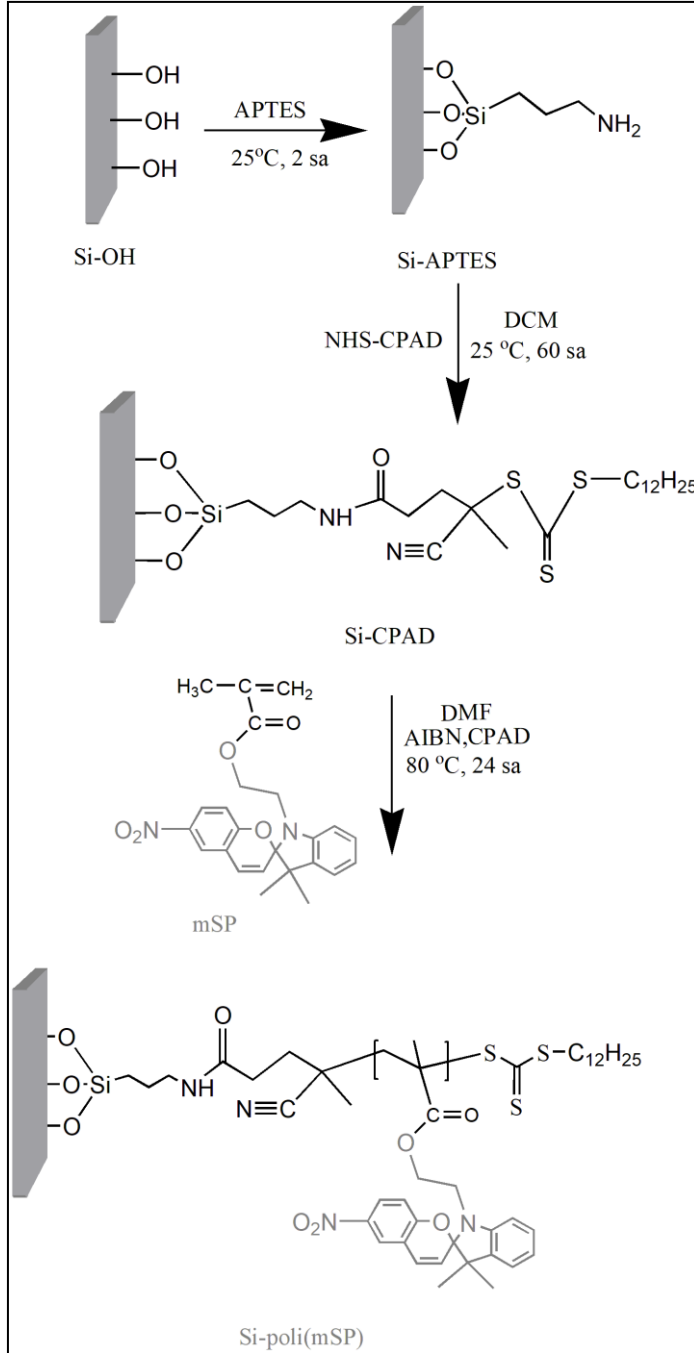
Şekil 4.8. a) Si-CPAD b) Si-poli(mSP) yüzeylere ait genel tarama XPS spektrumları



Şekil 4.9. Si-CPAD yüzeylere ait kısmi tarama XPS spektrumları

4.1.4. Silisyum yüzeylerde poli(mSP) fırçaların sentezi

Arayüz aracılı RAFT polimerizasyonunun, yüzeylerden polimer fırçalar yetiştirmek için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Caykara, 2018: 99). Arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu için ışığa duyarlı bir monomer tasarımında, polimerleşebilir metakroil grubuna bağlı ışığa duyarlı asılı grubun izomerik saflığı dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Mükemmel ışığa duyarlı özelliği sebebiyle SP'yi asılı grubu olarak seçilip mSP monomeri sentezlendi. mSP monomerindeki SP asılı grubu, UV ile ışınlığında kapalı halkalı SP formundan açık halkalı MC formuna izomerize olur ve ardından Vis ışığı ile ışınlama sonucu tekrar SP formuna geri döner. mSP monomerinin arayüz aracılı RAFT polimerizasyonu, deneysel bölümde açıklandığı gibi Si-CPAD yüzeyinde gerçekleştirildi. Arayüz aracılı RAFT polimerizasyonunun genel prosedürü 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Silisyum yüzeylerde ara yüzey vasıtalı RAFT polimerizasyonu ile poli(mSP) fırçaların sentezi

İlk olarak APTES molekülleri, kendiliğinden oluşan tek tabakalı koşullar altında Si-OH yüzeyine bağlanmıştır. Daha sonra, RAFT ajanı CPAD molekülleri Si-APTES yüzeyine immobilize edildi. Son olarak mSP monomeri 80 °C'de DMF içinde serbest CPAD ve AIBN başlatıcı varlığında Si-CPAD substratından polimerleştirildi. Si yüzeylerde hazırlanan polimer tabakasının elipsometrik kalınlığı $22,5 \pm 0,4$ nm olarak alınırsa Si-CPAD yüzeylere kıyasla tabaka kalınlığında meydana gelen artmanın sebebi yüzeyde polimer

zincirlerinin bağlanmış olmasıdır. Serbest polimer oluşumu için, çözeltiye serbest RAFT ajanı CPAD de eklenmiştir. Çünkü küçük bir silikon yüzeyde (1,0 x 1,0 cm²) oluşan polimer miktarı ortalama mol kütleyi belirlemek için yeterli değildir. Bu nedenle yüzeyde oluşan polimer fırçaların mol kütlesi ile aynı zamanda çözelti içinde oluşan serbest polimerlerin mol kütlesi eşit kabul edildi.

Poi(mSP) fırçalara ait kuramsal mol kütlesi Eş 4.1. yardımı ile $\bar{M}_n = 28733 \text{ g mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[CPAD]_0} x \alpha x M_M + M_{CPAD} \quad (\text{Eş. 4.1.})$$

Eşitlikte M_M ve M_{CPAD} sırasıyla monomer ve RAFT ajanına ait mol kütleler, $[M]_0$, $[CPAD]_0$ sırasıyla monomer ve RAFT ajanının başlangıç derişimleridir.

¹H NMR ölçümleri ile mol kütlesi 1,6 ppm’de poli(mSP)’e ait CH₃ ve 1,3 ppm’de CPAD molekülüne ait CH₃ piklerinin integrasyon alanları yardımıyla 29600 g/mol olarak hesaplandı.

$$M_{n,NMR} = \frac{\frac{I^{1,6}}{\frac{3}{I^{1,3}}}}{\frac{3}{3}} x M_M + M_{CPAD} \quad (\text{Eş. 4.2})$$

Bu değer, poli(mSP) fırçaların bağlanma parametrelerini hesaplamak için kullanıldı.

$$\sigma = \frac{h \rho N_A 10^{-21}}{\bar{M}_n} \quad (\text{Eş. 4.3})$$

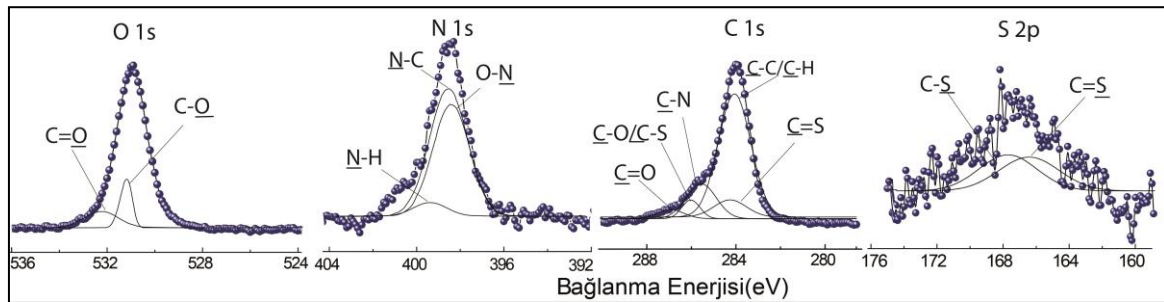
$$D = \left(\frac{4}{\pi \sigma} \right)^{1/2} \quad (\text{Eş. 4.4})$$

$$R_g = b \left(\frac{D \bar{P}_n}{6} \right)^{3/5} \quad (\text{Eş. 4.5})$$

Bu eşitliklerde σ (zincir nm⁻²) bağlanma yoğunluğu, h (nm) polimer film kalınlığı, ρ (g cm⁻³) polimerin yoğunluğu, N_A Avogadro sayısı, $\bar{M}_n$ (g mol⁻¹) polimerin sayıca ortalama mol kütlesi, D (nm) yüzeydeki polimer zincirleri arasındaki uzaklık, R_g (nm) jirasyon yarıçapı, b sabit sayı ve $D \bar{P}_n$ sayıca ortalama polimerizasyon derecesidir. Yüzeye bağlanan polimer

zincirleri arasındaki uzaklık makromolekölün jirasyon yarıçapının iki katından daha küçük ise ($D < 2R_g$), polimer zincirleri fırça konformasyonunda ve büyükse ($D > 2R_g$), mantar konformasyonundadır. Aşılı polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ ölçümlerinden sayıca ortalama mol kütlesi $\bar{M}_n = 28733 \text{ g mol}^{-1}$ (Boukherroub R. ve Wayner, 1999; Izunobi ve Higginbotham, 2011) ve elipsometrik kalınlık değeri ($h = 22,5 \pm 0,4 \text{ nm}$) eşitlik 3-5 kullanılarak aşılama yoğunluğu (σ , zincir nm^{-2}) ve yüzeye aşılama polimer zincirleri arasındaki uzaklık (D , nm) sırasıyla 0,54 zincir nm^{-2} ve 0,76 nm olarak bulundu. Bu değerler silisyum substrat üzerinde yüksek yoğunluklu polimer fırçaların oluştuğunu gösterdi.

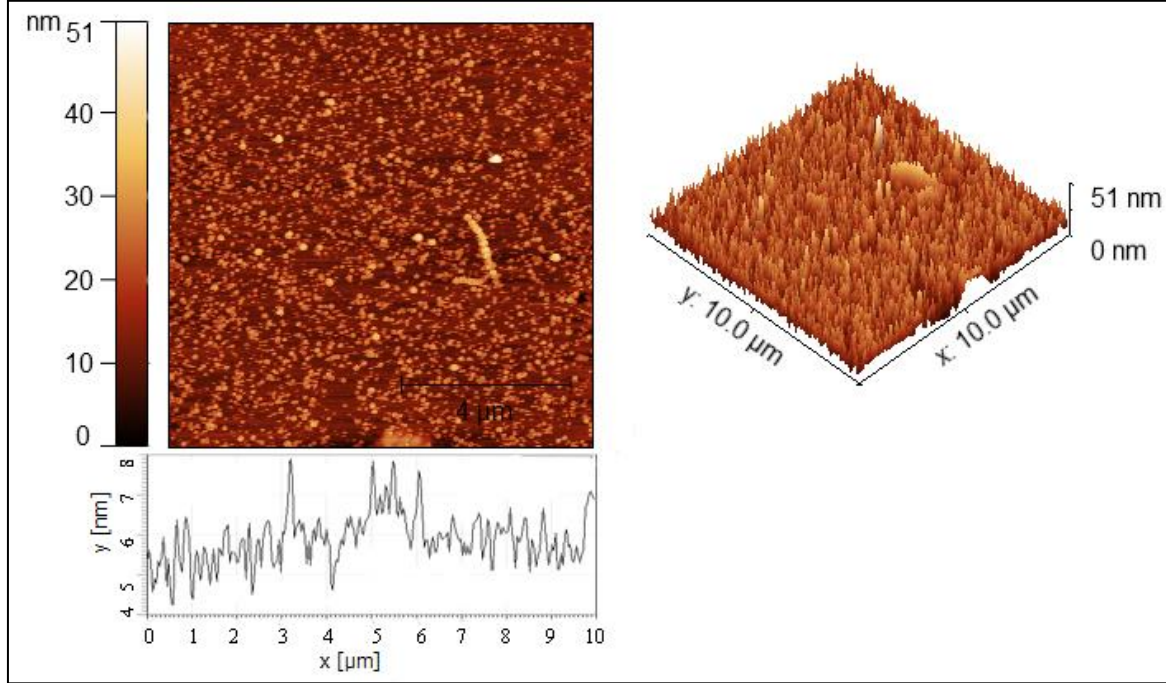
Si-poli(mSP) fırçaların oluşumu ayrıca GA-FTIR, XPS ve AFM ölçümleriyle de doğrulanmıştır (Şekil 4.6a). GA-FTIR'da 3056 cm^{-1} (= CH titreşimler), 2917 cm^{-1} (CH), 1720 cm^{-1} (esterkarbonili) ve 1620 cm^{-1} (amid karbonili) gibi karakteristik bantların varlığı da polimer fırçaların oluştuğunu doğruladı. Ayrıca, Si-poli(mSP) fırçaların genel tarama XPS spektrumunda O 1s, N 1s, C 1s ve S 2p karakteristik pikleri görülmüştür (Şekil 4.8b). Ayrıca, polimer fırçaların genel tarama XPS spektrumunda S 2p pikinin varlığı, arayüz aracılı RAFT polimerizasyonunun yaşayan karakterde gerçekleştirildiğini gösterdi. Si-poli(mSP) fırçaların kısmi tarama XPS spektrumlarında, O 1s için $532,3 \text{ eV}$ (C=O) ve $531,2 \text{ eV}$ (C-O) bağlanma enerjilerinde iki pik, N 1s için $399,2 \text{ eV}$ (N-H), $398,2 \text{ eV}$ (N-C) ve 398 eV (N-O) bağlanma enerjilerinde üç pik, C 1s için $287,0 \text{ eV}$ (C = O), $286,2 \text{ eV}$ (C-O / C-S), $286,0 \text{ eV}$ (C-N), $284,5 \text{ eV}$ (C-C/C-H) ve 284 eV (C = S) bağlanma enerjilerinde beş pik ve S 2p için 168.5 eV (C = S) ve 165.2 eV (CS) bağlanma enerjilerinde iki pik gözlemlendi (Şekil 4.10).



Şekil 4.11. Si-poli(mSP) yüzeylere ait XPS kısmi tarama spektrumu

Si-poli(mSP) yüzeylerin yüzey morfolojileri ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek amacıyla $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 'lik bir tarama boyutunda 2D-3D AFM görüntüleri alındı (Şekil 4.11). Si-poli(mSP) yüzeylerin AFM görüntülerinde polimer fırçalar Si yüzeylerde oldukça

homojen bir dağılım göstermektedir. Yüzeylerin küçük bir bölgesinde polimer zincirlerinde az bir kümelenme gözlenmiştir ve RMS değeri 2,66 nm olarak bulunmuştur. Si-CPAD yüzeylerde polimerizasyonun gerçekleşmesiyle beraber pürüzlülüğün ölçüsü olan RMS değerinde 1,03 nm kadar bir artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.12. Si-poli(mSP) yüzeylere ait 2D-3D AFM görüntüleri

4.1.5. Poli(mSP) fırçaların tersinir izomerizasyonuna ait optimum ışınlama sürelerinin ve serbest yüzey enerji bileşenlerinin belirlenmesi

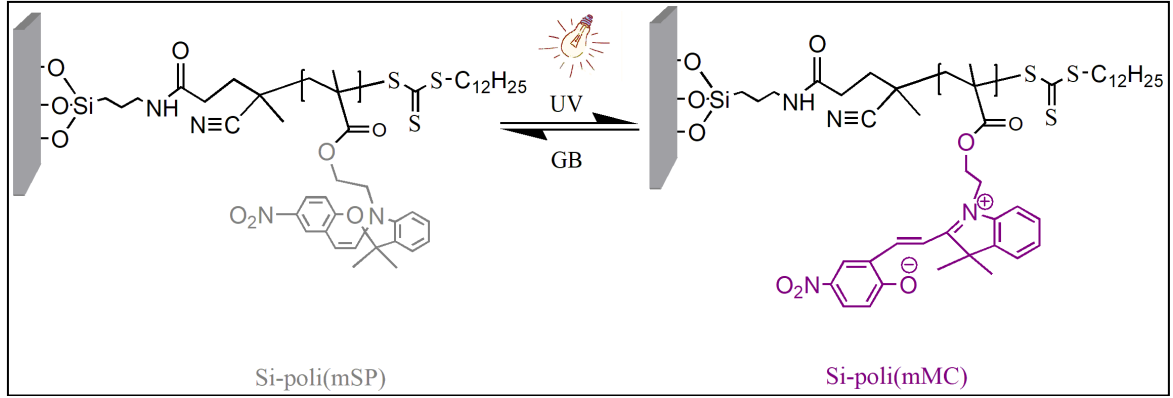
Literatürde silisyum yüzeylerde ATRP yöntemiyle SP içeren fırça sentezlenmiş ve su temas açısı ölçümleri alınmıştır. SP formda polimer fırçaların su temas açısı $138,8^\circ$ olarak ölçülmüştür. Yüzeyler UV ışını ile 5 dk ışınlandığında fırça yapısında bulunan SP asılı grubun MC forma izomerizasyonu ile temas açısı $42,7^\circ$ değerine düşmüştür. MC formda fırçalar 20 dk GB de ışınlandığında su temas açısı tekrar $138,8^\circ$ değerine yükselmiştir (Wang ve diğerleri, 2010).

Benzer bir çalışmada silisyum yüzeylerde ATRP yöntemiyle sentezlenmiş poli(mSP) yüzeylere ait su temas açısı 92° olarak ölçülmüştür. Yüzeyler UV ışını ile ışınlandığında polar MC forma izomerizasyonu sonucu su temas açısı değeri 78° ye düşmüştür. Yüzeyler GB de ışınlandığında su temas açısı 91° olarak ölçülmüştür (Ying ve diğerleri, 2010).

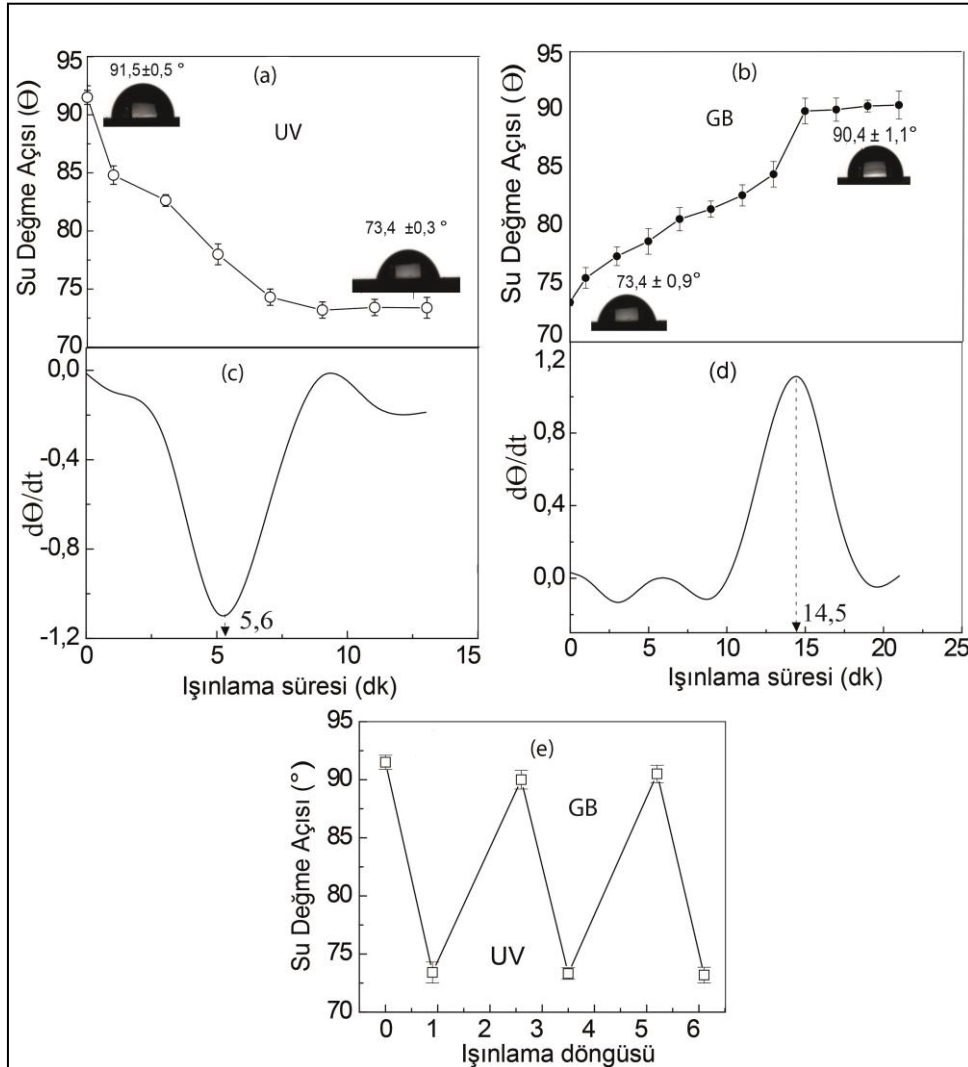
Rosario ve ark. yaptığı diğer bir çalışmada cam yüzeyler (APTES ve ter-bütildifenilklorosilan karışımı ile modifiye edildikten sonra fotokromik SP molekülü yüzeylere amid bağıyla bağlanmıştır. Cam yüzeyinde SP formun 366 nm ışık yardımıyla izomerizasyonu sonucu temas açısı 74° ölçülmüştür. Yüzeyler GB ışığa maruz bırakıldığında su temas açısı değerleri 11° - 14° kadar artmıştır (Rosario ve diğerleri, 2002).

Yüzeylerin ıslanabilirliğinin ölçüsü malzemenin belirli kullanım alanının belirlenmesinde en önemli özelliklerden biridir. Islanabilirliğin ölçüsü yüzeyin temas açısı ölçümlerine dayanmaktadır. Temas açısı yüzeyin kimyasal bileşimine ve pürüzlülüğüne bağlıdır. Katı yüzeyindeki damla şeklini ve ara fazın ölçülebilir özelliklerini karakterize eden temel özelliktir. Yüzeyin kimyasal bileşimi değiştirilerek farklı ıslanabilirlikte yüzeyler hazırlamak mümkündür. Polimer kaplı yüzeyin hidrofilik karakteri oldukça yüksek ise su damlası yüzeyde tamamen yayılır. Islanabilirlik mühendislik ve refeneratif tıp uygulamalarında yeni malzemelerin geliştirilmesi için oldukça önemlidir.

Poli(mSP) fırçalar UV veya GB bölgede ışınlandığında, SP-MC izomerizasyonu sebebiyle farklı su temas açısı değerlerine sahiptir (Şekil 4.12). Polimer fırçaların farklı ışınlama sürelerinde UV (364 nm) ve GB(450 nm) ile izomerizasyonlarına ait su temas açısı değişimleri takip edildi. Normal koşullarda poli(mSP) fırçalar SP konformasyonundadır ve su temas açısı yaklaşık 92° dir (Şekil 4.13.a) MC yapısında, poli(mMC) kısmen hidrofilitir ve su temas açısı yaklaşık olarak 73° dir (Şekil 4.13.b). Polimer fırçalar, SP-MC izomerizasyon sürelerinde keskin bir değişiklik göstermemiştir. Bu nedenle polimer fırçaların su temas açılarının ışınlama sürelerine bağlı türevleri ($d\theta/dt$) alınmış ve sırasıyla SP-MC ve MC-SP izomerizasyonlarına ait optimum ışınlama süreleri (t_{SP-MC} ve t_{MC-SP}) minimum pik zamanı ve maksimum pik sürelerinden bulunmuştur (Şekil 4.13.c-d). Bu türev eğrilerinden t_{SP-MC} ve t_{MC-SP} süreleri sırasıyla 5,6 dk ve 14,5 dk olarak bulundu. Poli(mMC) fırçalar GB de ışınlandığında MC form tekrar SP forma dönüşmüştür. Bu izomerizasyonların tersinirliğini kontrol için polimer fırçalar 2 farklı ışınlama süresinde (t_{SP-MC} :6 dk ve t_{MC-SP} :15 dk) UV ve GB de ışınlama ile yapılan 5 döngüde tersine çevrilebilirliğin tersinir olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13.e).



Şekil 4.13. Silisyum yüzeylerde poli(mSP)(solda) ve poli(mMC) fırçaların UV ve GB ışını ile tersinir izomer dönüşümünün şematik gösterimi



Şekil 4.14. a-b) Si-poli(mSP) fırçalara ait su temas açıları UV ve GB de ışınlama süreleri(t,dk) c-d) su temas açısı ile değişimine bağlı türev eğrileri (dθ/dt)-UV-GB de ışınlama süreleri e) Polimer fırçaların UV ve GB de ışınlama ile su temas açılarının tersinir değişimi

Temas açısı ölçümleri katı-sıvı sistemler için karakteristiktir ve katıların yüzey enerjisi hakkında önemli bilgiler verir. Literatür incelendiğinde SP içeren polimer fırçaların yüzey serbest enerji hesaplanması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple tez çalışmasının bu bölümünde poli(mSP) fırçaların SP ve MC formda yüzey serbest enerjilerin bileşenlerinin hesaplanması amacıyla diiyodometan, etilen glikol ve su temas açısı ölçümleri yapıldı (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Polimer fırçalara ait temas açısı ölçüm sonuçları

	Su	Etilen Glikol	Diiyodometan
Si-poli(mSP)	91,5±0,5	63,0±0,3	60,2±0,2
Si-Poli(mMC)	73,4±0,3	45,4±0,2	55,3±0,2

Si-poli(mSP)ve Si-poli(mMC) yüzeylere ait serbest enerji bileşenleri polar ve apolar sıvıların temas açısı değerleri ve hem polar hem apolar etkileşimleri içeren Van Oss-Good eşitliğinde kullanılarak hesaplandı (Eş. 4.6) (Erbil, 1994; Oss ve Good, 1992).

$$\gamma_S^{TOT}(1+\cos\theta)=2\left[\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_K^{LW}}+\sqrt{\gamma_S^+\gamma_K^+}+\sqrt{\gamma_S^-\gamma_K^-}\right] \quad (\text{Eş. 4.6})$$

Eşitlikte LW apolar Lifshitz–Van der Waals yüzey serbest enerji bileşeni, K ve S sırasıyla katı ve sıvıyı ifade etmektedir. γ_S^{TOT} sıvıya ait toplam yüzey serbest enerjisi; θ katı yüzeyinde sıvı damlasının temas açısı; γ_S^{LW} ve γ_K^{LW} sıvı ve katıya ait apolar Lifshitz–Van der Waals yüzey serbest enerji bileşenleri; γ_S^+ ve γ_K^+ sıvı ve katıya ait elektron alıcı yüzey serbest enerji bileşenlerini; γ_S^- ve γ_K^- sıvı ve katıya ait elektron verici serbest yüzey enerji bileşenlerini ile sembolize etmektedir. Sıvılara ait serbest enerji bileşenleri literatürden (Van Oss, 1994: 311) alındı ve Çizelge 4.2’de verildi. Apolar sıvı diiyodometan için $\gamma_S^+ = \gamma_S^- = 0$ ve $\gamma_S^{LW} = \gamma_S^{TOT}$ olduğu için eşitlik 4.6’ daki son iki terim sıfır olur. Buna göre 4.6 eşitliği düzenlenerek 4.7 eşitliği elde edilir.

$$\gamma_K^{LW} = \frac{\gamma_S^{TOT}(1+\cos\theta)^2}{4} \quad (\text{Eş. 4.7})$$

Apolar sıvı diiyodometanın θ ve γ_S^{TOT} değerleri 4.7 eşitliğinde kullanılarak poli(mSP) ve poli(mMC) fırçalara ait γ_K^{LW} değerleri belirlendi ve Çizelge 4.3’te verildi. Bunun yanında

su ve etilen glikole ait temas açıları, bu sıvıların γ_S^{LW} , γ_S^- , γ_S^+ değerleri ve poli(mSP) ve poli(mMC) fırçalara ait γ_L^{LW} değerleri 4.6 eşitliğinde kullanılarak iki bilinmeyenli (Y_K^- ve Y_K^+) iki 4.6 eşitliği elde edildi. İki eşitliğin ortak çözümünden bu polimer fırçaların Y_K^- ve Y_K^+ değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.3'te verildi.

Çizelge 4.2. Sıvılara ait serbest enerji bileşenleri (mJ/m²) (Van Oss, 1994: 311)

	γ_S^{LW}	γ_S^+	γ_S^-	γ_S^{AB}	γ^{TOT}
Diiyodometan	50,8	0,0	0,0	0,0	50,8
Su	21,8	25,5	25,5	51,0	72,8
Etilen Glikol	29,0	1,92	39,6	19,0	48,0

Poli(mSP) ve poli(mMC) fırçalara ait asit-baz yüzey serbest enerji bileşenleri (γ_S^{AB}) ve toplam yüzey serbest enerjileri (γ_S^{TOT}) Eşitlik 4.8 ve 4.9 yardımıyla hesaplandı ve Çizelge 4.3'te verildi.

$$\gamma_K^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_K^-} \right) \quad (\text{Eş. 4.8})$$

$$\gamma_S^{TOT} = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad (\text{Eş. 4.9})$$

Çizelge 4.3. Polimer fırçaların yüzey serbest enerji bileşenleri (mJ/m²)

	γ_K^{LW}	γ_K^+	γ_K^-	γ_K^{AB}	γ_K^{TOT}
Si-poli(mSP)	28,44	0,47	1,15	1,86	30,31
Si-poli(mMC)	31,26	0,85	10,25	5,90	37,16

Çizelgede görüldüğü gibi, poli(mMC) fırçalara ait γ_K^{LW} değeri poli(mSP) fırçalara kıyasla biraz daha yüksektir. Burada moleküller arası kuvvetler ile dağılım kuvvetleri arasında ters bir ilişki olduğu için, MC izomerin SP izomere kıyasla biraz daha fazla dağılım kuvvetine sahiptir. Bunun yanında, poli(mMC) formda asit-baz yüzey serbest enerji bileşeni ($\gamma_K^{AB} = 5,90 \text{ mJ m}^{-2}$) ve toplam yüzey enerjisine de yansıyan bazik karakter ($\gamma_K^- = 10,25 \text{ mJ m}^{-2}$) oldukça yüksektir (Çizelge 4.3). Bu durum kapalı halka SP ve açık halka MC izomeri arasında ışık ile başlatılan geometri değişimi sonucu dipole momentte önemli bir değişiklik

oluşturduğu gözüküyor. Bu sonuçlar daha düşük toplam yüzey serbest enerjisine sahip SP izomerin normal koşullarda MC izomerden daha kararlı olduğunu da göstermektedir.

4.2. Arayüz Aracılı RAFT Polimerizasyonu ile Silika Mikro Parçacıklarda Fotokromik Hibrid Poli(mSP) Fırçaların Sentezi

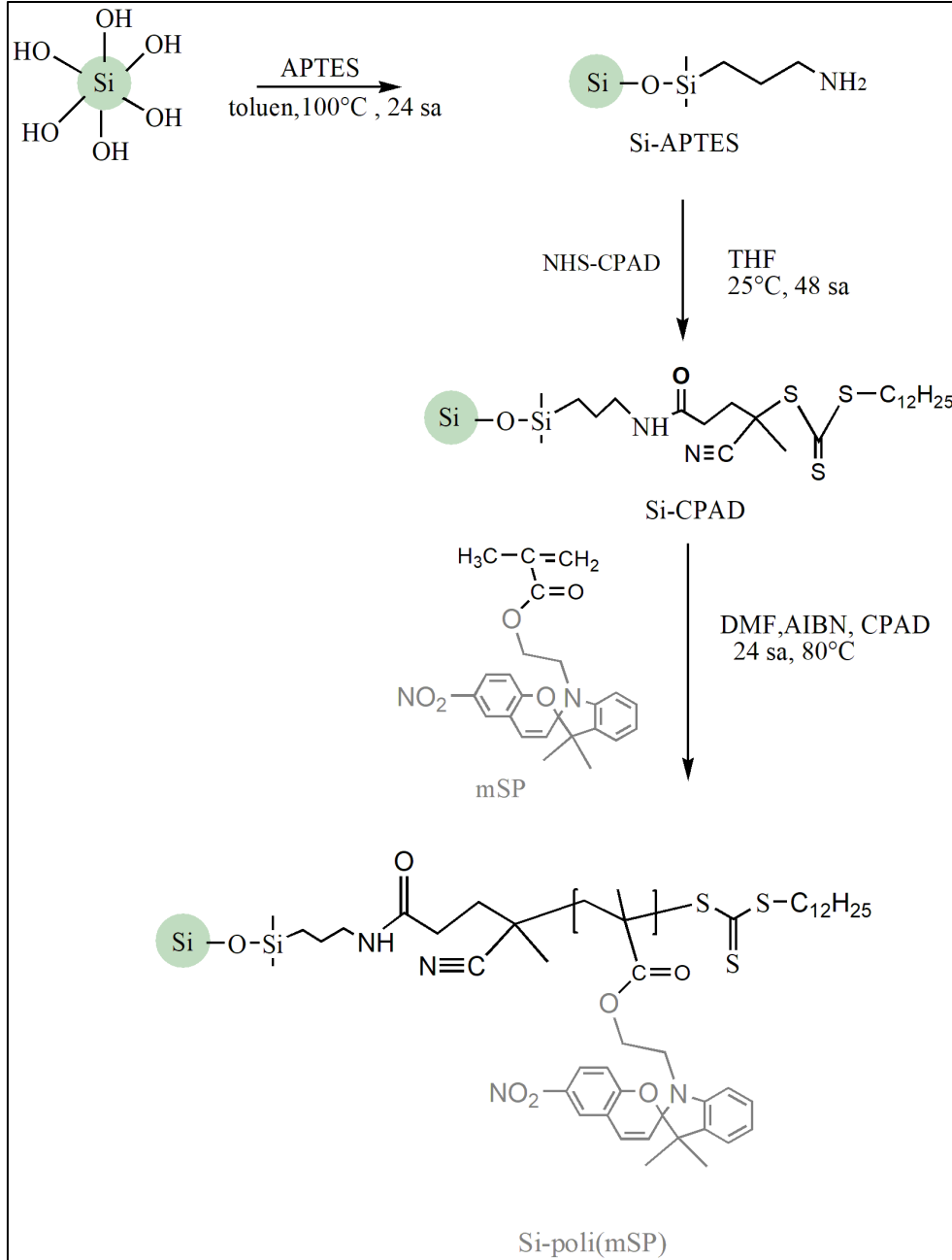
Mikro parçacık yüzeyinde oluşturulan polimer fırça türleri arasında dış uyarılara duyarlı polimer fırçalar ilgi çekmektedir (Jiang, Wang ve Zhao, 2009; Zhu, Wang ve Exarhos, 2004). Bu hibrid mikro parçacıklar genellikle dış uyarana duyarlı polimer kullanarak sentezlenirler ve ışık, ısı değişimi gibi uyarılar ile zincir şekillerini değiştirirler (Gil ve Hudson, 2004). Bu çalışmada silika mikro parçacıklara bağlı ışığa duyarlı akıllı poli(mSP) fırçalar sentezlenerek UV ve GB bölgede uyarılmasıyla meydana gelen değişiklikler incelendi. Bu amaçla öncelikle ışık duyarlı mSP monomeri sentezlendi. Ticari olarak satın alınan silika mikro parçacıklar aktive edildikten sonra APTES molekülü bağladı. Mol kütlesi kontrol edilebilen düşük dispersitede polimer sentezi için Si-APTES yüzeylere RAFT ajanı bağlandı. Si-CPAD mikro parçacıklarda mSP monomerin RAFT polimerizasyonu ile ışığa duyarlı akıllı poli(mSP) fırçalar sentezlendi (Şekil 4.14). Polimer fırçaların UV ve GB bölgede uyarılması ile meydana gelen izomere ait band şiddeti UV ölçümleri ile takip edilerek optimum ışınlama süreleri bulundu.

4.2.1. Silika mikro parçacıkların aktive edilmesi ve APTES molekülünün bağlanması

Son yıllarda hem bilimsel hem endüstri alanlarında silika mikro parçacıklar içeren hibrid malzemelere olan talep artmaktadır. Oldukça geniş yüzey alanına sahip silika mikro parçacıklar organik molekül ile fonksiyonelleştirme için son derece avantajlıdır. Silika mikro parçacıklar yüzeyinde bulunan silanol gruplarına, a-haloesterler, ditiyokarbamatlar, alkoksisilanlar veya azo bileşiklerin kovalent bağlanmasıyla yüzeyler modifiye edilebilirler. Mikro parçacıklar alkoksisilanlar ile kenetlenme tepkimelerinin ilk basamağında, alkoksisilan silanol oluşturmak üzere hidroliz olur. İkinci basamakta alkoksi yapısındaki serbest silanol grupları ile mikro parçacıklar yapısındaki silanol grupları bir araya gelerek silan moleküllerin mikro parçacıklara bağlanması tamamlanır (Karahasanoğlu, 2015).

Bu çalışmada hazır temin edilen silika mikro parçacıklar modifikasyondan önce üzerinden bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi için hidroklorik asit çözeltisinde 90 °C da 24 saat

karıştırıldı. Aktive edilen mikro parçacıkların APTES in 2,5 mL toluendeki çözeltisinde reaksiyonu ile amin fonksiyonel uç gruba sahip Si-APTES partiküller elde edildi. Si-APTES mikro parçacıkların karakterizasyonu için GA-FTIR spektrumu alındı (Şekil 4.15.a). Spektrumda 2800-3000 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilmesine ait bandlar bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.



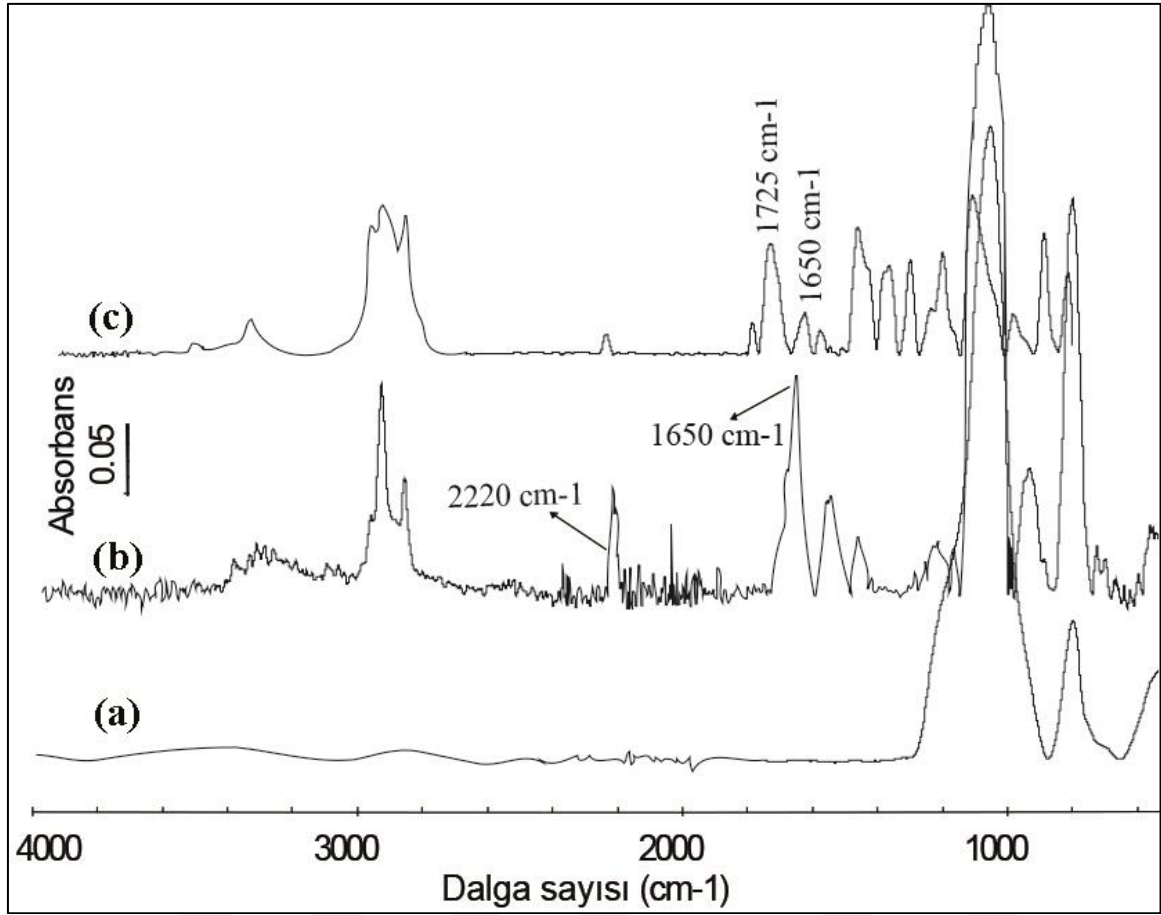
Şekil 4.15. Silika mikro parçacık yüzeyinde SP içeren poli(mSP) sentezi

4.2.2. Si-APTES mikro parçacıklara RAFT ajanının bağlanması

Silika mikro parçacıklar yüzeyinde mSP monomerin kontrollü polimerizasyonu için Si-APTES yüzeylere RAFT ajanı bağlandı. Bu amaçla 3.1.2. basamağında aktive edilen ve 4.1.3 basamağında karakterize olan CPAD-NHS ajanı kullanıldı. Si-APTES mikro parçacıklar CPAD-NHS'ın THF deki çözeltisinde oda sıcaklığında karıştırılması ile Si-CPAD mikro parçacıklar hazırlandı. Si-CPAD mikro parçacıklara ait GA-FTIR spektrumunda 3330 cm^{-1} civarında N-H gerilmesine karşılık gelen tek omuz şeklinde band, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilmesine ait bandlar, 2232 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ve 1630 cm^{-1} C=O grubuna ait bandların varlığı Si-APTES mikro parçacıklara CPAD molekülünün bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.15.b).

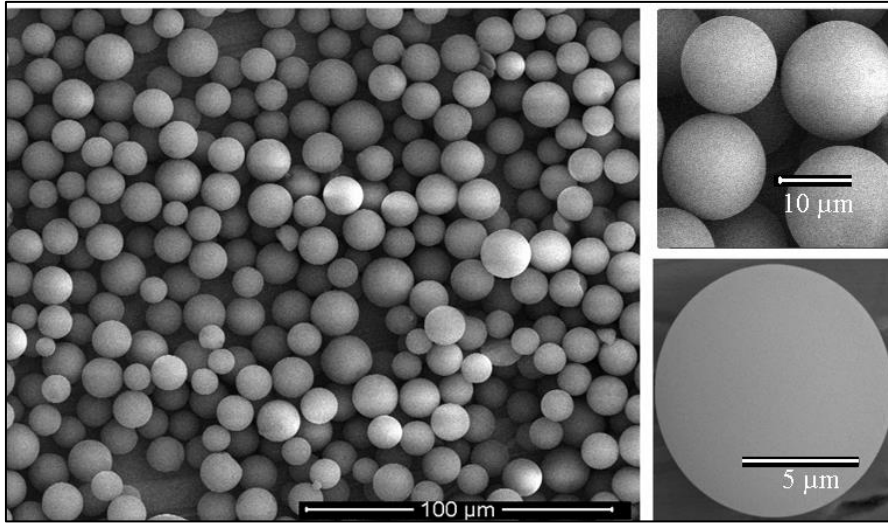
4.3. Si-CPAD Mikro parçacık Yüzeyinde Fotokromik Hibrid Poli(MSP) Fırçaların Sentezi

Silika mikro parçacıklar akıllı polimer fırçaların sentezinde, polimerizasyon hem çözelti ortamında hem de yüzey üzerinde eşzamanlı olarak gerçekleştirildi. Yüzeyde polimerizasyonun kontrolü RAFT ajanının silika yüzeyine bağlanmasıyla çözeltide ise ortama serbest RAFT ajanı ilavesiyle sağlandı. Bu amaçla belirli oranlarda mSP, serbest CPAD ve AIBN, DMF de çözündü. Karışıma Si-CPAD mikro parçacıklar eklenerek azot atmosferinde polimerizasyon gerçekleştirildi. Si-poli(mSP) fırçaların GA-FTIR spektrumunda 3056 cm^{-1} 'de $=\text{C-H}$ gerilmesine, 2917 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesine, 1720 cm^{-1} 'de ester 1620 cm^{-1} 'de amit C=O grubuna ait bandların varlığı Si-CPAD mikro parçacıklarda polimerizasyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır (Şekil 4.15.c).

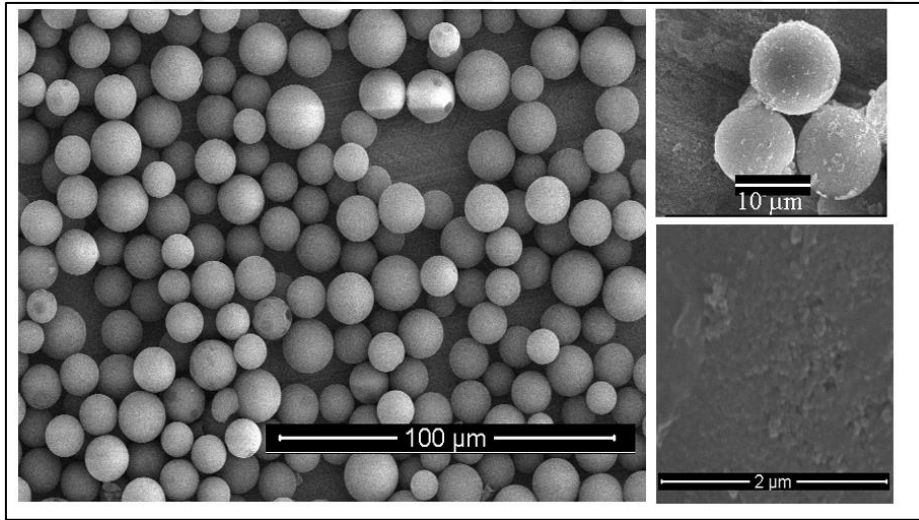


Şekil 4.16. a) Si-APTES b) Si-CPAD c) Si-poli(mSP) mikro parçacıklara ait GA-FTIR spektrumları

Hazır alınan silika mikro parçacıklar ve polimer fırçalı mikro parçacıklar ait SEM görüntüleri kıyaslandığında, yüzeylerde polimerizasyonla beraber belirgin bir değişim olduğu gözlenmiştir. Polimer zincirleri mikro parçacıkların yüzeyine bağlı görünmekle birlikte mikrometre seviyesinde yapılan ölçüm sebebiyle polimer fırça uzunlukları hakkında bilgi edinmek mümkün olmamıştır (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17).

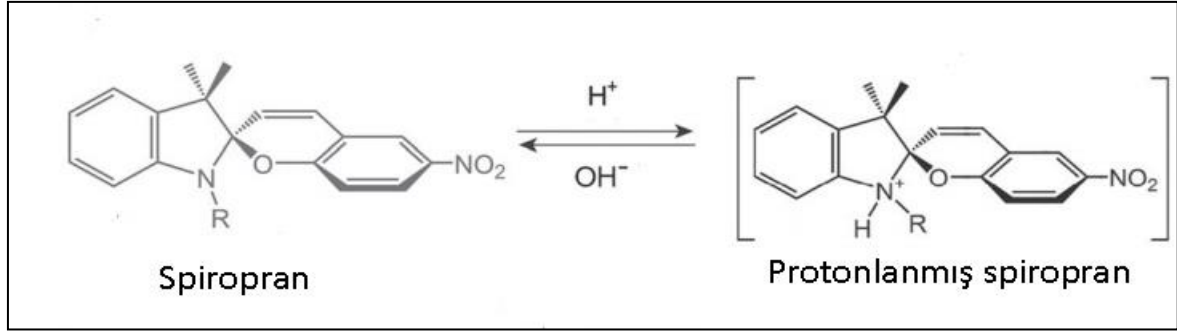


Şekil 4.17. Ticari satın alınan silika mikro parçacıklara ait SEM görüntüleri

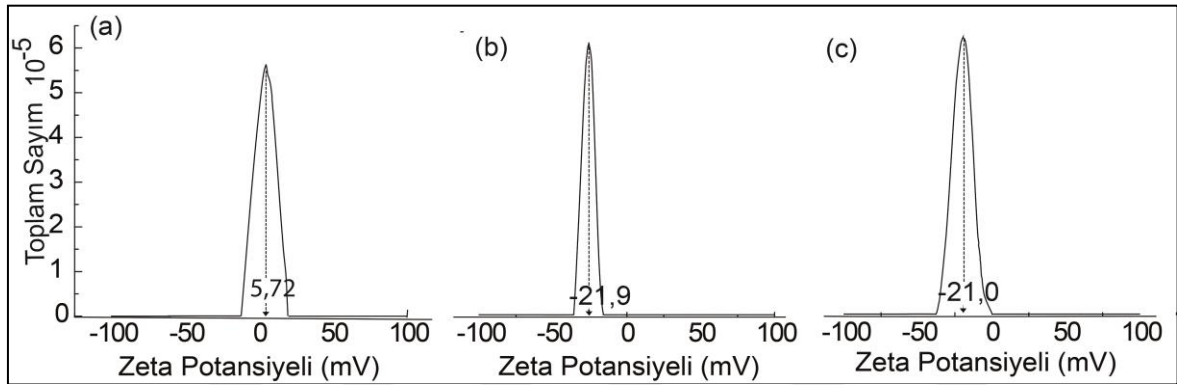


Şekil 4.18. Si-poli(mSP) mikro parçacıklar ait SEM görüntüleri

Spiropran molekülü asit varlığında halka açılması reaksiyonu ile protonlanmış merosiyanin formuna dönüşürken baz ilavesiyle ilk haline geri döner (Chan ve diğerleri, 2013; Raymo, Giordani ve Signal, 2001; You, Fan, Chan, Lee ve Shuang, 2013; Zhou ve diğerleri, 2005) (Şekil 4.18). Mikro parçacık yüzeyinde poli(mSP) fırçaların pH3, pH 7 ve pH9 da dağıtılmasıyla değişen yük değişimleri zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi. pH 7 ve pH 9 da zeta potansiyeli değeri sırasıyla -21,9 mV ve - 21 mV iken pH 3'te bu değer 5,72 mV olarak ölçülmüştür. Asidik ortamda yapıda asılı spiropran formun protonlanması sonucu zeta potansiyeli değerinde yaklaşık olarak 27 mV luk bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.19).



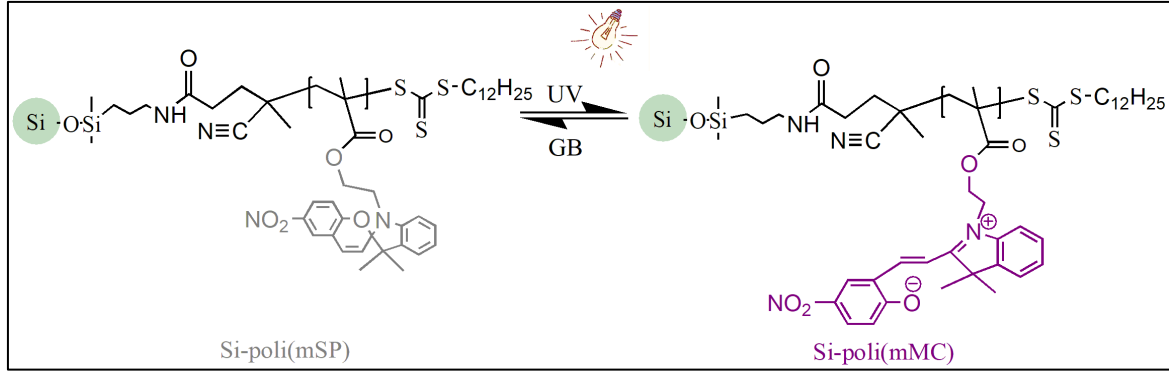
Şekil 4.19. Spiropran molekülünün asit varlığında protonlanması (asidokromizm) (Klajn, 2014).



Şekil 4.20. Mikroparçacık yüzeyinde poli(mSP) fırçalara ait spektrumlar a) pH 3, b) pH 7 ve c) pH 9

4.3.1. Mikro parçacıkların yüzeyindeki hibrid polimer fırçaların fotokromik incelenmesi

Fotokromik özelliğe sahip ve renksiz SP molekülü, UV ile etkileştirildiğinde yapıdaki spiro bağı kırılarak mor renkli MC izomerine dönüşür. SP molekülü UV aktif değil iken MC izomer 500-600 nm arasında güçlü bir absorpsiyon bandı verir. MC formun SP forma izomerizasyonu kendiliğinden meydana gelebilse de GB ışınlama ile çok daha kısa sürede ilk hale dönmesi sağlanabilir (Şekil 4.20).

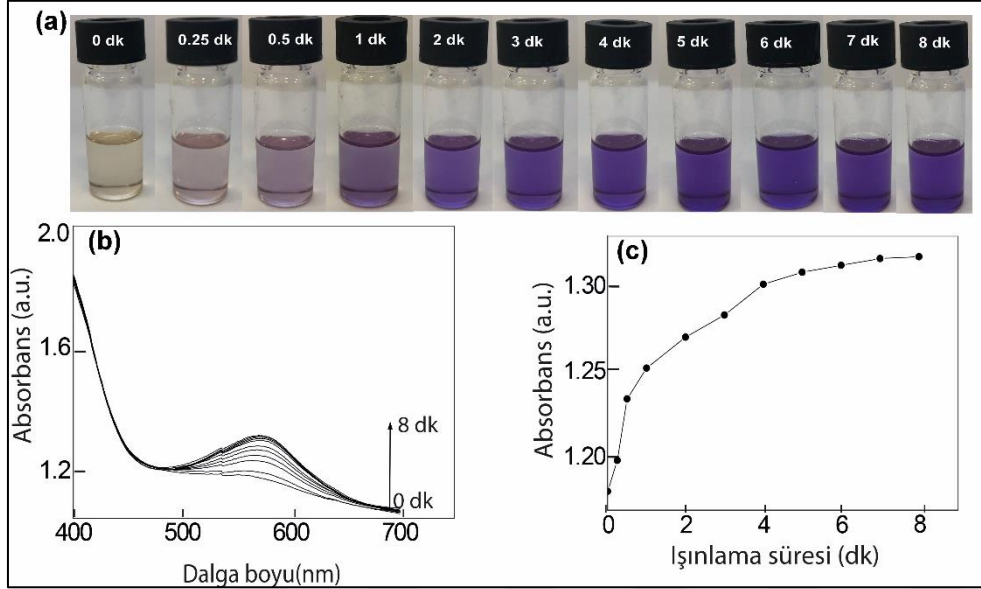


Şekil 4.21. Silika mikro parçacıklarda poli(mSP) ve poli(mMC) fırçaların UV ve GB ışını ile tersinir izomer dönüşümlerine ait şematik gösterimi

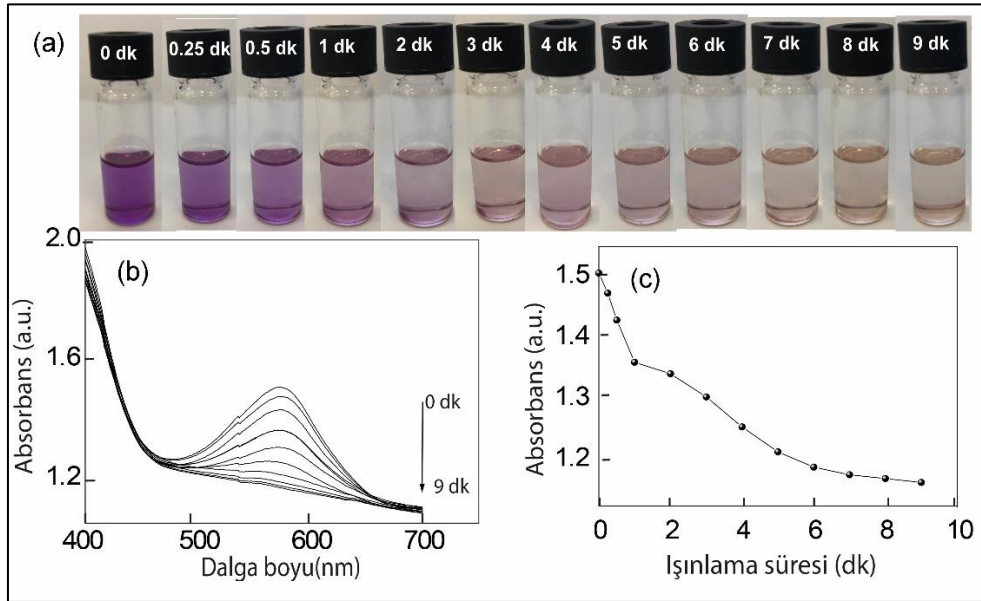
Mikro parçacıklar üzerinde hazırlanan SP içeren polimer fırçaların SP/MC ve MC/SP tersinir izomerizasyonlarına ait optimum ışınlama süresini belirlemek amacıyla ortamda MC varlığı ile 572 nm de gözlenen absorbans değerleri takip edildi. Bu amaçla silika mikroparçacık yüzeyinde SP içeren polimer fırçalar, mSP monomerin CPAD varlığında RAFT polimerizasyonu ile hazırlandı. Mikro parçacık fırçaların dağıtılacağı organik çözücü ortamı için hem apolar SP hem polar MC formu çözebilen DMF tercih edildi. 0,2 mg Mikroparçacık 1 mL DMF de dağıtıldı, 30 dk sonikatörde bekletildi. UV ışıkla izomerizasyondan önce 1 saat GB maruz bırakılarak yapıdaki bulunabilecek MC formun SP forma dönüşmesi sağlandı. mikro parçacıklar başlangıçta ve farklı ışınlama sürelerinde UV absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 4.21.b) UV ışınlama süresi arttıkça MC izomere dönüşen molekül derişiminin artmasına bağlı olarak 572 nm deki maksimum absorbans değerinin artışı ve 7. dakikadan sonra hemen hemen sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Işınlama süresine karşı maksimum absorbans değerleri grafiğe alındığında izomerizasyona ait optimum ışınlama süresi 7 dk olarak belirlenmiştir (Şekil 4.21.c). DMF çözeltilinde dağıtılan SP formda renksiz olan mikro parçacıklar izomerizasyon sonunda mor renge dönüşmüştür (Şekil 4.21.a)

MC/SP izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresini belirlemek amacıyla polimer fırçalar 1 saat UV ışığa maruz bırakılarak tamamıyla MC forma dönüşüm sağlandı. Mikro parçacıkların başlangıçta ve farklı ışınlama sürelerinde UV absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 4.22.b). Başlangıçta ortamdaki MC formunun varlığı sebebiyle 572 nm de gözlenen güçlü absorpsiyon bandının ışınlama süresi arttıkça (SP forma geçen molekül derişimi arttıkça) zayıfladığı gözlenmiştir. Işınlama süresi 9. dakikadan sonra çözelti hemen hemen renksiz hale gelirken absorpsiyon şiddeti de yaklaşık olarak aynı değerde sabit kalmıştır

(Şekil 4.22.c). Bu sebeple mikro parçaçık yüzeyinde SP içeren polimer fırçaların MC/SP izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresi 9 dk olarak belirlenmiştir. DMF çözeltisinde dağıtılan MC formda mor renkli mikro parçaçık çözeltisi SP forma dönüşle beraber renksiz hale gelmiştir (Şekil 4.22.a).



Şekil 4.22. DMF içerisinde dağıtılan Si-poli(mSP) partiküllerin UV ışınlama ile a) renk dönüşümü b) UV absorpsiyon spektrumu değişimi c) maksimum absorbands şiddeti değişimi



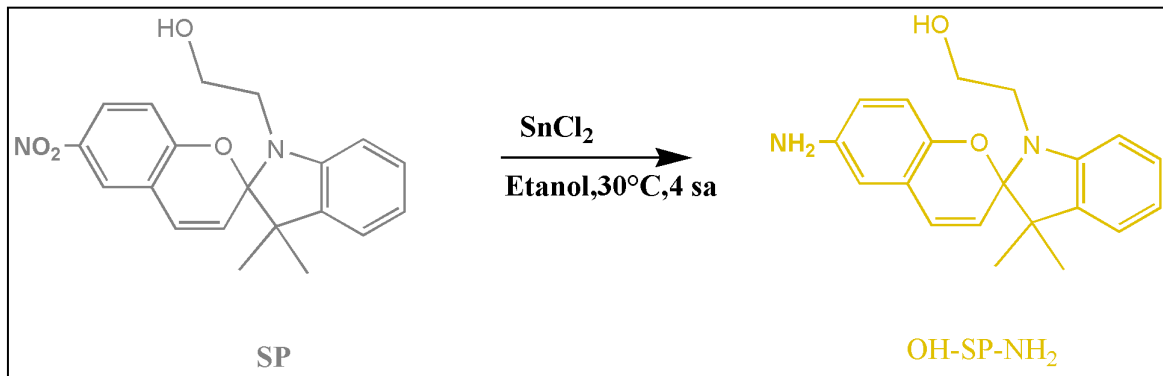
Şekil 4.23. DMF içerisinde dağıtılan Si-poli(mMC) mikro parçacıkların GB ışınlama ile a) renk dönüşümü b) UV absorpsiyon spektrumu değişimi c) maksimum absorbands band şiddeti değişimi

4.4. SP İçeren Poli(HEMA) Jellerin Hazırlanması

Oldukça fazla şekil değiştirme yeteneğine sahip polimer jeller, dışarıdan uygulanan kuvveti bağlar aracılığıyla başka moleküllere ileterek kimyasal bir tepkime meydana getirebilirler. Bu fikirle yola çıkarak dimSP çapraz bağlayıcı içeren biyolojik olarak inert ve bozulmaya karşı dirençli ve poli(HEMA) jeller sentezlendi. Burada ana prensip jellere uygulanan dış kuvvetin bağlar aracılığıyla SP molekülüne iletilerek MC izomerine dönüşümü sağlamaktır. Ticari olarak temin edilebilen mekanoaktif difonksiyonel SP molekülü bulunmamaktadır. Çalışmanın bu basamağında ticari olarak temin edilen hidroksil ve nitro uç gruplara sahip SP molekülün iki basamaklı bir tepkime ile difonksiyonel SP molekülü (OH-SP-NH₂) elde edildi. Sentezlenen difonksiyonel SP molekülü UV ışığına karşı duyarlı olmamasına rağmen ve ısı dayanımı daha yüksektir (Li ve diğerleri, 2017).

4.4.1. SP molekülünün indirgenmesi

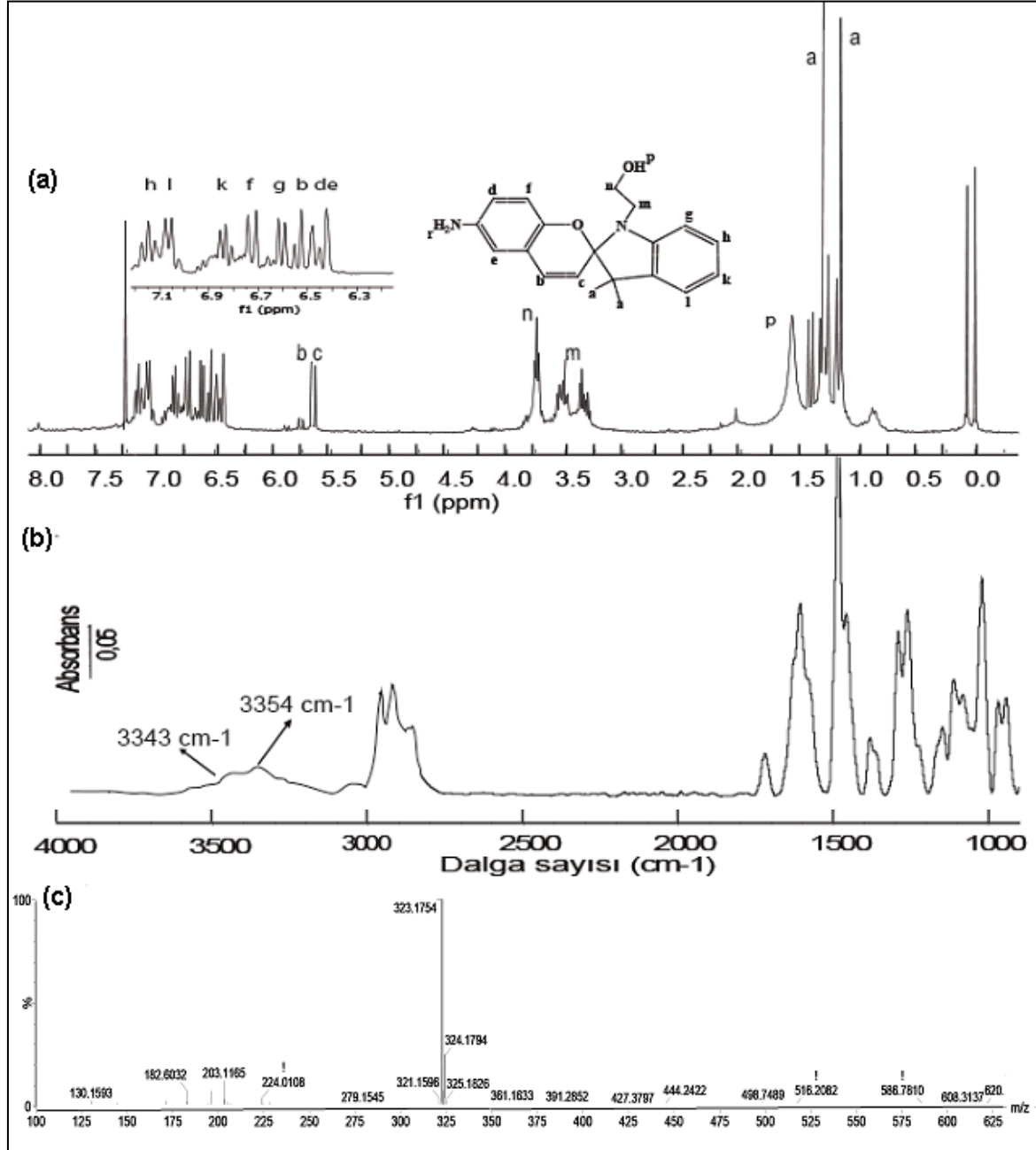
Ticari olarak temin edilen SP molekülünde bulunan nitro grubu kalay (II) klorür varlığında etanol içerisinde 4 saat süreyle, 30 °C sıcaklıkla amin grubuna indirgendi (Şekil 4.23). Elde edilen OH-SP-NH₂ molekülü ¹H-NMR spektroskopisi, GA-FTIR spektroskopisi ve LC-MS ile karakterize edildi.



Şekil 4.24. SP molekülünde bulunan nitro grubunun indirgenmesi

Başlangıçtaki SP molekülüne ait GA-FTIR spektrumundan farklı olarak OH-SP-NH₂ molekül spektrumunda (Şekil 4.24.b) 3343 cm⁻¹ ve 3354 cm⁻¹ de NH₂ gerilmesine ait iki band gözlenmiştir. SP ve OH-SP-NH₂ moleküllerine ait ¹H NMR spektrumları kıyaslandığında (Şekil 4.24.a), nitro grubuna bağlı karbon atomuna komşu protonların 8,1

ppm'den indirgeme sonrası 6,85 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Sıvı LC-MS spektrometresi ile OH-SP-NH₂ molekülüne ait molekül iyon piki 323,21 m/z olarak bulunmuş olup molekül yapısını (322,38 g mol⁻¹) destekler niteliktedir (Şekil 4.24.c).

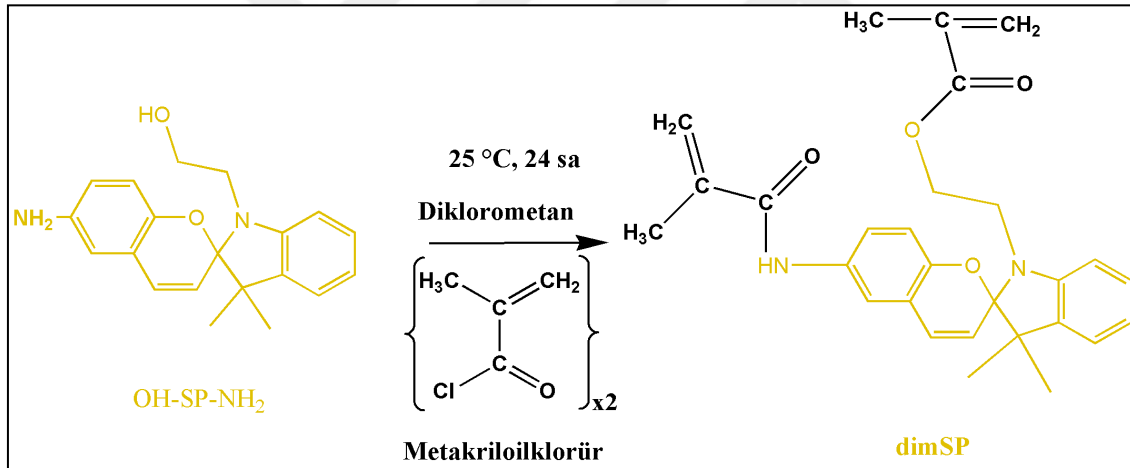


Şekil 4.25. OH-SP-NH₂ molekülüne ait a) ¹H-NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları

4.4.2. dimSP çapraz bağlayıcının sentezi

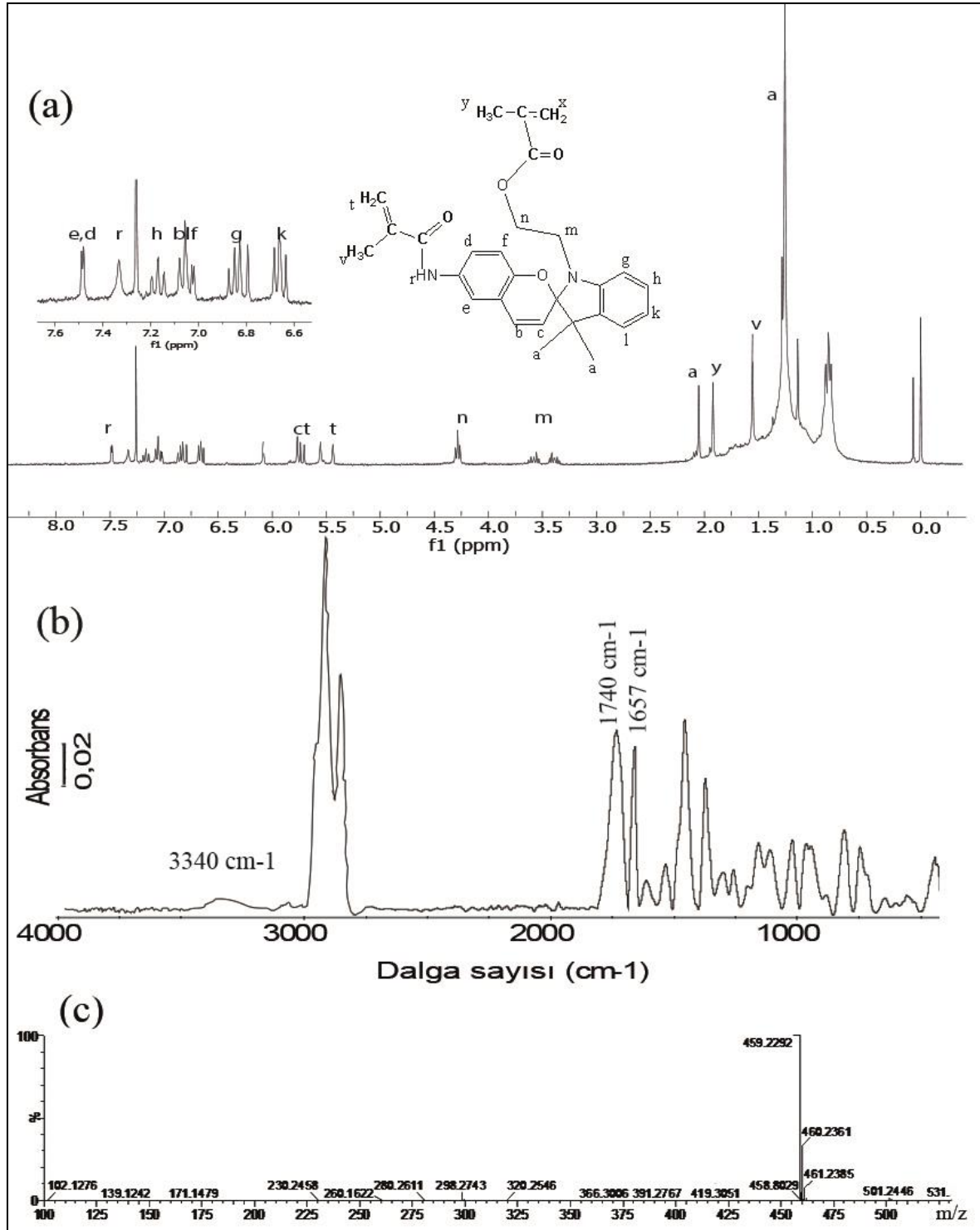
Hidroksil fonksiyonel gruba sahip SP molekülünün disübsite ve mekanokromik özelliğe sahip olması için nitro grubu indirgenmiştir. Sentezlenen OH-SP-NH₂ molekülünde elektron çekici nitro grubu olmamasına bağlı olarak mekanik olarak aktif fakat UV aktif olmayan bir yapı elde edilmiştir (Li, Zhang ve Zhu, 2016). Bu molekül yapısında izomerizasyonun sadece mekanik kuvvet yardımıyla gerçekleşiyor olması dış mekân malzemelerinde kullanımı, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması sebebiyle de işlenebilirlik açısından daha avantajlıdır.

OH-SP-NH₂ molekülünün metakriloil klorür ile tepkimesi ile dimSP çapraz bağlayıcı sentezlendi (Şekil 4.26). Bu molekül ¹H-NMR spektroskopisi, GA-FTIR spektroskopisi, LC-MS ile karakterize edildi.



Şekil 4.26. Spiropran içeren çapraz bağlayıcının sentezi

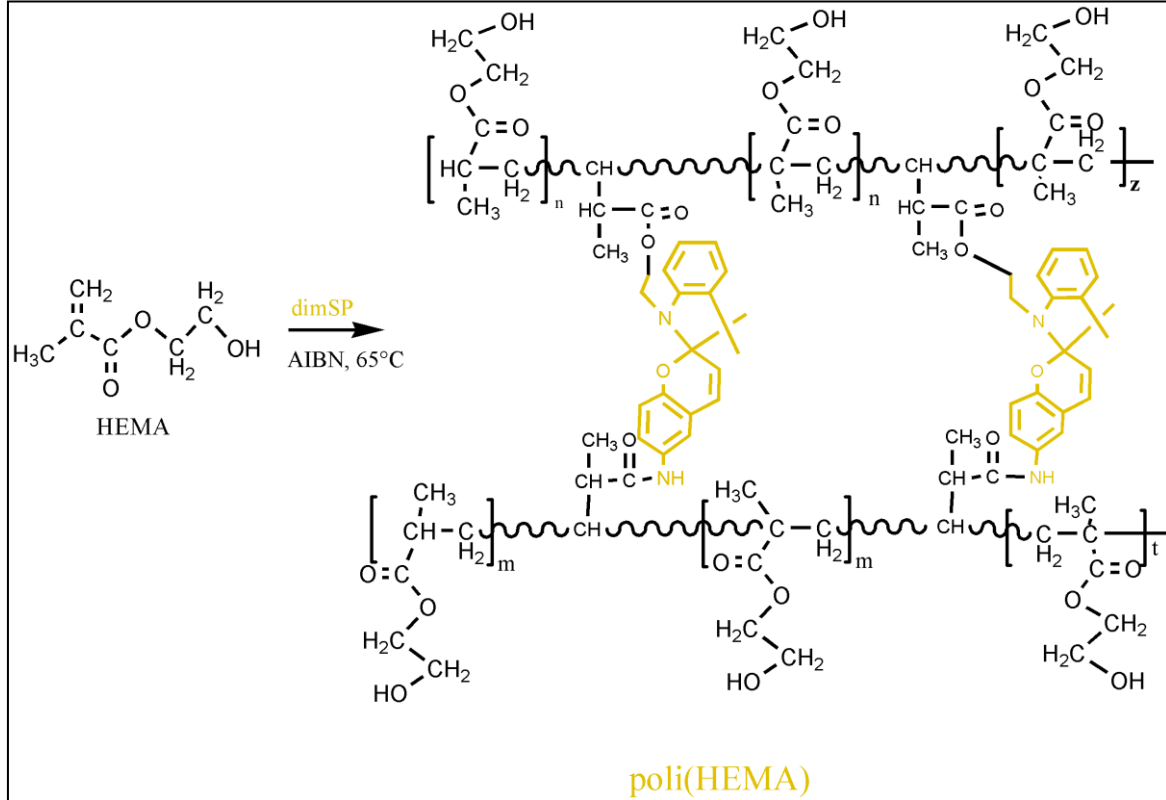
OH-SP-NH₂ 'e ait GA-FTIR spektrumunda 1740 cm⁻¹ de O-C=O grubuna, 3340 cm⁻¹ amin grubuna ait yayvan N-H bandı, 1657 cm⁻¹ de N-C=O grubuna ve ait gerilme bandlarının gözlenmesi bu molekülün sentezinin gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 4.27.b). dimSP çapraz bağlayıcıya ait sıvı LC-MS ile molekül iyon piki 459,25 m/z olarak bulunmuş olup molekül yapısı (460,38 g mol⁻¹) ile uyum içindedir (Şekil 4.27.c).



Şekil 4.27. dimSP çapraz bağlayıcıya ait a) ^1H -NMR b) GA-FTIR ve c) LC-MS spektrumları

4.4.3. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin sentezi ve jellerin çapraz bağlar arası mol kütlesinin ($\bar{M}_c$) belirlenmesi

Mekanokromik özelliğe sahip spiropran içeren çapraz bağlı poli(HEMA) jellerin sentezi HEMA monomerin metanol çözeltisinde AIBN başlatıcı ve dimSP çapraz bağlayıcı varlığında azot atmosferinde gerçekleştirildi (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin sentezi

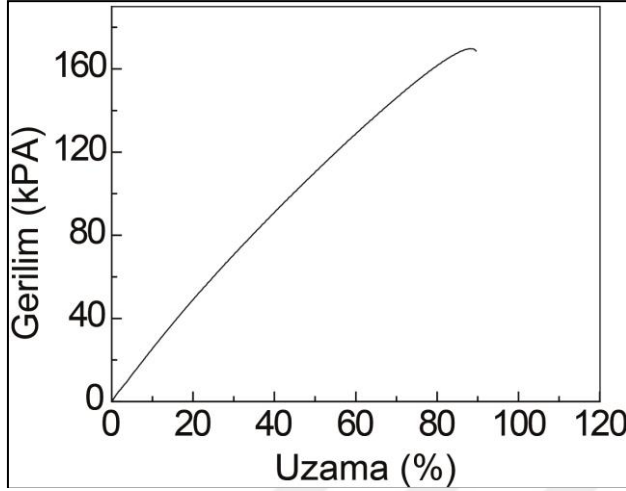
Sentezlenen poli(HEMA) jellerin metanol içinde şişmesi sabit bir değere ulaşana kadar beklenerek polimerin denge şişme hacmi (v/v_0 , şişmiş jel hacmi/polimer hacmi) ve maksimum şişmiş jellerdeki polimerin hacim kesri (v_{2m}) Eş. 4.12 kullanılarak hesaplandı (Şen ve Sarı, 2005).

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{v_{2m}} = 1 + \frac{\rho}{\rho_w} (w^{-1} - 1) \quad (\text{Eş. 4.11})$$

Burada ρ ve ρ_w sırasıyla şişmiş polimer çözücünün yoğunluklarını ifade etmektedir. v_{2r} ise sentez sonrası polimerin hacim kesri olup Eş. 4.13. ile hesaplandı (Mok ve Eng, 2018).

$$v_{2r} = \frac{m_1 \rho_1}{m_1 \rho_1 x + m_2 \rho_2} \quad (\text{Eş. 4.12})$$

Çapraz bağlı poli(HEMA) jellerin çapraz bağlar arası mol kütlesi ($\bar{M}_c$) mekanik test ölçümleri ile belirlendi. Polimer jellere 500 mm/dk çekme hızında mekanik test uygulandı ve gerilim-uzama eğrisi elde edildi (Şekil 4.32).



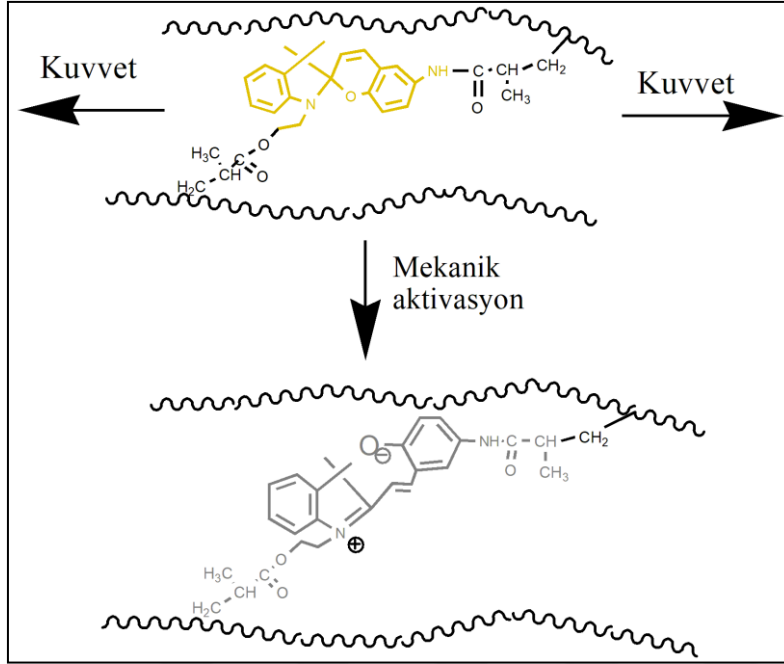
Şekil 4.29. Poli(HEMA) jellere ait yüzde uzama- gerilim grafiği

v_{2r} , v_{2m} ve gerilim-uzama eğrisinin başlangıç eğiminden bulunan elastik modul ($G = 220$ kPa) değerleri Eş. 4.13’de kullanılarak $\bar{M}_c$ değeri 5960 g mol^{-1} olarak belirlendi (Mark ve Erman, 1988).

$$\bar{M}_c = \frac{\rho_p \times R \times T}{G} v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (\text{Eş. 4.13})$$

4.4.4. Spiropran içeren poli(HEMA) jellerin şişme davranışı ve germe-çekme ile mekanokromik özelliklerinin incelenmesi

Yüksek esneme ve şişme yeteneğine sahip jeller, uygulanan mekanik kuvvetin bağlar aracılığıyla SP molekülüne iletilerek MC izomerine dönüşümü sağlayabilirler. Mekanokromik özelliğe sahip SP molekülünün jel yapısında çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak mekanik kuvvet yardımıyla MC forma izomerizasyon mümkündür. Bu bölümde jellerin izomerizasyonu iki şekilde sağlandı: i) şişme ile beraber meydana gelen bağ gerilmelerinin spiro bağına iletilmesi ii) germe-çekme ile uygulanan kuvvetin spiro bağlarına iletilmesi (Şekil 4.29).



Şekil 4.30. Poli(HEMA) jellerin mekanik aktivasyonu ile SP/MC izomerizasyonuna ait şematik gösterimi

Çözünürlük parametresi, polimerlerin çözücü içerisinde karışabilirliğini tahmin etmek için kullanılan temel bir termodinamik özelliktir. Kuramsal olarak polimer ve çözücünün çözünürlük parametreleri aynı olduğunda şişme maksimum değere ulaşır. Polimerlerin çözücü parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan oldukça fazla yöntem vardır. Grubumuzda yapılan bir çalışmada poli(HEMA) jeller için 20 farklı çözücü ile şişme davranışı incelemiş ve Gee metodu yardımıyla polimere ait çözünürlük parametresini hesaplamıştır. Bu çalışmada poli(HEMA) jellere ait polimer çözünürlük parametresi için referans değer $26,93 \pm 0,46 \text{ (MPa)}^{1/2}$ olarak alınmıştır (Caykara ve diğerleri, 2000).

Polimer jellerin şişme ile meydana gelen mekanik kuvvet yardımıyla aktivasyonu için silindirik şekilde sentezlenen jeller saf ile yıkandıktan sonra yaklaşık olarak 1 mm uzunluğunda parçalara bölündü. Jeller sabit tartıma gelene kadar vakumda kurutuldu, su, etanol ve dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde denge (maksimum) şişme elde edilene kadar bekletildi. Şişme derecesi-şişme süresi grafiğinin eldesi için her bekleme süresinden sonra şişmiş jeller çözücünden uzaklaştırılarak kuru filtre kâğıdı yardımıyla kurulandı ve tartıldı. Her şişme süresi için çözücülerdeki şişme işlemleri 3 kez tekrarlanarak ortalama değerler kullanıldı. Jellerin şişme oranları gravimetrik ölçümler ve Eş. 4.10 Yardımıyla hesaplandı.

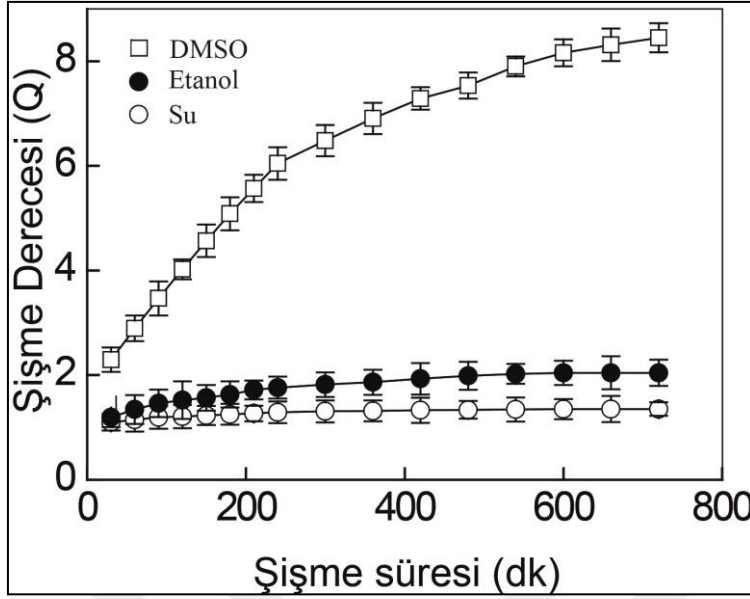
$$Q = 1 + \left(\frac{w_2}{w_1} - 1 \right) \left(\frac{\rho_{polimer}}{\rho_{\text{çözücü}}} \right) \quad (\text{Eş. 4.10})$$

Burada Q jellerin şişme derecesi; w_1 şişme öncesi jel kütlesi, w_2 şişme sonrası jel kütlesi, $\rho_{polimer}$ ve $\rho_{\text{çözücü}}$ sırasıyla polimer ve çözücünün yoğunluklarını ifade etmektedir.

Çizelge 4.4 incelendiğinde etanol ve DMSO ya ait çözünürlük parametresi değerlerinin polimere ait çözünürlük parametresi değerine ($26,93 \pm 0,46 \text{ (MPa)}^{1/2}$) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu sebeple suya oranla DMSO ve etanoldeki şişme davranışının daha iyi olması gerekmektedir. Burada DMSO ya ait çözücü parametresi polar bileşenin yüksek olması sebebiyle en iyi şişmenin DMSO içerisinde olması beklenen bir durumdur. Poli(HEMA) jellerin su, etanol ve DMSO içerisinde şişme derecesi-şişme süresi grafiği incelendiğinde (Şekil 4.30) şişmenin en iyi DMSO içerisinde olduğu gözlenmiştir. Polimer çözünürlük parametresine yakın ve polar bileşeni yüksek çözücünün çözünürlük parametresine sahip olması jellerin DMSO içerisindeki en iyi şişme davranışını açıklamaktadır.

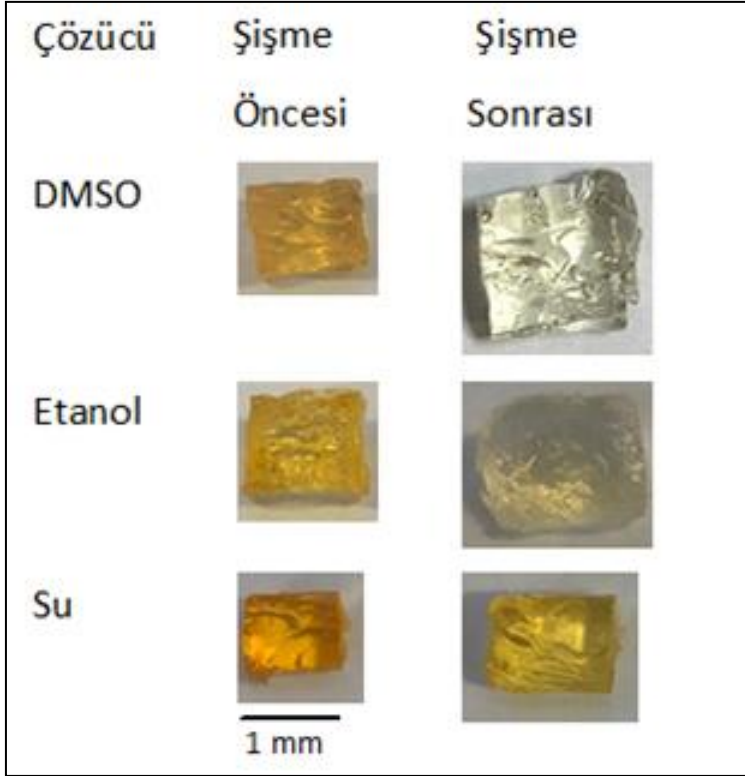
Çizelge 4.4. Çalışmada kullanılan çözücülere ait çözünürlük parametreleri $(\text{MPa})^{1/2}$
(Brandrup ve Immergut, 1989: 519)

Çözücü	δ_d	δ_p	δ_h	$\delta_{\text{çözücü}}$
Su	15,6	16,0	42,3	47,8
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
Dimetilsülfoksit	18,4	16,4	10,2	26,7



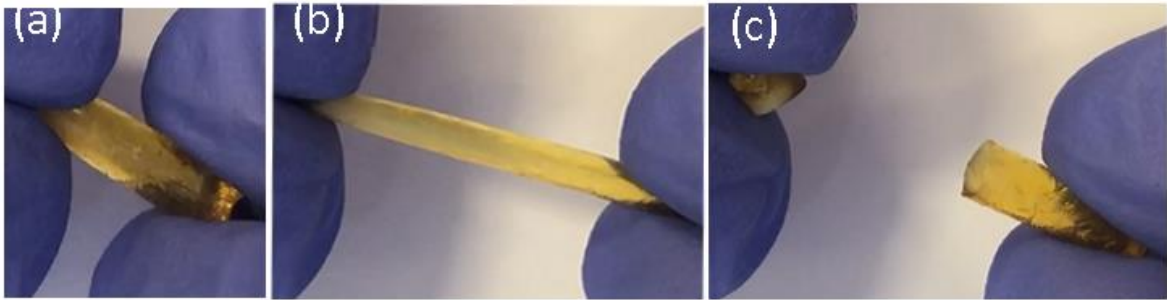
Şekil 4.31. Poli(HEMA) jellerin su, etanol ve DMSO içerisindeki şişme davranışı

Polimer jeller yüksek şekil değiştirme yeteneğine sahip olmaları sebebiyle, polimer zincirlerine uygulanan mekanik kuvvetin bağlar aracılığıyla iletilerek bir tepkime meydana getirebilirler. Poli(HEMA) jellerde şişme ile beraber meydana gelen gerilme kuvvetinin bağlar aracılığıyla yapıda bulunan spiro bağına ileterek mekanik aktivasyonun gerçekleşmesi sonucu bir renk dönüşümü beklenmektedir. Bu amaçla jellerin başlangıçta ve su, etanol, DMSO içerisindeki denge şişme anında görüntüleri alındı (Şekil 4.31). Başlangıçta çapraz bağlayıcı yapısında SP formda iken sarı renkli jellerin şişme sonucu renksiz MC forma izomerizasyonu ile beraber jeller de hemen hemen şeffaf bir renge dönüşmüştür. Polimer jellerin başlangıç ve denge şişme sonrası renkleri kıyaslandığında en fazla şişme görülen DMSO içerisindeki jellerde daha belirgin renk farklılığı gözlenmiştir.



Şekil 4.32. Poli(HEMA) jellerin şişme öncesi ve farklı çözücülerde şişme sonrası gözlenen renkleri

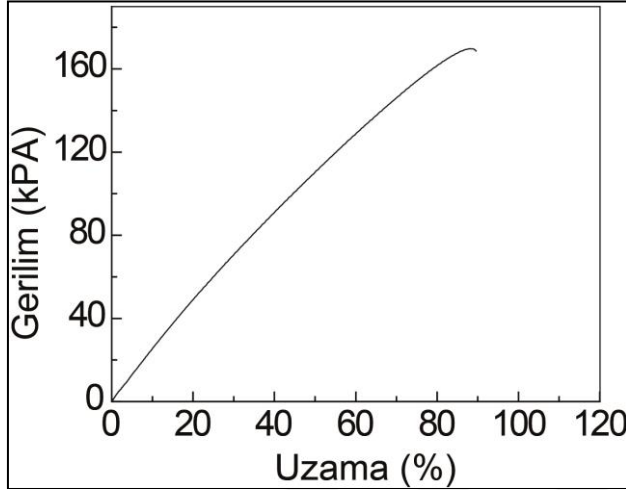
dimSP çapraz bağlayıcı içeren poli(HEMA) jellerde mekanokromik özelliği incelenmek üzere, germe- çekme işlemi uygulanarak renk dönüşümü gözlemlendi. Başlangıçta tamamıyla sarı olan jeller iki ucundan çekilerek mekanik aktivasyon sağlandı. Burada jel yapısında çapraz bağlayıcı olarak bulunan sarı renkli dimSP birimleri, polimere uygulanan mekanik kuvvetin bağlar aracılığıyla spiro bağına iletilmesi sonucu renksiz MC izomerine dönüşümü olmuştur. SP/MC izomerizasyonu ile beraber jellerin kopma noktasına yakın bölgesinin beyaz rengine dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.33. a) Germe-çekme öncesi b) germe-çekme anı c) kopma sonrası poli(HEMA) jellere ait görüntüler

4.4.5. Poli(HEMA) jellerin çapraz bağlar arası mol kütlesi belirlenmesi

Çapraz bağlı poli(HEMA) jellerin ağ yapısının karakterizasyonu yapılarak çapraz bağlar arası mol kütlesi ($\bar{M}_c$), belirlendi. Polimer jeller evrensel test 500 mm/dk çekme hızı test edilerek gerilim-uzama grafiği çizildi (Şekil 4.33).



Şekil 4.34. Poli(HEMA) jellere ait yüzde uzama- gerilim grafiği

Gerilim-uzama eğrisinin başlangıç eğimi ile belirlenen elastik modul değeri 220 kPa olarak belirlendi. Eş. 4.11 ve elastik modül değeri yardımı ile çapraz bağlar arası mol kütlesi 5960 g/mol olarak belirlenmiştir (Mark ve Erman, 1988).

$$\bar{M}_c = \frac{\rho_p \times R \times T}{G} v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (\text{Eş. 4.11})$$

Jellerin şişmesi sabit bir değere ulaşana kadar beklenerek polimerin denge şişme hacmi (v/v_0 , şişmiş jel hacmi/kuru jel hacmi) ve maksimum şişmiş jelledeki polimerin hacim kesri (v_{2m}) Eş. 4.12 kullanılarak hesaplandı (Şen ve Sarı, 2005).

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{v_{2m}} = 1 + \frac{\rho}{\rho_w} (w^{-1} - 1) \quad (\text{Eş. 4.12})$$

Burada ρ ve ρ_w sırasıyla şişmiş polimer çözücünün yoğunluklarını ifade etmektedir. v_{2r} ise sentez sonrası polimerin hacim kesri olup Eş. 4.13. ile hesaplandı (Mok ve Eng, 2018).

$$v_{2r} = \frac{m_1 \rho_1}{m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2} \quad (\text{Eş. 4.13})$$



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Silisyum Yüzeylerde SP içeren poli(mSP) Fırçaların Sentezi, Optimum İzomerleşme Süresinin ve Yüzey Serbest Enerji Bileşenlerinin Belirlenmesi

- Işık duyarlı mSP monomer sentezi, SP molekülünün trietilenamin varlığında metakrilolil klorür ile esterleşme tepkimesi ile sentezlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,92(s, 3H), 5,56(d, 1H), 5,87(d, 1H) piklerinin, GA-FTIR spektrumunda 1720 cm^{-1} bandının ve LC-MS ile molekül iyon pikinin 421,18 m/z çıkması mSP monomerinin sentezlendiğini gösterdi.
- Silisyum yüzeylere APTES molekülü bağlandıktan sonra su temas açısı değeri $40,5\pm 0,8^\circ$ ve tabaka kalınlığı $1,13\pm 0,35\text{ nm}$ olarak ölçüldü.
- Si-APTES yüzeylere CPAD RAFT ajanı bağlandı. Si-CPAD yüzeylere ait su temas açısı $92,1\pm 0,4^\circ$, elipsometrik tabaka kalınlığı $3,7\pm 0,1\text{ nm}$ ve yüzey pürüzlülüğü ölçüsü rms değeri $1,63\text{ nm}$ olarak ölçüldü.
- Si-CPAD yüzeylerde mSP monomerin polimerizasyonu ile ışık duyarlı polimer fırçalar sentezlendi. Si-poli(mSP) yüzeylere ait su değme açısı $91,5\pm 0,5^\circ$, tabaka kalınlığı $22,5\pm 0,4\text{ nm}$ ve rms değeri $2,66\text{ nm}$ olarak ölçüldü. RAFT ajanı sonlu yüzeylere polimer zincirlerinin bağlanmasıyla beraber tabaka kalınlığı ve rms değerinde artış meydana geldi. Yüzeyde polimer zincirlerine ait bağlanma yoğunluğu $0,54\text{ zincir nm}^{-2}$, aşılama noktaları arası uzaklık $0,76\text{ nm}$ ve jirasyon yarıçapı $2,79\text{ nm}$ olarak bulundu. Hesaplanan aşılama parametreleri yüksek bağlanma yoğunluğuna sahip fırçaların hazırlandığını gösterdi.
- Si-poli(mSP) yüzeylerde polimer zincir yapısında ışığa duyarlı asılı SP grubunun UV ile MC forma izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresi $5,6\text{ dk}$ olarak belirlendi. Si-poli(mMC) yüzeylere ait su temas açısı ise $73,4\pm 0,3^\circ$ olarak ölçüldü. Polimer fırçalara ait UV ve GB bölgede ışınlamalara ait $t_{\text{SP-MC}}$ $t_{\text{MC-SP}}$ sırasıyla 6 dk ve 15 dk olarak bulundu. Si-poli(mSP) ve Si-poli(mMC) dönüşümleri için yapılan 5 döngüde yüzeyler yaklaşık olarak ilk su temas açısı değerlerine tekrar ulaştı.
- Si-poli(mSP) fırçaların Si-poli(mMC) izomerizasyonu ile beraber değişen yüzey enerjisi su, etilen glikol, diiyodometan temas açısı değerlerinin Van Oss-Good Eşitliğinde kullanılmasıyla hesaplandı. Poli(mSP) ve poli(mMC) formda fırçalara ait elektron alıcı ve elektron verici serbest yüzey enerji bileşenleri sırasıyla $\gamma_s^+ = 0,47\text{ mJ m}^{-2}$, $\gamma_s^- = 1,15\text{ mJ m}^{-2}$ ve $\gamma_s^+ = 0,85\text{ mJ m}^{-2}$, olarak bulundu. Bu değerler poli(mSP) formun

daha düşük, poli(mMC) formun ise daha yüksek bazik karaktere sahip olduğunu gösterdi.

5.2. Silika Mikro parçacık Yüzeyinde Hibrid Poli(mSP) Fırçaların Sentezi ve Fotokromik Özellikleri

- Ticari satın alınan silika mikro parçacıklar temizlenerek aktive edildikten APTES toluendeki çözeltisinde tepkimesi ile APTES molekülleri bağlandı. Si-APTES mikro parçacıklar GA-FTIR spektrumunda $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ arası ve 3340 cm^{-1} bandlarının görülmesi bağlanmanın gerçekleştiğini gösterdi.
- Çalışmanın ilk kısmında aktive edilen CPAD RAFT ajanının THF deki çözeltisinde Si-APTES mikro parçacıkların yüzeydeki amid tepkimesi ile Si-CPAD mikro parçacıklar sentezlendi. mikro parçacıkların GA-FTIR spektrumunda 2232 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bandlarının görülmesi bağlanmanın gerçekleştiğini gösterdi.
- Si-CPAD Mikroparçacık yüzeyinde fotokromik mSP monomerin RAFT polimerizasyonu ile Si-poli(mSP) fırçalar sentezlendi. Si-poli(mSP) Mikroparçacık fırçalara ait GA-FTIR spektrumunda GA-FTIR spektrumunda 1720 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} bandlarının görülmesi ve SEM görüntüleri ile Mikroparçacık yüzeyinde poli(mSP) fırçaların varlığı gösterdi.
- SP formda DMF içerisinde renksiz Si-poli(mSP) mikro parçacıkların UV bölgede ışınlama ile mor renkli MC forma izomerizasyonu sonucu 572 nm de güçlü bir band oluşumu gözlemlendi. İzomerizasyonla beraber meydana gelen band şiddeti artışı takip edilerek Si-poli(mSP) mikro parçacıkların Si-poli(mMC) yapısına izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresi 7 dk olarak belirlendi. Mor renkli Si-poli(mMC) mikro parçacıkların GB ışınlama ile renksiz Si-poli(mSP) mikro parçacıklara izomerizasyonuna ait optimum ışınlama süresi ise 9 dk olarak tespit edildi.

5.3. SP İçeren Poli(HEMA) Jellerin Hazırlanması, Şişme Davranışı ve Mekanokromik Özelliklerinin Belirlenmesi

- Mekanokromik özelliğe sahip biyolojik inert (poli(HEMA) jellerin sentezi için disübsite spiropran molekülü çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Bu amaçla ticari olarak satın alınan spiropran molekülü nitro grubu indirgenerek metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucu iki ucundan sübsite spiropran çapraz bağlayıcı (dimSP) sentezlendi. $^1\text{H-NMR}$, GA-FTIR ve LC-MS spektrumlarından indirgenmiş spiropran ve dimSP moleküllerinin sentezlendiği görüldü.
- HEMA monomerin AIBN ve dimSP çapraz bağlayıcı varlığında azot atmosferinde polimerizasyonu ile silindirik şekilde sarı renkli poli(HEMA) jeller sentezlendi. Poli(HEMA) jellerin çekme testi ile elde edilen gerilim-uzama grafiği yardımıyla elastik modülü 220 kPa ve çapraz bağlar arası mol kütlesi 5960 g mol^{-1} olarak belirlendi
- SP formda çapraz bağlayıcı içeren sarı renkli jellerde şişme ile meydana gelen elastik kuvvetlerin sonucu SP formdan MC forma izomerizasyonla beraber renksiz-beyaz renge dönüşüm meydana geldi. En iyi şişme gösteren DMSO çözücü içerisinde şişme öncesi ve sonrası daha belirgin renk dönüşümü gözlemlendi.



KAYNAKLAR

- Abbas, Z. M., Khani, M. M., Tawfilas, M., Marsh, Z. M., Stefik, M. and Benicewicz, B. C. (2020). Surface-Initiated RAFT polymerization of 2,3-Dimethyl-1,3-bütadiene on Silica Nanoparticles for Matrix-free Methyl Rubber Nanocomposites. *Journal of Polymer Science*, 58, 417-427.
- Achilleos D. S. and Vamvakaki, M. (2010). Multiresponsive Spiropyran-Based Copolymers Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 43, 70-73.
- Adamy, M., van Herk, A. M., Destarac, M., and Monteiro, M. J. (2003). Influence of the chemical structure of MADIX agents on the RAFT polymerization of styrene. *Macromolecules*, 36(7), 2293-2301.
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.
- Ali, M. M., Su, S., Filipe, C. D., Pelton, R. and Li, Y. (2007). Enzymatic manipulations of DNA oligonucleotides on microgel: Towards development of DNA-microgel bioassays. *Chemical Communications*, (43), 4459-4461.
- Ali, M. M., Su, S., Filipe, C. D., Pelton, R. and Li, Y. (2007). Enzymatic manipulations of DNA oligonucleotides on microgel: Towards development of DNA-microgel bioassays. *Chemical Communications*, 43, 4459-4461.
- Ashby, M. F. and Bréchet, Y. J. (2003). Designing hybrid materials. *Acta materialia*, 51(19), 5801-5821.
- Azzaroni, O. (2012). Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(16), 3225-3258.
- Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schuwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S. and Klok, H. A. (2009). Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5437-5527.
- Bauer, F., Gläsel, H. J., Decker, U., Ernst, H., Freyer, A., Hartmann, E., Sauerland, V. and Mehnert, R. (2003). Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progress in Organic Coatings*, 47(2), 147-153.
- Beckwith, A. L., Bowry, V. W., O'Leary, M., Moad, G., Rizzardo, E. and Solomon, D. H. (1986). Kinetic data for coupling of primary alkyl radicals with a stable nitroxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 1003-1004.
- Biesalski, M., Rühle, J. and Johannsmann, D. (1999). Segment density profiles of polyelectrolyte brushes determined by Fourier transform ellipsometry. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15), 7029-7037.

- Biteau, J., Chaput, F., Lahlil, K., Boilot, J-P., Tsivgoulis, G. M., Lehn, M., Darracq, B., Marois, C., and Le'vy, Y. (1998). Large and stable refractive index change in photochromic hybrid materials. *Chemistry of Materials*, 10(7), 1945-1950.
- Blossey, R. (2003). Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature Materials*, 2(5), 301-306.
- Boukherroub, R. and Wayner, D. D. (1999). Controlled Functionalization and Multistep Chemical Manipulation of Covalently Modified Si (111) Surfaces1. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49), 11513-11515.
- Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A. (1989). *Polymer handbook*. New York: Wiley, 519.
- Brantley, J. N., Wiggins, K. M. and Bielawski, C. W. (2013). Polymer mechanochemistry: the design and study of mechanophores. *Polymer International*, 62(1), 2-12.
- Brown, G. H. (1963). Regular solutions, By Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott. *Inorganic Chemistry*, 2(2), 431-432.
- Can, K. (2009). *Katı Yüzeylere Farklı Yapıda Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (Sams) Oluşturulması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 68.
- Carpick, R. W., Sasaki, D. Y. and Burns, A. R. (2000). First observation of mechanochromism at the nanometer scale. *Langmuir*, 16(3), 1270-1278.
- Cassandra, M. K., Preston, A. M., Douglas, A. D., Scott, R. W., Jeffrey, S. M. and Nancy, R. S. (2010). Shear activation of mechanophore-crosslinked polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 21(23), 8381-8388.
- Caykara, T. (2018). *Polymer brushes by surface-mediated RAFT polymerization for biological functions*. Germany: Wiley, 1-20.
- Chan, Y. H., Gallina, M. E., Zhang, X., Wu, I. C., Jin, Y., Sun, W. and Chiu, D. T. (2012). Reversible photoswitching of spiropyran-conjugated semiconducting polymer dots. *Analytical Chemistry*, 84(21), 9431-9438.
- Chan, Y. P., Fan, L., You, Q., Chan, W. H., Lee, A. W. and Shuang, S. (2013). Ratiometric pH responsive fluorescent probes operative on ESIPT. *Tetrahedron*, 69(29), 5874-5879.
- Chaterji, S., Kwon, I. K. and Park, K. (2007). Smart polymeric gels: redefining the limits of biomedical devices. *Progress in Polymer Science*, 32(8-9), 1083-1122.
- Chiefari, J. Chong, Y. K. B., Ercole F., Kristine J., Jeffrey J., Le. T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S. H. (1998). Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, 31, 5559-5562.

- Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A. and Thang, S. H. (2003). Thiocarbonylthio compounds (SC (Z) S–R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group *Z. Macromolecules*, 36(7), 2273-2283.
- Chinthamanipeta, P. S., Kobukata, S., Nakata, H. and Shipp, D. A. (2008). Synthesis of poly (methyl methacrylate)–silica nanocomposites using methacrylate-functionalized silica nanoparticles and RAFT polymerization. *Polymer*, 49(26), 5636-5642.
- Ciardelli, F., Ruggeri, G. and Pucci, A. (2013). Dye-containing polymers: methods for preparation of mechanochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 42(3), 857-870.
- Cousinié, S., Gressier, M., Alphonse, P. and Menu, M. J. (2007). Silica-based nanohybrids containing dipyrindine, urethan, or urea derivatives. *Chemistry of Materials*, 19(26), 6492-6503.
- Das, M., Mardyani, S., Chan, W. C. W and Kumacheva, E. (2006). Biofunctionalized pH-Responsive Microgels for Cancer Cell Targeting: Rational Design. *Advanced Materials*, 18, 80–83.
- Dattilo, D., Armelao, L., Fois, G., Mistura, G. and Maggini, M. (2007). Wetting properties of flat and porous silicon surfaces coated with a spiropyran. *Langmuir*, 23(26), 12945-12950.
- De, S. K., Aluru, N. R., Johnson, B., Crone, W. C., Beebe, D. J. and Moore, J. (2002). Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: Models, experiments, and simulations. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5), 544-555.
- Dong, Y. Q., Lam, J. W. and Tang, B. Z. (2015). Mechanochromic luminescence of aggregation-induced emission luminogens. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(17), 3429-3436.
- Dorcheh, A. S. and Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1-3), 10-26.
- Edmondson, S., Osborne, V. L. and Huck, W. T. (2004). Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*, 33(1), 14-22.
- Fischer, H. (1999). The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(13), 1885-1901.
- Flory, P. J. and Rehner Jr, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, 11(11), 512-520.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52.
- Francesco, C., Giacomo, R., and Andrea P. (2013). Dye-containing polymers: methods for preparation of mechanochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 42, 857.

- Fries, K., Samanta, S., Orski, S. and Locklin, J. (2008). Reversible colorimetric ion sensors based on surface initiated polymerization of photochromic polymers. *Chemical Communications*, (47), 6288-6290.
- Fries, K. H., Driskel J. D., Samant S. ve Locklin J. (2010). Spectroscopic Analysis of Metal Ion Binding in Spiropyran Containing Copolymer Thin Films. *Analytical Chemistry*, 82(8), 3306–3314.
- Gil, E. S. and Hudson, S. M. (2004). Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science*, 29(12), 1173-1222.
- Gomila, G., Gramse, G. and Fumagalli, L. (2014). Finite-size effects and analytical modeling of electrostatic force microscopy applied to dielectric films. *Nanotechnology*, 25, 255702.
- Good, J. R., Manoj, K., van Oss, C. J. and Lee, L. H. (1991). *Theory of adhesive forces across interfaces; fundamentals of adhesion*. New York: Dekker, 153-172.
- Good, R. J. (1952). A thermodynamic derivation of Wenzel's modification of Young's equation for contact angles; together with a theory of Hysteresis¹. *Journal of the American Chemical Society*, 74(20), 5041-5042.
- Göstl, R., Senf, A. and Hecht, S. (2014). Remote-controlling chemical reactions by light: Towards chemistry with high spatio-temporal resolution. *Chemical Society Reviews*, 43(6), 1982-1996.
- Greszta, D., Mardare, D. and Matyjaszewski, K. (1994). "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. *Macromolecules*, 27(3), 638-644.
- Gürbüz, D., Demirci, S., Yavuz, S. and Caykara, T. (2010). Synthesis of Cationic N-[3-(Dimethylamino) propyl] methacrylamide Brushes on Silicon Wafer via Surface-Initiated RAFT Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 49, 423–431.
- Haensch, C., Hoepfner, S., Schubert, U. S. (2010). Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions. *Chemical Society Reviews*, 39, 2323-2334.
- Hansen, C. M. (1967). The three dimensional solubility parameter. *Journal of Paint Technology*, 39(505), 104.
- Hao, Y., Liu, H., Li, G., Cui, H., Jiang, L. and Wang, S. (2018). Photo and thermo dual-responsive copolymer surfaces for efficient cell capture and release. *ChemPhysChem*, 19(16), 2107-2112.
- Hawker, C. J., Bosman, A. W. and Harth, E. (2001). New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12), 3661-3688.
- Hayes, R., Ahmed, A., Edge, T. and Zhang, H. (2014). Core-shell particles: preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1357, 36–52.

- Heiligman-Rim, R., Hirshberg, Y. and Fischer, E. (1962). Photochromism in spiropyrans. Part IV. 1 Evidence for the existence of several forms of the colored modification. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(12), 2465-2470.
- Heinicke, G., Hennig, H. P., Linke, E., Steinike, U., Thiessen, K. P. and Meyer, K. (1984). Tribochemistry akademie-verlag, *Crystal Research and Technology*, 19(11), 1424-1424.
- Hendrickson, G. R. and Lyon, L. A. (2009). Bioresponsive hydrogels for sensing applications. *Soft Matter*, 5, 29–35.
- Hildebrand, J. H. and Scott, R. L. (1950). Solutions of nonelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1(1), 75-92.
- Hirshberg, Y. (1956). Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model. *Journal of the American Chemical Society*, 78(10), 2304-2312.
- Hong, C. Y., You, Y. Z., Bai, R. K., Pan, C. Y. and Borjihan, G. (2001). Controlled polymerization of acrylic acid under ⁶⁰Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(22), 3934-3939.
- Hong, W., Liu, Z. and Suo, Z. (2009). Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load. *International Journal of Solids and Structures*, 46(17), 3282-3289.
- Hong, W., Zhao, X., Zhou, J. and Suo, Z. (2008). A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(5), 1779-1793.
- Hugel, T., Holland, N. B., Cattani, A., Moroder, L., Seitz, M. and Gaub, H. E. (2002). Single-molecule optomechanical cycle. *Science*, 296(5570), 1103-1106.
- Humphreys, B. A., Prescott, S. W., Murdoch, T. J., Nelson, A., Gilbert, E. P., Webber, G. B., and Wanless, E. J. (2019). Influence of molecular weight on PNIPAM brush modified colloidal silica particles. *Soft Matter*, 15(1), 55-64.
- Hunger, K. (2003). *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*. Weinheim, Germany: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-643.
- Hurtado, P. I., Berthier, L. and Kob, W. (2007). Heterogeneous diffusion in a reversible gel. *Physical Review Letters*, 98(13), 135503.
- Ibrahim, N. A., Nada, A. A. and Eid, B. M. (2018). *Polysaccharide-based polymer gels and their potential applications; Polymer Gels*. Singapore: Springer, 97-126.
- Ikeda, T. and Tsutsumi, O. (1995). Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films. *Science*, 268(5219), 1873-1875.

- Imato K., Irie A., Kosuge T., Ohishi T., Nishihara M., Takahara A., and Otsuka. H. (2015). Mechanophores with a Reversible Radical System and Freezing- Induced Mechanochemistry in Polymer Solutions and Gels. *Angewantde Chemie*, 54, 6168–6172.
- Irie, M., Iwayanagi, T. and Taniguchi, Y. (1985). Photoresponsive polymers. 7. Reversible solubility change of polystyrene having pendant spirobenzopyran groups and its application to photoresists. *Macromolecules*, 18(12), 2418-2422.
- Ito, H. and Willson, C. G. (1983). Chemical amplification in the design of dry developing resist materials. *Polymer Engineering and Science*, 23, 1012-1018
- Ito, K. (2007). Novel cross-linking concept of polymer network: synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions. *Polymer Journal*, 39(6), 489-499.
- Izunobi, J. U., and Higginbotham, C. L. (2011). Polymer molecular weight analysis by ¹H NMR spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 88(8), 1098-1104.
- İnternet: Silicon Dioxide Sputter Target. URL: <https://www.sputtertargets.net/oxide-ceramic/silicon-dioxide-sputter-target.html> adresinden 13.12.2020’de alınmıştır.
- İnternet: Amma, S. Ossila enabling materials science, A Guide to Surface Energy. URL: <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy>, Son Erişim Tarihi: 13.12.2020.
- İnternet: Thomsen, F. (2008). Technical note: TN315e, Custom-made models: from contact angle to surface free energy. URL: <http://www.kruss.de>, 13.12.2020
- İnternet: Williams, D. (2014). What is Surface Energy and Why Measure It?, Science Bulletin. URL: <https://www.surfacemeasurementsystems.com/what-is-surface-energy-and-why-measure-it/>, Son Erişim Tarihi: 13.12.2020.
- Jackson, G. (1969). The properties of photochromic materials. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 16(1), 1-16.
- James, H. M. and Guth, E. (1943). Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11(10), 455-481.
- Jen, A. C., Wake, M. C. and Mikos, A. G. (1996). Hydrogels for cell immobilization. *Biotechnology and Bioengineering*, 50(4), 357-364.
- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., and Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer Composites*, 32(2), 277-289.
- Kaelble, D. H. (1970). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion*, 2(2), 66-81.
- Karahasanoğlu, M. D. (2015). *Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 126.

- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T. (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28(5), 1721-1723.
- Kauzmann, W., and Eyring, H. (1940). The viscous flow of large molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 62(11), 3113-3125.
- Kawai T., Kunitake T., and Irie M. (1999). Novel photochromic conducting polymer having diarylethene derivative in the main chain. *Chemical Letters*, 28(9), 905-906.
- Kawata, S., and Kawata, Y. (2000). Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chemical Reviews*, 100(5), 1777-1788.
- Kim, D. Y., Jin, S. H., Jeong, S. G., Lee, B., Kang, K. K., and Lee, C. S. (2018). Microfluidic preparation of monodisperse polymeric microspheres coated with silica nanoparticles. *Scientific Reports*, 8, 8525-8535.
- Kim, M., Schmitt, S. K., Choi, J. W., Krutty, J. D., and Gopalan, P. (2015). From self-assembled monolayers to coatings: Advances in the synthesis and nanobio applications of polymer brushes. *Polymers*, 7(7), 1346-1378.
- Klajn, R. (2014). Spiropyran-based dynamic materials. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 148-184.
- Kobayashi, T. (1993). Ultrafast nonlinear optical processes in conjugated polymers. *Optoelectronicss Devices Technoogy*, 8, 309.
- Lai, J. T. and Shea, R. (2006). Controlled radical polymerization by carboxyl- and hydroxylterminated dithiocarbamates and xanthates. *Journal of Polymer*, 44, 4298–316.
- Lambeth, R. H. and Moore, J. S. (2007). Light-Induced Shape Changes in Azobenzene Functionalized Polymers Prepared by Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules*, 40, 1838–1842.
- Lambeth, R. H. and Moore, J. S. (2007). Light-induced shape changes in azobenzene functionalized polymers prepared by ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules*, 40(6), 1838-1842.
- Lansalot, M., Davis, T. P., and Heuts, J. P. A. (2002). RAFT miniemulsion polymerization: Influence of the structure of the RAFT agent. *Macromolecules*, 35(20), 7582-759
- Larsen, M. B. and Boydston, A. J. (2015). Investigations in fundamental and applied polymer mechanochemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 354–364.
- Laszlo, T. (2013). The historical development of mechanochemistry. *The Royal Society of Chemistry*, 42(18), 7649-7659.
- Laszo T. (2000). Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction? *The Journal of The Minerals Metals & Materials Society*, 52(1), 12-13.

- Lea, M. C. (1893). Art L.V. on endothermic decompositions obtained by pressure; Second part. transformations of energy by shearing stress (I)(II). *American Journal of Science*, 46(276), 413.
- Lee, C. K., Diesendruck, C. E., Lu, E., Pickett, A. N., May, P. A., Moore, J. S. and Brau, P. V. (2014). Solvent Swelling Activation of a Mechanophore in a Polymer Network. *Macromolecules*, 47, 2690–2694.
- Lee, H. S., Singh, P., Thomason, W. H. and Fogler, H. S. (2008.) Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure. *Energy Fuels*, 22, 480–487.
- Levenson, M. D., Viswanathan, N. S. and Simpson, R. A. (1982). Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask. *Ieee Transactions on Electron Devices*, 29(12), 1826-1836.
- Li, D., Zhu, S., Pelton, R. H. and Spafford, M. (1999). Flocculation of dilute titanium dioxide suspensions by graft cationic polyelectrolytes. *Colloid and Polymer Science*, 277(2), 108-114.
- Li, M., Liu, W. and Zhu, S. (2017). Smart polyolefins feeling the force: Color changeable poly (ethylene-vinyl acetate) and poly (ethylene-octene) in response to mechanical force. *Polymer*, 112, 219-227.
- Li, M., Zhang, Q. and Zhu, S. (2016). Photo-inactive divinyl spiropyran mechanophore cross-linker for real-time stress sensing. *Polymer*, 99, 521–528.
- Li, M., Zhang, Q., Zhou, Y. N. and Zhu, S. (2018). Let spiropyran help polymers feel force!. *Progress in Polymer Science*, 79, 26–39.
- Liang, J., Hu, F., Lv, X., Chen, Z., Chen, Z., Yin, J., Yu, G. A. and Liu, S. H. (2012). Synthesis, characterization and mechanochromic behavior of binuclear gold (I) complexes with various diisocyanide bridges. *Dyes and Pigments*, 95(3), 485-490.
- Liu, J., Hong, C. Y. and Pan, C. Y. (2004). Dihydroxyl-terminated telechelic polymers prepared by RAFT polymerization using functional trithiocarbonates as chain transfer agent. *Polymer*, 45, 4413–4421.
- Luzinov, I. A., Voronov, S. A. and Minko, S. S. (1996). Encapsulation of fillers with grafted polymers for model composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(7), 1101.
- Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P. and Hawker, C. (1997). Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. *Science*, 275(5305), 1458-1460.
- Mark, J. E. and Erman, B. (1988). Rubberlike elasticity a molecular primer. New York: Wiley, 196.
- Matyjaszewski, K. and Pyun, J. (2001). Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization, *Chemical Materials*, 13, 3436-3448.

- Matyjaszewski, K. and Müller, A. H. E. (2009). *Controlled and living polymerizations: From mechanisms to applications*. Germany: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 381-390.
- Menju, A., Hayashi, K. and Irie, M. (1931). Photoresponsive polymers 3. reversible solution viscosity change of poly(methacrylic acid) having spirobenzopyran pendant groups in methanol. *Macromolecules*, 14, 755-758.
- Milner, S. T. (1991). Polymer Brushes. *Science*, 251, 905.
- Minkin, V. I. (2004) Thermo-Solvato and electrochromic spiroheterocyclic compounds. *Chemical Reviews*, 104, 2751-2776.
- Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S. H. (2005). *Living radical polymerization by the raft process*. Clayton: CSIRO Publishing, 379-410.
- Mok, K. L. and Eng, A. H. (2018). Characterisation of Crosslinks in Vulcanised Rubbers: From Simple to Advanced Techniques. *Malaysian Journal of Chemistry*, 20(1), 118-127.
- Muller, H. and Eckhardt, C. (1977). Structure in a polyacetylene crystal. *Molecular Crystals and Liquids Crystals*, 45, 313-318.
- Nandi, S. and Winter, H. H. (2005). Swelling behavior of partially cross-linked polymers: a ternary system. *Macromolecules*, 38(10), 4447-4455.
- Nayak, A., Liu, H. and Belfort, G. (2006). An optically reversible switching membrane surface. *Angewandte Chemie*, 118(25), 4200-4204.
- Nunzio M. R., Gentili P. L., Romani A. and Favaro G. (2010). Photochromism and thermochromism of some spirooxazines and naphthopyrans in the solid state and in polymeric film. *American Chemical Society*, 114, 6123-6131.
- Oehme, I., Prattes, S., Wolfbeis, O. S. and Mohr, G. J. (1998). The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper (II)-sensitive membrane based on the colourimetric reagent Zincon. *Talanta*, 47(3), 595-604.
- Oh, S. K., Nakagawa, M. and Ichimura, K. (2002). Photocontrol of liquid motion on an azobenzene monolayer. *Journal of Materials Chemistry*, 12(8), 2262-2269.
- Osada, Y. and Gong, J. P. (1998). Soft and wet materials: polymer gels. *Advanced Materials*, 10(11), 827-837.
- Owens, D. K. and Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741-1747.
- Pace, G., Ferri, V., Grave, C., Elbing, M., von Hänisch, C., Zharnikov, M., Mayor, M., Rampi, M. A. and Samorì, P. (2007). Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(24), 9937-9942.

- Parasuraman, D. and Serpe, M. J. (2011). Poly (N-Isopropylacrylamide) Microgels for Organic Dye Removal from Water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3, 2732–2737.
- Parasuraman, D. and Serpe, M. J. (2011). Poly (N-isopropylacrylamide) microgels for organic dye removal from water. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 3(7), 2732-2737.
- Peng, W., Rupich, S. M., Shafiq, N., Gartstein, Y. N., Malko, A. V. and Chabal, Y. J. (2015). Silicon surface modification and characterization for emergent photovoltaic applications based on energy transfer. *Chemical Reviews*, 115(23), 12764-12796.
- Peterson, G. I., Larsen, M. B., Ganter, M. A., Storti, D. W. and Boydston, A. J. (2015). 3D-printed mechanochromic materials. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 7(1), 577-583.
- Piech, M. and Bell, N. S. (2006). Controlled synthesis of photochromic polymer brushes by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 39(3), 915-922.
- Plaschke, M., Czolk, R. and Ache, H. J. (1995). Fluorimetric determination of mercury with a water-soluble porphyrin and porphyrin-doped sol-gel films. *Analytica Chimica Acta*, 304(1), 107-113.
- Prucker, O. and Rühe, J. (1998). Synthesis of poly (styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators. *Macromolecules*, 31(3), 592-601.
- Pucci, A., Tirelli, N., Ruggeri, G. and Ciardelli, F. (2005). Absorption and Emission Dichroism of Polyethylene Films with Molecularly Dispersed Push-Pull Terthiophenes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(1), 102-111.
- Radzevicius, P., Krivorotova, T. and Makuska, R. (2017). Synthesis by one-pot RAFT polymerization and properties of amphiphilic pentablock copolymers with repeating blocks of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) and poly (butyl methacrylate). *European Polymer Journal*, 87, 69-83.
- Raymo, F. M. and Giordani, S. (2001). Signal processing at the molecular level. *Journal of the American Chemical Society*, 123(19), 4651-4652.
- Richardson, T. L. and Lokensgard, E. (1997). Industrial plastics: Theory and applications (Fifth edition). New York: Delmar Publishers Inc., 208-234.
- Robinson, K. L., Khan, M. A., de Paz Banez, M. V., Wang, X. S. and Armes, S. P. (2001). Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature. *Macromolecules*, 34(10), 3155-3158.
- Rosario, R., Gust, D., Hayes, M., Jahnke, F., Springer, J. and Garcia, A. A. (2002). Photon-modulated wettability changes on spiropyran-coated surfaces. *Langmuir*, 18(21), 8062-8069.

- Rotzoll, R. and Vana, P. (2008). Synthesis of poly (methyl acrylate) loops grafted onto silica nanoparticles via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(23), 7656-7666.
- Rubinstein, M. (2003). *Polymer physics*. New York: Oxford University Press, 120-125.
- Salman, R. I. K. and Salih, J. M. (2017). A new approach to estimate Hansen solubility parameters using maple software. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(15), 4858-4863.
- Salomon, D. H., Beckwith, A. L. J., Bowry, V. W., O'Leary, M., Moad, G. and Rizzardo, E. (1986). Kinetic data for coupling of primary alkyl radicals with a stable nitroxide. *Journal of Chemical Society, Chemical Community*, 32(13), 1003.
- Samal, S. K., Dash, M., Dubruel, P. and Vlierberghe, S. V. (2014). *Smart polymers and their applications*. Cambridge, UK: Woodhead, 237-270.
- Samanta, S. and Locklin, J. (2008). Formation of photochromic spiropyran polymer brushes via surface-initiated, ring-opening metathesis polymerization: reversible photocontrol of wetting behavior and solvent dependent morphology changes. *Langmuir*, 24(17), 9558-9565.
- Schoff, C. K. (2015). *Wetting and wettability*. (Aliofkhazrei, M.) Croatia Books on Demand, 323-357.
- Sen, M. and Sarı, M. (2005). Radiation synthesis and characterization of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels. *European Polymer Journal*, 41, 1304-1314.
- Singh, A., Sharma, P. K., Garg, V. K., and Garg, G. (2010). Hydrogels: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 4(2), 97-105.
- Soleimani, D. A. and Abbasi, M. H. (2008) Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Material Process Technology*, 199, 10–26.
- Stellacci, F., Bertarelli, C., Toscano, F., C. Gallazzi, M., Zotti, G., and Zerbi, G. (1999). A high quantum yield diarylethene-backbone photochromic polymer. *Advanced Materials*, 11(4), 292-295.
- Stephanie, L. P., Douglas, A. D., Nancy, R. S., Scott, R. W., and Jeffrey, S. M. (2007). Mechanophore-linked addition polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 129(45), 13808-13809.
- Stuart, M. A. C., Huck, W. T., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V.V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I. and Minko, S. (2010). Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials*, 9(2), 101-113.
- Szleifer, I. and Carignano, M. A. (1996). Tethered polymer layers. *Advanced Chemistry Physical*, 94, 165.

- Tager, A. A. (1978). *Physical chemistry of polymers*, (2nd. edition). Moscow: Mir Publishers, 105.
- Thakur, V. K., and Thakur, M. K. (2014). Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: a review. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(12), 2637-2652.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., and Gupta, R. K. (2014). Graft copolymers of natural fibers for green composites. *Carbohydrate Polymers*, 104, 87-93.
- Tian, H., and Tu, H. Y. (2000). Synthesis and photochromic properties of new bithienylethene derivatives and a copolymer. *Advanced Materials*, 12(21), 1597-1600.
- Tipikin, D. S (2001). Mechanochromism of organic compounds by the example of spiropyran. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 75, 1720–1722.
- Tomioka, Y., Tanaka, N. and Imazeki, S. (1989). Surface-pressure-induced reversible color change of a polydiacetylene monolayer at a gas–water interface. *The Journal of Chemical Physics*, 91(9), 5694-5700.
- Tsujii, Y., Ejaz, M., Sato, K., Goto, A., and Fukuda, T. (2001). Mechanism and kinetics of RAFT-mediated graft polymerization of styrene on a solid surface. 1. Experimental evidence of surface radical migration. *Macromolecules*, 34(26), 8872-8878.
- Tsujii, Y., Ohno, K., Yamamoto, S., Goto, A., and Fukuda, T. (2006). Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization. *Surface-Initiated Polymerization I*, 197, 1.
- Uchida, E., and Ikada, Y. (1997). Topography of polymer chains grafted on a polymer surface. *Macromolecules*, 30, 5464.
- Ulbricht, M. (2004). Membrane separations using molecularly imprinted polymers. *Journal of Chromatography B*, 804(1), 113-125.
- Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4), 1533-1554.
- Vacassy, R. R. J. F., Flatt, R. J., Hofmann, H., Choi, K. S., and Singh, R. K. (2000). Synthesis of microporous silica spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 302-315.
- Van Oss, C. J., and Good, R. J. (1989). Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers: the role of polar and apolar interfacial free energies. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 26(8), 1183-1203.
- Van Oss, C. J., and Good, R. J. (1992). Prediction of the solubility of polar polymers by means of interfacial tension combining rules. *Langmuir*, 8(12), 2877-2879.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., and Good, R. J. (1987). Monopolar surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 35-64.

- Vlassiounk, I., Park, C. D., Vail, S. A., Gust, D. and Smirnov, S. (2006). Control of nanopore wetting by a photochromic spiropyran: A light-controlled valve and electrical switch. *Nano Letters*, 6(5), 1013-1017.
- Wakhet, S., Singh, V. K., Sahoo, S., Sagiri, S. S., Kulanthaivel, S., Bhattacharya, M. K., Kumar, N., Banerjee, I. and Pal, K. (2015). Characterization of gelatin–agar based phase separated hydrogel, emulgel and bigel: A comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(2), 118.
- Waltenburg, H. N. and Yates, J. T. (1995). Surface chemistry of silicon. *Chemical Reviews*, 95, 1589-1673.
- Wang, D., Jiao, P., Wang, J., Zhang, Q., Feng, L., and Yang, Z. (2012). Fast photo-switched wettability and color of surfaces coated with polymer brushes containing spiropyran. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(2), 870-875.
- Wiggins, K. M., Brantley, J. N., and Bielawski, C. W. (2012). Polymer mechanochemistry: force enabled transformations. *American Chemical Society Macro Letters*, 1, 623-626.
- Wischerhoff, E., Uhlig, K., Lankenau, A., Börner, H. G., Laschewsky, A., Duschl, C., and Lutz, J. F. (2008). Controlled cell adhesion on PEG-based switchable surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(30), 5666-5668.
- Wu, Y., Zhang, C., Qu, X., Liu, Z., and Yang, Z. (2010). Light-triggered reversible phase transfer of composite colloids. *Langmuir*, 26(12), 9442-9448.
- Yang, D., Piech, M., Bell, N. S., Gust, D., Vail, S., Garcia, A. A., Schneider, J., Park, C. D., Hayes, M. A. and Picraux, S. T. (2007). Photon control of liquid motion on reversibly photoresponsive surfaces. *Langmuir*, 23(21), 10864-10872.
- Ying W., Chengliang Z., Xiaozhong Q., Zhengping L., and Zhenzhong Y. (2010). Light-Triggered Reversible Phase Transfer of Composite Colloids. *Langmuir*, 26(12), 9442–9448
- You, Q. H., Fan, L., Chan, W. H., Lee, A. W., and Shuang, S. (2013). Ratiometric spiropyran-based fluorescent pH probe. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 3(36), 15762-15768.
- Yuan, K., Li, Z. F., Ling-Ling, L. Ü., and Shi, X. N. (2007). Synthesis and characterization of well-defined polymer brushes grafted from silicon surface via surface reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Materials Letters*, 61(10), 2033-2036.
- Yuan, W., Jiang, G., Wang, J., Wang, G., Song, Y., and Jiang, L. (2006). Temperature/light dual-responsive surface with tunable wettability created by modification with an azobenzene-containing copolymer. *Macromolecules*, 39(3), 1300-1303.

- Zengin, A., Yildirim, E. and Caykara, T. (2013). RAFT-Mediated Synthesis and Temperature-Induced Responsive Properties of Poly(2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Methacrylate) Brushes. *Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 51, 954–962.
- Zhang, X., Chi, Z., Zhang, Y., Liu, S. and Xu, J. (2013). Recent advances in chirochromic luminescent metal complexes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 3376–3390.
- Zhao, B., and Brittain, W. J. (2000). Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25(5), 677-710.
- Zhao, B., Moore, J. S., and Beebe, D. J. (2001). Surface-directed liquid flow inside microchannels. *Science*, 291(5506), 1023-1026.
- Zhao, Y., Wang, L., Xiao, A., and Yu, H. (2010). The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1195-1216.
- Zhitenev, N. B., Sidorenko, A., Tennant, D. M. and Cirelli, R. A. (2007). Chemical modification of the electronic conducting states in polymer nanodevices. *Nature Nanotechnology*, 2(4), 237-242.
- Zhou, Y., Zhang, D., Zhang, Y., Tang, Y., and Zhu, D. (2005). Tuning the CD spectrum and optical rotation value of a new binaphthalene molecule with two spiropyran units: mimicking the function of a molecular “AND” logic gate and a new chiral molecular switch. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(16), 6164-6170.
- Zhu, M. Q., Zhang, G. F., Li, C., Aldred, M. P., Chang, E., Drezek, R. A., and Li, A. D. (2011). Reversible two-photon photoswitching and two-photon imaging of immunofunctionalized nanoparticles targeted to cancer cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(2), 365-372.
- Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., and Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research*, 8(2), 355-381.



GAZİ GELECEKTİR..