

**POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) İN POLİ(ETİLEN
TERAFTALAT) YÜZEYİNE DOKU MÜHENDİSLİĞİ
UYGULAMALARI İÇİN FOTO BAŞLATMA YOLUYLA
AŞILANMASI**

**PHOTO-INDUCED GRAFTING OF POLY(N-
ISOPROPYLACRYLAMIDE) FROM POLY(ETHYLENE
TEREPHTHALATE) SURFACE FOR TISSUE
ENGINEERING APPLICATIONS**

PARISA GOLSHAEI

Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

PARISA GOLSHAEI'in hazırladığı " Poli(N-izopropilakrilamit) in poli(etilen teraftalat) yüzeyine doku mühendisliği uygulamaları için foto başlatma yoluyla aşılınması" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

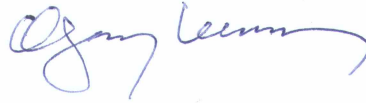
Başkan

Prof. Dr. Halil İBRAHİM ÜNAL



Danışman

Prof. Dr. Olgun GÜVEN



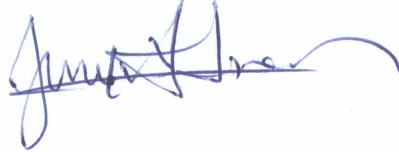
Üye

Prof. Dr. Murat ŞEN



Üye

Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL



Üye

Doç. Dr. Murat BARSBAY



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 2020... tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

23... / 06 / 2017

(İmza)
Öğrencinin Adı Soyadı
Parisa Bolshai

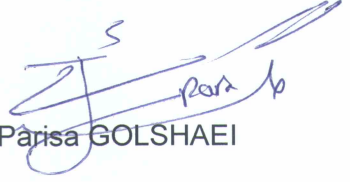
ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak yazdığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde her hangi bir tahrifat yapmadığımı
- ve bu tezin her hangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/06/2017


Pârisa GOLSHAEI

ÖZET

POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) İN POLİ(ETİLEN TERAF TALAT) YÜZEYİNE DOKU MÜHENDİSLİĞİ UYGULAMALARI İÇİN FOTO BAŞLATMA YOLUYLA AŞILANMASI

Parisa GOLSHAEI

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

Haziran 2017, 135 Sayfa

Duyarlı yüzeylerin hazırlanması, biyoloji biliminde ve mühendislikte uygulama potansiyelleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu uyarıya tepki veren yüzeyler genellikle sıcaklık, ışık, pH, elektrik alanı, iyon kuvveti ve manyetik alan gibi çevresel koşullarda duyarlı polimerlerle substratların modifikasyonu ile hazırlanır. Duyarlı yüzeyleri hazırlamak için kullanılan çeşitli tepki veren polimerler arasında sıcaklık-duyarlı poli (N-izopropilakrilamit) (PNiPAAm) en popüler polimerdir. Bunun nedenlerinden biri PNiPAAm suda 32°C civarında aşağı kritik çözelti sıcaklığına (AKÇS) sahip olmasıdır. AKÇS altındaki bir sıcaklıkta, polimer zincirleri şişirilir ve suda çözünürken, AKÇS 'nin üstündeki bir sıcaklıkta zincirler çöker ve su içinde çözünmez hale gelir. Bu nedenle, doku mühendisliği uygulamaları için sıcaklığa-duyarlı yüzeylerin hazırlanması büyük ilgi görmektedir.

Poli (etilen teraftalat) (PET), uygun işlenebilirlik, mukavemet, ısı direnci ve şeffaflık gibi mükemmel özelliklerinden dolayı biyolojik, kimyasal ve tıbbi bilimlerde en yaygın kullanılan polimer malzemelerden biridir.

Bu çalışmada, NiPAAm 'in PET yüzeyle aşırı kopolimerizasyonu ile sıcaklık-duyarlılık sağlanmıştır. PET yüzeyleri önce H₂O₂ varlığında foto-oksidlenmiş, daha sonra -COOH grupları ile zenginleştirilmiş yüzeylerde vinil uç grubu oluşturmak için allilamin (AlAm) ile reaksiyona sokulmuştur. Böylece yüzeye bağlanan vinil uç grupları NiPAAm 'in aşırı kopolimerizasyonu için aktif merkez olarak kullanılmıştır. Çözücünün, monomer konsantrasyonunun ve sürenin aşılama üzerine etkisi araştırılmıştır.

Aşırı kopolimerizasyonu foto başlatıcı olarak benzofenon içeren monomer çözeltisi içerisine PET filmleri yerleştirilerek, hava ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. En etkili yüzey modifikasyonu için aşılama verimini etkileyen

monomer derişimi (% 5-15), benzofenon miktarı (%5-20), UV uyarım süresi (1-4 saat) gibi parametreler incelendi. İstenilen yüzey özelliğini elde edebilmek için % 10 monomer derişimi, %10 benzofenon ve 60 dakika ışınlama süresi optimum koşullar olarak belirlendi.

Konvansiyonel polimerizasyona ek olarak, PET-g-NiPAAm yüzeyi azot atmosferi altında 70 °C'de Siyanometil dodesil trityokarbonat RAFT ajanı varlığında RAFT aşı polimerizasyonu ile sentezlendi.

%Aşılama derecesi gravimetrik metot kullanılarak hesaplanmıştır. Aşı tabakanın kalınlığı aşılama derecesi ile aşılama reaksiyon parametreleri ile ayarlanabilir ve ayrıca Elipsometri ile teyit edilebilir. Yüzeye aşılama PNiPAAm 'in AKÇS sıcaklığın altında ve üzerinde hidrofilik ve hidrofobik gösterdiği su temas açıları bulunmuştur. Aşılama yüzeyler, kolorimetrik deney, ATR-FTIR, Raman, Taramalı Elektron Mikroskopisi-Enerji Dispersiv X-ışını (SEM-EDX), XPS spektroskopileri, Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile analiz edildi. Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite indeksi Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) kullanılarak tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıcaklık duyarlı yüzey, PET, yüzey modifikasyonu, PNiPAAm, foto aşılama, aşı kopolimerizasyon.

ABSTRACT

PHOTO-INDUCED GRAFTING OF POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) FROM POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) SURFACE FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS

Parisa GOLSHAEI

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

June 2017, 135 Pages

The preparation of stimuli-responsive surfaces has attracted increasing attention due to their potential applications in biological science and engineering. These stimuli-responsive surfaces are usually prepared by modification of substrates with environmentally responsive polymers that can respond to environmental stimuli such as temperature, light, pH, electric field, ion strength, and magnetic field. Among various responsive polymers used to prepare stimuli-response surfaces, thermally responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAAm) is the most popular one because it exhibits a reversible phase transition at around 32 °C (known as the lower critical solution temperature, LCST). At a temperature below its LCST, the polymer chains are swollen and soluble in water, whereas at a temperature above the LCST the chains collapse and become insoluble in water. As such it has received great attention for the preparation of thermo-responsive surfaces for tissue engineering.

Poly (ethylene terephthalate) (PET) is one of the most widely used polymer materials in biological, chemical, and medical sciences because of its perfect properties such as convenient processability, mechanical strength, thermal stability and optical transparency.

In this study, thermo-sensitivity has been introduced onto PET surfaces by graft copolymerization of NiPAAm. The PET surface was first photo-oxidized in the presence of H₂O₂, to have enriched concentration of -COOH groups which were later reacted with allylamine (AlAm) to introduce vinyl end groups at the surface. These groups were used as active sites for graft copolymerization of NiPAAm. The influences of solvent, monomer concentration and time on grafting have been investigated.

Graft copolymerization was performed in air at room temperature by placing PET films into monomer solution which contains benzophenon as photoinitiator. For the most effective surface modification, parameters as monomer concentration (% 5-15), photoinitiator amount (%5-20), UV excited time (1-4 hour) that effect the graft yield were investigated. In order to obtain desired surface property, % 10(w/w) monomer concentration, %10(w/w) benzophenone and 60 minutes irradiation time were determined as the optimum conditions.

In addition to conventional polymerization, PET-g-NiPAAm surface was synthesized by RAFT-mediated graft polymerization in the presence of Cyanomethyl dodecyl trithiocarbonate based RAFT agent at 70 °C under nitrogen atmosphere.

% Grafting degree was calculated by using gravimetric method. The thickness of grafted layer can be adjusted by grafting reaction parameters via grafting degree and also confirmed by Ellipsometry. Imaging in water environment revealed the reversible modification of surface morphology below and above the LCST temperature of PNiPAAm. The grafted surfaces were analyzed by colorimetric assay, ATR-FTIR, Raman, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM EDX), XPS spectroscopies, Thermogravimetric analysis (TGA), and Differential scanning calorimetry (DSC). Number-average molecular weights (M_n) and dispersity indices of the polymers were determined by Gel Permeation Chromatography (GPC).

Keywords: Thermo-sensitive surface, PET, surface modification, PNiPAAm, photo grafting, graft copolymerization.

TEŞEKKÜR

“Bahçesinde çiçek yetiştiren adam çiçekten bir şey bekler mi? Adam yetiştiren adam da, çiçek yetiştirendeki hislerle hareket edebilmelidir. Ancak bu şekilde düşünen ve çalışan adamlardır ki memleketlerine ve milletlerine ve bunların geleceğine faydalı olabilirler” der Başöğretmen Atatürk. Bu cümlede anlatılana tamamıyla uyan, öğretmeye olduğu kadar öğrenmeye de aşık, düşünmekten vazgeçmeyen ve bana hayatımın dersini veren Değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. Olgun Güven’e her daim yanımda olduğu ve olacağı için,

Tez izleme komitesine, Prof. Dr. Halil İbrahim Ünal ve Prof. Dr. Murat Şen ’e yapıcı eleştirmelerinden, ayrıca eğitimim boyunca bana yardımcı olan Prof. Dr. Murat Şen ’e, tüm desteği ve katkılarından ötürü,

GPC çalışmasındaki değerli emeği ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Murat Barsbay ’a

Manevi desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı 'ya,

ESR ölçümlerindeki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Şeyda Çolak 'a,

Çalışmaktan zevk aldığım değerli arkadaşlarım Mohammad Reza Ghaffarlu, Dr.Semiha Duygu Işık Sütetin, Dr. Meshude Akbulut, Tahsin Çağlayan ve tüm polimer grubu üyelerine,

Hayatım boyunca her an yanımda olan, bana desteklerini esirgemeyen, moral ve motivasyon sağlayan canım ailem, annem, babam, abilerime,

Bir daha hangi ana doğurur bizi ve ben koca okyanusta böyle bir cevheri bulabilirim dediğim canım ve eşim Shahed Parvizikhosroshahi ’ya yaşadığım anı böylesine zenginleştirdiği için,

Tez başlangıcında çalışmalarımı gerçekleştirmem için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK ’a,

sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ETİK	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar.....	xii
ŞEKİLLER	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Biyomalzemeler	5
2.1.1. Polimerik Biyomalzemeler	7
2.1.2. Polimerik Biyomalzemelerde Olması Gereken Özellikler	7
2.2. Doku Mühendisliği	8
2.2.1. Hücreler	10
2.2.2. Doku İskelesi	11
2.3. Sıcaklık-Duyarlı Polimerler ve PNiPAAm	12
2.3.1. PNiPAAm Uygulamaları.....	14
2.4. Hücre Tabaka Mühendisliği	16
2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Yüzeylerde Hücre Tutunma ve Ayrılması	17
2.4.2. Sıcaklığa Duyarlı Polimerlerin Yüzeye Kaplanması	18
2.5. Yüzey Modifikasyonu.....	20
2.6. Aşılama Teknikleri	24
2.6.1. Kimyasal Aşılama	25
2.6.2. Radyasyon ile Aşılama	26
2.6.3. Plazma ile Aşılama	28
2.6.4. Ozon ile Aşılama.....	30
2.6.5. Foto-Kimyasal Aşılama	31
2.6.5.1. Yüzeye Aşılama.....	34
2.6.5.2. Yüzeyden Aşılama.....	35
2.7. Foto Aşı Polimerizasyonun Diğer Uygulama Alanları	41
2.8. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	43

2.8.1. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	45
3. DENEYSEL KISIM.....	50
3.1. Kullanılan Maddeler.....	50
3.1.1. N,N'-disikloheksil karbodiimid (DDC)	50
3.1.2. N-Hidroksi süksinimit (NHS)	51
3.2. Polimerik Malzemenin Sentezi.....	51
3.2.1. Hidroliz Prosedürü	51
3.2.2. Oksidasyon Prosedürü	51
3.2.2.1. $KMnO_4/H_2SO_4$ Sistemi ile Oksidasyon.....	51
3.2.2.2. UV/ H_2O_2 Sistemi ile Oksidasyon.....	51
3.2.3. Karboksil Grupların Modifikasyonu	53
3.2.4. AlAm Monomerin Aktif Karboksil Gruplarına Bağlanması.....	53
3.3. Aşı Kopolimerizasyonu	54
3.3.1. PET-g-NiPAAm Kopolimerinin Termal Polimerizasyon ile Sentezi	54
3.3.2. PET-g-NiPAAm Kopolimerin Foto Başlatma Polimerizasyon ile Sentezi	55
3.3.2.1. Eşzamanlı Foto Polimerizasyon.....	55
3.3.2.1.1. Foto Başlatıcının Bağlanması	55
3.3.2.1.2. Foto Aşı Polimerizasyon	55
3.3.2.2. Ön Işınlama ile Foto Polimerizasyon	56
3.3.2.2.1. Yüzeğe Başlatıcı İmmobilizasyonu ve Radikal Oluşumu	56
3.3.2.2.2. Foto Aşı Polimerizasyonu	56
3.4. Karakterizasyon için Kullanılan Cihazlar.....	56
3.4.1. Yüzeğe Özelliklerinin İncelenmesi	56
3.4.1.1. ATR-FTIR Spektroskopisi	56
3.4.1.2. Raman Spektroskopisi Analizli.....	56
3.4.1.3. X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS)	56
3.4.1.4. Su Değme Açısı Ölçümleri.....	57
3.4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi- Enerji Dispersif X-Işını Analizi (SEM EDX)	57
3.4.2. Gravimetrik Analizler.....	57
3.4.2.1. Aşılama Derecesinin Hesaplanması	57
3.4.2.2. Homopolimer Oluşumun Hesaplanması	58
3.4.3. Kolorimetrik Yöntem	58
3.4.3.1. Karboksilik Asit Grubunun Tayini	58
3.4.3.2. Azot Gruplarının Tayini	59

3.4.4. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)	59
3.4.5. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)	60
3.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)	61
3.4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	61
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	63
4.1. Termal Aşı Kopolimerizasyonu	63
4.1.1. PET Yüzeylerin Modifikasyonu	63
4.1.2. Modifiye Edilmiş PET Yüzeylerine PNiPAAm Aşılama.....	72
4.1.2.1. Aşılama Polimer ve Oluşan Homopolimerin Ölçülmesi.....	72
4.1.2.2. ATR-FTIR	73
4.1.2.3. Raman Spektroskopisi.....	78
4.1.2.4. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS) Deneyleri.....	82
4.1.2.5. SEM-EDX	87
4.1.2.6. TGA - DTGA Analizleri.....	91
4.1.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	93
4.1.2.8. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)	94
4.2. Foto Aşı Polimerizasyonu	100
4.2.1. PET Yüzeylerin Modifikasyonu	100
4.2.1.1. Eşzamanlı Foto Polimerizasyon Yöntemi	100
4.2.1.1.1. Foto Başlatıcının İmmobilizasyonunu Etkileyen Faktörler.....	100
4.2.1.1.2. Çözücünün Foto-Aşılama Üzerindeki etkisi	103
4.2.1.1.3. Yüzeğe Foto Aşılama Mekanizması.....	104
4.2.1.2. Ön Işınlama ile Foto Aşı Polimerizasyonu	107
4.2.1.2.1. ESR Analizi.....	109
4.2.1.2.2. Ön Işınlama ile Yapılan Foto Aşı Polimerizasyonu Reaksiyonları.....	112
4.2.2. Foto Aşılama Yüzeylerin Yapısal Karakterizasyonu.....	114
4.2.2.1. FTIR-ATR	114
4.2.2.2. Kolorimetrik Yöntem	115
4.2.2.3. XPS Spektrumları	116
4.2.2.4. Temas Açısı Ölçümü	119
4.2.2.5. TGA - DTGA Analizleri.....	120
4.2.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	122
4.2.2.7. Ön Işınlama ve Eşzamanlı Aşılama Yöntemlerinin Karşılaştırması	123
5. TOPLU SONUÇLAR.....	125
KAYNAKLAR.....	127

ÖZGEÇMİŞ	143
----------------	-----

TABLULAR

Tablo 2.1. Biyomalzeme yapımında kullanılan malzemeler.....	6
Tablo 2.2. Substrat yüzeyini modifiye etmek için kullanılan yöntemler.....	22
Tablo 4.1. Oksidasyon sonrası karboksil gruplarının değişimi.....	66
Tablo 4.2. Farklı oksidasyon prosedürlerinde oksitlenen yüzeylerin su temas açısı sonuçları.....	67
Tablo 4.3. Başlangıç monomere göre aşılama derecesi.....	72
Tablo 4.4. PET ve aşılınmış filmlerin absorpsiyon ve temas açısı karşılaştırmaları.....	77
Tablo 4.5. Yarı kristalin PET için Raman bantları.....	79
Tablo 4.6. PET 'e ait spesifik bantların Raman kaymaları.....	81
Tablo 4.7. C=C ve C=O bantları için Raman Kaymalarındaki pik alan değişimi.....	82
Tablo 4.8. -CH bantı için Raman Kaymalarındaki şiddet değişimi.....	82
Tablo 4.9. Saf PET ve modifiye olmuş PET filmlerin yüzeydeki elementlerin yüzde bileşimleri.....	84
Tablo 4.10. Örneklerin C1s XPS yüzey bileşimleri.....	86
Tablo 4.11. PET, PET-AIAm ve aşılınmış PET filmlerin kesiminde SEM-EDX analizi ile ölçülen elementel atomik yüzdeleri.....	90
Tablo 4.12. PET, PNiPAAm ve modifiye PET 'in termal kararlılıkları.....	93
Tablo 4.13. Tüm örnekler için DSC verileri.....	94
Tablo 4.14. CDTC ile hazırlanan monomer/RAFT ajanı oranı 400 olan PNiPAAm için teorik ve deneysel molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlığı dağılımının % dönüşüm ile değişimi.....	97
Tablo 4.15. Çözücülerin çözünürlük parametreleri.....	101
Tablo 4.16. PET yüzeyine NiPAAm 'ın UV aşılama polimerizasyonu için tipik sonuçlar (aşılama süresi: 60 dakika).....	106

Tablo 4.17. Farklı foto aşılama sistemlerinde filmlerin XPS genel tarama sonucunda elde edilen element atomik yüzdeleri.....	119
Tablo 4.18. PET, PNiPAAm ve modifiye yüzeyin termal kararlılıkları.....	122
Tablo 4.19. Foto aşılanmış filmlerin DSC verileri.....	123

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Doku mühendisliği ve doku inşası.....	10
Şekil 2.2. a) PNiPAAm yapısal formülü b) LCST altında ve üzerinde su içerisinde çözünme/çözünmeme (açılma/büzülme) durumunun gösterilmesi.....	14
Şekil 2.3. Düşük ve yüksek aşılama yoğunluğu ile hazırlanan “sıcaklık-duyarlı geçit” içeren mikro-kapsüllerden kontrollü ilaç salımı.....	15
Şekil 2.4. Kolon kromatografisi için sabit faz olarak PNiPAAm aşılınmış silika mikroküreler.....	15
Şekil 2.5. Hücre tabakalarının enzimatik işlemler ve sıcaklık-kontrollü ayrılması..	17
Şekil 2.6. Sıcaklık-duyarlı yüzeylerden aktif biçimde hücre tabakası ayrılması.....	18
Şekil 2.7. PNiPAAm ile aşılınmış polimer yoğunluklarının hücre yapışkanlık üzerinde etkisi.....	19
Şekil 2.8. Yüzeye aşılama yönteminin şeması.....	23
Şekil 2.9. Yüzeyden başlatılan polimerleşmenin şematik olarak gösterimi.....	23
Şekil 2.10. Yüzeyden başlatılan polimerleşme basamakları.....	24
Şekil 2.11. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları.....	28
Şekil 2.12. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları.....	29
Şekil 2.13. Ozonla başlatılan aşı polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.14. Norrish I tipi ışık emilmesi ile bağ yarılması.....	33
Şekil 2.15. BP, ITX ve HCPK molekül yapıları.....	33
Şekil 2.16. Benzofenon molekülünün uyarılma mekanizması.....	34
Şekil 2.17. Substart yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel monomerin radikalik aşı kopolimerizasyonu ("yüzeyden foto aşılama") (a) substrat polimerin parçalanması (yan zincirlerin kesilmesi veya yan grupların bölünmesi) (b) substrat yüzeylerinde hareketsiz kılınan foto-reaktif grupların bölünmesi (c) çözeltideki başlatıcının ayrışması ve substrat yüzeylerine radikal transferi (burada hidrojen koparma) (d) foto ışınlamaya bağlı uyarılmış Norrish II tipi başlatıcının hidrojen koparmasıyla başlatılması. (•UV ışığı altında oluşan radikaller; X foto-reaktif grupları temsil eder).....	36

Şekil 2.18. UV ışınlarıyla ile benzofenon varlığında başlatılan aşu polimerizasyon mekanizması.....	37
Şekil 2.19. Poli (aril sülfonların) vinil monomerlerle fotokimyasal modifikasyonu için önerilen reaksiyonlar.....	38
Şekil 2.20. Polimerlerin foto-aşılama ile fonksiyonizasyonu için "tip II" foto-başlatıcı (burada benzofenon) immobilizasyon yöntemlerin şematik tasviri.....	39
Şekil 2.21. UV ışınlarıyla başlatılan iki basamaklı aşu polimerizasyonun mekanizması.....	41
Şekil 2.22. Tersinir katılma-ayrılma polimerizasyonunun mekanizması.....	45
Şekil 2.23. RAFT ajan örnekleri.....	47
Şekil 2.24. Ditiokarbonil türevleri kullanıldığında RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma.....	49
Şekil 3.1. N, N'-disikloheksil karbodiimid (DDC) 'nin kimyasal formülü.....	50
Şekil 3.2. N-hidroksi süksinimit (NHS) 'nin kimyasal formülü.....	51
Şekil 3.3. Işınlama düzeneği.....	52
Şekil 3.4. Hidroliz ve oksidasyon işlemlerinin şematiği.....	52
Şekil 3.5. -COOH grupların aktivasyonu ve AlAm bağlanma şematiği.....	54
Şekil 3.6. Eşzamanlı foto aşılama için deney düzeneği.....	55
Şekil 3.7. PET yüzeyinde -COOH gruplarının kantitatif analizi.....	59
Şekil 3.8. PNiPAAm örneklerin karakterizasyonu için kullanılan BAK sisteminin PS standartları ile birincil kalibrasyonu.....	61
Şekil 4.1. PET 'in hidroliz reaksiyonu.....	63
Şekil 4.2. PET film yüzeyinin hidroliz ve oksidasyonu için önerilen reaksiyonlar...	64
Şekil 4.3. Saf PET, Hidroliz, KMnO4 ve UV ile oksitlenmiş PET yüzeylerin FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 4.4. Saf PET, Hidroliz, Oksit ve AlAm takılmış PET filmlerin genişletilmiş FT-IR spektrumları.....	66

Şekil 4.5. Farklı oksitleyici koşullar altında oksitlenmiş PET filmin yüzeyi üzerinde [COOH] grubun yoğunluğu.....	67
Şekil 4.6. Su temas açısının değişimi: (a) Saf PET (b) Hidroliz (c) KMnO ₄ ile oksidasyon (d) UV ile oksidasyon.....	68
Şekil 4.7. Karboksil gruplarının karbodiimid ile aktivasyon mekanizması.....	69
Şekil 4.8. Vinil uç grupları bağlanması için modifiye edilmiş PET yüzeyinde AlAm nin kovalent immobilizasyonu.....	70
Şekil 4.9. Farklı AlAm konsantrasyonlarında modifiye olmuş PET yüzeylerinin -NH grup konsantrasyonu (nmol/cm ²) ve temas açısı değerleri.....	71
Şekil 4.10. Farklı AlAm derişimlerinde modifiye edilmiş PET ile reaksiyona giren AO çözeltileri.....	71
Şekil 4.11. Reaksiyon süresinin aşılınmış zincir tabaka kalınlığı ve aşılınma derecesi üzerindeki etkisi, reaksiyon sıcaklığı: 70°C, monomer derişimi: %10.....	73
Şekil 4.12. (a) Saf PET, (b) Oksitlenmiş, (c) AlAm takılmış, (d) PNiPAAm Aşılınmış PET yüzeyler ve (e) PNiPAAm FT-IR karşılaştırma spektrumları.....	74
Şekil 4.13. (a) Etanol (b) aseton (c) dioksan çözücülerinde aşılınan PNiPAAm 'in FT- IR spektrumları.....	74
Şekil 4.14. Değişik çözücülerde aşılınan yüzeylerin temas açıları.....	75
Şekil 4.15. Farklı sürelerde yapılan aşı polimerizasyonlarının FT-IR ile değerlendirilmesi.....	76
Şekil 4.16. LCST'nin üstünde ve altındaki sıcaklıklarda PET-g-NiPAAm (% 7.5 aşılınmış) yüzeyinin temas açısı.....	77
Şekil 4.17. a) Saf PET b) AlAm bağlanmış c) PET-g-NiPAAm ait Raman spektrumları.....	80
Şekil 4.18. a) Saf PET, b) oksitlenmiş PET, c) AlAm bağlanmış PET, d) PET-g NiPAAm XPS genel tarama analiz spektrumları.....	84
Şekil 4.19. Saf PET (a), PET-Oksit (b), AlAm bağlanmış (c), PET-g-NiPAAm için C1s XPS spektrumları.....	85

Şekil 4.20. AIAm bağlanmış (a), NiPAAm aşılansmış (b) PET filmlerin N1s XPS spektrumları.....	87
Şekil.4.21. (a) PET, (b) PET-AIAm, (c) PET-g-NiPAAm filminin kesitinden alınan SEM-EDX atom profili (kırmızı renk ile verilen noktalar karbon, yeşil noktalar azot atomu gösteriyor).....	89
Şekil 4.22. (a) PET, (b) PET-AIAm, (c) PET-g-NiPAAm filmin SEM görüntüleri.....	90
Şekil 4.23. Örneklerin TGA termogramları(a) TGA eğrilerinin türevleri (b).....	92
Şekil 4.24. Örneklerin DSC termogramları.....	93
Şekil 4.25. NiPAAm'ın termal olarak CDTC varlığında oluşan RAFT aşu polimerizasyon şematığı.....	95
Şekil 4.26. CDTC kullanılarak hazırlanan, sağdan sola doğru 8,16, 24, 36 ve 48 saatlik aşılama sonucunda elde edilen homopolimerlerin BAK kromatogramları...	96
Şekil 4.27. CDTC kullanılarak ve kullanılmadan hazırlanan ve 16 saat aşılama esnasında oluşan homopolimerlerin BAK Kromatogramları.....	98
Şekil 4.28. RAFT yöntemi ile monomer/CDTC oranı 400 olarak sentezlenen PNiPAAm homopolimerlerinin % dönüşüme karşı deneysel moleköl ağırlığı, teorik moleköl ağırlığı ve dispersite değerleri.....	99
Şekil 4.29. Eşzamanlı foto-aşılama yönteminin şematik genel gösterimi.....	100
Şekil 4.30. Farklı çözücülerde yapılan deneylerde adsorpsiyon süresi ile yüzeye tutunan BP derişiminin ilişkisi (BP: %5 wt).....	101
Şekil 4.31. Benzofenon miktarına karşı yüzeyde adsorblanan BP miktarın grafiği, adsorpsiyon süresi: 1 saat, çözücü: dioksan).....	102
Şekil 4.32. Çözücünün aşılama derecesi üzerinde etkisi. (filmler aşu polimerizasyonu öncesinde 1saat BP çözeltisine daldırıldı; monomer derişimi: %10, Polimerizasyon koşulları: 60 dakika UV ışınlaması).....	103
Şekil 4.33. PET yüzeyinde NiPAAm 'ın eşzamanlı foto aşılama şeması.....	105
Şekil 4.34. PET yüzeyinde NiPAAm 'ın ön ışınlama ile foto aşu polimerizasyonu mekanizması.....	107

Şekil 4.35. Benzofenon miktarına göre gravimetrik aşılama derecesi (60 dakika UV ile uyarma/ ön ışınlama ile foto aşılama sistemi).....	108
Şekil 4.36. BP ile kaplanmış PET filmlerin UV uyarım süresine karşı yüzde aşılama derecesi.....	109
Şekil 4.37. 1 saatlik UV ışınlanan BP kaplanmış PET filmin ESR spektrumu.....	109
Şekil 4.38. UV ışınlaması ile PET yüzeyinde oluşan radikal popülasyonunun ESR ile tesbiti.....	110
Şekil 4.39. UV ışınlanan filmin ESR şiddetlerinde zamanla gözlenen sönüm.....	111
Şekil 4.40. Ön ışınlama süresine karşı aşılama derecesi (BP: %10, aşılama süresi: 24saat).....	111
Şekil 4.41. Reaksiyon süresine karşı aşılama derecesi ve tabaka kalınlığının değişimi (BP: %10, ön ışınlama süresi: 60 dakika, reaksiyon sıcaklığı: 70 °C).....	112
Şekil 4.42. Orijinal PET filmin(a), %1 (b), %5(c), %7.97(d) aşılama derecesindeki filmlerin ATR FTIR spektrumları (A) 2000-1200 cm^{-1} , (B) 400-4000 cm^{-1}	115
Şekil 4.43. (a) Ön ışınlama, (b) Eşzamanlı foto yöntemi ile aşılama derecesindeki PET filmlerin yüzeyindeki karbonil grup miktarı.....	116
Şekil 4.44. (a) Ön ışınlama (%7.5 aşılama), (b) Eşzamanlı (%2.5 aşılama) foto aşılama yöntemi ile aşılama derecesindeki PET filmlerin XPS genel tarama spektrumları.....	117
Şekil 4.45. C1s XPS spektrumları (a) Ön ışınlama (b) Eşzamanlı aşılama derecesindeki PET film.....	118
Şekil 4.46. (a) Ön ışınlama (b) eşzamanlı foto aşılama derecesindeki PET filmin N1s spektrumu.....	118
Şekil 4.47. (A) Ön ışınlama (%7.5 aşılama) (B) eşzamanlı foto aşılama (% 2.5 aşılama) ile elde edilen PET-g-NiPAAm yüzeylerin LCST'nin üstünde ve altındaki sıcaklıklardaki temas açıları.....	120
Şekil 4.48. Örneklerin TGA termogramları (a) TGA termogramların türevleri.....	121
Şekil 4.49. Foto aşılama derecesindeki örneklerin DSC termogramları.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	Mikro
γ	Gama
M_n	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı

Kısaltmalar

AO II	Asit Turuncu
AIBN	Azobisizobutironitril
AKÇS	Aşağı Kritik Çözelti Sıcaklığı
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
AlAm	Allilamin
BP	Benzofenon
BPO	Benzoil Peroksit
BAK	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
CDTC	Siyanometildodesiltritiokarbonat
COOH	Karboksil
DMF	Dimetilformamit
DCC	N, N 'disikloheksilkarbodiimid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DMAAm	N, N-dimetil akrilamid
EB	Hızlandırılmış Elektron
ECM	Hücre Dışı Matris
ESR	Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
ITX	İzopropil Tiyokzanton
NHS	N-hidroksi süksinimid
NSF	National Science Foundation
NMP	Nitroksit Başlatıcılı Polimerizasyon
MBAA	N,N'- metilen bis akrilamid
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan

PC	Polikarbonat
PAA	Poli (akrilik asit)
PNiPAAm	Poli (N-izopropilakrilamit)
PMMA	Poli (metilmetakrilat)
PDMS	Poli (dimetilsiloksan)
PET	Poli (etilen teraftalat)
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
KRP	Kontrollü Radikal Polimerizasyonu
RAFT	Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarımı Polimerizasyonu
ROOH	Hidroperoksit
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskopisi-Enerji Dispersiv X-ışını
TBO	Toluidine Blue O
TGA	Termogravimetrik analiz
TCPS	Tissue culture polystyrene
UV	Ultraviyole
XPS	X-ışınları Foto ElektronSpektroskopisi

1. GİRİŞ

1960'lı yıllardan başlayarak teknolojinin ilerlemesiyle beraber ameliyat tekniklerinde, üretim teknolojilerinde ve malzemelerde önemli değişiklik ve ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu ilerlemelere paralel olarak biyomedikal alanında kullanılmak üzere üretilen malzemelerin sayısının artması ve geliştirilmesi, biyomateryal olarak adlandırılan malzemelerin üretilmesini sağlamıştır. Biyomedikal alanının amacı, insan vücudunda sakatlık, hastalık gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanan zararları teşhis etmek ve tedavi etmektir. Tüm tarih boyunca bu hususa özen gösterilse de bazı şekil kayıpları ve fonksiyon kayıplarının önüne geçilememiştir. Biyomedikal alanındaki ilerlemeler ile bu kayıpların azaltılmasında somut adımlar atılmaya başlanmıştır [1].

Kullanılacakları amaca ve yere göre farklı materyallerden üretilen biyomalzemelerin ve biyomateryallerin eldesinde kullanılan başlıca malzemeler seramikler, metaller, polimerler ve bu 3 malzeme grubunun karışmasıyla oluşturulan kompozit malzemelerdir. Çalışma alanlarındaki genişlik ve esnekliği, çok yönlülüğü, istenilen özelliklere göre hazırlanabilmesi ve kontrol edilebilirliğinin yanı sıra, düşük maliyeti polimerik materyallerin tercih sebepleridir. Bunlara ek olarak, uzun süre vücutta kalması gereken implant gibi malzemelerden, tek kullanımlık aparatlara polimerik malzemeler tercih edilen materyal olmuştur [2].

Yüzey özellikleri ve arayüz davranışlarına bağlı olarak performansı değişen polimerik malzemelerin geleneksel ve yeni uygulamalarda özelliklerinin saptanması için ayrıca hacmine, uygulama performanslarına da bakılmaktadır.

Polimerik materyallerin yüzeyleri performans açısından büyük önem arz etmektedir. Çünkü çevre ile ilk etkileşecek kısım yüzeydir. Genellikle hidrofobik ve inert olan polimerik malzemeler, hidrofilik yüzeyler de içerebilir. Bu hidrofobik yüzeyler, özellikle biyomedikal alanındaki uygulamalarda arzu edilmeyen hücre yapışması, kanın pıhtılaşması, protein adsorpsiyonu gibi olumsuz etkilere sebep olabilmektedir. Bu nedenden ötürü de polimerik malzemenin biyoyumluluğunu etkilemekte ve malzemenin, kullanım alanları ve uygulanmasında ciddi problemlere neden olabilmektedir [3].

Yukarıda anlatılan problemleri çözebilmek ve/veya önüne geçebilmek için yüzey modifikasyonu akla ilk gelen yöntemlerden biridir.

Biyomalzemelerin nanotopografik yüzey özelliklerinin hücrel etkileşim ve fonksiyonların düzenlenmesindeki görevlerini ve işlevlerini araştırmak doku mühendisliği yaklaşımında, fonksiyonel doku oluşumuna uyumlu ve kullanılabilir biyomalzemelerin geliştirilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu sayede, yakın gelecekte, elde edilecek kusursuz dokularla birlikte şu anda tercih edilen organ nakline gerek kalmayacaktır. Kültür ortamında hücrelerin doku oluşturacak şekilde geliştirilmesi değişken bir süreçtir. Bunu, birkaç saniyeden, haftalarca olarak tanımlayabileceğimiz bir yelpazede tanımlayabiliriz. Bunun nedeni, elde edilmek istenilen dokunun boyutu ve önemiyle alakalıdır. 0,0001 cm ile 10 cm arası değişen boyutlarda doku üretilmesi olağandır. Doku mühendisliği araştırmalarıyla ilgili olarak, doğal ortam koşullarının simüle edilmesi ve modellerinin oluşturulmasıyla ve bu ortama istenilen hücrelerin doku oluşturmak üzere tutturulmasında polimerler sıklıkla kullanılmaktadır [4].

Tokyo Kadınlar Tıp Üniversitesi'nden Okano ve grubu tarafından 2004 yılında öne sürülen yeni bir yaklaşım; doku oluşumunu tek hücreler yerine hücre tabakalarından oluşturma fikrine dayanıyor ve "hücre tabaka mühendisliği" (cell sheet engineering) olarak adlandırılıyor.

Hücre tabakalarının kırılmadan toplanabilmesi bu teknoloji ile mümkündür. Doğal ağ yapılarına zarar vermeden, bozmadan ve enzim kullanmadan toplamak, mümkündür. Hücre tabakalarının konuk dokulara, iskeleye gerek olmadan doğrudan transferi bu teknoloji ile sağlanabilir [5]. Sıcaklığa duyarlı doku kültür kapları içerisinde hazırlanan hücre tabakaları, sıcaklık değişimiyle kültür ortamına rahatlıkla alınabilmektedir. Poli (N-izopropilakrilamit) (PNiPAAm) gibi sıcaklığa duyarlı polimerler ile ve PNiPAAm' ın sıcaklığa bağlı olarak faz ayrımı gösterdiği de göz önüne alındığında, sıcaklığa duyarlı polimerlerin hidrofilik ve hidrofobik grupları arasında kurulan denge ile ve sulu çözeltilerinde bulanıklaşma noktasının gözlemlendiği ya da alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) gösteren yapılar olduğu söylenebilir. AKÇS 'nin üzerindeki sıcaklıklarda az miktarda su içeren bu yapılar, bu kritik sıcaklığın altına inildikçe de yüksek miktarda şişme özelliği gösterebilirler. Hatta çapraz bağlanma oluşumu da görülebilir [6].

Poli (etilen teraftalat) (PET) doku mühendisliği kapsamında yapılan araştırmalarda sıklıkla kullanılan, hidrofobik özellik gösteren, herhangi bir toksik etki göstermeyen, hücre kültüründe kullanılabilen bir sentetik polimerdir. PET dayanıklılık,

işlenebilirliğinin kolay olması, şeffaf özelliği ve termal direnci gibi özellikleri sayesinde biyomedikal endüstrisinde ve uygulamalarında, ayrıca ambalaj sanayi günlük ihtiyaçlar için de sık olarak kullanılmaktadır [7].

Bu gibi biyolojik alanlarda kullanılan materyallerin başarısı ve uyumluluğu, çok büyük oranda yüzey özelliklerine dayanır. Bu kapsamda, biyolojik ortamda bakteriyel enfeksiyonun önüne geçilmesi amacıyla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi, modifikasyonu ve geliştirilmesi bir gereksinim olarak öne çıkmaktadır. Malzemenin yüzey özelliklerinin yığın yapıyı etkilemesine izin vermeden değiştirilmesine yüzey modifikasyonu olanak sağlamaktadır. Bu sayede hedeflenen yüzey performansına ulaşılabilir. Bu elde edilen malzeme sayesinde, malzemenin geliştirilmesi bir gereksinim olmaktan çıkmaktadır. Düşük maliyet, sadece yüzeyde yapılan değişikliklerin başka bir avantajı olarak önem taşımakta ve öne çıkmaktadır. Farklı ve çok sayıda polimerde uygulanabilmesi ve dolayısıyla farklı alanlarda uygulamasının olması nedeniyle son yıllarda önemi bir kat daha artmaktadır.

Fiziksel kaplama, korona boşalması ve ozon, iyon demeti, radyasyon, kimyasal yöntemler, plazma ve UV ışınları ile başlatılabilen aşı polimerizasyonları, polimerlerin yüzey özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek için kullanılmaktadır. UV ışınları ile polimerizasyon, çok sayıda ve farklı yüzeye, monomere uygulanabilirliği, oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve kontrolü ile denetiminin kolay olması sebebiyle, yüzey modifikasyonunda tercih edilen yöntemdir. Yukarıda sayılan aşı polimerizasyon yöntemleri ile UV ışınları ile başlatılan aşı polimerizasyonu kıyaslandığında, UV ile başlatılan aşı polimerizasyonunda, aşılana zincirlerin yüzeye yakın ve sığ bölgede sınırlanmış olarak dağılması, reaksiyonun kontrolü, basit deney sistemleri, düşük maliyet ve sanayide kolay kullanılması gibi avantajları vardır. Belirtilen avantajları nedeniyle, yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntem UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu olarak öne çıkmaktadır [8].

Polimer substratın ve aşılana monomerin yapısına bağlı olarak değişen yöntemler kullanılarak UV ışınlarıyla aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerin içinde en temel olan, monomer çözeltisi içine foto başlatıcıların eklenmesi (benzofenon gibi) yoluyla gerçekleştirilen foto aşılama yöntemidir. Buna ek olarak, polimerizasyonun ilk basamağında plazma, UV ile ön muamele yapılan, ozon ile aktif grupların substrat yüzeyinde oluşturulduğu ve devamında gelen ikinci

basamak termal polimerizasyon ile aşılamanın gerçekleştirildiği yöntemler de sıklıkla ve yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

Hidrofobik polimer yüzeylerini hidrofilik ve polar yüzeylere dönüştürmede kullanılan yöntemlerden biri UV ışınlarıyla başlatılan aşılı polimerizasyondur. Kan damarlar yerine kullanılan tıbbi borular ve medikal alanda kullanılan kateterlerde kayganlıkla beraber yüksek hidrofiliklik önem taşıyan özelliklerdendir. Materyalin vücut tarafından kabul edilmesi ve uyumlu olmasıyla beraber, kan pıhtılaşması, protein absorpsiyonu gibi olumsuz, istenmeyen reaksiyonların engellemesi adına hidrofilik özelliğin iyileştirilmesi ön şarttır. Ayrıca bu, biyouyumlu özelliği arttırmak için de etkili bir yöntemdir.

Sunulan tez çalışmasında biyomalzeme yüzeylerinin doku uygulamaları için PET filminin yüzeyini sıcaklığa duyarlı polimer ile modifiye etmek amaçlanmıştır. İki ana kısımdan oluşan bu çalışmalar doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirildi. Sıcaklık duyarlı özelliği ve hücre tabaka özelliği kazandırabilme yeteneğinden ötürü N-izopropilakrilamit monomeri aşılama tercih edilmiştir. Bu çalışmada, konvansiyonel ve RAFT aracılı polimerizasyon ile PET film yüzeyinde PNiPAAm UV kullanılarak aşılanmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, PET yüzeylerin oksidasyonu ve hidrolizi sağlanmıştır. -COOH gurupları ile zenginleşmiş PET yüzeylere allilamin monomeri amidasyon reaksiyonu ile bağlanarak yüzeye $CH_2=CH-$ guruplar takılmış ve bu vinil grubu üzerinden NiPAAm aşılama serbest radikal polimerizasyonu ve Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarımı Polimerizasyonu (RAFT) ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise yüzeylerin modifikasyonu UV ışınlarıyla başlatılan aşılı polimerizasyon kullanılarak yapıldı. En verimli yüzey modifikasyonunu gerçekleştirebilmek için aşılama verimini etkileyen monomer derişimi, çözücü seçimi, başlatıcı miktarı ve ışınlama süresi gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir ve aşılama verimi gravimetrik ve spektroskopik olarak bulunmuştur. Aşılanmış yüzeylerin karakterizasyonu ATR-FTIR spektroskopisi, Raman, XPS, su temas açısı ölçümleri, SEM EDX, DSC, TGA ve kolorimetri yöntemleri ile yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

Malzeme bilimi ve biyoteknolojik alandaki son yıllarda olan gelişmeler, birbirini destekleyerek birçok alanda kullanılabilir, istenilen fonksiyonel yapı ve nitelikte olan malzemelerin tasarımına, sentezine, sınıflandırılmasına ve uygulamalarına imkân tanımaktadır. 18-19. yüzyıllarda tedavi amaçlı vücut içerisine yerleştirilen veya medikal uygulamalar için hazırlanan sentetik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllardan itibaren ise hızlıca geliştirilen birçok değişik malzemeler biyomedikal alanında kullanılmaya devam etmektedir.

Yaşayan sisteme yerleştirilerek doku ve organ işlevlerini tamamen veya kısmen üstlenerek tasarlanmış malzemelere biyomalzeme adı verilmektedir. Bu malzemelerin; biyolojik açıdan uyumluluğu, kimyasal yönden atıl ve kararlı olması, yoğun bir yaşam uyumu sağlayabilmesi, karsinojenik ve toksik olmaması, yeterli mekanik özelliğine sahip olması, uygun yoğunluk ve ağırlığa sahip olması, fabrikasyon kolaylığı ve çok sayıda işlenebilmesi, ekonomik olması istenmektedir. Biyomalzeme endüstrisinde en çok polimer esaslı malzemelerin üretimi yapılmaktadır. Araştırmacılar polimer malzemelerin yapısının dokulara benzerliliği, yüksek biyouyumluluk ve elastiklik kabiliyet nedeni ile bu alanda çalışmaya sevk edilmişlerdir [10].

20. yüzyıl başlarından bu yana tıbbi çalışmalarda ilerlemelere paralel olarak, çeşitli hastalıklar, kazalar ve yaşlılık gibi nedenlerle işlevini yerine getiremeyen insan vücudunun bazı organlarının yerine bir yedeğinin oluşturulması gündeme gelmiştir. Uzmanlar biyomalzemeyi önce 1900'lü yılların başlarında kırık kemiklerin hızlı bir şekilde iyileşmesi için kullanmıştır. Daha sonra cerrahi tekniklerin ve malzeme mühendisliğinin ilerlemesiyle birlikte 1950'li yıllarda yapay damar çalışmaları, 1960'lı yıllarda ise yapay kalp kapakçıkları ve yapay kalça eklemlerinin üretilmesi çalışmalarında da kullanılmıştır. Biyomalzemeler esas olarak medikal uygulamalarda kullanılmaktadır [11]. Biyomalzemelerin güncel bir tanımı canlı yapının bir parçasını veya tümünü oluşturan ve doğal fonksiyonu yerine getiren ya da fonksiyonu arttıran vücut sıvısı ile temas halinde olan biyomedikal cihaz şeklinde yapılabilir. Ancak, yıllardır üzerinde çalışılmasına rağmen biyomalzemelerin tam anlamıyla ifade edilmesi hala tartışma konusudur [12]. Örneğin, vücut sıvısı ile temas halinde olmayan işitme cihazı ve yapay uzuvlar (kol, bacak vb.), dış protezler

ya da cihazlar bu tanımlamanın dışında kalmaktadır. Bunun yanı sıra, vücut sıvısı ile temas halinde olmasına rağmen canlı sistemin yerine kullanılmaya ya da fonksiyonu arttırma görevi olmayan sadece cerrahi uygulamalarda kullanılan aletler de bu tanımlamanın dışında kalmaktadır. Bu malzemelerin tamamı biyomalzemeleri oluşturmaktadır [13].

Biyomalzemeler uygun mekanik özelliklere sahip olsa da, uzun ömürlü ve fonksiyonel olabilmesi için tasarım, sentez ve üretim aşamalarında oldukça emek ve çaba gerektirmektedir. Uygun fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra bir biyomateryal, biyouyumlu olmalı ayrıca toksik ve kanserojen etki göstermemelidir. Biyomalzemeler kullanım yerine ve amacına göre farklı malzemelerden üretilmektedir. Biyomateryal yapımında kullanılan başlıca malzemeler polimerler, metaller, seramikler ve bunların karışımıyla oluşan kompozitlerdir [2]. Tablo 2.1’de bu malzemeler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Tablo 2.1. Biyomalzeme yapımında kullanılan malzemeler [2].

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
Polimerler (naylon,silikon,poliester, politetrafloroetilen, v.b)	esnek, üretimi kolay	güçlü değil, zamanla deforme olabilir, bozunabilir	ameliyat iplikleri, kan damarları, kulak, burun ve yumuşak dokularda, kalça ve diz protezi
Metaller (Ti ve alaşımları, Co-Cr alaşımları, paslanmaz çelik, Au, Ag, Pt v.b)	güçlü, dayanıklı, biçimlendirilebilir	yoğun, yapımı zor, korozyona uğrayabilir	Eklem protezleri, kemik protez ve vidaları, diş kökü implantları, ameliyat dikiş telleri
Seramikler (aluminyum oksit,hidroksi apatit ve karbon içeren kalsiyum fosfat)	çok iyi biyouyumlu, inert, basınca dayanıklı	kırılgan, esnek değil, yapımı zor	kalça kemiği protezleri, dental ve ortopedik implant kaplamaları
Kompozitler (dolgu maddesiyle kuvvetlendirilmiş polimerler)	güçlü, amaca göre hazırlanabilir	yapımı zor	eklem protezleri ve kalp kapakçığı

2.1.1. Polimerik Biyomalzemeler

II. Dünya savaşı sonrası polimerik malzemelerin biyomedikal alanda kullanımı, yapılan araştırmalar ve ihtiyaçların sonucunda hızlı şekilde artmıştır. Polimerik yapıların kullanıma uygun olarak değişik yapılarda rahatlıkla hazırlanabilmeleri, metallerle karşı vücut içinde paslanmamaları -bu durum parçalanmadıkları anlamına gelmez- doğal dokulara benzerlikleri ayrıca heparine benzer maddelerle bağlanabilme olasılıkları ve yoğunluklarının doğal dokuların yoğunluklarına yakın olması gibi pek çok avantajlarında dolayı bu grubun biyomalzemeler arasında en geniş kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır [3].

Poli(etilenteraftalat) (PET), polietilen (PE), poli(vinilklorür) (PVC), polipropilen (PP), poli(metilmetakrilat) (PMMA), polistiren (PS), poliüretan (PU), doğal ve sentetik kauçuk, silikon ve polikarbonatlar (PC) tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılan polimer örnekleridir. Bu polimerlerin en önemli kullanım alanları ise kateterler, damar nakli, diyaliz aleti bileşenleri, kalp kapakçıkları, oküler implantlar, ameliyat iplikleri, ve ortopedik bileşenlerdir. Yaygın kullanım alanına sahip olmalarına rağmen polimerik malzemelerin mekanik güçlerinin düşük olması ve zamanla parçalanmaları bu malzeme türünün dezavantajlarıdır [14]. Medikal uygulamalarda kullanılan dört grupta sınıflandırdığımız biyomateryallere karşı oluşan biyolojik tepkiler büyük ölçüde biyomateryallerin yüzey kimyası ve yapısı ile kontrol edilmektedir. Örneğin, yapay kalp-kapaklarının antitrombotik özelliğe sahip olmaları malzemenin yığın yapısına bağlı olarak kısmen ayarlanabilirken söz konusu biyomateryalin işlevini yerine getirmesinde yüzey karakteri önemli bir rol oynamaktadır. Kimyasal ve fiziksel yollarla değişim göstermiş polimerlerin yüzeylerinde hücre tepkimelerine rastlanabilir [15].

2.1.2. Polimerik Biyomalzemelerde Olması Gereken Özellikler

Biyomalzemeler doğrudan veya dolaylı olarak vücutla temasa geçen malzemeler olduğu için taşınması gereken ilk özellik biyoyumluluktur. Kalp kapakçığı, kanla doğrudan temas eden yapay damar, kalp-akciğer makinaları, kateter, kalp ve böbrek gibi uygulamalarda, kanın pıhtılaşmasına mani olacak özelliklerin de biyomalzemedeki bulunması gerekmektedir. Bu özelliklerin yanısıra, biyomalzemelerin yerine geçeceği ya da işlevini üstleneceği dokuyla esneklik, dayanıklılık, sertlik ve yoğunluk gibi mekanik ve fiziksel özellikleri de benzer

olmalıdır. Eğer diş, deri ve göz gibi bölgelerde kullanılacaksa estetik ve optik özellikleri de göz önüne alınmalıdır.

Ayrıca bu materyallerin medikal saflıkta, sterilize edilebilir olması, yüksek kalitede üretilmesi ve uygun bir şekilde tasarlanımı da gerekmektedir. Son olarak biyomalzemeler, üretim sırası veya sonrası vücutta bozulmamalıdır ancak doku mühendisliği ve ilaç salım sistemleri gibi bazı uygulamalarda biyobozunurluk özel olarak istenmektedir.

2.2. Doku Mühendisliği

Doku mühendisliği, hiç kuşkusuz günümüz biyotıbbının en popüler alanlarından birisini oluşturmaktadır. Doku mühendisliğinin iki temel hedefi vardır: Doku rejenerasyonu ve organ değişimi (biyo-yapay organlar). Dokular in-vivo ortamda rejenerere edilebildiği gibi, in-vitro koşullarda da yeniden yapılanabilir. Böylelikle yakın bir gelecekte mühendislik harikası dokular sayesinde organ nakline gerek kalmayacağı beklenmektedir. Hücrelerin kültür ortamında dokuları oluşturacak şekilde geliştirilmesi, birkaç saniye sürebileceği gibi haftalarca uzayabilen bir işlem de olabilir. Bu da dokunun tipiyle ve boyutlarıyla yakından ilişkilidir [4].

“Doku mühendisliği” terimi ilk olarak 1987’de California niversitesi’nden (San Diego) Dr. Yuan Cheng Fung tarafından NSF’nin (National Science Foundation) bir toplantısında dile getirilmiştir. Bilimsel çevrelerin “doku mühendisliği” konusuna odaklanmasında ise 2 makale çok etkili olmuştur. Bunlardan biri Nerem tarafından 1991 ’de “hücre mühendisliği” konusunda, diğeri ise Langer ve Vacanti ’nin 1993 ’te Science dergisinde “doku mühendisliği” başlığı altında yayınladığı makalelerdir [16].

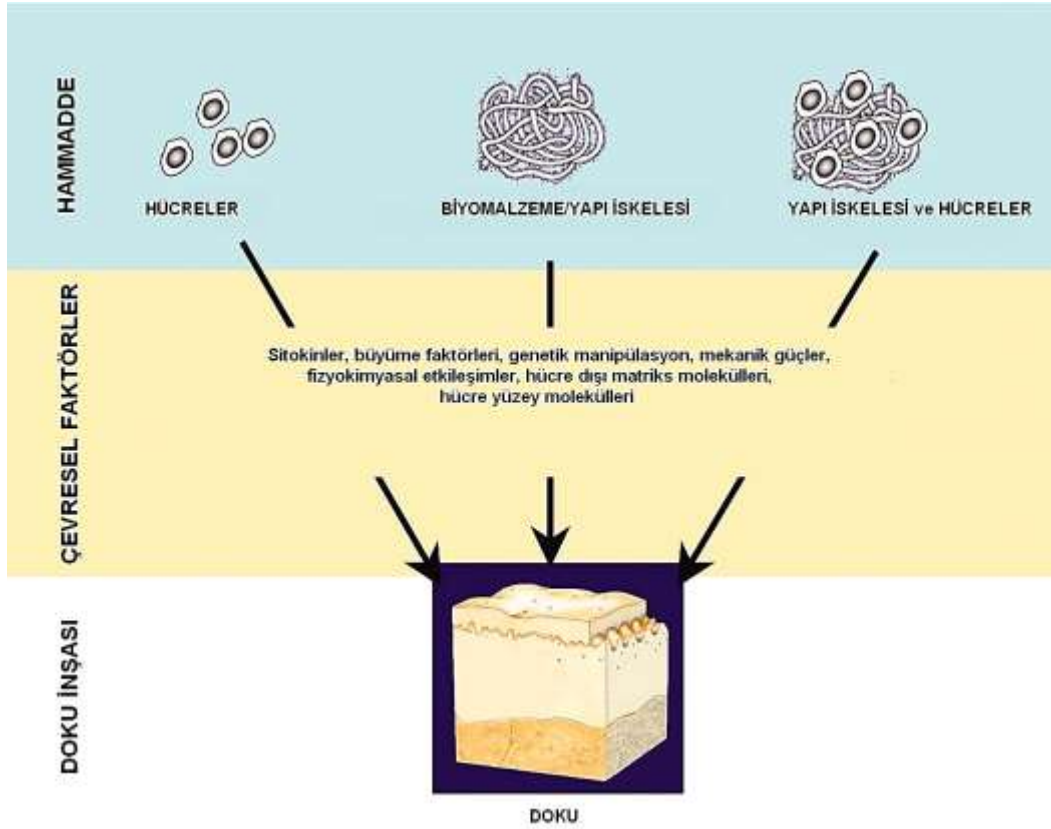
Mühendisler, temel bilimciler, malzeme bilimcileri, klinisyenler ve hücre biyologların ortak çalışmalarıyla zamanımızda doku mühendisliği bütünüyle disiplinler arası bir alan olmuştur. Klinik alışmalar pankreas, kıkırdak ve geçici karaciğer-destek sistemleri konusunda halen devam etmektedir. Araştırmacılar yoğun biçimde kornea, kemik, kalp kapakçıkları, karaciğer, sinir, damarlar, boşaltım sistemi ve birçok yumuşak doku ile çalışmalarını sürdürmektedirler.

Doku mühendisliği için değişik tanımlamalar yapılmaktadır. Ancak, en kabul gören tanım şudur: biyomalzeme, hücre ve biyosinyal moleküllerini tek başlarına veya birlikte kullanarak canlı dokuların tamiri veya yeniden yapılanması için kimya,

biyoloji ve mühendislik ilkelerinin uygulanmasıdır. Bu tanıma göre doku mühendisliği için 4 yaklaşım bulunur. Birinci yaklaşım yeni dokunun oluşumu için yalnızca biyomalzeme kullanırken, “hücre nakli” olarak adlandırılan ikinci yaklaşım yalnızca hücreleri kullanarak tedaviyi gerçekleştirmeyi amaçlıyor. Hücreler, canlı dokulardan yalıtılan hücreler olabileceği gibi, genetik olarak işlem görmüş hücreler de (bu durum gen tedavisi olarak adlandırılır) olabilir. Üçüncü yaklaşım ise, biyomalzeme ile biyosinyal moleküllerini (yapışma ve büyüme faktörleri) kullanıyor. Dördüncü yaklaşım (ki, bu üzerinde en çok çalışılan yaklaşımdır) biyomalzeme, hücre ve biyosinyal moleküllerinin üçünü bir arada kullanarak doku oluşturmayı hedefler. Hücre üremesini yeni doku veya organları oluşturacak şekilde yönlendirmek ve gerekli mekanik desteği sağlamak için biyomalzemelerden 3-boyutlu doku iskeleleri (tissue scaffold) üretilir. Ayrıca gerçek doku mikroçevresindeki mekanik kuvvetlere benzeyen etkilerin sağlanması için farklı biyoreaktörler kullanılır [17].

Çalışmayan ya da kayıp bir doku nasıl yenilenebilir? Bu soruyu cevaplamak için doku rejenerasyonunda etkin parametrelerin incelenmesi gerekiyor. Doku rejenerasyonu için gereken parametreler şunlardır;

- Hücreler
- Doku yapı iskeleleri (scaffold)
- Biyosinyal molekülleri (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Doku mühendisliği ve doku inşası [17].

2.2.1. Hücreler

Doku oluşumunu sağlayabilecek olan hücreler 4 gruba ayrılırlar:

- 1) Ototograft Hücre: Hastanın kendisinden alınarak hastaya implante edilen hücrelerdir.
- 2) Allograft hücre: Başka insandan alınıp ve hastaya implante edilen hücrelerdir.
- 3) Xenograft Hücre: Hayvanlardan alınarak hastaya implante olan hücrelerdir.
- 4) Kök Hücre: Kök hücreler, organizmadaki her hücre, doku ve organın kaynağıdır.

Kök hücre, mitoz bölünmeyle özelleşmiş hücre tiplerine farklılaşabilen ve kendini yenileme yeteneğine sahip olan, bütün çok hücreli canlıların doku ve organlarını oluşturan ana hücre türleridir. Kök hücre basitçe düşünüldüğünde yaşamın kaynağıdır.

Vücudumuz sistemlerden, sistemler organlardan, organlar dokulardan, dokular ise hücreler ve hücre dışı matristen (ECM) oluşuyor. Hücrelerin bir araya toplanması ve doku yenilenmesinin gerçekleşmesinde ECM' nin önemi pek çok araştırmacı

tarafından vurgulanmıştır. Hücre dışı matris, hücreler için üç-boyutlu bir mikro çevre oluşturur. Hücrelere fiziksel bir destek sağlamasının yanı sıra hücre-hücre etkileşimlerini organize eder ve hücrelerin yapışması, göçü, çoğalması, farklılaşması ve matris birikimi için çeşitli biyokimyasal ve biyofiziksel uyarıları yapar. ECM, ipliksi (fibröz) proteinler ve glikozaminoglikan yan zincirlerine sahip proteoglikanların fiziksel ve kimyasal olarak çapraz bağlanmasıyla oluşmuş bir ağ yapısına sahiptir. Ayrıca çeşitli moleküller (örneğin büyüme faktörleri, sitokinler) ve iyonlar da bu ağ yapıya bağlanmıştır. ECM proteinleri temel olarak 20'den fazla farklı türdeki kollajen, elastin, fibronektin ve lamininden oluşmaktadır. Doğal ortamda, yani vücut içerisinde bu makromoleküler yapıdaki ECM bileşenleri hücreler tarafından sentezleniyor ve daha sonra doku gelişimi ve onarımı boyunca matrisi oluşturmak üzere düzenleniyorlar.

Doku rejenerasyonu için hücreleri destekleyen yapının (ekstraselüler matris ECM) rekonstrüksiyonu, dokuyu oluşturan hücrelerin sayısının artırılması kadar önemlidir. İlaveten büyüme faktörleri de doku rejenerasyonu için gerekmektedir. Hem hücresel hem de genetik boyutta doku rejenerasyonunun mekanizması incelenmiş ve gerek insanda gerek hayvanda olsun, her organizmada esasında aynı olduğu görülmektedir. Her durumda doku rejenerasyonunun önemli ve anahtar görevi "kök hücreler" aittir [18].

2.2.2. Doku İskelesi

Doku iskeleleri ECM 'nin taklit edilmesiyle tasarlanan yapılardır. Kısaca, yapay bir "hücre dışı matris" gibi düşünülebilirler. Doku mühendisliğinin üç esas bileşeninden biri olan doku iskeleleri, hücreler için uygun yapışma yüzeyi oluşturmalarının yanı sıra, mekanik dayanım sağlamakta, fizyolojik ve biyolojik değişikliklere cevap vermek için çevre doku ile etkileşimin kurulmasına yardımcı olmakta; ayrıca gerçek hücre dışı matrisin yeniden oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

Üç boyutlu biyomalzeme yapı iskeleleri, hücrelerin bağlanma substratı olarak görev yapmaktadırlar. İskelelerin biyolojik ve kimyasal özelliklerinin, mimari yapısıyla hücre canlılığının korunmasında, hücresel işlevlerin ve morfogenezinde temin edilmesinde önemi büyüktür. Bu iskeleler, vücudun belli bir bölgesine hücrelerin aktarımında bir nakil aracı halinde tasarlanmakta, ayrıca oluşan yeni dokuların,

yeterli seviyede mekanik bütünlüğe sahip olana kadar geçecek süre içerisinde in-vivo mekanik etkilere dayanmasını sağlamaktadırlar.

Doku iskelesi üretiminde kullanılacak malzemelerin seçimi çok önemlidir. Malzeme biyouyumlu olmalı, yani vücut içine yerleştirildiğinde istenmeyen doku tepkilerine yol açmamalı ve aynı zamanda hücre yapışmasını ve işlevini artırıcı yüzey kimyasına sahip olmalı. Hücreler yeni ECM oluşturacak kapasiteye ulaştıklarında iskeleye ihtiyaç kalmayacağından, doku iskelesinin vücut ortamında parçalanabilen bir malzemedan (biyobozunur malzeme) üretilmesi şartı vardır. Malzeme parçalanırken biyouyumluluğunu kaybetmemeli ve zehirli ürünler oluşturmamalıdır. Ayrıca, hücrelerin ve besinlerin geçişini sağlayacak gözenekli yapıda olmalı. Bu özelliklere sahip malzemeler arasında doğal polimerler (kollajen, kitosan, hyaluronik asit, aljinat), biyoseramikler (trikalsiyum fosfat, hidroksiapatit) ve bu malzemelerin bileşimi ile oluşan kompozit malzemeler sayılabilir. Adı geçen malzemelerin işlenmesi sonucu üretilen doku iskeleleri, gerek kimyasal bileşim, gerekse fiziksel yapı bakımından doğal ECM' nin yapısını ve biyolojik işlevini mümkün olduğunca iyi bir şekilde taklit etmelidir [19].

2.3. Sıcaklık-Duyarlı Polimerler ve PNiPAAm

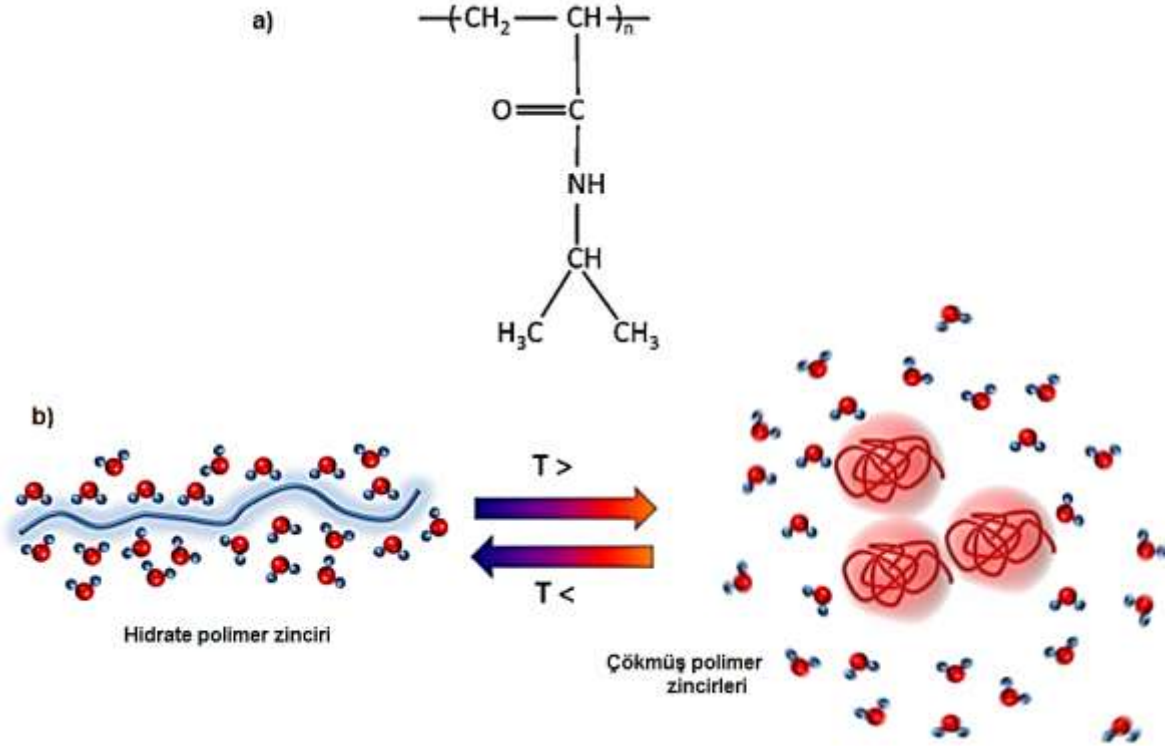
“Duyarlı” polimerler pH, sıcaklık, ışık ve elektriksel alan gibi çevresel koşullardaki değişimlerin olduğu durumlarda geri dönüşümlü olarak keskin yapısal değişimleri gösteren polimerler olarak adlandırılırlar. Tepki duyarlı polimerler arasında ortam değişiminde kontrolünün kolaylığı da düşünülürse en çok kullanılanları, sıcaklık-duyarlı polimerlerdir. Gerek biyomühendislik alanında gerekse ilaç salım sistemlerinde pek çok sıcaklığa duyarlı polimer tipleri kullanılmaktadır. Fakat poli(N-izopropilakrilamid) üzerinde en çok çalışma yapılarak öne çıkmaktadır. Bunun nedeni sıcaklık değişimi esnasında polimerin yapısında gerçekleşen akut faz değişiminin insan vücut sıcaklığına yakın sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. İlk sıcaklığa duyarlı akrilamid polimer türevi Heskins ve ark. tarafından [20], radikal polimerizasyon metodu ile PNiPAAm polimerin hazırlanışı ile başlamıştır. PNiPAAm düşük sıcaklıklarda suda kolay çözünen, ancak sıcaklık AKÇS noktasının üzerine çıkınca çökelen sıcaklığa duyarlı bir polimerdir. Su içerisinde PNiPAAm 32°C'lik AKÇS sıcaklığında faz değişimi göstermektedir. AKÇS terimi IUPAC tanımına göre,

bir karışımın çözünmemiş halden tamamen çözünmüş hale geçebileceği alt sıcaklık sınırı olarak tanımlanmaktadır.

PNiPAAM 'ın AKÇS noktası 32-33 °C'dir. PNiPAAM 'ın sulu çözeltileri çok küçük sıcaklık değişimlerine tepki olarak çok hızlı ve geri dönüşümlü hidrasyon-dehidrasyon değişiklikleri gösteren bir faz ayrılma davranışı sergiler. AKÇS (32 °C) 'nin altındaki PNiPAAM, suda çözünür ve hidrofilik davranışı ile uzun zincirli bir formda bulunur. Ortam sıcaklığı 32 °C'nin üzerine çıkınca zincire bağlı su kaybı ile bir faz ayrımı oluşur bulutsu ve çözünmeyen bir çözelti oluşur ve PNiPAAM zincirleri yoğunlaşıp sıkışmış bir hale gelerek hidrofobik polimer çöker. Ortam sıcaklığının AKÇS altına düşürülmesi halinde ise, polimer zincirlerinin hidrasyon sonucu genişleyip açılması ile yapı hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir [21].

PNiPAAMı kullanışlı kılan özelliği AKÇS derecesinin oda sıcaklığı ve insan vücut sıcaklığı arasında olmasıdır ve bu polimeri biyomedikal uygulamalara faydalı hale getirmektedir. PNiPAAM yapısında -NH ve C=O olmak üzere hidrofilik gruplar ve -izopropil biçiminde bir hidrofobik grup içermektedir. Genel olarak, PNiPAAM 'ın suda sergilenen faz değişimi sıcaklık-bağımlı hidrojen bağı oluşması ve moleküller arası hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla gerçekleşmektedir [22]. Su, oda sıcaklığında amid gruplarıyla hidrojen bağı yoluyla iyi bir çözücü gibi davranıyor. AKÇS 'nin üstünde, polimer içi ve dışı hidrojen bağları ve polimer-polimer hidrofobik etkileşimler etkindir. AKÇS üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen dehidrasyon ağırlıklı olarak moleküller arası hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşirken, AKÇS altındaki sıcaklıklarda hidrojen bağları ve su-polimer arası moleküler etkileşimler polimer zincirinin hidrasyonunu sağlarlar.

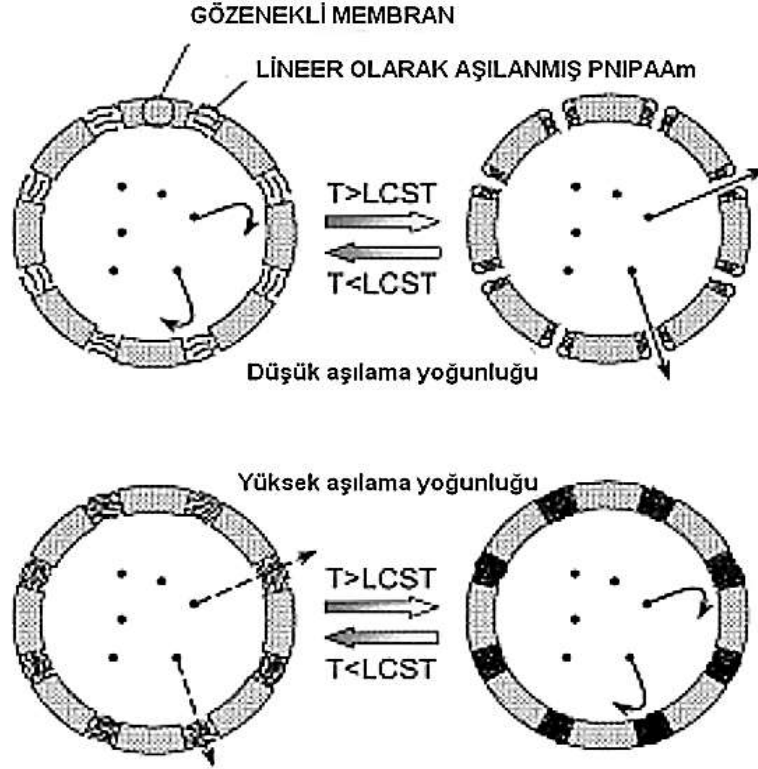
PNiPAAM'ın değişen ortam sıcaklığına karşı davranışı Şekil 2.2 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. a) PNiPAAM yapısal formülü b) AKÇS altında ve üzerinde su içerisinde çözünme/çözünmeme (açılma/büzülme) durumunun gösterilmesi.

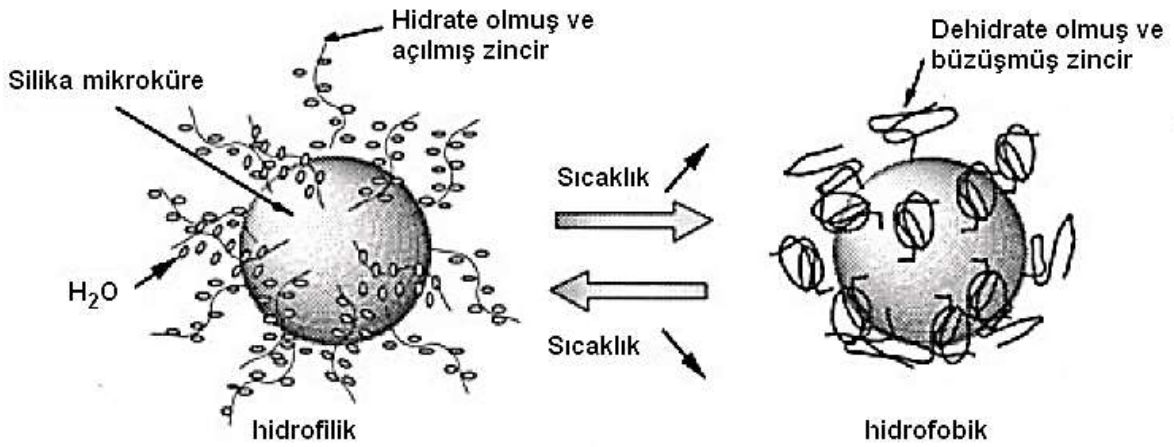
2.3.1. PNiPAAM Uygulamaları

Tekstil veya plastik kökenli yüzeylere kaplanan PNiPAAM ile farklı malzemelere sıcaklık-duyarlı özellik kazandırılabilen ve bu sayede malzemelerin çeşitli alanlarda kullanım potansiyeli ortaya çıkartılabilmektedir. Buna ek olarak vücut sıcaklığı ve hücre kültürü ortam sıcaklığına yakın bir AKÇS değerine sahip oluşu kontrollü kromatografik uygulamaları, doku mühendisliği uygulamaları ve ilaç salım sistem uygulamaları için kullanıma uygun bir yapı oluşturmaktadır [23]. Chu ve ark., bir çalışmada gözenekli bir yapıda olan poliamid mikro kapsüllerine PNiPAAM kaplayarak mikro kapsül substratında sıcaklık-kontrollü geçitler oluşturmuş ve kontrollü ilaç salımı gerçekleştirmişlerdir [24](Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Yüksek ve düşük ve aşılama yoğunluğu ile hazırlanan “sıcaklık-duyarlı geçit” içeren mikro-kapsüllerden kontrollü ilaç salımı [24].

Kromatografik uygulamalarda kullanılmak üzere silika boncuklar üzerine kaplanan PNIPAAm kopolimerleri kolon dolgu materyali olarak kullanılmış, farklı biyomoleküller için tutulma süreleri belirlenerek sadece sıcaklıkta gerçekleştirilen değişimlerle mobil fazda bir değişikliğe gidilmeksizin karışımdan istenen biyomolekülün elüsyonu mümkün hale getirilmiştir [25](Şekil 2.4).



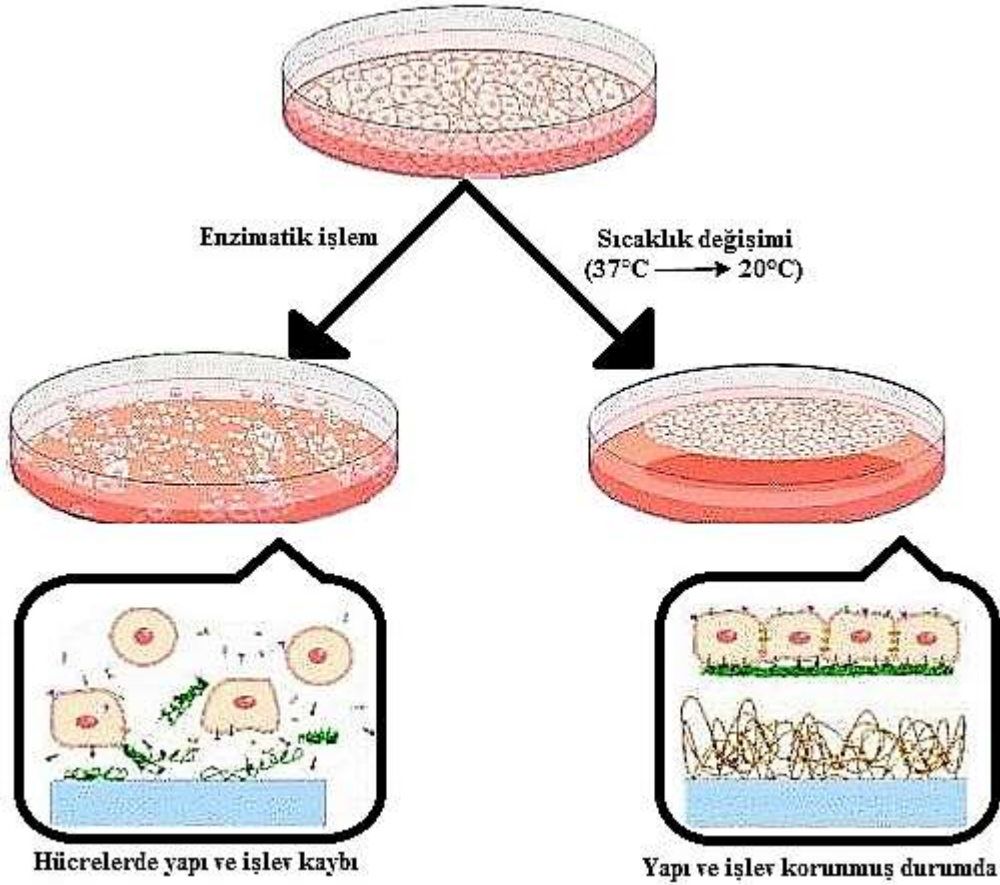
Şekil 2.4. Kolon kromatografisi için sabit faz olarak PNIPAAm aşılansız silika mikroküreler [25].

Doku mühendisliği uygulamalarında PNiPAAm bazlı sıcaklık-duyarlı polimerlerinin en geniş kullanımı hücre kültürü için sıcaklık-duyarlı yüzeyler oluşturulması biçiminde gerçekleşmiş ve “hücre tabakası mühendisliği” kavramı ortaya çıkmıştır.

2.4. Hücre Tabaka Mühendisliği

İlk olarak, Tokyo Kadınlar Tıp Üniversitesi’nde Okano ve grubu tarafından 1990 yılında öne sürülen bir yaklaşım olan doku oluşumunu tek hücreler yerine hücre tabakalarından oluşturma fikrine dayanmakta ve “hücre tabaka mühendisliği” (cell sheet engineering) olarak adlandırılmaktadır.

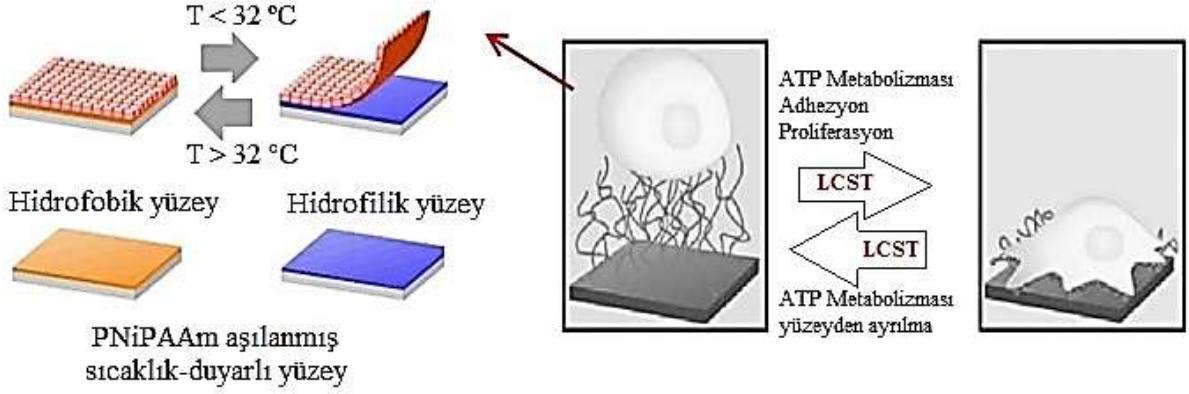
Genellikle, hücreler TCPS (Tissue culture polystyrene: doku kültürü polistireni) üzerinde tam yayılım gösterene kadar yapışır, yayılır ve üretilir. Yüzeyi tam olarak kapladıklarında artık o yüzey üzerinde daha fazla üreyemeyecekleri için yüzeyden kaldırılmaları gerekir. Yüzeyden kaldırma işlemi, tripsin ve dispaz gibi protein zincirlerini kıran (proteolitik) enzimlerin kullanımını gerekli kılar. Bu enzimler, hücre yapışma moleküllerini ve ECM 'yi hücrelerden ayırırlar. Böylelikle işlem sonrasında tek tek hücreler elde edilir [23]. Acaba hücreleri tabaka halinde yüzeyden kaldırabilmek mümkün olabilir mi? Bu soruya yanıt arayan araştırmacılar, enzim kullanmadan hücre tabakalarını yüzeyden ayırmak için en yararlı yöntemi “sıcaklık-duyarlı polimerler” le yapabileceklerini düşünmüşlerdir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Hücre tabakalarının enzimatik işlemler ve sıcaklık-kontrollü ayrılması.

2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Yüzeylerde Hücre Tutunma ve Ayrılması

Sıcaklığa duyarlı yüzeylerde gerçekleştirilmiş hücre kültürü sistemlerinde sıcaklık değişimine bağlı olarak hücrelerin yüzeyden ayrılmasının, ilk olarak sıcaklığın AKÇS altına düşürülmesi ile polimer zincir yapısında gerçekleşen hidrasyona bağlı pasif adım ve bunu takip eden hücresel metabolizma ve hücre iskeletindeki değişimleri içeren aktif adımı içeren iki adımlı bir mekanizma sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir [24]. Yüzey hidrofilitesi arttıkça hücrelerin kademeli olarak morfolojik değişime uğrayarak yüzeyden ayrıldıkları görülmüştür. Aktif adımda hücre metabolizmasının devrede olduğu, ortama eklenen ATP sentezi inhibitörleri varlığında ayrılmanın durduğunun gözlemlenmesi ile de kesin olarak belirlenmiştir [26] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Sıcaklık-duyarlı yüzeylerden aktif biçimde hücre tabakası ayrılması [27].

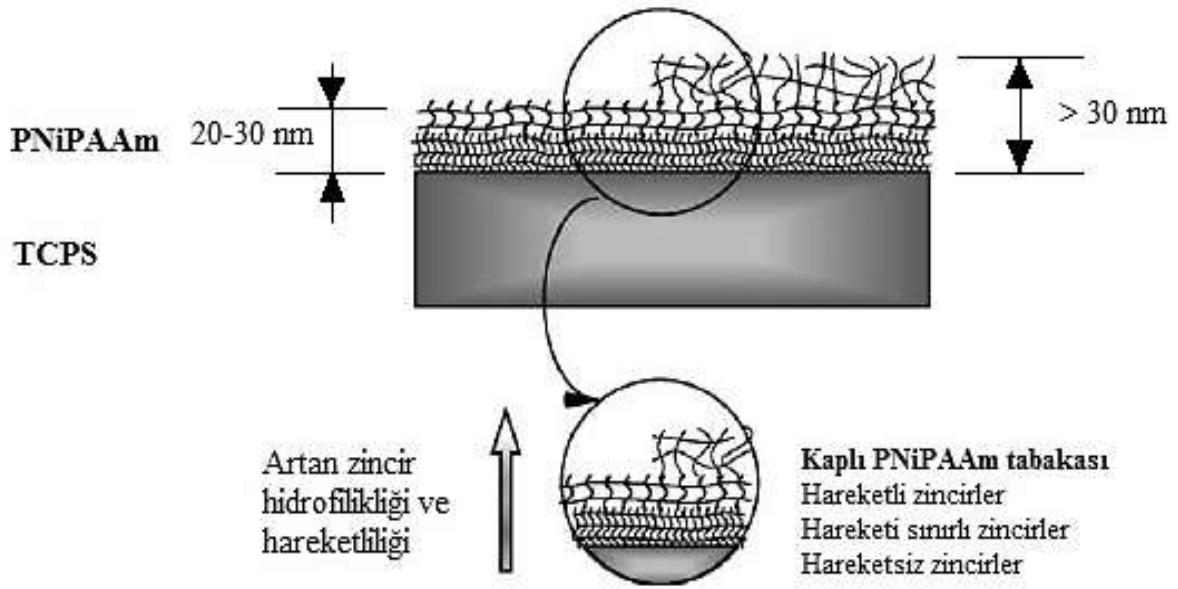
2.4.2. Sıcaklığa Duyarlı Polimerlerin Yüzeye Kaplanması

Bu noktadan sonra uygulamaya geçebilmek için “yüzey modifikasyon teknolojisi” devreye girmektedir. “Yüzey teknolojisi” kullanılarak, organik malzemelerin yüzeyine aşılama ile herhangi bir polimeri kaplamak mümkündür. Okano ve grubu, biyomimetik yüzey teknolojisini kullanarak, polistiren doku kültür kaplarının yüzeyine poli (N-izopropil akrilamid)’i kaplamışlar. Uygulamadaki kritik nokta kaplamanın kalınlığı 20-30 nm kalınlıktaki polimer tabakası, kültür ortamının sıcaklığının değiştirilmesiyle hücrelerin kap yüzeyine yapışmasına ve yüzeyden kopmasına izin vermektedir. $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yani pek çok hücrenin üreyebildiği sıcaklıkta kültür kabının yüzeyi hidrofobiktir. Bu sıcaklıkta hücreler yüzeye yapışır, yayılır ve çoğalırlar. Hücre üremesi tamamlandığında, yani kap yüzeyinin tamamı hücrelerle kaplandığında sıcaklık $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altına düşürülür ve yüzey hidrofilik hale gelir. Böylelikle, şişen yüzey üzerinden herhangi bir enzime gerek duyulmadan hücreler kalkar. Hücre bağlantıları ve hücreler arasında birikmiş matris (ECM) bozunmadığından, hücreler tabaka halinde elde edilir. Canlı olan bu hücre tabakası diğer bir kültür kabına veya vücut içindeki doku yüzeyine aktarılabilir. Ayrıca, hücre tabakaları, birbiri üzerine yerleştirilerek 3-boyutlu yapılar da elde edilebilir. Bu yöntem, farklı hücre tabakalarını birleştirerek yeni bir organ oluşturmaya izin veren şu andaki tek yöntemdir [28].

Yukarıda kaplama kalınlığının yöntemin başarısı için kritik nokta olduğunu söylemiştik. Bu durum, yüzeydeki polimer yoğunluğuna bağlı olarak polimer zincirlerinin hidrofiliğinin ve hareketliliğinin değişmesinden kaynaklanıyor. Artan kalınlıkta zincir hidrofiliği ve hareketliliği artmaktadır. Zincir hareketinin minimum

olduğu 20 nm 'nin altındaki kalınlıklarda hücreler yüzeye yapışıp üreyebiliyor ancak sıcaklığın düşürülmesiyle yüzeyden kaldırılamıyorlar. Tabaka kalınlığı 30 nm 'den fazla olduğunda ise artan zincir hareketliliği nedeniyle hücreler yüzeye yapışmıyorlar. Sonuç olarak her iki durumda da hücre tabakası üretmek mümkün olmuyor [27] (Şekil 2.7).

Hücre tabakalarıyla doku/organ oluşumu pek çok avantaja sahiptir. Örneğin, klinikteki ilk uygulama olan, sıcaklık-duyarlı kültür kaplarında hazırlanan insan epidermal hücre tabakaları yaralara çok iyi yapışmıştır. Böylelikle hastaya nakledilen dokuların ameliyat iplikleri ile tutturulmasına gerek kalmıyor. Birden fazla ve değişik özellikteki hücre tabakaları üst üste dizilerek 3-boyutlu dokular hazırlanabilmektedir. Göz hastalıklarının tedavisinde, dişeti ile ilgili hastalıklarda, kalp yamalarında ve mesane onarımında hücre tabakalarıyla başarılı sonuçlar alınmaktadır [25].



Şekil 2.7. PNiPAAm ile aşılınmış polimer yoğunluklarının hücre yapışkanlık üzerinde etkisi [27].

Ayrıca Rosiak ve arkadaşları doku mühendisliği uygulamaları için poli [(trietilen glikol)metakrilat] aşılı olarak termo duyarlı PP yüzeyler geliştirmişlerdir. Konfokal Raman mikroskopi ölçümleri ile 10-14 µm kalınlıkta aşılı tabakalarının fibroblast dokuların üretilmesinde ve salınmasında kullanabileceklerini göstermişlerdir [29].

2.5. Yüzey Modifikasyonu

Biyomalzeme ile biyolojik çevre (kan, vücut sıvısı ve yumuşak/sert doku vb.) arasında substrat yüzeyinde etkileşim ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı, canlı dokuların biyomalzemeye karşı malzemenin morfolojisi, kimyasal bileşim, yüzey enerjisi, hidrofobik veya hidrofilik olma, temizlik, korozyon direnci gibi substratin yüzey özelliklerine göre biyolojik tepki oluşturulmaktadır. Örneğin, pürüzsüz ve düzgün yüzeylerin pürüzlü yüzeylerden daha antitrombojenik olmasına göre hidrofilik yüzeyler hidrofobik yüzeylerden daha yüksek kan uyumluluk göstermektedir.

Biyomalzemenin yüzey modifikasyon düşüncesi kolaydır. Malzemenin sadece dış yüzeyi spesifik biçimde modifiye edilirken, biyomalzemenin sahip olduğu esas yığın özellikleri korunmaktadır. Eğer yüzey modifikasyonu böyle gerçekleştirilirse malzemenin mekanik özellikleri değişmeden kalır. Ancak, biyomalzeme ile canlı doku ara yüzeyinde biyouyumluluk ilerleyebilir [30]. Son zamanlarda, biyomalzemelerin yüzey modifikasyonu çok ilgi çekici bir alan haline geldi. Zamanımızda, yüzey modifikasyonu çoğunlukla medikal alanındaki kullanılan biyomalzemelerin ömrünü ve işlevini artırması için kullanılmaktadır. Örneğin, değişik vücut sıvılarına temas eden tıbbi aletler korozyona uğrayıp bozulmaktadırlar. Bu olumsuz olayın ortadan kaldırılması için ya sağlam ve dirençli malzeme seçilir ya da malzeme korunur. İkinci yöntem ise daha çok tercih edilen metottur. Beklenen tüm ihtiyaçları giderebilecek biyomalzeme tasarlamak oldukça zordur. Bu konuda en geçerli yol yeterli yığın özelliğine sahip malzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve aslında yüzey modifikasyondur.

Polimerik malzemeler, aktif moleküller ve canlı hücrelerin yüzeylere biyolojik immobilizasyonları için çok uygundur. İskeleler, hücre dışı protein matrisin örneğin kolajen, laminin ve fibronektin gibi bileşenlerden yapılmaktalar [31-34]. Bu malzemeler mükemmel hücre yapışma, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyouyumlu olmalarına rağmen üç boyutlu yapıda mekanik dirençleri yeterli değildir. Diğer taraftan bu iskeleler termoplastik polimerlerden yapıldığında mükemmel mukavemet ve esnekliğe sahiptirler ve çeşitli şekillerde bulunabilirler, ama bu yüzeylerin hücrelerle olumlu etkileşimleri yoktur. Polimerler çoğunlukla inert yüzeye sahip ve genelde hidrofobiktirler. Hidrofobik yüzeyler ise biyomedikal uygulamalar için istenmeyen durum ve malzemelerin biyo uygulamalarında ciddi sıkıntılara

neden olmaktadır. Bu problemleri çözebilmek için yüzey özelliklerini geliştirmede yüzey modifikasyonu etkili olup sentetik polimerlerin yüzeylerinde biyomoleküler bağlanmaları için modifikasyon ile fonksiyonel gruplar oluşturmaya ihtiyaç duyulmaktadır [35, 36].

Yüzey modifikasyonunun sağladığı temel avantajlar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Malzemenin yüzey özelliklerinin yığın yapıyı etkilemeden geliştirilmesi.
- Hedef yüzey performansına sahip yeni bir yığın materyal geliştirme gereğinin ortadan kalkması.
- Sadece yüzeyde yapılan değişiklikten dolayı daha düşük maliyette gerçekleştirilmesi [37].

Yüzey modifikasyonu özellikle biyomedikal alanda kullanılan malzemelerde önemli rol oynamaktadır. Biyomateryal ile canlı sistem arasındaki etkileşim, biyomateryalin yüzeyindeki birkaç nanometrede gerçekleşmektedir ve malzemenin bu boyuttaki fiziksel ve kimyasal özellikleri çevreyle olan uyumluluğu belirlemektedir [38]. Dolayısıyla bu boyutlarda yapılan modifikasyonlar ile biyomalzemeler biyolojik ortamla olan etkileşimi kontrol edilebilmekte ve çevreyle uyum sağlayabilmektedir. Kateterler ve kan damarlarında kullanılan tıbbi malzemelerde yüksek hidrofilitiklik ve kayganlık önemli özelliklerdir. Genel olarak hidrofilitik özelliği iyileştirmek ve geliştirmek biyoyumluluğu ve antibakteriyel özelliği arttırmak için etkili bir yöntemdir. Ayrıcı biyomateryalin kayganlık özelliğinin iyi olması sürtünmeyi azaltmaktadır ve materyali vücuda yerleştirirken ya da çıkartırken damarları veya dokuyu tahriş etme oranını azaltmaktadır [39]. Dolayısıyla yüzey özelliklerini geliştirmek biyomateryal tasarlamada en önemli gerekliliktir.

Apolar ve hidrofobik yüzeyleri hidrofilitik ve ıslanabilir yüzeylere dönüştürmek yüzey modifikasyonunun en kapsamlı ve etkili olarak kullanıldığı alanlardan biridir. Hidrofilitik ve kayganlık özelliğini geliştirmek için kullanılan birçok yüzey modifikasyon yöntemi bulunmaktadır. Bunlar arasında kimyasal modifikasyon, korona boşalması, ozon, plazma ve UV ışınları veya radyasyon ile başlatılan aşı polimerizasyonları önde gelmektedir [40] (Tablo 2.2).

Tablo 2.2. Substrat yüzeyini modifiye etmek için kullanılan yöntemler.

Yöntemler	Açıklama
Aktif gaz muamelesi	
• Korona boşalması	(havada)
• Gaz plazma boşalması	(oksitleme)
• Plazma ile kaplama	(hidrofilik gazlar ya da buharlar)
Kimyasal reaksiyon	
• Gaz fazı oksidasyonu	(Ozon)
• Sıvı fazı oksidasyonu	(H ₂ SO ₄ , KMNO ₄)
Surfaktant veya polimer immobilizasyonu	
• Fiziksel kaplama	(PEO surfaktant, polimer)
• Kimyasal bağlanma	(polimer zincirlerinin kovalent bağlanması)
Aşı polimerizasyonu	
• Kimyasal başlatılan	(Ozon + hidrofilik monomer)
• Plazmayla başlatılan	(aktif gaz+ hidrofilik monomer)
• Radyasyonla başlatılan	(UV ışınları, gama ışınları, elektron demeti. + hidrofilik monomer)

Yüzey modifikasyonu istenmeyen özellikleri en aza düşürme veya bir polimer substratına ek fonksiyonel gruplar oluşturmasının bir yoludur. "yüzeye aşılama" ve "yüzeyden aşılama" iki yaygın strateji olarak kullanılmaktadır.

-Yüzeye Asılama Yöntemi

Bu yöntemde daha önceden uç veya yan zincirlerinde reaktif grupları taşıyan polimer zincirleri sentezlenip substrat yüzeyine kovalent olarak bağlanır (Şekil 2.8). Reaktif polimerler konvansiyonel veya kontrollü radikal, anyonik ve diğer polimerizasyon teknikleri ile sentezlenebilir. Yüzeye aşılama tekniğinde yüzeyde düşük tabaka yoğunluğuna sahip ince polimerik filmler elde edilir. Çünkü uzun polimer zincirleri aktif yüzeylere ulaşamaz. Bununla birlikte substratların üzerine sınırlı miktarda polimer bağlanabilir. Bağlanan polimer zincirleri, daha önce bağlı zincirlerle çakışmaya başlar başlamaz görünen aktivasyon engelini aşmak zorundadır. Aslında, " yüzeye aşılama " kendiliğinden sınırlayıcı bir süreçtir, çünkü

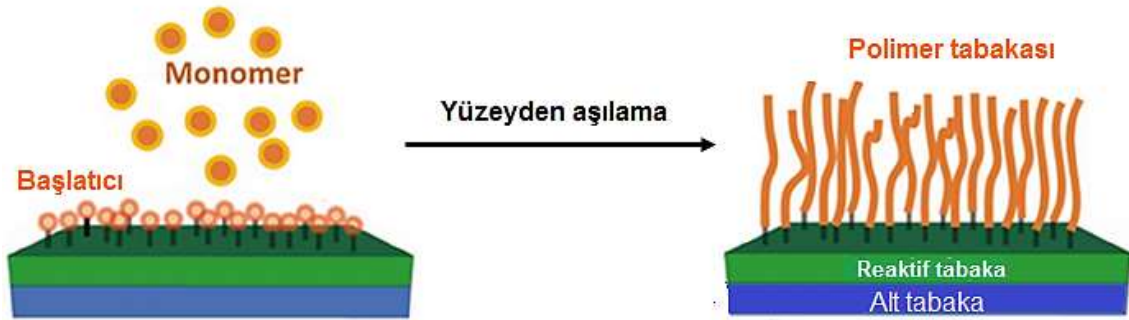
aşılı olacak polimer zincirleri önce yüzeydeki reaktif bölgelere ulaşmak için mevcut polimer film boyunca dağılmalıdır. Sonuç olarak bu tekniğin en büyük eksikliği, elde edilen tabakaların düşük kalınlığıdır [41].



Şekil 2.8. Yüze aşılama yönteminin şeması.

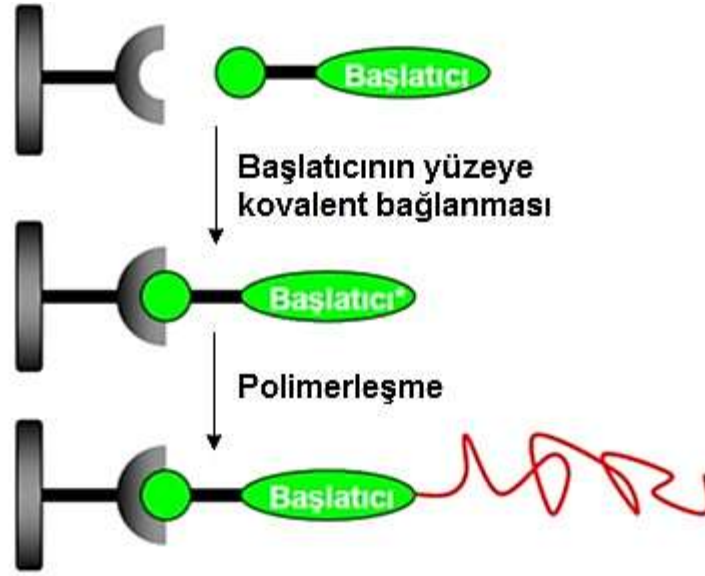
- Yüze aşılama Yöntemi

Bu yöntemde polimerleşme yüzeyde başlatılır ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür. "Yüze aşılama" metodunda, tabaka üzerinde bulunan aktif merkezler kullanılarak monomerlerin polimerizasyonu başlatılır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Yüze aşılatılan polimerleşmenin şematik olarak gösterimi [41].

Polimer sentezi için bilinen mekanizmaların hemen hepsisi "yüze aşılama" yaklaşımı için kullanılabilir. Yüze aşılatılan polimerleşme işlemi iki basamakta gerçekleştirilir. Öncelikle, başlatıcı molekülü yüzeye kovalent olarak bağlanır. Başlatıcının yüzeye kovalent olarak bağlanmasından sonra polimerleşmenin gerçekleşmesi için gerekli şartlar sağlanır ve polimer zincirleri yüzeyde büyütülür (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Yüzeiden başlatılan polimerleşme basamakları.

Bu yöntemde daha uzun zincirli polimer tabakalar bu yöntemle kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Yüzeide aşılama yöntemi ile yüzeiden aşılama yöntemi (yüzeiden başlatılan polimerleşme) kıyaslandığında, yüzeiden aşılama yönteminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Çünkü yüzeide aşılama yönteminde polimer molekülleri yüzeide dışındadır sentezlenir. Yüzeide daha önce bağlanmış olan polimer zincirlerinin sterik etkisi nedeniyle polimer zincirleri homojen dağılım göstermezler. Bu nedenle yoğun bir yüzeide oluşmaz ve polimer zincirleri arasında büyük boşluklar oluşur. Ancak, yüzeiden aşılama yönteminde zincirler yüzeide büyütüldüğünden daha yoğun ve daha homojen polimer kaplı yüzeiler elde edilir. Yüzeiden başlatılan polimerleşme yönteminde yalnızca tabaka şeklinde polimer yapısına sahip yüzeiler elde edilmez. Polimerleşme yüzeiden başlatıldığında elde edilecek polimer yapıları, polimer segmentlerinin yoğunluğuna bağlı olarak farklı şekillerde olabilir. Yüzeiden başlatılan polimerleşme ile yüzeide mantar, kek, şeklinde ve tabaka şeklinde polimerler sentezlenebilmektedir [42].

2.6. Aşılama Teknikleri

Malzeme yüzeide kimyasal reaktifler veya yüksek enerji ışınlanması ile etkinleştirilebilir. Aktivasyon, serbest radikaller, peroksit grupları ve yüzeide üzerinde oluşan iyonlar da dahil olmak üzere aktif türler ile oluşturulur. Aktif türler monomerle temas ettikleri zaman aşılı polimerizasyonunu başlatabilirler. Monomerler genellikle polimerizasyonun başlatılması ve çoğaltılması için açılabilen çift bağ veya halkalı

bağlara sahiptirler. Son yayınlardan elde edilen farklı substrat yüzeylerine aşı polimerizasyonu için çeşitli yöntemler aşağıda tarif edilmiştir.

2.6.1. Kimyasal Aşılama

Kimyasal aşılama iki türlü yapılabilir: doğrudan kimyasal reaksiyonlar ve malzeme yüzeyinden aşı polimerizasyonu. Doğrudan kimyasal reaksiyonlarla genellikle reaktif yüzey grubu substratın yüzey modifikasyonu için uygulanır. Diğer taraftan, malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek için kuvvetli bir kimyasal çevre (örneğin kuvvetli olarak bazik veya asidik veya oksitlenebilir) sağlanmalıdır.

Chen ve arkadaşları anti-glokoma ilaçların kontrollü salımı için termal polimerizasyon ile sıcaklığa duyarlı polimerler sentezlemişler. Bu çalışmada lineer poli (akrilik asit-ko-N-izopropilakrilamid) rasgele kopolimer (PAAc-co-PNiPAAm) ve bir poli (akrilik asit-g-N-izopropilakrilamid) aşı kopolimeri (PAAc-g-PNiPAAm) olan iki tür sıcaklığa duyarlı kopolimer sentezleyerek oftalmik ilaç salım potansiyeli uygulamaları araştırmaları yapmışlardır [43].

PET tabakasının üzerine ön fonksiyonlaştırılması (oksidasyon ve aminasyon) ile polipeptidin sentezi kimyasal aşı polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada biyomalzemelerin uygulamaları için biyofonksiyonlaştırılmış poliester yüzeyleri üretmenin bir yolu sunulmuştur [44].

Malzeme yüzeylerini aktifleştirip ve aşı kopolimerizasyonunu başlatmak için birçok kimyasal reaktif kullanılır. Aktifleştirme genellikle tersiyer kimyasal gruplar ve kimyasal reaktifler arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla yapılır. Reaksiyon sonucunda yüzeyde serbest radikaller oluşur. Redoks başlatıcı sistemleri, malzeme yüzey modifikasyonu için sıklıkla kullanıldığı belirtmiştir. Örneğin, poliakrilonitril (PAN) malzemenin suda ıslanabilirliği artırmak için AAm çözeltisini Fe^{2+}/H_2O_2 uygulanarak aşı polimerizasyonu gerçekleşmiştir [45]. Örneğin, Serium (Ce^{4+}), birçok farklı organik substratla çeşitli redoks reaksiyonları vasıtasıyla aşı kopolimerizasyonunu başlatabilen serbest radikalleri oluşturabilen çok yönlü bir oksitleyici maddedir. Bu yüzden, selülozun yüzeyine vinil monomerlerini Serik iyon uygulanarak aşı kopolimerizasyonu yapılır. Örneğin, PNiPAAm selülozun yüzeyine Serik iyon varlığında aşılantıdır. PNiPAAm ile modifiye olmuş selüloz, kontrollü salım ve seçici ayırma cihazlarının formülasyonunda çok yönlü uygulamalara sahip

olacaktır [46, 47]. Biyomedikal uygulamalar için Poliakrilik Asit (PAA) Serik iyonlarıyla rayon üzerine aşılanmıştır [48]. Serik iyonların yanı sıra, aşılama da diğer kimyasal reaktifler de kullanılır, örn., Poli (metakrilik asit) in kitosan üzerine aşılanması Fenton reaktifi (Fe^{2+}, H_2O_2) redoks başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [49].

2.6.2. Radyasyon ile Aşılama

Makromoleküllerin ışınlanması homolitik bölünmeye neden olabilir ve böylece polimer üzerinde serbest radikaller oluşur. Radyasyon tekniğinde, bir başlatıcının varlığı gerekli değildir. Aşılama işlemi için geniş alanda yüksek enerji radyasyonu kullanılabilir. Radyasyon ya doğada gama ışınları gibi elektromanyetik ya da beta parçacıkları ve elektronlar gibi yüklü parçacıklar olabilir. İki radyasyon türü arasındaki temel fark, elektromanyetik radyasyon daha yüksek nüfuz eder. Radyasyon prosesinde en çok elektron ışını ve gama ışınları (γ -ışınları) kullanılır. Elektron ışını veya γ -ışını bir materyalle etkileştiğinde, uyarılma ve iyonlaşma gerçekleşip ve sonuçta kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Kimyasal reaksiyon "radyokimyasal reaksiyonu" olarak adlandırılır. Elektron demetine ve γ -ışınına "iyonlaştırıcı radyasyon" adı verilir [50].

-Gama ışınları

Bu ışınlar elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınlarıdır. Gama ışınlarının absorpsiyonu ile ortamda serbest radikaller oluşmaktadır. Gama radyasyonu polimerlerin zincir kesilmesi, çapraz bağlanmasında ve aşılmasında kullanılabilir. Yüksek enerjili fotonlar substrat yüzeyinde radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu yöntem, başlatıcılar ve katalizör ihtiyaç olmadan vinil monomerlerinin polimerizasyonunu sağlar. Aşılamayı kontrol etmek için, düşük dozlarda radyasyon kullanılmalı ve toplam doz miktarı polimeri parçalamayacak şekilde ayarlanmalıdır [51].

Nasef ve Güven [52, 53] tarafından hazırlanan çalışmalarda, radyasyonla başlatılan aşı kopolimerizasyonu kullanılarak iyon-değişim malzemeleri ve membranlar hazırlanmıştır. Bu aşı kopolimerleri, kimyasal, petrokimya, çevre, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalar da dahil olmak üzere geniş bir kullanım potansiyeline

sahiplerdir. Çok fonksiyonlu kopolimerleri tasarlamak için çok sayıda monomer/polimer kombinasyonu yapılabilir.

Bucio ve ark., N, N-dimetilakrilamid (DMAAm) ve N-izopropilakrilamid (NiPAAm) monomerlerini sırayla polipropilen (PP) filmlerine gama radyasyonu ile aşılama yapmışlardır. Bu çalışmanın amacı, PP yüzeylerinin DMAA-NiPAAm kopolimerleri ile fonksiyonlaştırılması ve bu yüzeylerin norfloksasin salım yeteneğini değerlendirmesidir [54].

Jansen ve arkadaşları, bu yöntemi kullanarak hidrofilik veya reaktif monomerleri polieterüretan film üzerine aşılama yapmışlardır. Aşılama yapılmış filmlerin üzerine yeni fonksiyonel gruplar oluşturularak biyomedikal alanındaki uygulamalar için kullanılmıştır [55]. Bir başka çalışmada ise, γ - radyasyonu ile sulu akrilik asit çözeltisi LDPE filmlerin üzerine aşılama yapılmıştır. Aşılama yapılmış filmlerin iki moleküler türe (glukoz ve üre) göre şişme özellikleri ve diyaliz geçirgenlikleri incelenmiştir [56].

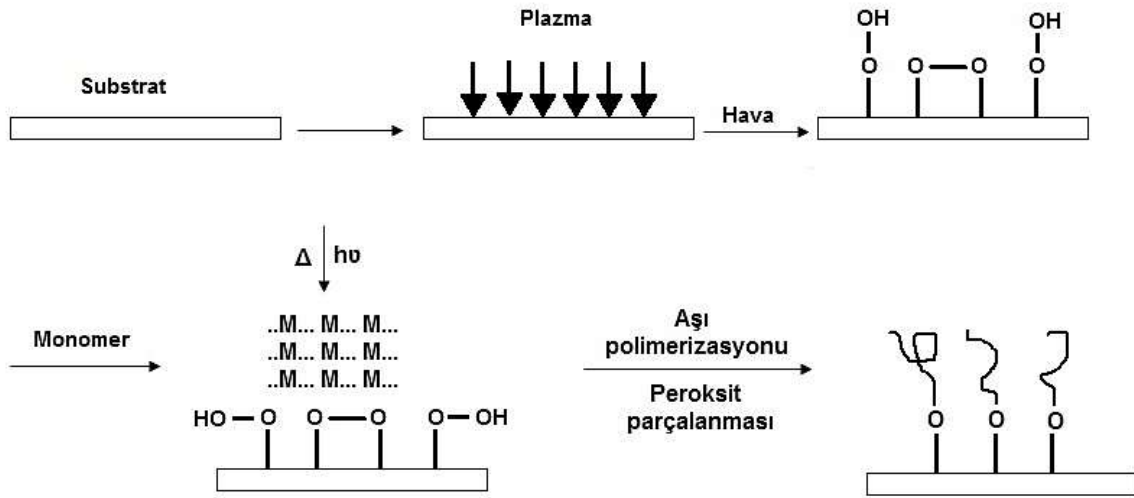
- Hızlandırılmış Elektronlarla (EB) Aşılama

Elektron bombardımanında çapraz bağlanma reaksiyonları ve polimerizasyonu başlatmak için, yüksek enerjili elektronlar kullanılmakta; materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bu işlem, hızlandırıcı kullanarak gerçekleştirilmektedir. Hızlandırıcıda, yüksek enerjili elektron demetleri oluşturulmaktadır. Yüksek hıza sahip olan bu elektron demetleri substrata yönlendirilmekte ve yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmektedir. EB ışınlama polimerizasyonu kullanmanın avantajları, kovalent polimer aşılama için basit bir protokoldür. Sadece üç aşamada yer alır: monomer çözeltisinin bir yüzeye yayılması, EB ışınlanması ve daha sonra yıkama ve kurutma. Foto başlatıcılara ihtiyaç duyulan UV işlemlerinin aksine bu işlemde, elektron demetleri substrat ile veya substratın üzerindeki kaplama ile doğrudan etkileşime girmekte ve radikaller üretmektedir [50, 57].

Qing-Ling ve arkadaşları polieterüretan üzerine elektron ışını ile implantasyon için ön işlem yapmışlardır [58]. Ayrıca Akrilamid EB ile ön ışınlamayı takiben aşılama kopolimerizasyonu ile poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) üzerine aşılama yapılmıştır [59]. Okano ve arkadaşları, EB ışınlama yoluyla doku kültürü polistiren tabakaları (TCPS) üzerine PNiPAAm aşılama yapıp, aşılama yapılmış TCPS'i hücre tabaka mühendisliğinde kullanmışlardır [60].

2.6.3. Plazma ile Aşılama

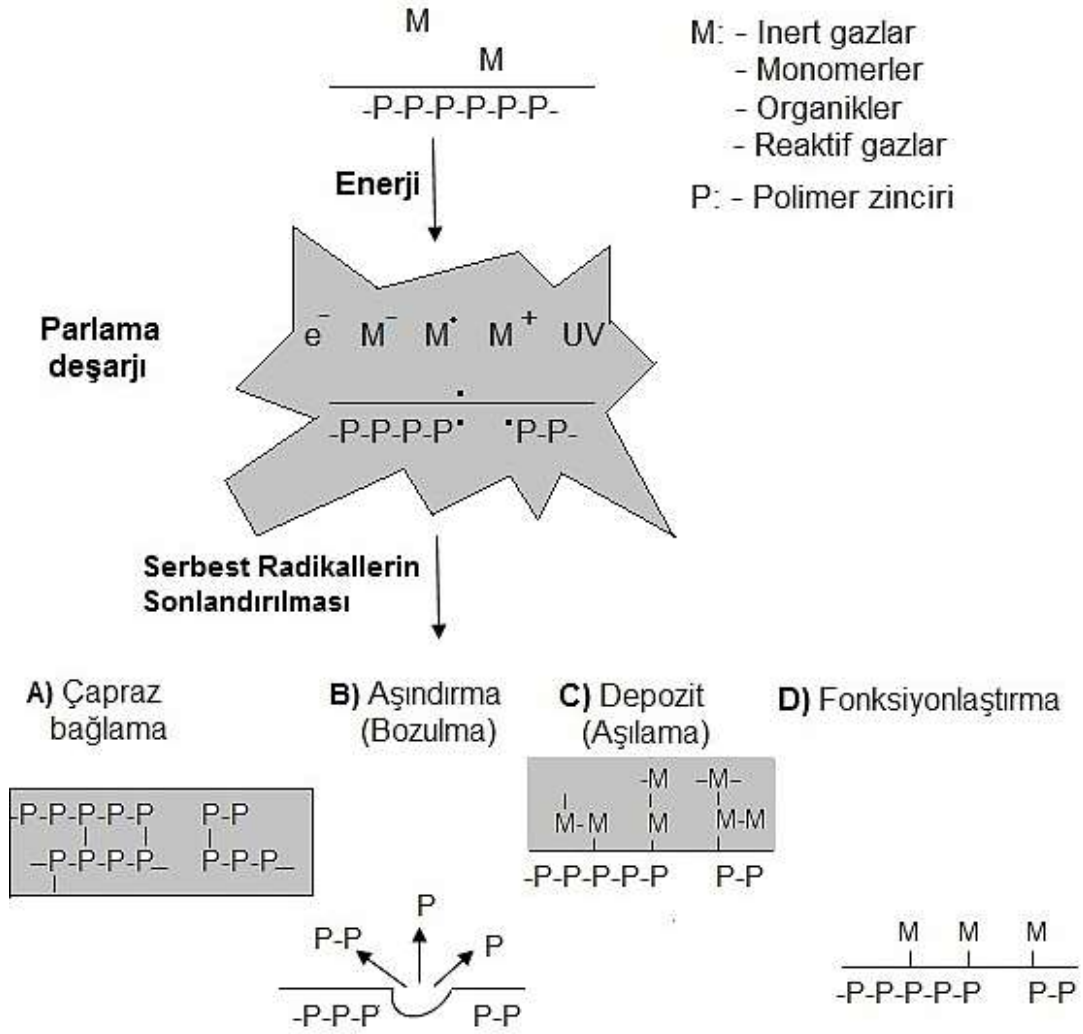
Plazma temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan, gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanmaktadır. Plazma ile aşılama, yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde yararlı bir tekniktir. Plazma ile uyarılma çok yüzeysel bir yöntemdir. Herhangi bir çözücü kullanmadan yada kimyasal atık oluşturmadan, malzemeyi bir çok ıslak kimyasal yöntemle göre daha az zarar vererek polimer yüzeyinin üst tabakasında, nanometre boyutunda modifikasyon yapmayı sağlayabilmektedir [61].



Şekil 2.11. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları [62].

Plazma, sıcaklığa bağlı olarak “Yüksek sıcaklık plazması” ve “Düşük sıcaklık plazması” şeklinde sınıflandırılmaktadır. Düşük sıcaklıklı plazma tekniği, malzeme yüzeyini değiştirmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Kazandırdığı fonksiyonelliğin türü kullanılan plazma gazı (Ar, He, O₂, N₂, He/H₂O, NH₃, CO₂) ve uygulanan parametrelere (basınç, güç, zaman, gaz akış hızı) göre değişmektedir [62-65] (Şekil 2.11).

Plazma ile oksijen ortamında ön muamele yaparak yüzeyde peroksit grupları oluşturmak mümkündür. Daha sonraki basamakta oluşan peroksitlerin termal olarak parçalanıp radikaller oluşturarak, vinil monomerlerinin aşı polimerizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.12 plazma yöntemi ile yüzeylerin çapraz bağlanma, aşındırma, aşılama ve fonksiyonlaştırma yoluyla modifiye edilmesini göstermektedir.



Şekil 2.12. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları [65].

Çoğu plazma polimerizasyon deneyinde elde edilen polimerler yüksek derecede çapraz bağlı olduğundan dolayı, genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Plazma prosesinde kullanılan monomer, karbon ve silikon gibi atomları içeriyorsa, plazma ortamındaki bu monomer molekülleri radikallerin oluşmasına neden olarak, polimer zincirlerinin uzamasını ve yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşmasını sağlar. Mirzadeh ve grubu, Polidimetilsiloksan (PDMS) polimerlerinin özelliklerini biyomedikal uygulamalar için plazma yöntemi ile iyileştirdiler. Plazma polimerizasyonu, farklı biyomedikal uygulamalarda biyolojik olarak aktif moleküllerin kalıcı immobilizasyonu ve kimyasal olarak reaktif yüzeylerin hazırlanması için verimli teknik haline gelmiştir [66].

2.6.4. Ozon ile Aşılama

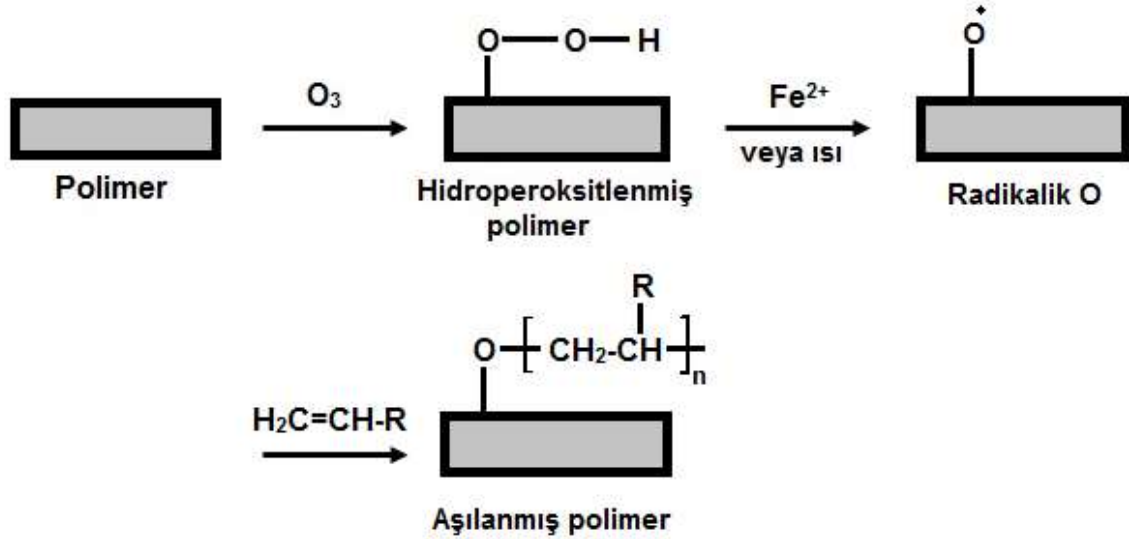
Ozon genellikle havanın ya da oksijen gazının elektronik deşarjı ile üretilmektedir. Ozon jeneratörü kullanılarak bu işlem kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir ve işlem sonucunda oksijen farklı türlere ayrışmaktadır; negatif iyonlar: O^- , O_2^- , O_3^- ve O_4^- ; pozitif iyonlar: O^+ , O_2^+ , O_3^+ ve O_4^+ ; ve nötr moleküller: O , O_2 ve O_3 . Aktif oksijenlerin karışımı ozon (O_3) olarak adlandırılmaktadır. Polimerler ozon gazına maruz kaldığında, yüzeyde karbonil ($C=O$) ve karboksil ($COOH$) gruplarına ek olarak, başlıca hidroperoksitler ($ROOH$) oluşmaktadır. Oluşan peroksitler, vinil monomerlerinin ozonlanan yüzeye aşılmasını başlatabilecek ve aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilecek kapasiteye sahiptir.

Ozonla başlatılan aşı polimerizasyonunu farklı ortam koşullarında gerçekleştirmek mümkündür. Monomer sıvı, gaz, saf yada çözelti halinde, kuru bir substrat ile organik, sulu ve ikisinin karışımı bir ortamda kullanılabilir [67].

Zhou ve arkadaşları medikal saflıktaki poliüretan (PU) filmlerinin hidrofilik ve kaygan özelliğini geliştirmek ve ön muamelenin aşılama verimine etkisini incelemek amacıyla ozon ve potasyum peroksidisulfat ile aktiveleştirilen PU filmlerine akrilik asit (AAc) aşılamışlardır [68].

Hoffman ve ark., polipropilen yüzeylerine 2-hidroksietil metakrilatı ozon vasıtası ile aşılamışlardır. Bu grup substrat-hidrojel hibrid biyomalzemeleri hazırlamak için ozona bağlı bir aşılama işlemini uyguladılar [69]. Bir diğer çalışmada ise, pH duyarlı selüloz fiberleri akrilik asit (AAc) monomerinin ozon aşılama ile gerçekleştirilmiştir [70].

Ozonlama sonrası aşı polimerizasyonu ısı veya katalizör ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$) kullanılarak, peroksitlerin radikalik gruplara parçalanmasıyla başlatılmaktadır (Şekil 2.13). Hidroperoksitlenmiş malzemenin monomerle reaksiyonu, peroksitlerin termal parçalanma kinetiğine, oluşturulan radikallerin doğası ve monomerin difüzyonuna bağlıdır [71].



Şekil 2.13. Ozonla başlatılan aşılama polimerizasyonunun şematik gösterimi [71].

2.6.5. Foto-Kimyasal Aşılama

Son yıllarda, foto-başlatılmış polimerizasyon, geniş ekonomik ve ekolojik beklentileri bir araya getirdiği için giderek artan bir ilgi gördü. Genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren termal bazlı uygulamaların aksine, foto-polimerizasyon oda sıcaklığında ve altındaki sıcaklıklarda da yapılabilir. Son zamanlarda bu yüzey modifikasyon metodu sıcaklık duyarlı polimer filmleri, polimerik film jelleri, reaktif polimerler, polimerik katalizörler gibi değişik endüstriyel alanlarında uygulanmaktadır. Foto-başlatılmış polimerizasyonda genellikle ışık ile başlatılan bir dizi proses uygulanır. Bu proses, başlatan türlerin ışığa maruz kalması ile ve daha sonra oluşan reaktif türlerin (radikaller veya iyonlar) monomer ortamında polimerizasyonu ile devam ederler [72].

UV ışınlamayla uyarım; dalga boyunun başlatılacak reaksiyona göre seçici olarak ayarlanabilmesi ve dolayısıyla istenmeyen yan reaksiyonlardan kaçınılması veya en azından bu reaksiyonların çok azaltılması avantajına sahiptir. Foto-başlatma, küçük gözeneklerde de problemsiz kullanılabilir. UV teknolojisi, sürekli üretim süreçlerine basit ve uygun maliyetle entegre edilebilir.

Makromolekül üzerindeki kromofor gruplar ışığı absorbe ederken, aşılama işlemi başlatıldığında reaktif serbest radikaller ayrışabilen bir uyarılmış duruma geçerler. Işık emilimi, bağ kopması yoluyla serbest radikallerin oluşumuna yol açmazsa, bu işlem, fotoduyarlı maddelerin eklenmesiyle, ör. Benzoin etil eter, Na-2,7 antrakınon

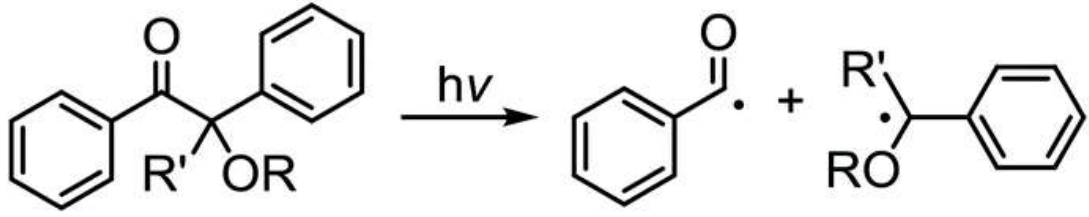
sülfonat veya akrilatlanmış azo boya gibi boyalar, aromatik ketonlar (benzofenon, ksanton gibi) veya metal iyonları ile gerçekleşir. Bu fotokimyasal tekniğe göre aşılama işleminin iki şekilde devam edebileceği anlamına gelir: başlatıcı varlığında veya kendiliğinden başlayan.

UV ile başlayan aşı polimerizasyonlarının büyük kısmı foto başlatıcıya ihtiyaç duymaktadır. Fakat bazı özel monomerler, aşılama ortamında foto başlatıcı yokluğunda kendiliğinden başlama yeteneğine sahiptirler. Metil metakrilat, N-vinil karbazol, metakrilik asit, maleik anhidrit, stiren, 2-hidroksi propil akrilat, akrilik asit, 2-etilheksil akrilat, glisidil akrilat ve e.g. foto polimerizasyonu kendiliğinden başlatan monomerlerdir [73]. Uchida ve ark., poli (etilteraftalat) (PET) filmin yüzeyinde akrilamidin (AM) aşı polimerizasyonu için ortamdaki oksijenin uzaklaştırılmasına gerek olmadan, aynı anda bir foto başlatıcı içermeyen UV radyasyon yöntemi ile yeni bir yöntem bildirmişlerdir [74].

Aynı zamanda, monomer çiftleri, yük ileten kompleksler şeklinde kullanırken aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilmektedirler. Çeşitli monomerler için kullanılabilirliği ve foto başlatıcı gerektirmemesi gibi temel avantajları bulunmaktadır. Nguyen ve grubu vinil monomerlerini (metil metakrilat, akrilik asit, akrilonitril) de elektron alan ve stireni elektron veren yapı olarak kullanıp foto aşı polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [75]. Foto başlatıcı kullanmadan aşılamanın kolayca gerçekleştiğini ve farklı vinil monomerlerinde farklı sonuçlar elde edildiğini gözlemlemişlerdir.

Polimer sentezinde kullanılan en etkili foto indüklenmiş radikal üretim süreci α -bölünme ve hidrojen ayrılma reaksiyonlarıdır. Çoğu durumda foto-polimerizasyonda radikal üretmek için başlatıcı kullanılır. Aşı polimerizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla kullanılan farklı türde foto başlatıcılar bulunmaktadır. Reaksiyon mekanizmasına göre Norrish I tipi (α -bölünmesi) ve Norrish II tipi (hidrojen koparma) olarak sınıflandırılmaktadır.

Norrish I tipi: Tek molekülle foto başlatıcılar. Bu maddeler, ışığın emilmesi üzerine bir homolitik bağ yarılmaya uğrarlar. Benzoin ve türevleri, vinil monomerlerinin radikal polimerizasyonu için en çok kullanılan foto-başlatıcılardır (Şekil 2.14).



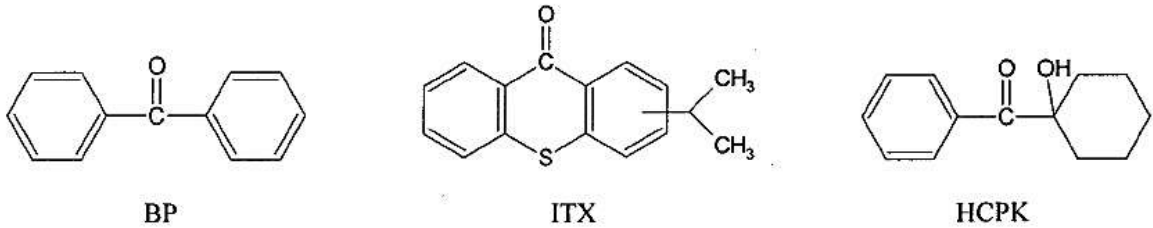
R: H, alkyl, subs. alkyl

R': H, alkyl, subs. alkyl

Şekil 2.14. Norrish I tipi ışık emilmesi ile bağ kopması.

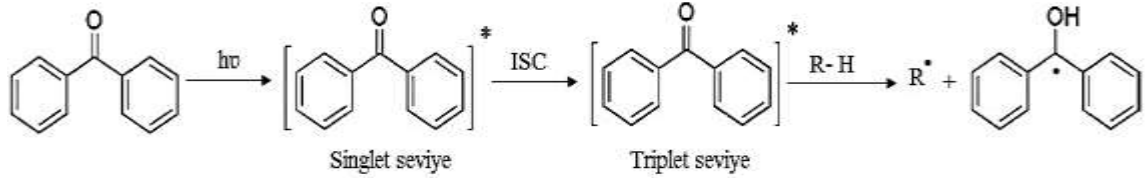
Norrish I tipi foto başlatıcıları ile kıyaslandığında Norrish II tipi foto başlatıcıları daha sık kullanılmaktadır. Çünkü ikinci türde daha yüksek aşılama verimi gözlemlenirken, birincisinde daha hızlı polimerleşme ve daha fazla homopolimer oluşumu diğer taraftan daha düşük aşılama verimi gözlenmektedir [76].

Norrish II tipi foto başlatıcıların arasında serbest radikal üretimi için benzofenon (BP) ve türevleri, 1-hidroksi-sikloheksil-fenil keton (HCPK) ve izopropil tiyokzanton (ITX) en sık kullanılmaktadır (Şekil 2.15). Bunların içinde ise en yaygını benzofenon ve türevleridir [73].



Şekil 2.15. BP, ITX ve HCPK molekül yapıları.

Aşı polimerizasyonun prensibi, benzofenon molekülleri UV ışınlarını emdiğinde singlet seviyeye uyarılmakta ve sistem içi geçişle (Intersystem Crossing, ISC) triplet seviyeye atlamaktadırlar (Şekil 2.16). Triplet seviyedeki benzofenon molekülleri ise substrat yüzeyinden rahatlıkla hidrojen kopartarak yüzeydeki aşı polimerizasyonunu başlatan radikallerin oluşumunu sağlar. Monomerler oluşan radikallere bağlanarak aşı polimerizasyonu gerçekleşmektedir.



Şekil 2.16. Benzofenon molekülünün uyarılma mekanizması [77].

Diğer aşılama yöntemlerinde olduğu gibi foto-kimyasal aşılama için iki genel yöntem vardır:

2.6.5.1. Yüzeye Aşılama

"Yüzeye aşılama" tekniğinde, önceden oluşturulmuş polimerdeki bir fonksiyonel grup ile substrat üzerindeki bir grup kimyasal reaksiyonla ya da fiziksel yolla substrat yüzeyine kovalent olarak bağlanır. Eğer substrat uygun fonksiyonel gruplar taşıyorsa, polimerdeki reaktif yöreler, yüzey modifikasyonu gerektirmeden yüzeye doğrudan kovalent bağlar oluşturabilirler. Tek bir polimer zincirinin bir alt tabaka yüzeyine aşılınması, elde edilen polimerik tabakaların düşük aşı yoğunluklarına neden olur. "Yüzeye aşılama" metodu zincirler arası çapraz bağlama ile birleştirildiğinde, kalın polimer ağları birçok polimer zincirinden oluşturulabilir ve aynı anda alt tabakaya bağlanabilirler.

Yüzeye aşılama yönteminde yüzeyin tam kaplanmaması, polimer zincirlerinin alt tabakaya difüzyon zorluğu ve hedef reaktif bölgelerin düzensiz dağılımı gibi sınırlamalar, polimer zincirlerinin sterik iticiliği ile ortaya çıkmaktadır [78]. Lequieu ve ark., poli (N-vinilkaprolaktam) (PVCL) 'dan yüzey immobilizasyonu ile sıcaklığa duyarlı ve ayırma özelliklerine sahip malzemeler hazırlamak için yüzeye foto aşılama yöntemini kullandılar. Bu grup ilk olarak, sıcaklığa duyarlı PVCL zincirlerine foto reaktif azidofenil grubu eklemiştir. Daha sonra polimerler PET yüzeyine UV ışığı ile aşılınmıştır [79].

"Yüzeye aşılama" prosedüründe, aril azidin kullanımı çok çeşitli kimyasal grupların kovalent bağlanmasına izin vererek, pratik açıdan çok yönlü bir süreç haline gelir. Azid fotokimyası, substrat yüzeylerine fonksiyonel gruplar eklemek için sıklıkla kullanılmıştır. UV ışınlanması üzerine bu grup substrat yüzeyinde C-H bağlarına takılır. Yüzey modifikasyonu ve/veya fonksiyonelleştirmenin etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceği "yüzeye aşılama" tekniklerinden biridir [80]. Daha önce de belirtildiği gibi, benzofenon molekülü bir başka foto aktif gruptur.

Sonuç olarak, "yüzeye foto aşılama" metodu, yüzey modifikasyonu için kullanılacak olan fonksiyonlaştırma ajanının (örneğin bir foto-reaktif polimer) yapısı sentezle iyi kontrol edilebileceği ve detaylı olarak karakterize edilebileceği potansiyel bir avantaja sahiptir. Ancak, yüzeydeki aşılama yoğunlukları ve homojenliği ve dolayısıyla modifikasyon verimliliği, fonksiyonlaştırma ajanının boyutu ile artan sterik engel etkisine bağlı olarak sınırlıdır. Üstelik, foto-reaktif polimer konjugatları sadece malzeme yüzeyiyle değil, aynı zamanda komşu moleküllerle de ilgilidir. Birden fazla foto-reaktif gruba sahip konjugatlar kullanılırsa bu daha da belirgin olur. Ayrıca, makromoleküler fonksiyonlaştırma ajanının malzeme gözenğine ulaşabilmesi sınırlı olabilir [81].

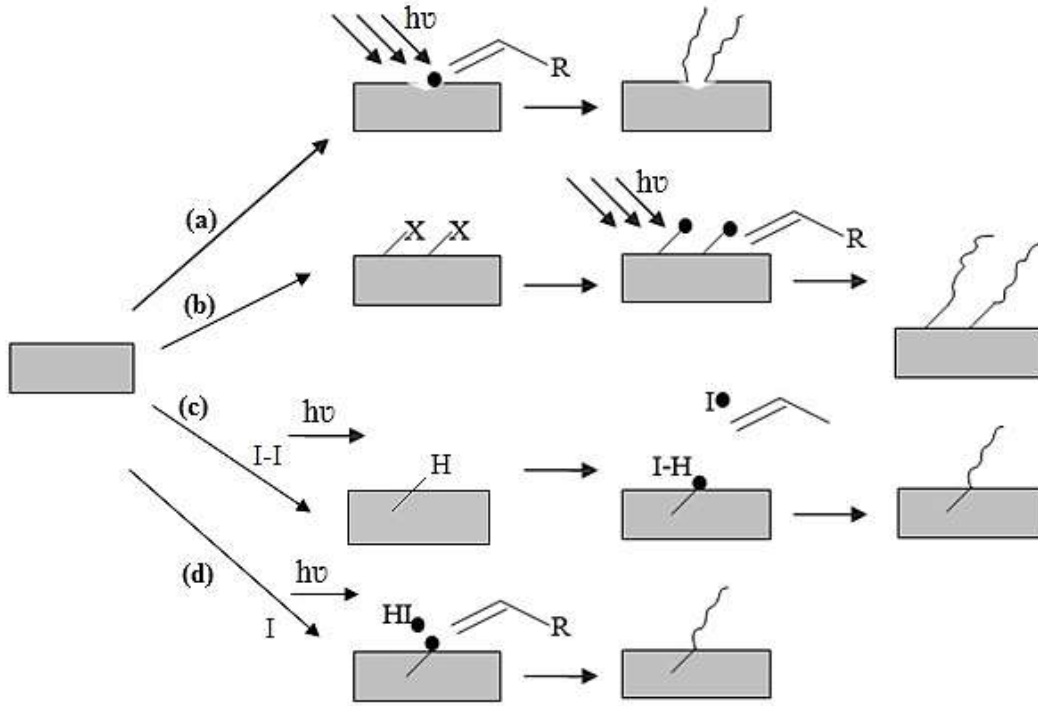
2.6.5.2. Yüzeyden Aşılama

"Yüzeyden aşılama" tekniğinin genel kavramı, polimer zinciri büyümesi substrat yüzeyindeki bir başlatıcı bölgeye dayanır. Polimer sentezi için bilinen mekanizmaların hemen hepsi "yüzeyden aşılama" yaklaşımı için kullanılabilir. Yüzey modifikasyonunun ilk adımı polimerizasyonu başlatmak için katı yüzey üzerinde başlatıcıyı dahil etmek gereklidir. "Yüzeye aşılama" yönteminin aşılama yoğunluğu konusundaki dezavantajları nedeniyle, "yüzeyden aşılama" tekniği giderek daha fazla kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Şu da belirtilmelidir ki "yüzeyden aşılama" yönteminde bugüne kadar neredeyse sadece radikal polimerizasyonu kullanılmıştır [41].

Foto aşılama iki şekilde ilerleyebilir: foto başlatıcı olmadan ve foto başlatıcı varlığında. "Foto-başlatıcı yokluğunda" yaklaşımı, UV ışınlanması altında temel polimerik malzeme üzerinde serbest radikallerin doğrudan üretilmesini içerir. Bu nedenle bu gibi yöntemler ya foto-duyarlı bir polimer (foto-reaktif yan grup veya polimer iskeletinin bir parçası) (Şekil 2.17a) ya da aşı kopolimerizasyonundan önce yüzeyde foto-duyarlı grupların takılmasını gerektirir (Şekil 2.17b).

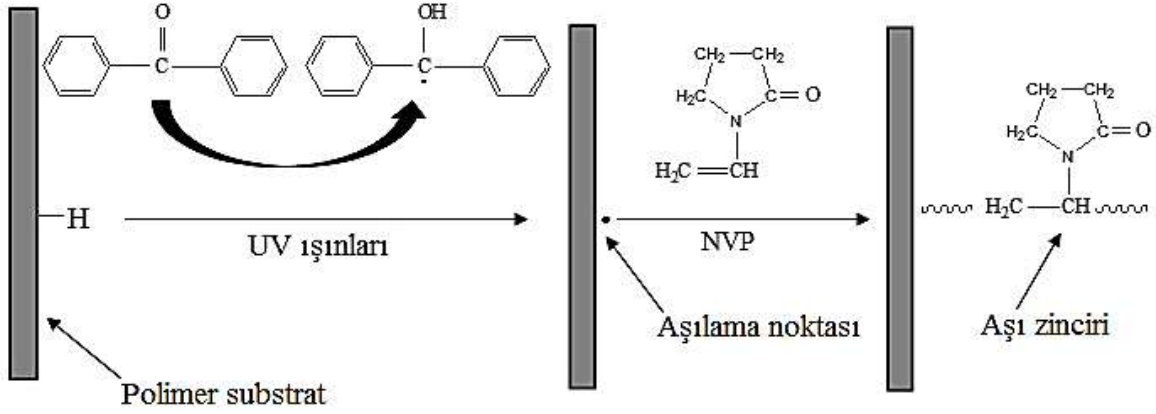
"Foto-başlatıcı varlığında" yöntemi için, foto-başlatıcının UV-ışınlanması altında polimer ile reaksiyona girerek polimerin tabaka yüzeyinde radikal bölgeler oluşturmalıdır. Olasılıklardan biri, başlatıcının homoliz ile oluşan radikalleri, aşı kopolimerizasyonu başlatan temel polimere transferidir (Şekil 2.17c). Fakat homopolimerizasyon eşzamanlı olarak çözüldüde gerçekleşebilir bu da yüzey

aşılmasını etkiler. Diğer olasılık ise, yüzeye-seçici aşılama yaklaşımı için Norrish tip II başlatıcıyı (örn., Benzofenon (BP) veya ksanton ve bunların türevlerini) kullanmaktır. UV ışınlanmasıyla uyarılan başlatıcı, polimer yüzeyinden hidrojen koparır. Sonuçta yüzeyindeki oluşan radikaller polimerizasyonu başlatmak için reaktifken, başlatıcı radikalleri nispeten hareketsizdirler (Şekil 2.17d). Dolayısıyla, yüzeye seçimli foto-aşılama gerçekleşebilir. Ayrıca, katkı maddelerinin veya ko-başlatıcıların eklenmesi, foto-aşılamanın yüzey seçiciliğini artırabilir.



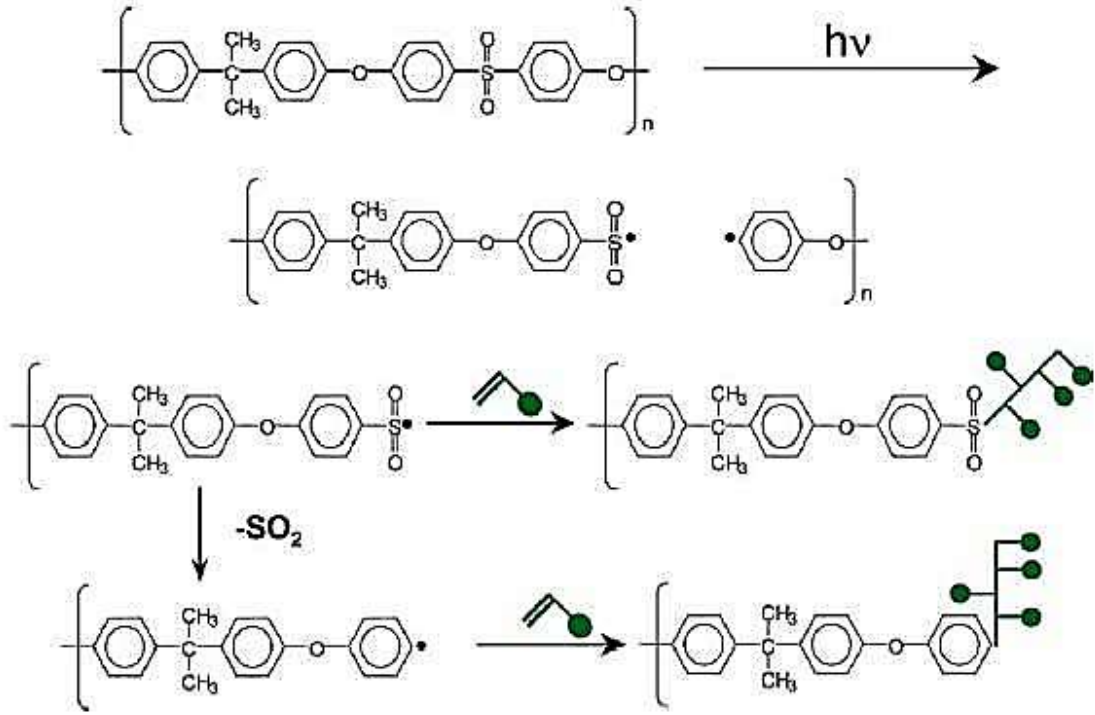
Şekil 2.17. Substrat yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel monomerin radikalik aşılama mekanizmaları (‐yüzeyden foto aşılama‐) (a) substrat polimerin parçalanması (yan zincirlerin kesilmesi veya yan grupların bölünmesi) (b) substrat yüzeylerinde hareketsiz kılınan foto-reaktif grupların bölünmesi (c) çözeltideki başlatıcının ayrışması ve substrat yüzeylerine radikal transferi (burada hidrojen koparma) (d) foto ışınlamaya bağlı uyarılmış Norrish II tipi başlatıcının hidrojen koparmasıyla başlatılması. (\bullet UV ışığı altında oluşan radikaller; X foto-reaktif grupları temsil eder).

Yukarıda özetlenen aşılama polimerizasyon mekanizmasına göre, N-vinilpirolidon monomerinin, hidrofilik modifiye etmek üzere polimer substrat yüzeyine aşılama mekanizması Şekil 2.18 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.18. UV ışınlarıyla ile benzofenon varlığında başlatılan aşı polimerizasyon mekanizması [82].

Foto başlatıcı eklemeyen. Polisülfon (PSF) ve Polietersülfon (PES), mükemmel film oluşturma özellikleri ile birlikte mekanik, termal ve kimyasal stabilitesi nedeniyle de sıklıkla yüksek performanslı malzemeler olarak kullanılırlar. Bununla birlikte, materyallerin hidrofobikliği, örneğin, proteinlerin adsorpsiyon ve tutunma yapıldığı uygulamalarda, problemlere neden olabilir. Bu nedenle, madde yüzeylerinin ıslanabilme kabiliyetini önemli ölçüde arttırmak için malzeme yüzeyine hidrofilik polimer zincirlerinin tutturulması ve böylece kirlenmeyi azaltması, uygulamalarını genişletmek için umut verici bir stratejidir. Tüm poli(arilsülfon) ların esas olarak foto-duyarlı olduğu ve UV ışınlanması ile serbest radikaller ürettiği keşfedilmiştir (Şekil 2.17a). Bu bilgidan yararlanan Crivello ve takım arkadaşları, poli (arilsülfon) membranlarının yüzey modifikasyonu için yeni bir yöntem geliştirdiler [83, 84]. Bu yöntemle, farklı hidrofilik polimerler, su veya metanol içeren vinil monomerleri yüksek bir yüzey seçiciliği olan poli (arilsülfon) 'a başarıyla foto aşılanmıştır. Reaksiyon mekanizmasının araştırılmasında, ana kromofor olarak fenoksifenil sülfon gruplarının poli (aril sülfonların) foto-reaktivitesinden sorumlu olduğunu doğrulamıştır. Şekil 2.19 'de gösterildiği gibi ilk adımda, polimer zincirinin fenoksifenil sülfon kromoforları tarafından ışık absorbe edilir. Foto uyarım nedeniyle sülfon bağındaki karbon-kükürt bağının homolitik bölünmesi gerçekleşir. Üretilen aril ve sülfonil radikalleri, radikal polimerizasyon için başlangıç maddesi olarak yeterince reaktiftir. Alternatif olarak, sülfonil radikalinde, kükürt dioksit kaybı ile oluşan aril radikali polimerleştirmeyi başlatabilir [85].

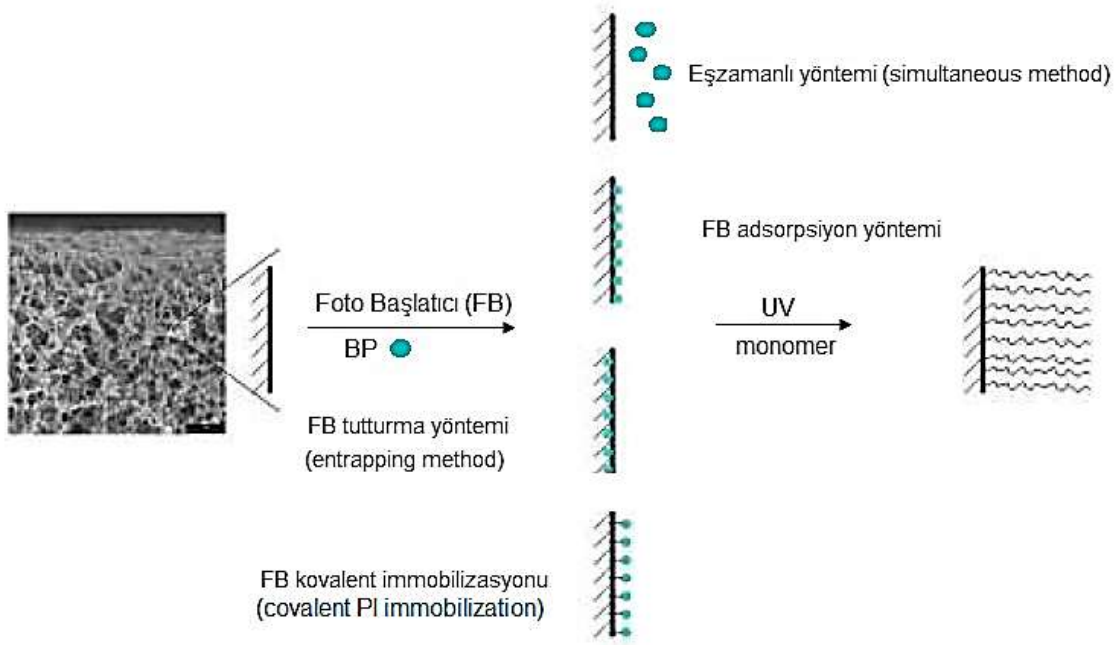


Şekil 2.19. Poli (aril sülfonların) vinil monomerlerle fotokimyasal modifikasyonu için önerilen reaksiyonlar [85].

Diğer foto duyarlı polimerlerde ise UV ışınlanması polimer bağlı radikal oluşumuna yol açar ve "yüzeyden foto-aşılama" için de foto-başlatıcının eklenmesine gerek kalmaz. Tipik bir örnek olarak, polimer zinciri boyunca BP yapısının mevcut olmasıdır. UV ışınlanması altında BP yapısı foto-indirgenmesi monomerden ve/veya bulk polimerin kendisinden hidrojen çıkararak radikal üretebilir(Şekil 2.17d gibi fakat başlatıcı eklemeyen). Bu durumda, monomer yokluğunda UV ışınlanması çapraz bağlanmaya yol açar. Yanagishita ve ark. [86] gaz veya sıvı fazda monomer varlığında UV ışınlanması ile benzofenon yapısına (BTDA-pMDA) sahip bir poliimidi (PI) fonksiyonleştirdiler.

Foto başlatıcı varlığında. Foto başlatıcı varlığında bir modifikasyon için, geleneksel ("tip II") foto-başlatıcılar kullanılarak (örneğin, benzoin türevleri veya organik peroksitler veya azo bileşikleri) başlangıç radikalleri doğrudan başlatıcıdaki zayıf bir bağın bölünmesiyle oluşturulur. Reaksiyon esnasında, temel polimere radikal transferi mümkündür (Teflon gibi kimyasal olarak çok kararlı malzemeler hariç). Polimer yüzeylerin aşılmasını "yüzeyden foto aşılama" ile daha iyi kontrol elde etmek için, çoğunlukla BP veya türevleri olan "tip II" foto-başlatıcılar sıklıkla kullanılmıştır. Bu tür foto-başlatıcılar, başlatan radikallerin oluşumuna neden olan

kimyasal türlerden hidrojen atom kopartması ile foto-redüksiyona maruz kalır (Şekil 2.17d). Bu nedenle, substrat polimerinden tercih edilen hidrojen koparılması, aşırı kopolimerizasyonunun yüksek yüzey seçiciliği için vazgeçilmez bir ön şarttır ve çözeltideki homopolimerizasyon en aza indirilmelidir. Bu amaçla çeşitli stratejiler önerilmiştir [87](Şekil 2.20).



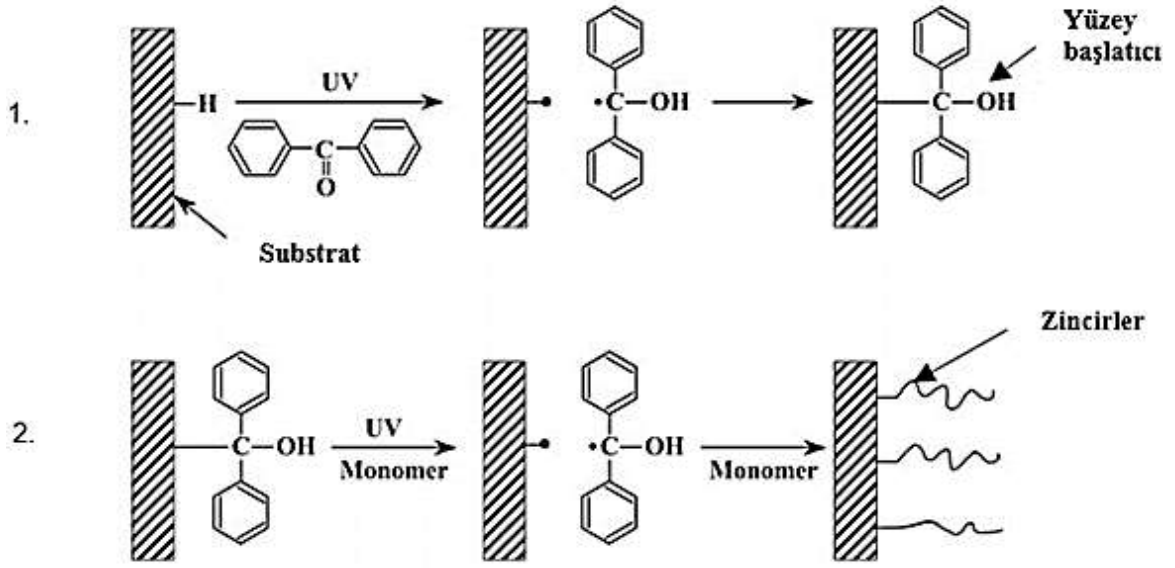
Şekil 2.20. Polimerlerin foto-aşılama ile fonksiyonizasyonu için "tip II" foto-başlatıcı (burada benzofenon) immobilizasyon yöntemlerinin şematik tasviri.

Uzun zamandır bilindiği gibi polimer yüzeylerinin modifikasyonu BP ve türevleri başlatıcı olarak monomer çözeltisinde çözünerek çeşitli fonksiyonel polimerlerin aşılması için kullanılabilir [88-90]. Son zamanlarda, Yang ve arkadaşları, PET Nükleopor tabakalarını eşzamanlı yöntemi kullanarak modifiye ettiler [91, 92]. Bu grup, foto aşılamanın malzeme gözeneklerinden ziyade yüzey üzerinde gerçekleştiğini gözlemlediler. Sıcaklık veya pH' a duyarlı malzemeler, sırasıyla NiPAAm veya 4-vinilpiridin (4VP) foto-aşılması ile elde edildi. Benzer bir yöntemle, Liu ve arkadaşları, N, N-dietilakrilamidi naylon üzerine foto aşılarak sıcaklığa duyarlı tabakalar hazırladılar. (BP foto-başlatıcı sıvı monomer içerisinde çözüldürüldü, herhangi bir çözücü kullanılmadı) [93]. Aşılınmış polimer, üst yüzeyde ve gözeneklerde gözlenirken, ancak polimer tabakanın arka tarafında (UV'den uzak) gözlemlenmedi.

Bu eşzamanlı yaklaşım oldukça kolay bir teknik olsa da, önemli dezavantajları vardır. Birincisi, genellikle, birçok ticari polimerdeki hidrojen atomları, uyarılan BP'ye karşı çok fazla duyarlı değildir. Bu durumda, çözücü seçimi çok dikkatle düşünülmelidir, özellikle homopolimerizasyonu en aza indirmek ve yüzey seçiciliğini arttırmak için yalnızca duyarlı hidrojen içermeyen çözücüler (örn., su veya asetonitril) kullanılmalıdır. İkincisi, BP'nin malzeme yüzeyindeki bölgesel konsantrasyonu oldukça düşüktür, çünkü BP, tabaka yüzeyinde sadece difüzyonla hareket eder, buna karşılık yüksek miktarda BP konsantrasyonu, homopolimerizasyon gibi yan reaksiyona neden olabilir. Bu iki faktör, düşük aşılama verimliliğine ve/veya iyi tanımlanmış aşılı polimer yapısına yol açar (yukarıda belirtilen örneklerde, dallanmış aşılı kopolimer, çapraz bağlanmış polimer veya homopolimerin özelliklerine katkısı önemli olabilir). Üstelik, BP ile ortak çözücüye sahip olmayan monomerlerin kullanımı (örneğin, BP suda hemen hemen çözünmez) sınırlıdır.

Aşılama verimliliğini arttırmak için, foto-başlatıcı adsorpsiyon yöntemi önerilmiştir [94, 95] (Şekil 2.20 gibi). Malzeme yüzeyinde BP'nin ön kaplanması ile bölgesel BP konsantrasyonu artırılmış ve monomer çözeltisindeki BP derişimi çok düşük veya sıfıra yakın tutulmuş ve homopolimerizasyon en aza indirilmiştir. Bu koşullar, sulu monomer çözeltileri kullanarak gerçekleştirilebilir, çünkü BP'nin suda çözünürlüğü çok düşüktür. Bu yöntem, PET [89], PAN [94], Nylon [95], PP [96], PSF [97] ve PVDF [98] yaygın olarak uygulanmıştır ve yeni foto-fonksiyonlu yüzeylerin, adsorpsiyon [96] veya enzim [99] uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Bowman ve arkadaşları gözenekli polipropileni iki basamaklı yaşayan foto aşılı polimerizasyon yöntemiyle modifiye etmişlerdir [100]. Şekil 2.21 'de görüldüğü gibi UV ışınlarıyla benzofenon uyarılmakta ve substrat yüzeyinden hidrojen kopararak yüzeyde serbest radikaller ve yarı pinacol radikaller oluşturmaktadır. Oluşan bu radikaller birleşerek yüzey başlatıcılarını meydana getirmektedir ve monomer varlığında aşılı polimerizasyonu gerçekleştirmektedir.



Şekil 2.21. UV ışınlarıyla başlatılan iki basamaklı aş polimerizasyonun mekanizması.

2.7. Foto Aşı Polimerizasyonun Diğer Uygulama Alanları

Yüzey aş polimerizasyonu antibakteriyel özellik kazandırmakta en etkili yöntemlerden birisidir. Çünkü şimdiye kadar kullanılan antibakteriyel özellik kazandırma yöntemleri arasında baskın olan yaklaşım, anti-bakteriyel maddelerin matrislere eklenmesi veya yüzeyde adsoplanması şeklindedir [101]. Fakat bu yöntem yüksek miktarda bakterisit kullanmayı gerektirmektedir. Bu yüzden hem maliyetin artmasına sebep olup hem de matrisin yığın özelliklerine zarar verebilmektedir. Ayrıca eklenen antibakteriyel maddelerin yavaş yavaş sızması söz konusudur ve bu da çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle antibakteriyel bileşiklerin yüzeylere kimyasal bağlanması en tercih edilen ve istenen bir yöntem olmaktadır. Polimer esaslı bakterisitler geliştirmek için, ağır metal esaslı gruplar [102], kuaterner fosfonyum tuzlarının [103] pridinyum tuzları [104], kuaterner amonyum tuzları [105] film ve diğer yüzeylere aşılması yada kaplanmasıyla antibakteriyel özellik daha etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

PET filmi yüzeyine asimetrik viyolojen, N-hekzil-N'-(4-vinilbenzil)-4,4'-bipridinyum brom klorür foto aş polimerizasyon kullanılarak aşılması ve yüzeye bağlanan pridinyum derişimine bağlı olarak filmin antibakteriyel özelliğinin geliştirildiği gözlemlenmiştir [106]. Başka bir çalışmada dokumasız PET yüzeyine önce suda

çözünebilen monomerler foto aşılama yöntemiyle ve sonra üç farklı biyosit, AgNO₃ çözelti kompleksi, vinil kuarterner amonyum tuzu (VQAS) ve kitosan, aşılama PET yüzeyine bağlanmıştır sonuç olarak En iyi etki Ag⁺ iyonunda gözlemlenmiştir [107].

Yapışkanlık özelliğini geliştirmesi için özellikle poliolefin türü polimerlerin yüzeyine peroksit fonksiyonelliğine sahip polar grupların eklenmesi ve bir kısmı poliolefin bir kısmı polar olan blok kopolimerlerin sentezlenmesi verimli bir yöntem olarak görülmektedir. Yüzey aşısı polimerizasyonu ile istenilen polaritedeki aşısı zincirlerini oluşturarak yüzey yapışkanlığını geliştirmek mümkün olmaktadır [108]. Bu yöntem kullanılarak akrilik asit ve akrilatlar, tabaka yüzeyine aşılama ve yüzey yapışkanlığının ve enerjisinin önemli ölçüde geliştirildiği gözlemlenmiştir [109-112].

Foto aşısı polimerizasyon yönteminin bir diğer uygulama alanı çevreye duyarlı yüzeyler oluşturmaktır. Sıcaklığa duyarlı yüzeyler oluşturmak için N-isopropilakrilamid (NiPAAm) monomeri polipropilen yüzeyine [99] ve silikon wafer yüzeyine [113] ve selüloz yüzeyine aşılama [114]. Aşılama yüzeyler de göze çarpıcı ölçüde sıcaklığa duyarlılık gözlemlenmiştir. Morra ve Cassinelli tarafından 1997 'de benzofenon varlığında UV radyasyonu ile polistiren hücre kültürü kaplarına PNiPAAm kaplanması gerçekleştirilmiştir [115].

Foto aşılama, moleküler baskılanmış malzemelerde de geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Moleküler kalıplanmış polimerler çapraz bağlayıcı ajan ve kalıp molekül varlığında hazırlanmaktadır. Wang ve arkadaşları tarafından akrilik asit (AAc) monomeri ve N,N'- metilenbisakrilamid (MBAA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak, teofilin (THO) ile moleküler baskılanmış yöre içeren yüzey tabakası, PAN üzerinde oluşturulmuştur. Malzemenin THO yüksek seçiciliği kalıp molekülün uzaklaştırılmasıyla gözlemlenmiştir [116].

Enzimler biyoteknolojide önemli bir role sahipler fakat tutuklanmamış enzimler kararsız olmalarından ve ayırma zorluklarından dolayı uygulamaları sınırlanmaktadır. Kimyasal immobilizasyon yöntemleri fiziksel immobilizasyonlarından daha avantajlıdır ve UV ile başlatılan aşısı polimerizasyonu enzim immobilizasyonu için gerekli olan fonksiyonellikleri yüzeye kazandırmada güçlü bir yöntem olarak görülmektedir [117]. Fonksiyonelleştirilen PP film yüzeyine Glikoz oksidaz enzimi, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle immobilize edilmiştir ve kovalent immobilizasyonun daha verimli ve avantajlı olduğu gözlemlenmiştir [118].

Bir diğerk çalışmada ise yüzeyi foto aşılama yöntemiyle polimer zincirleriyle fonksiyonelleştirilmiş polianilin (PANI) ve polipirol film yüzeylerine Tripsin enzimi immobilize edilmiştir.

Genellikle biyosensör hazırlamak için hidrojel gibi yüzeyi genişletilmiş matrisler kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda proteinlere dirençli matrislerin yapımına en has olan ve yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri poli(etilen glikol) (PEG) dur. PEG ve komonomeri olan HEMA sikloolefin ile kaplanmış film yüzeyine foto aşılama yöntemi kullanılarak aşılınıp, daha sonra karboksilleme, aktivasyon-immobilizasyon-tekrar aktivasyon işlemleri yapılarak protein-yüzey etkileşimi incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda muamele edilen PEG matrisinin biyosensör ve biyoçip geliştirmek için uygun bir yapıya sahip olduğu ileriye yönelik görülmüştür.

Genel olarak doku mühendisliğinde kullanılan yapı iskeleleri inert polimerlerden yapılmaktadır. Bu yüzeyler kanla iyi şekilde uyum sağlayamayıp hücre yapışması ve büyümesi için uygun değildir. Bu problemleri çözebilmek için yüzey modifikasyonu gerekmektedir. UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu bu amaçla yüzey modifikasyon yöntemleri arasında daha kabul edilebilir görülmektedir. Bu yöntem kullanılarak gözenekli poliüretan yapı iskelesinin endotel hücre uyumluluğu geliştirilmiştir [119]. Ayrıca bir diğerk çalışmada hepatosit kültürü için substrat olarak kullanılan PET filmlerine galaktoz enzimi immobilize edilerek bu yöntem ile modifiye edilmiştir [120].

2.8. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Zincir (zincir büyüme) polimerizasyonu çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötr serbest radikallerin başlattığı polimerizasyon türüdür. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Zincir polimerizasyonu 3 ana basamaktan oluşur: başlama, büyüme ve sonlanma reaksiyonları. Reaktif türlerin oluştuğu basamak başlama basamağıdır. Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pek çok monomerin katılmasıyla olur. Sonlanma ise, büyüyen radikal uçlu zincirlerin aktivitelerini kaybederek sönüp ve ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Aktif merkezler katyonik, anyonik ve serbest radikaller olması ile zincir polimerizasyonları katyonik, anyonik veya serbest radikal polimerizasyon olarak alt sınıflara ayrılır. Bu yöntem,

vinil/viniliden monomerleri için uygulanabilen deneysel teknik bakımından kolay bir yöntemdir. Fakat, molekül ağırlığını etkileyen birçok parametreden dolayı (monomer, çözücü, polimerizasyon sıcaklığı, radikal kaynakları ve viskozite gibi parametreler) molekül ağırlığının önceden tahmin edilebilmesi mümkün değildir. Molekül ağırlığı dağılımının geniş olması polimerizasyon esnasında devam etmekte olan başlama ve sonlanma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Serbest radikal polimerizasyonun dezavantajı polimer yapısı ve molekül ağırlığı kontrolünün mümkün olmaması ve molekül ağırlığı dağılımının geniş olmasıdır. Bu kusurları çözebilmek için son zamanlarda istenilen molekül ağırlığına ve düşük dispersiteye (PĐ) sahip polimerlerin sentezinde kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır.

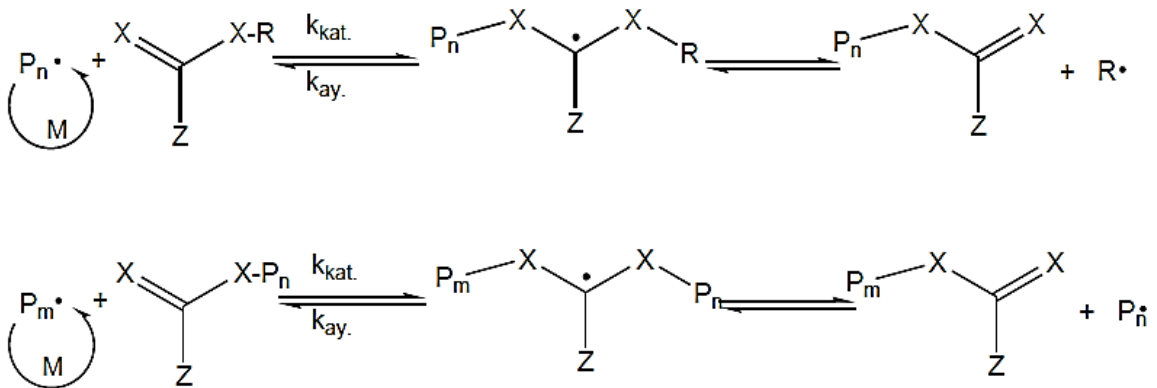
Zincir polimerizasyonun bir türü kontrollü (canlı) polimerizasyondur. Canlı kavramı 1956' de ilk defa M. Szwarc tarafından stirenin anyonik polimerizasyon çalışması esnasında kullanılmıştır. Canlı polimerizasyon yönteminde ortamda monomer bulunduğu sürece polimer zincirleri büyümeye devam eder. Başlatıcının reaksiyon başlangıcında hızlı şekilde tükenmesiyle tüm zincirlerin büyümesi eş zamanlı başlar. Böylelikle molekül ağırlığının önceden tahmin edilmesi ve düşük molekül ağırlığın dağılım polimerizasyonun kontrolü sağlanır [121]. Anyonik, katyonik, kontrollü radikal polimerizasyonu, halka açılma metatez polimerizasyonu, Ziegler-Natta ve grup transfer polimerizasyonu kontrollü polimerizasyon türleridir [122].

Kontrollü radikal polimerizasyonu (KRP); canlı polimerizasyonun ve serbest radikal polimerizasyonun seçici özelliklerini bir arada taşımaktadır: radikallerin sonlanması eğilimi dolayısıyla tüm zincirlerin aynı zamanda aktif olması radikal polimerizasyonunda mümkün değildir. Bu yüzden canlı özellik büyüyen radikalleri geri dönüşümlü pasif yapabilen ajanlar varlığında sağlanabilir. Ortamda bulunan transfer ajanı ile aktif ve geçici pasif makro radikallerin arasındaki dinamik denge kontrollü bu polimerizasyonun özelliğidir. Serbest radikal polimerizasyonun aksine kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenen polimer zincir uzunlukları birbirine yakındır. Ayrıca bu yöntemle molekül kütlesi dağılımı, molekül kütlesi, zincir dizilimi ve uç grup fonksiyonallitesi kontrol edilebilir. Canlı polimerizasyon ile karşılaştırılırsa daha geniş çözücü, monomer ve sıcaklık aralığına uyum sağlayabilir [123]. KRP esas olarak 3 farklı yöntem Nitroksit Başlatıcılı Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir

Transfer Polimerizasyonu (RAFT) 'dan oluşur. Bu yöntemler hakkında Braunecker ve Matyjaszewski tarafından yapılan bir çalışmada karşılaştırma yapılmıştır [124]. Özet olarak, RAFT yöntemi çözücü toleransı ve monomer fonksiyonallitesi dikkate alındığında, vinil ve viniliden monomerlerin büyük kısmının polimerizasyonunda kullanılabilirliğinden dolayı diğer KRP yöntemlerine oranla daha çok tercih edilmiştir. RAFT tekniği, çeşitli çözücü ve monomer türlerine karşı toleranslı, ayrıca farklı polimerizasyon tekniklerine adapte edilebilir ve NMP ve ATRP' ye göre daha kolay bir tekniktir. Bu nedenle bu tez çalışmasında RAFT yönteminin kullanılması tercih edilmiştir.

2.8.1. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

RAFT polimerizasyonu Rizzardo ve arkadaşları tarafından 1990 nin ikinci yarısında yılında bulunmuştur. Polimerizasyon reaksiyonları pasif ve aktif zincirler arasında tersinir katılma-ayrılma reaksiyonlarıyla transfer olan ditio bileşikler ile (RAFT ajanı) kontrol edilir [125]. Başlangıç basamağında reaksiyon boyunca radikal türler vermek için aktif oligomerler RAFT ajanına eklenir. Daha sonra bu radikal tür ayrılıp yeni bir aktif tür ile uykudaki (dormant) polimer-RAFT bileşimini oluşturur. Başlama basamağında oluşan yeni aktif radikal ya yeni polimer zinciri başlatır ($R\cdot$) ya da büyümeye devam eden bir polimer zinciri ($P_n\cdot$) olabilir (Şekil 2.22). Farklı radikal türler arasındaki bu denge bütün polimerlerin eşit uzunlukta büyümesini sağlar.



Şekil 2.22. Tersinir katılma-ayrılma polimerizasyonunun mekanizması [126].

RAFT polimerizasyonunda molekül kütlesi dönüşüm ile artar ve RAFT ajanının monomere olan stokiometrik oranı kullanılarak reaksiyon öncesinde

hesaplanabilir. Tek fonksiyonlu RAFT ajanı varlığında, teorik molekül kütlesi ($M_{w,teo}$) eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanabilir. Başlatıcı türevli zincirlerin sayısı RAFT ajanı türevli zincirlerin sayısına oranla genellikle daha azdır, dolayısıyla $2 \cdot f \cdot [I] \cdot \chi$ çoğu zaman ihmal edilebilir.

$$M_{w,teo} = \frac{[M] \cdot [MW_{monomer}]}{[ZTA] + 2 \cdot f \cdot [I] \cdot \chi} \cdot \%dönüşüm + M_{w,ZTA} \quad \text{Eşitlik 2.1}$$

“% dönüşüm” Monomerin ağırlıkça dönüşüm yüzdesi,

“ $M_{w,ZTA}$ ” RAFT ajanının (zincir transfer ajanı, ZTA) molekül ağırlığı,

“ $[M]$ ” monomer derişimi,

“ $[ZTA]$ ” RAFT ajanının derişimi,

“2” termal başlatıcılar parçalanarak 2 radikal ürettikleri için kullanılır.

“ f ” başlatıcı etkinliği (genellikle 0,5 ve 1 arasında bir değerdir),

“ χ ” verilen sıcaklık ve zamanda başlatıcının bozunma kesri,

$[I]$ başlatıcının derişimi,

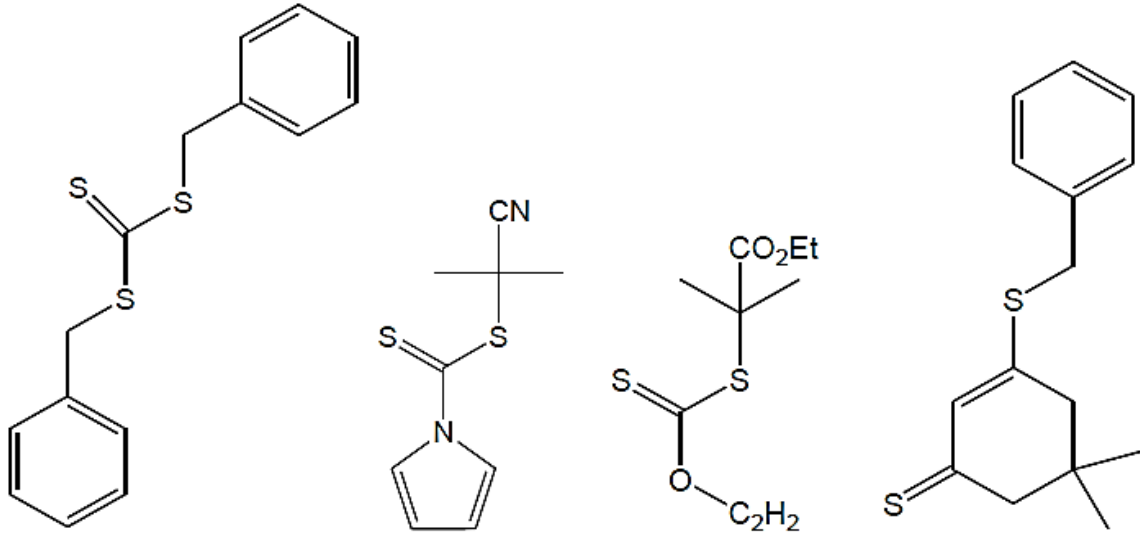
“ $2 \cdot f \cdot [I] \cdot \chi$ ” bu ifadenin tamamı başlatıcı türevli zincir sayısına karşılık gelir.

Özet olarak, RAFT mekanizmasının düzgün çalışması için monomere uygun RAFT ajanı dikkatlice seçilmelidir. Termal polimerizasyonda sıcaklık başlatıcının yarılanma ömrüne göre seçilmelidir. Böylelikle uygun radikal derişimi ile polimerizasyon hızı yüksek, minimum sonlanma reaksiyonları içeren polimerizasyon gerçekleştirilmiş olur. Tüm bilgiler göz önünde bulundurulduğunda, RAFT yöntemi istenilen özelliklerde, kompleks yapılara ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, önceden belirlenen molekül kütlesinde polimerlerin elde edilmesinde kullanılacak etkili bir yöntemdir.

RAFT metodu karboksilik asitler, karboksilik asit tuzları, amitler, hidroksil gruplar ve üçüncül aminler gibi birçok sayıda fonksiyonel grup taşıyan monomerler için uyumludur. Serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen çoğu monomer kullanılabilir. En çok kullanılan monomerler metakrilat, stiren, akrilat, vinil asetat türleridir [126].

Şekil 2.23 ' te gösterildiği üzere RAFT ajanı 3 farklı fonksiyonel grubu X, R ve Z içerir. X grubu genellikle kükürt, R grupları ise kolayca ayrılan ve polimerizasyonu

tekrar başlatabilecek gruptur ve Z grubu RAFT ajanının aktivitesini belirler. Düşük dispersite değerini elde etmek için RAFT ajanında seçilen Z grubunun monomerden daha az kararlı ara ürün vermesi gerekmektedir [127]. RAFT polimerizasyonunda, [monomer]/[RAFT ajanı] oranları değiştirilerek istenilen molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi mümkündür. Şekil 2.23 'de RAFT ajanına örnek bazı bileşikler verilmiştir.



Şekil 2.23. RAFT ajan örnekleri [126].

RAFT metodunda, tersinir zincir transfer sırasında yeni radikal üretilmediği için bir serbest radikal kaynağı kullanmalıdır. Örneğin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan her türlü başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN) veya dibenzoil peroksit v.b. RAFT yönteminde de kullanılabilir. Serbest radikal polimerizasyonu ile RAFT yöntemi neredeyse aynı reaksiyon koşullarında kullanılabilirdiği için NMP ve ATRP' ye oranla daha avantajlı bir metottur.

RAFT polimerizasyonu çok geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilir ve oldukça yüksek basınç altında çalışmalar da mevcuttur. Böylece radikal-radikal sonlanması yavaşladığı için kontrollü ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenebilmiştir. Çözelti, yığın (bulk), süspansiyon, emülsiyon ve mini-emülsiyon gibi birçok polimerizasyonlarında kullanılabilir. RAFT polimerizasyonu geniş bir çözücü ortamında uygulanabilir. Ayrıca su ve alkol gibi protik çözücüler, süperkritik çözücüler ve iyonik sıvılar içerisinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir [128].

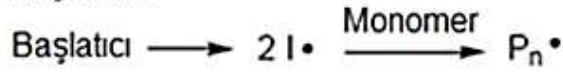
Son birkaç yıl öncesine kadar sadece sınırlı sayıda RAFT ajanı ticari olarak sağlanabildiği için polimerizasyon öncesi laboratuarda zor sentez basamakları ile

uygun bir RAFT ajanının sentezlenmesi gerekmekte ve bu da RAFT yönteminin kullanımını sınırlamakta idi. RAFT yöntemi pek çok monomerin polimerizasyonu ve pek çok fonksiyonallığa uyumluluk göstermesine rağmen birincil ve ikincil amin fonksiyonel grubu içeren monomerler RAFT ajanı ile istenmeyen yan reaksiyonlar gerçekleştirir bu nedenle RAFT yöntemi ile polimerleştirilememektedir [129]. RAFT yönteminin bir başka dezavantajı ise, bu yöntemle sentezlenen ürünlerin tiyokarbonil grup içerdikleri için renkli olabilirler. Bu sebepten dolayı UV ışığına karşı hassas bazı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Fakat bu istenmez durumu gidermek adına pek çok yöntem ile uç grupları farklı gruplara dönüştürmek mümkündür. Örneğin uç gruplar polimerizasyondan sonra baz veya oksidantlarla hidroliz ile uzaklaştırılabilir. Ayrıca kimyasal müdahale dışında ısıtarak tiyokarbonil grupların uzaklaştırılması da bir diğer yöntemdir [130]. Bu dezavantajlarına rağmen RAFT polimerizasyonu pek çok monomer fonksiyonallığına ve çözücüye karşı uyumlu ve serbest radikal polimerizasyonu ile monomerlerin büyük çoğunluğunun polimerleştirilebilen bir yöntem olduğu için diğer kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerine oranla daha öne çıkan bir yöntem olmuştur [131].

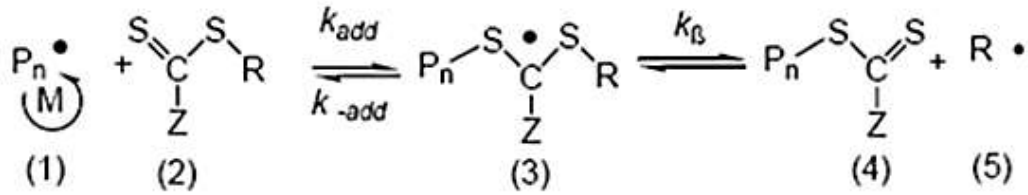
RAFT 'ın ditiokarbonil türevleri kullanıldığında çoğunlukla önerilen mekanizması Şekil 2.24'de verilmiştir [132]. Bu mekanizma 5 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta (başlama basamağı) başlatıcı radikalleri monomere eklenerek makroradikaller üretilir ($P_n\cdot$). İkinci basamak (zincir transferinin gerçekleştiği basamak) ise, büyüyen oligomerik radikallerin (1) RAFT ajanındaki (2) tiyokarbonil kükürt merkezi ile reaksiyon verip karbon-merkezli geçiş radikalleri oluşturmasıdır. Bu ara radikalleri β -ayrılmasına uğrayarak ya orijinal oligomerik radikallerin oluşturacak, ya da RAFT ajanının ayrılan grubu olan $R\cdot$ radikalinin (5) ve makro zincir transfer ajanının (4) oluşacağı yönde ayrılırlar. Reaksiyonun yönünü belirleyen CTA (2) ve (4)'teki S-C bağlarının kuvveti ve oluşan radikallerin termodinamik kararlılığıdır. Tekrar başlama basamağı bir sonraki basamaktır. RAFT ajanından ayrılan $R\cdot$ (5) radikali monomerle reaksiyona girerek yeni büyüyen polimer zincirler oluşturmalıdır. Önceki basamaklar başarılı olduğunda kontrollü polimerizasyon, zincir denge basamağında gerçekleşir. Oluşan makro geçiş radikalinin (8) her iki yöne ayrılma eğilimi de eşitse aktif ve pasif zincirlerin dönüşümleri etkili bir şekilde gerçekleşebilir. En önemli parametre büyüyen radikallerin (6) Z grubu tarafından kontrol edilen makro-RAFT ajanına (7) olan

ilgisidir. Son basamak ise sonlanma basamağıdır. Bu basamak tüm polimerizasyon süresince gerçekleşir. Serbest radikal polimerizasyonunda görülen sonlanmalara ek olarak, (3) ve (8) numaralı radikaller düşük ihtimalli olsa da tersinmez sonlanma reaksiyonları verebilmektedir [133-135].

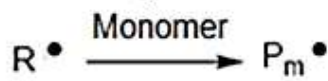
Başlama :



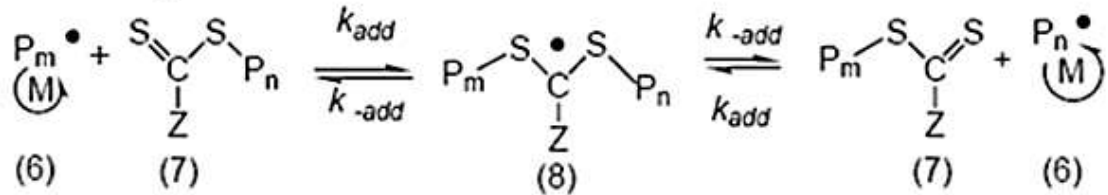
Zincir Transfer:



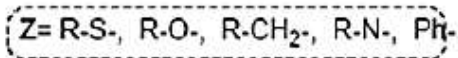
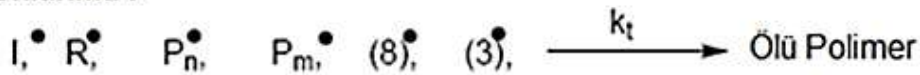
Tekrar Başlama :



Zincir Dengesi :



Sonlanma :

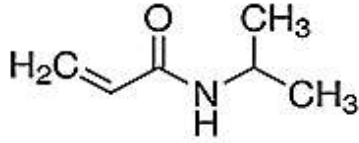


Şekil 2.24. Ditiokarbonil türevleri kullanıldığında RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma [133].

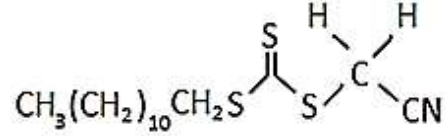
3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışma kapsamında, 210 µm kalınlığında poli (etilenteraftalat) (PET) filmleri Toray Plastics Europe Lumirror, UK firmasından temin edilmiştir. N-izopropilakrilamit (NiPAAm) (%97), Allilamin monomerleri, RAFT ajanı Siyanometildodesiltritiokarbonat (CDTC), N-hidroksi süksinimit (NHS), Toluidine Blue O (TBO), Fosfat tampon çözeltisi, pH:7.4 (PBS) Sigma-Aldrich 'ten temin edilmiştir. Termal başlatıcı olarak kullanılan Benzoil peroksit (BPO) kloroform-metanol karışımında birbirini takip eden kristalleştirme ile saflaştırılmıştır. Foto başlatıcı olarak benzofenon (BDH Chemicals, İngiltere) kullanılmıştır. N, N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC), AO II (Asit Turuncu) Fluka firmasından alınmıştır. NiPAAm n-hekzan'da kristallendirildikten sonra kullanılmıştır. Kullanılan tüm çözücü ve çöktürücüler; diklorometan, etanol (%96), aseton, asetik asit, N,N-dimetilformamit (DMF), p-dioksan ve dietil eter HPLC saflığında olup Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.



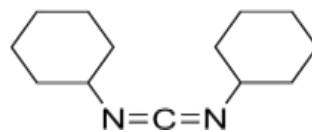
N-izopropilakrilamit



Siyanometildodesiltritiokarbonat

3.1.1. N,N'-disikloheksil karbodiimid (DDC)

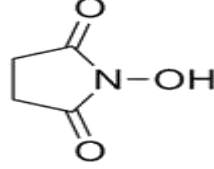
N, N'-disikloheksil karbodiimid hidroklorür, karboksil gruplarını primer ve sekonder aminlerle birleştirmek üzere kullanılan bir bağlama ajanıdır (Şekil 3.1). DDC 'in verimliliği NHS varlığında artar. DDC ve NHS 'nin kombinasyonu ile karboksil içeren herhangi bir molekülde amin reaktif NHS esterler oluşturulabilir [136]. Bu bağlama reaksiyonu ile oluşturulan amid bağları nötr bir bağlantı sağlar. Reaktifin ve yan ürünün fazlası seyreltik asit ile yıkayarak kolayca uzaklaştırılır. Yüksek saflık ve kristal yapılı DDC, yüksek saflıkta aktive olmuş türevler oluşturmak üzere kullanılabilir [137].



Sekil 3.1. N, N'-disikloheksil karbodiimid (DDC) 'nin kimyasal formülü.

3.1.2. N-Hidroksi süksinimit (NHS)

Genellikle organik kimya ve biyokimyada karboksilik asit gruplarını aktifleştirmek amacıyla kullanılır (Şekil 3.2). Aktif hale gelen asitler, amitleri vermek üzere aminlerle reaksiyona girerler. Oysa normal bir karboksilik asit aminlerle tuz oluşturur [138].



Şekil 3.2. N-hidroksi süksinimit (NHS) 'nin kimyasal formülü.

3.2. Polimerik Malzemenin Sentezi

Çalışmalarda ilk etapta kullanılması planlanan karboksil grupları ile zenginleştirilmiş poli(etilenteraftalat) yüzeyleri elde edilmiştir. Bu nedenle hidroliz ve oksidasyon prosedürleri uygulanmıştır.

3.2.1. Hidroliz İşlemi

İlk olarak, PET yüzeyi hazırlanması için gerekli deney düzeneği (sıcak su banyosu içerisine oturtulmuş mekanik olarak karıştırılan cam bir reaktör) içerisinde, su ve metanol (50:50) karışımında yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuş PET filmleri sodyum hidroksit'in 2M çözeltisinde 70 °C da ve farklı sürelerde (30, 40, 50, 70, 90 dk) bekletilmiş ve sıcak asetik asit (70 °C, 15 dk) içerisinde tutulmuş ve sonra filmler distile su ile iyice temizlenmiştir.

3.2.2. Oksidasyon İşlemi

3.2.2.1. $KMnO_4/H_2SO_4$ Sistemi ile Oksidasyon

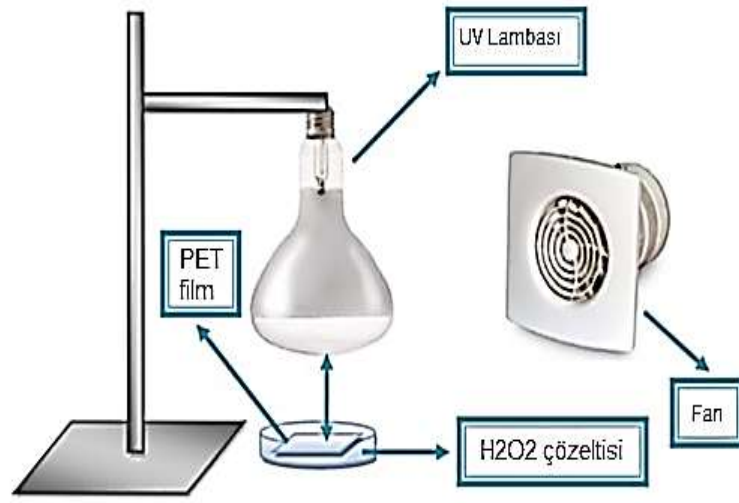
Yüzeylerde -COOH grupların yoğunluğunun artırılması için, PET-OH/COOH (2x2 cm²) filmleri 60 °C da 50 gL⁻¹ içeren $KMnO_4$ 1.2 N H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat daldırıldı. Oksitlenerek karboksil asitçe zenginleşmiş yüzeylerin temizlenmesi için sıra ile 9 N HCl sulu çözeltisi (2x5 dk), su (2x5 dk) ve THF (1x5 dk) ile yıkandı.

3.2.2.2. UV/ H_2O_2 Sistemi ile Oksidasyon

Oksidasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla UV lambası (300W, PHILIPS) kullanılmıştır. UV lambası 280-400 nm (UVA, UVB) arası dalga boyunda ışımaya

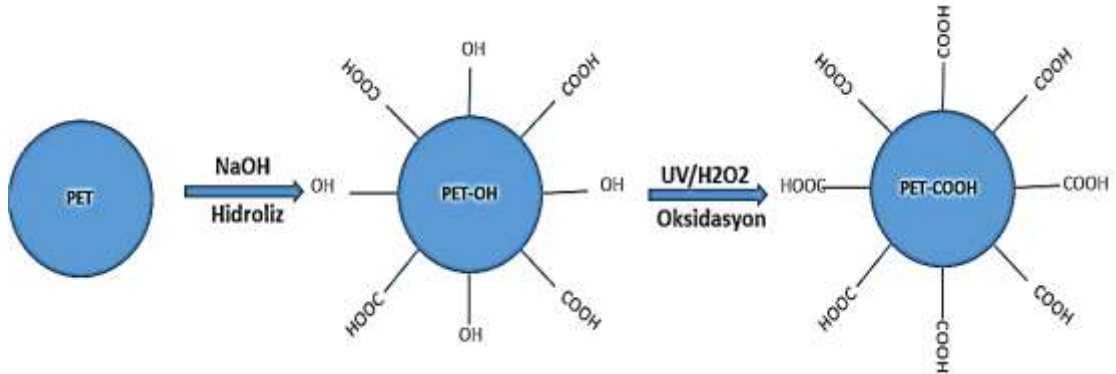
yapmaktadır. Oksidasyon düzeneğinde UV lambası 10 cm yükseklikte monte edilmiştir ve düzeneğimiz lambanın tam altına yerleştirmiştir. (2×2 cm²) boyutta olan PET filmler H₂O₂ çözeltisi içerisinde batırılmıştır. UV lambasının çalışmasıyla ortaya çıkan ısıyı daha düşük seviyelerde tutabilmek amacıyla, lambaya 15 cm uzaklıkta fan yerleştirilmiştir (Şekil 3.3).

PET örnekleri, 300-600 mM H₂O₂ çözeltisi ve pH = 3 (HCl) de, oksitlenmiştir. Oksidasyon 15-300 dakika için üç paralel deneyle gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesi için saf su ile yıkanmış ve 1 gün boyunca oda sıcaklığında hava içinde kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Işınlama düzeneği.

Hidroliz ve oksidasyon işlem şematik olarak şekil 3.4 de verilmektedir.



Şekil 3.4. Hidroliz ve oksidasyon işlemlerinin şematiği.

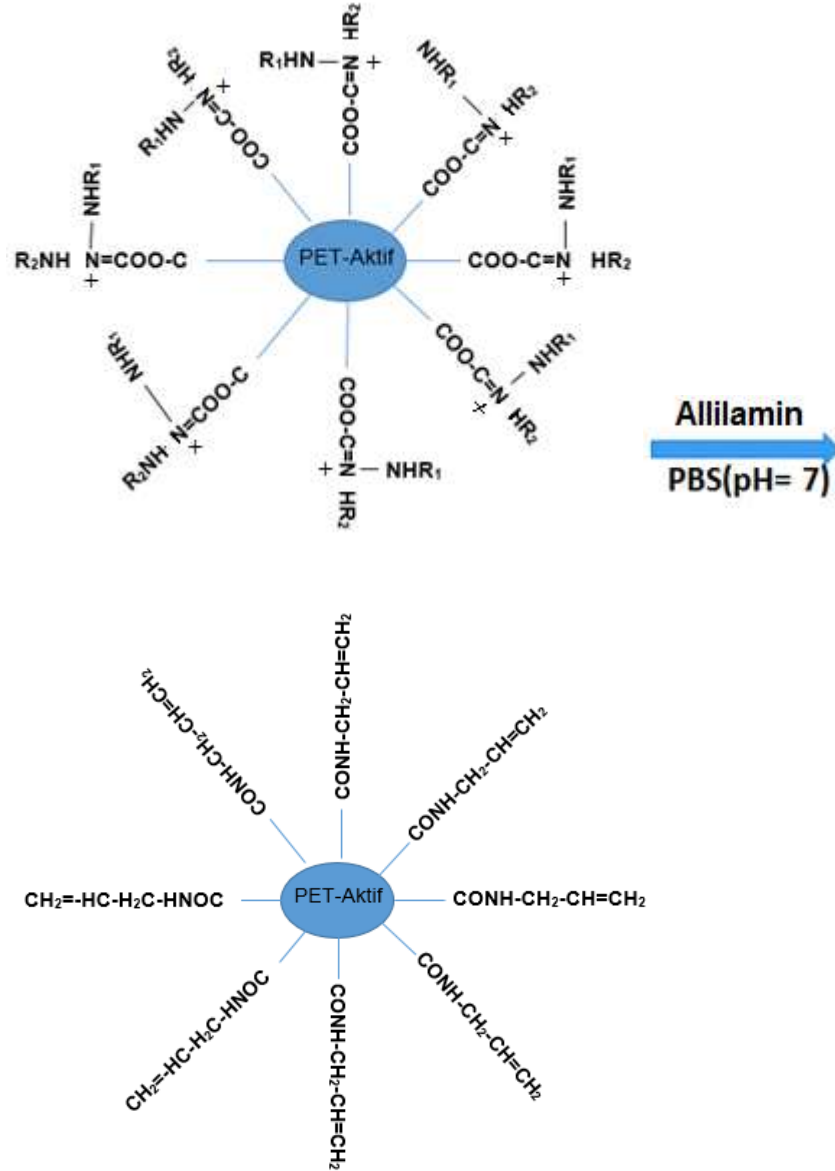
3.2.3. Karboksil Grupların Modifikasyonu

PET filmlerin uç karboksil gruplarına Allilamin (AlAm) monomerinin bağlanması için ilk olarak karboksil grupların aktif hale gelmeleri gerekmektedir. PET yüzeylerin aktifleştirilmesi için karboksil grubu ile zenginleşmiş yüzeyler DCC/NHS (1:1, 100 mM) ve asetat tampon 0.1 M (pH=5.6) çözeltisinin içerisine daldırılmış ve 3 saat boyunca döner buharlaştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra PET filmler çözülden alınarak metanol ile yıkanmış ve amin grup bağlanmasını sağlamak için hazırlanan AlAm çözeltisinin içine daldırılmıştır.

3.2.4. AlAm Monomerin Aktif Karboksil Gruplarına Bağlanması

Amin grubunun PET yüzeyindeki karboksil gruplarına bağlanma verimini izleyebilmek amacıyla düşük ve yüksek derişimlerde monomer çözümleri hazırlanmıştır. 25 mL lık 4 balon joje içerisine 0.375, 0.935, 1.870, 3.742 mL AlAm konulmuş çözümlerin monomer derişiminin 0.2, 0.5, 1 ve 2 M değerlerinde olacak şekilde 25 mL ye kadar DMF ilave edilerek hazırlanmıştır.

4 ayrı tüp içine PBS (Fosfat tampon çözeltisi) ve hazırlanan çözümlerin karışımı konulmuştur. Önceden DCC/NHS ile aktif hale gelmiş PET filmleri, çözümleri içerisine yerleştirmiştir. Daha sonra tüpleri rotari düzeneğine koyup ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra filmler çözümlerden çıkartılıp, DMF ve metanol ile iyice yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek filmlerin tamamen kuruması sağlanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. -COOH gruplarının aktivasyonu ve AlAm bağlanma şeması.

3.3. Aşı Kopolimerizasyonu

3.3.1. PET-g-NiPAAm Kopolimerinin Termal Polimerizasyon ile Sentezi

Polimerizasyon, sürekli çalkalama altında 25 mL 'lık tüplerde gerçekleştirildi. Farklı derişimlerde monomer (NiPAAm), p-dioksan içerisinde çözüldürüldü (5, 10, 15 (w/w%)). Reaksiyonda başlatıcı (BPO) miktarı, monomerin %0.5 kadar alınmıştır. Vinil uç gruplu PET filmleri monomer çözeltisine daldırarak, hazırlanan monomer çözeltisinden 10 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için örnekler 70 °C sıcaklığında 140 rpm çalkalama hızına sahip su banyosuna konulmuştur. Reaksiyon kinetiğini gözlemlemek için 8, 16, 24, 36 ve 48

saat sonra örnekler banyodan çıkarılmış ve buz banyosuna koyarak polimerizasyon durdurulmuştur.

3.3.2. PET-g-NiPAAm Kopolimerin Foto Başlatma Polimerizasyon ile Sentezi

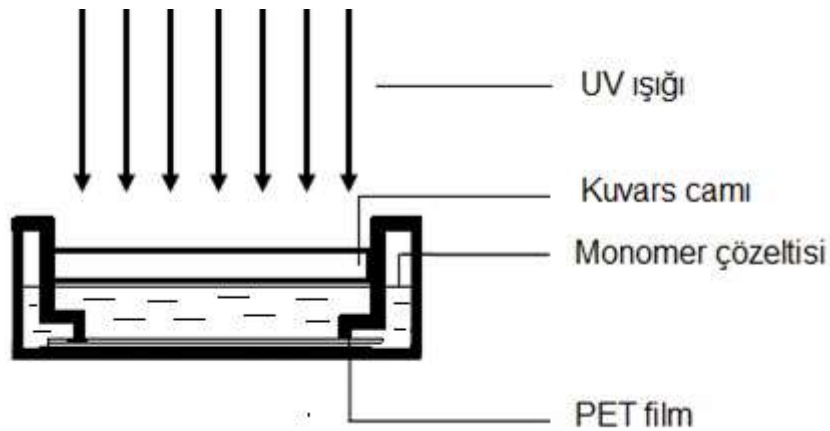
3.3.2.1. Eşzamanlı Foto Polimerizasyon

3.3.2.1.1. Foto Başlatıcının Bağlanması

Önceden tartılmış zengin karboksil grubuna sahip PET filmi %10 BP/dioksan çözeltisinde 1 saatlik süre ile batırılarak yüzeye başlatıcı moleküllerinin adsorpsiyonu sağlandı. Daha sonra filmler çözeltiden alınıp hafifçe yıkanıp monomer çözeltisinde yerleştirildi. Ancak çözelti derişimi ve filmlerin BP ile tutunma süresi ayrıntılı olarak incelendi. Yüzeyle adsorplanan benzofenon değerini kantitatif tayini yapmak üzere: örnekleri hızlı bir şekilde çözeltiden alıp oda sıcaklığında yıkayıp, hafifçe kurutup ve gevşek bağlı BP' nin desorpsiyon için hızlıca sıcak (40°C) saf etanol içerisinde daldırıldı. Serbest kalan BP, 253 nm'de UV-Vis spektroskopisi yolu ile tayin edildi [139].

3.3.2.1.2. Foto Aşı Polimerizasyon

Yıkamadan sonra (yukarıda bahsedilen), filmler çıkarıldı ve yüzeyde kalan çözücüyü uzaklaştırmak için filtre kağıdı ile hızlıca silindi, daha sonra doğrudan 10 mL NiPAAm çözeltisine daldırılıp UV ışığına maruz bırakıldı. Polimerizasyon bittikten sonra PET filmleri reaksiyona girmemiş monomer ve homopolimer den arındırmak için dioksan ile iyice yıkandı. Son olarak modifiye edilmiş yüzeyler gece boyunca fırında 45 °C 'de kurutuldu. Deney düzeneği şekil 3.6 'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Eşzamanlı foto aşılama için deney düzeneği.

3.3.2.2. Ön Işınlama ile Foto Polimerizasyon

3.3.2.2.1. Yüzeyle Başlatıcı İmmobilizasyonu ve Radikal Oluşumu

Oksitlenmiş PET filmleri kullanmadan önce hassas terazi ile tartıldı ve yüzeyleri BP ile doymuş hale getirmek için %10 lük BP çözeltisinde 1 saat boyunca daldırıldı, sonra filmler aynı çözelti içinde farklı sürelerle karşı UV ışığına maruz bırakılarak yüzeyde BP radikalleri oluşturuldu. Daha sonra, örnek çıkarıldı ve reaksiyona girmeyen BP çözeltisi dioksan ile uzaklaştırıldı.

3.3.2.2.2. Foto Işınlama Sonrası Aşıl Polimerizasyonu

Peroksi radikalleri ile zenginleştirilmiş PET filmleri monomer çözeltisine daldırdıktan sonra, hazırlanan monomer çözeltisinden 10 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Örnekler 70 °C sıcaklığında peroksi radikallerin alkoksi radikallere dönüşümü ile polimerizasyonun gerçekleşmesi için 140 rpm çalkalama hızına sahip su banyosuna çalkalanmıştır. Polimerizasyonu durdurmak için reaksiyon tüpleri buz banyosuna konularak durdurulmuştur. Filmler iyice dioksan ile temizlenip kurutulmuştur.

3.4. Karakterizasyon için Kullanılan Cihazlar

3.4.1. Yüzeyle Özelliklerinin İncelenmesi

3.4.1.1. ATR-FTIR Spektroskopisi

Elde edilen yüzeylerin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR Perkin Elmer Spectrum One FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Her bir spektrum 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayıricılık ile, 64 tarama sonucunda elde edilmiştir.

3.4.1.2. Raman Spektroskopisi Analizi

Raman spektroskopisi analizleri Witec Alpha 300 S Scanning Near Field Optical Microscopy cihazı kullanılarak UNAM da yapılmıştır. Polimerlere ait Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda He-Ne lazerli Thermo Scientific NXR FT-Raman ile 1500 tarama sayısı ve 8 cm^{-1} ayıricılık ile alınmıştır.

3.4.1.3. X-ışınları Foto Elektron Spektroskopisi (XPS)

XPS deneyleri Thermo Scientific K-Alpha cihazı ile yapılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak monokromatografik Al K α kullanılmıştır. Yüzeyledeki elementel bileşimin

analizi 0 ile 1000 eV bağlanma enerjisi aralığında, 400 µm spot boyutuna sahip olan x-ışınları ile yapılmıştır. 30 eV geçiş enerjisi (pass energy) ile elde edilen yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s spektrumları bileşenlerine ayrılarak analiz edilmiştir.

3.4.1.4. Su Değme Açısı Ölçümleri

Modifiye edilen PET film yüzeylerinin su temas açısını ölçmek için Drop Shape Analyzer (Krüss DSA 100) cihazı kullanılmıştır. Çalışmada NiPAAm ile aşıl原因mış yüzeylerin üzerine 10 µL hacminde triple saf su damlaları oluşturulmuş ve hızlıca fotoğrafları çekilerek program yardımıyla su değme açıları belirlenmiştir. Her bir yüzeyde yedi ayrı damla kullanılmış, bu damlaların değme açılarının ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

3.4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi- Enerji Dispersif X-Işını Analizi (SEM EDX)

Supra 35VP Leo SEM EDX cihazı kullanılarak ve 15 kV hızlandırıcı gerilim (accelerating voltage) uygulanarak örneklerin azot atomu profili incelenmiştir. Örnekler, SEM EDX analizinden önce sıvı N₂ içerisinde dondurulmuş ve daha sonra makasla kesilerek düz bir kesit elde edilmiştir.

3.4.2. Gravimetrik Analizler

3.4.2.1. Aşıl原因ma Derecesinin Hesaplanması

Yüzey modifikasyonun gerçekleştiğinin göstergelerinden ilki filmlerdeki ağırlık artışıdır. Aşıl原因mayla birlikte yüzeye bağlanan yeni moleküllerden dolayı filmin ağırlığının başlangıçtakinden farklı olması beklenmektedir. Bu farkı gözlemleyebilmek için yukarıda bahsedilen bütün filmler aşıl原因madan önce ve aşıl原因madan sonra tamamen temizlenip, kurutularak ± 0,0001g hassasiyetteki Precisa XB220A terazide tartılmıştır. Eşitlik 3.1 kullanılarak aşıl原因ma derecesi (% DG) gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%DG = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

Aşıl原因ma yoğunluğu (α), Aşıl原因mış zincirin tabaka kalınlığı (γ) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilir [140]:

$$\alpha = \frac{(W_1 - W_0) / MW_{AlAm}}{S} \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

$$\gamma = \frac{(W_2 - W_1) / \text{Yoğunluk}_{NiPAAm}}{S} \quad \text{Eşitlik 3.3}$$

Burada W_0 orijinal filmin ağırlığı, W_1 allilamin bağlanmış film, W_2 NiPAAm monomeri aşılansmış filmin ağırlığı ve S yüzey alanı olarak adlandırılmıştır. (MW_{AlAm} 57.09 g/mol, Yoğunluk_{NiPAAm} 1.1 g/cm³). Aşılama yoğunluğunun birimi (mol/cm²) dir ve bu çalışmada termal yöntemde α değeri 0.350 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

3.4.2.2. Homopolimer Oluşumun Hesaplanması

Aşı polimerizasyonu gerçekleşirken aynı zamanda monomer çözeltisi içerisinde film yüzeyinden bağımsız olarak homopolimer oluşmaktadır. % 5-20 monomer derişimlerindeki çözeltilerde oluşan homopolimer miktarını hesaplayabilmek için aşılama sonrası filmler çözeltilerden çıkartılmış ve çözelti dietil eter de çöktürülmüştür. Çöktürme işlemi öncesi cam petri kaplarının ağırlıkları tartıldı. Homopolimer bulunan petri kabının ağırlığı tartıldı ve boş petri kabının ağırlığı çıkarılarak oluşan homopolimer miktarı hesaplandı. Eşitlik 3.4 kullanılarak homopolimer yüzdesi hesaplanmıştır. Burada, %HP homopolimer yüzde dönüşümü, W_h oluşan homopolimer miktarı ve W_m kullanılan monomer miktarı olarak adlandırılmıştır.

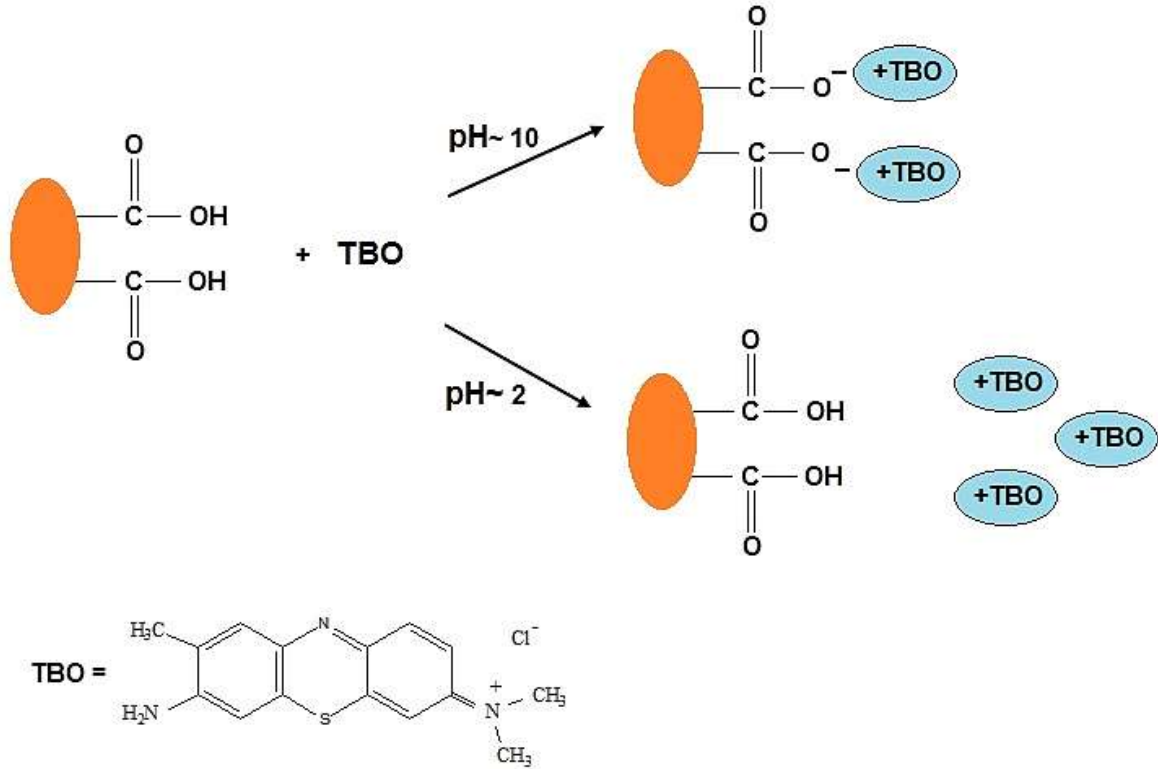
$$\%HP = \frac{W_h}{W_m} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.4}$$

3.4.3. Kolorimetrik Yöntem

3.4.3.1. Karboksilik Asit Grubunun Tayini

PET filmlerinde hidroliz ve oksidasyon sonrası oluşan karboksil grupların miktarı Toluidin Blue O (TBO) ile reaksiyon vererek belirlendi. 1 cm² civarında bir alana sahip modifiye olmuş PET filmleri pH=10 değerine sahip 0.5 mM TBO sulu çözeltisinde daldırıldı. Katyonik boya ve anyonik -COOH grupların arasında iyonik kompleks oluşumuna oda sıcaklığında 6 saat boyunca devam etmesine izin verildi, TBO molekülleri yüzeylerden uzaklaştırmak için 0.1 mM NaOH çözeltisinde durulandı. PET filmi üzerinde bağlanmış TBO moleküllerinin desorpsiyonu için, filmler 5 mL % 50 asetik asit içerisinde 20 dakika boyunca bekletildi [141]. UV-görünür bölge (Varian, Cary100) çalışmaları ile 633 nm de absorbans ölçülmüştür. (kalibrasyon eşitliği: $y = 0.0738x + 0.00224$ ($R^2 = 0.9992$)). Temel çözeltilerde (pH

~ 10), pozitif yüklü TBO ve $-\text{COO}^-$ arasında bir kompleks oluşurken asidik çözelti ($\text{pH} < 2$) içinde TBO molekülleri yüzeyden salınır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. PET yüzeyinde $-\text{COOH}$ gruplarının kantitatif analizi.

3.4.3.2. Azot Gruplarının Tayini

AlAm monomeri ile uç karboksil grupların reaksiyonundan oluşan azot gruplarının miktarı PET filmlerin Asit Turuncu II (AO) çözeltisi ile reaksiyonu ile belirlendi. 1 cm^2 civarında bir alana sahip modifiye olmuş PET filmleri $\text{pH}=3$ (Hidroklorik asit) değerine sahip 0.5 mM AO sulu çözeltisinde daldırıldı. En az bir gece boyunca oda sıcaklığında çalkalandıktan sonra AO molekülleri yüzeylerden uzaklaştırmak için yüzeyler asidik su ile durulandı. PET filmi üzerinde bağlanmış AO moleküllerinin desorpsiyon için, 3 mL su $\text{pH}= 12(\text{NaOH})$ içerisinde 20 dakika boyunca bekletildi [142]. UV-görünür bölge (Varian, Cary100) çalışmaları ile 475 nm de absorpsiyon incelenmiştir. (kalibrasyon eşitliği: $y = 0.014x + 0.009$ ($R^2 = 0.9966$))

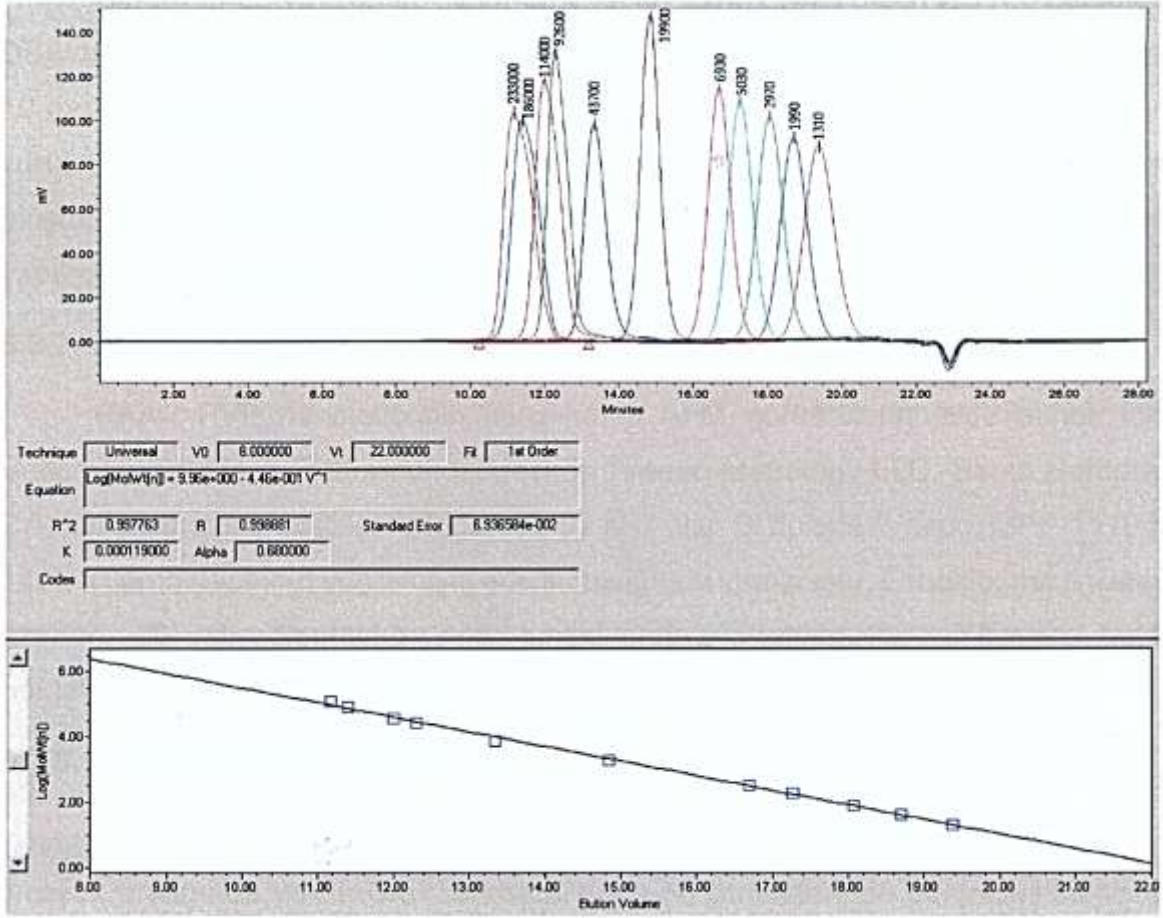
3.4.4. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)

PET-COOH filmlerde farklı BP çözeltisinde UV ışığına maruz kalarak oluşan radikallerin miktarı ESR spektroskopisi ile incelenmiştir. ESR analizleri; Bruker EMX

131 X-bant spektrometresi ile Hacettepe Üniversitesi Fizik Bölümünde, oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyin şartları şu şekildedir: Merkez alan: 3510 G, Süpürme alanı: 200G, Mikrodalga frekans:9.86 GHz, Mikrodalga gücü: 2 mW, Modülasyon frekansı: 100 kHz, Modülasyon genliği: 2,6,10 G (3 farklı değerde çalışılmıştır), Süpürme zamanı: 20.97 s, Zaman sabiti: 40.96 ms, Dönüştürme zamanı: 20.48 ms, veri Sayısı: 1024.

3.4.5. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları Waters marka Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi kullanılarak bulunmuştur. Sistem, Waters 515 HPLC pompası, Styragel HR 3(5 μ m, 7.8 mm \times 300 mm, 500-30K) ve HR4 (5 μ m, 7.8 mm \times 300 mm, 5-600K) ikili kolonları ve kırılma indisi dedektörü içermektedir. Çözücü olarak tetrahidrofur (THF) kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dakika 'dır. Sistemin birincil kalibrasyonu 1310-233000 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip polistiren (PS) standartlar ile yapılmıştır. Şekil 3.8' te oda sıcaklığında THF çözücüsünde K ve α değerleri sırasıyla 1.9x10⁻⁴ dL/g ve 0.68 olan polistiren (PS) standartlar ile elde edilmiş birincil kalibrasyon eğrisi verilmiştir. THF 'de oda sıcaklığında K ve α değerleri sırasıyla 5.75x10⁻⁵ dL/g ve 0.78 olan PNiPAAm örneklerin molekül ağırlıkları evrensel kalibrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [143].



Şekil 3.8. PNIPAAm örneklerin karakterizasyonu için kullanılan BAK sisteminin PS standartları ile birincil kalibrasyonu.

3.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz için Perkin-Elmer Pyris 1 model (TGA) kullanılmıştır. Yaklaşık 10 mg polimer örnekleri platin kerede oda sıcaklığından 800 °C 'ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 20 mL/dk akış hızında azot atmosferinde ısıtılarak polimerlerin termal davranışları incelenmiştir.

3.4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC analizleri polimerlerin erime entalpisinin (ΔH_m) belirlenmesi amacıyla 8-10 mg örnek ile Perkin Elmer Diamond model diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. PET ve modifiye olan yüzeyler -5 °C 'den 280 °C 'ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde analiz edilmiştir.

Kullanılan PET filmin % kristalinitesi aşağıdaki bağıntı kullanılarak DSC analizi ile bulunmuştur.

$$\chi = \Delta H_m / \Delta H_m^\circ \quad \text{Eşitlik 3.5}$$

Burada ΔH_m , PET film için DSC ile bulunan erime entalpisidir ve ΔH_m° ise % 100 kristalin PET için erime entalpisidir ve değeri 104 J/g'dır [144].

Aşılana filmlerin % kristaliniteleri amorf NiPAAm yapısının kristaliniteye bir katkısı olmaması sebebiyle aşağıdaki bağıntı ile bulunmuştur.

$$X_c = \frac{\Delta H_{(\text{PET-g-NiPAAm})}}{\Delta H(\%100) \times (1 - \text{NiPAAm fraction})} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.6}$$

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

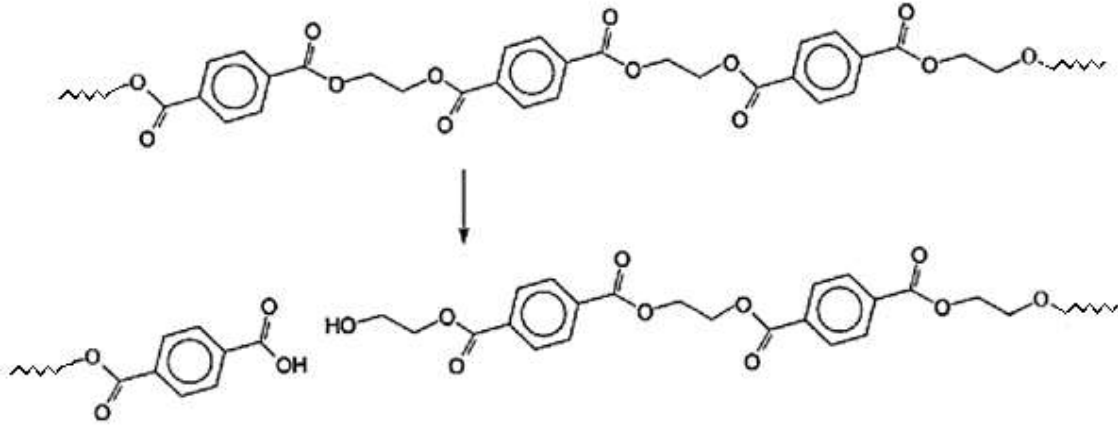
4.1. Termal Aşırı Kopolimerizasyonu

4.1.1. PET Yüzeylerin Modifikasyonu

Poli(etilenterefitalat) sıcaklık, su, alkoller, asitler veya aminler ile muamele edildiğinde termal, hidrolitik, alkolitik, asidik ve aminolitik etkiye bağlı olarak degradasyona uğrar. Poliester zincirleri genellikle zincirin en zayıf olduğu noktalar olan ester ve eter bağlarından kırılır. Bu degradasyon sonucu alkol ve karboksil uç grupların miktarı artar.

PET filmlerin üzerine N-izopropilakrilamit monomerinin aşılması 2 aşamada gerçekleştirildi. PET ana zincirini modifiye etmek ve daha sonra modifiye olmuş yüzeylerin üzerine PNiPAAm monomeri aşılmasıdır.

Yüzeylerin modifikasyonu için hidroliz reaksiyonunda sodyum hidroksit molekülü, ester bağının olduğu karbon atomuna, sodyum hidroksite ait oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile atakta bulunur. Bu atak sonucu zincirin kırıldığı noktada karboksil ve alkol uç grupları oluşur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. PET 'in hidroliz reaksiyonu.

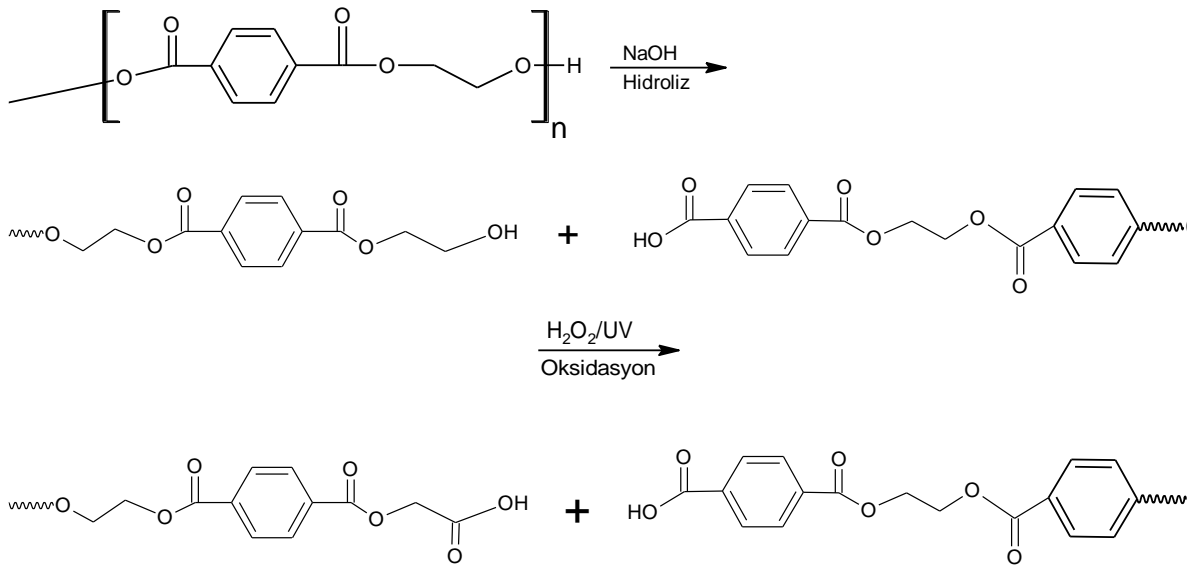
Yüzeyi karboksil grupları ile zengin hale getirmek amacıyla deneysel kısmında açıklanan oksidasyon prosedürü uygulandı.

KMnO₄/H₂SO₄ oksidasyon sistemi 70 °C gerçekleştirildi. Yüksek sıcaklıkta (70°C üzerinde) PET filmleri degrade olup kırılabilir hale gelmiş sonunda tahrip olmuşlardır. Bu yüzden 70 °C sıcaklık ta çalışılmıştır.

UV/H₂O₂ oksidasyon sistemi 300-600 mM lık H₂O₂ konsantrasyon aralığında tercih edildi çünkü 600 mM konsantrasyon üzerinde, -COOH grubu sayısında giderek

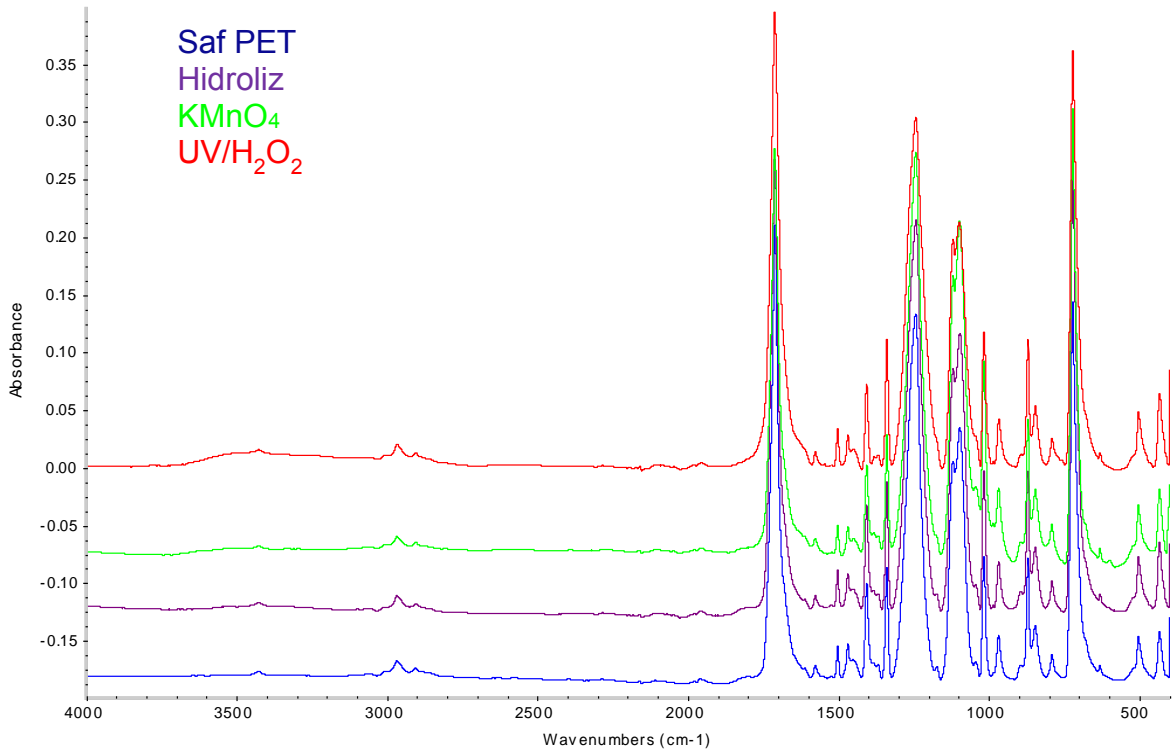
düşüş gözlenirken 300 mM konsantrasyonun altında herhangi bir azalma gözlenmedi. Çeşitli oksidasyon yöntemleri arasında, hidrojen peroksit (H_2O_2) reaktif hidroksil radikalleri üretmesinde ($\bullet OH$) yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksitin teknolojik avantajları, yüksek su çözünürlüğü, stabilitesi, geniş bir sıcaklık aralığı içinde çalışması ve basit ekipmana ihtiyaç duymasındır. Ozon ve oksijen ile birlikte, H_2O_2 çevresel olarak uygun bir oksidandır. Bu reaksiyonların ürünü oksijen ve sudur. H_2O_2 bir redoks maddesi olarak avantajı diğer oksitleyicilere göre, sulu çözeltiler ve farklı pH ler içinde iyi çözünürlüğü ve yüksek redoks potansiyele sahip olmasıdır.

Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi PET yüzeyindeki ester gruplarının NaOH ile hidrolizi, polimer omurgasının kırılması ve zincir ucunda $-COOH$ ve $-OH$ gruplarının oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Maksimum miktarda karboksil grubu elde etmek için zincir uçlarındaki $-OH$ grupları karboksil gruplarına UV/ H_2O_2 oksidasyonu ile dönüştürülmüştür. H_2O_2/UV



Şekil 4.2. PET film yüzeyinin hidroliz ve oksidasyonu için önerilen reaksiyonlar.

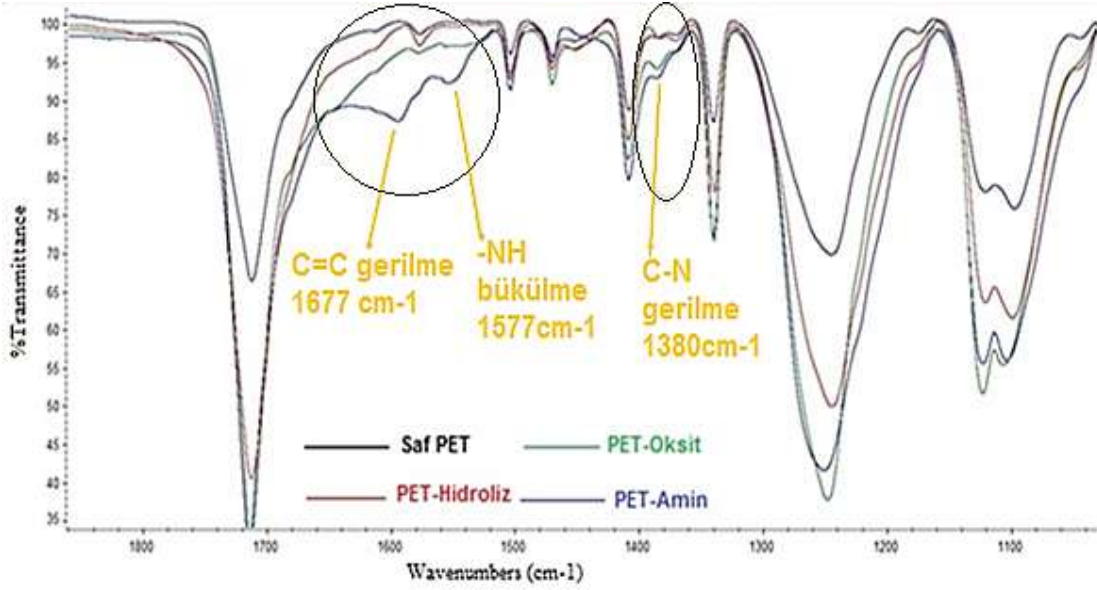
Hidroliz olmuş ve oksitlenmiş PET yüzeylerin FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu yapıldı. Şekil 4.3 'de FT-IR spektrumları verilmektedir. 2968 cm^{-1} aromatik C-H bandın gerilmesi, 1715 cm^{-1} civarında C=O ve 1245 cm^{-1} civarında C(=O)-O gerilmesi, 1121 cm^{-1} civarında O-CH₂ gerilme ve 1097 cm^{-1} civarında C-O gerilmesine ait piklerdir.



Şekil 4.3. Saf PET, Hidroliz, KMnO₄ ve UV ile oksitlenmiş PET yüzeylerin FT-IR spektrumları.

Yaptığımız çalışmaların sonucunda farklı süreler ve derişimlerde yapılan oksidasyon sonucu örneklerin FT-IR spektrumlarını karşılaştırdığımızda UV-H₂O₂ oksidasyon yöntemi ile elde edilen spektrumda en şiddetli C=O bandı izlenmiştir.

PET-COOH yüzeylere AlAm bağlanarak 1677 cm⁻¹ civarında allilamin 'in C=C gerilme bandı, 1577 cm⁻¹ civarında -NH bükülme ve 1380 cm⁻¹ C-N gerilim bandı gözlenmiştir (Şekil 4.4).



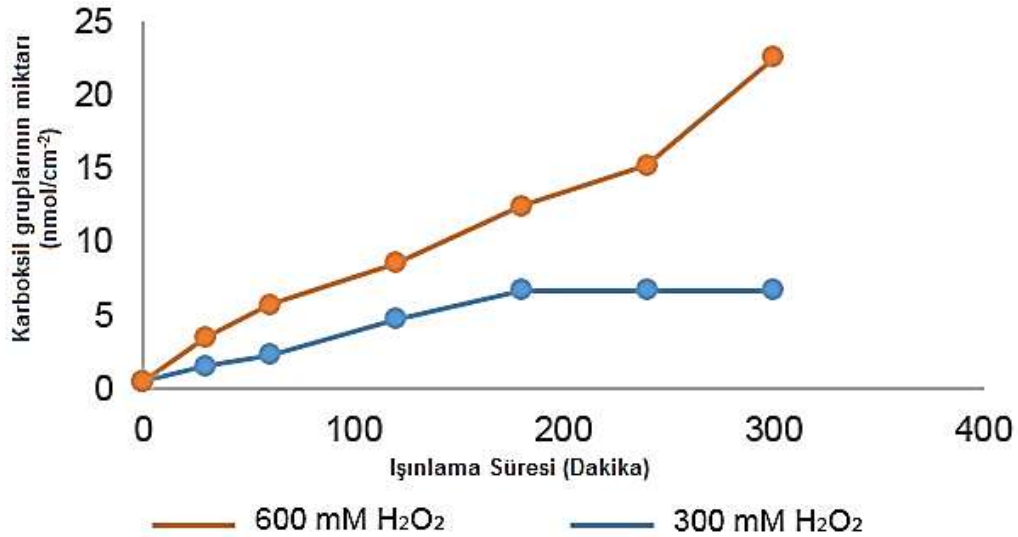
Şekil 4.4. Saf PET, Hidroliz, Oksit ve AlAm takılmış PET filmlerin genişletilmiş FT-IR spektrumları.

Oksidasyon prosedürlerinin etkisi PET yüzeyinin üzerinde karboksil grupların konsantrasyonunun tespiti ile gözlenmiştir. Toluidin mavisi (TBO) [145] ve metilen mavisi (MB) [146] gibi katyonik boyalar seçici iyonik etkileşim yoluyla deproton edilmesiyle COOH grubu ile reaksiyona girer. TBO veya MB nin 1:1 stokiyometri ile COOH 'ün bir molüne bağlandığı varsayılmıştır. Orijinal PET üzerinde 0.92 ± 0.2 nmol/cm² karboksil grup tespit edilirken iki farklı oksidasyon yöntemine uğrayan filmlerde oluşan karboksil miktarı Tablo 4.1 'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Oksidasyon sonrası karboksil gruplarının değişimi.

zaman, dakika	H ₂ O ₂ /UV		KMnO ₄ /H ₂ SO ₄
	nmol/cm ²		nmol/cm ²
	300 mM	600 mM	70°C
15	0.94	0.97	1.5
30	1.52	3.5	1.8
60	2.26	5.7	3.48
120	4.73	8.5	-
180	6.65	12.4	-
240	6.65	15.2	-
300	6.65	24.1	-

FT-IR spektrumların teyidinde TBO yöntemi ile maksimum karboksil grubu 600 mM lık H₂O₂ çözelti-300 dakika ışınlamada gözlemlendi. Reaksiyon sürelerinin daha da artması üzerine, -COOH gruplarının yoğunluğu, -COOH oluşumunun en üst düzeyine ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır. Bu uzun süreli oksidasyon süreleri altında -COOH gruplarının dekarboksilasyonuna bağlı olduğunu varsayılmıştır ve karboksil gruplarda bir artma gözlenmemiştir (Şekil 4.5).



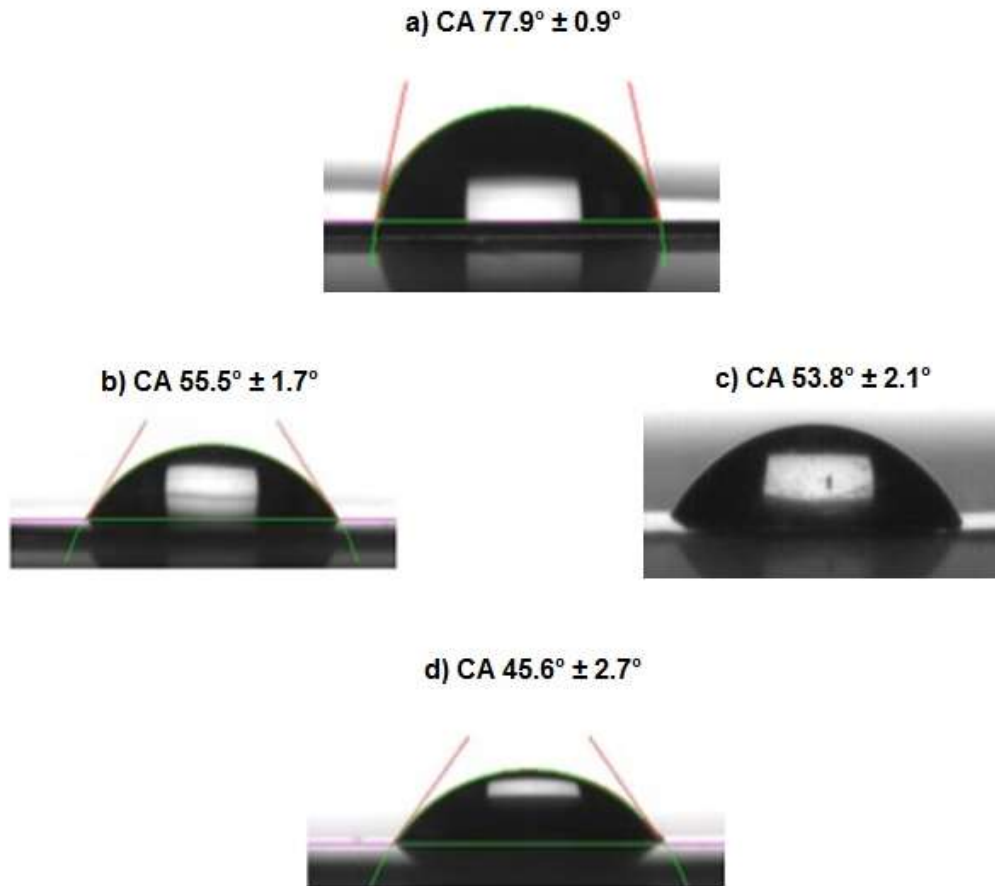
Şekil 4.5. Farklı oksitleyici koşullar altında oksitlenmiş PET filmin yüzeyi üzerinde [COOH] grubun yoğunluğu.

Temas açısı yöntemi, PET filmlerin yüzey hidrofiliğinin oksidasyonun etkisi ile belirlenmesi için kullanıldı (Şekil 4.6 ve Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Farklı oksidasyon prosedürlerinde oksitlenen yüzeylerin su temas açısı sonuçları.

Zaman (dakika)	Temas açısı (°)	
	300 mM	600 mM
30	54	53
60	53,1	51.8
120	52	50
180	52	49.2
240	50.1	47
300	50	45.6

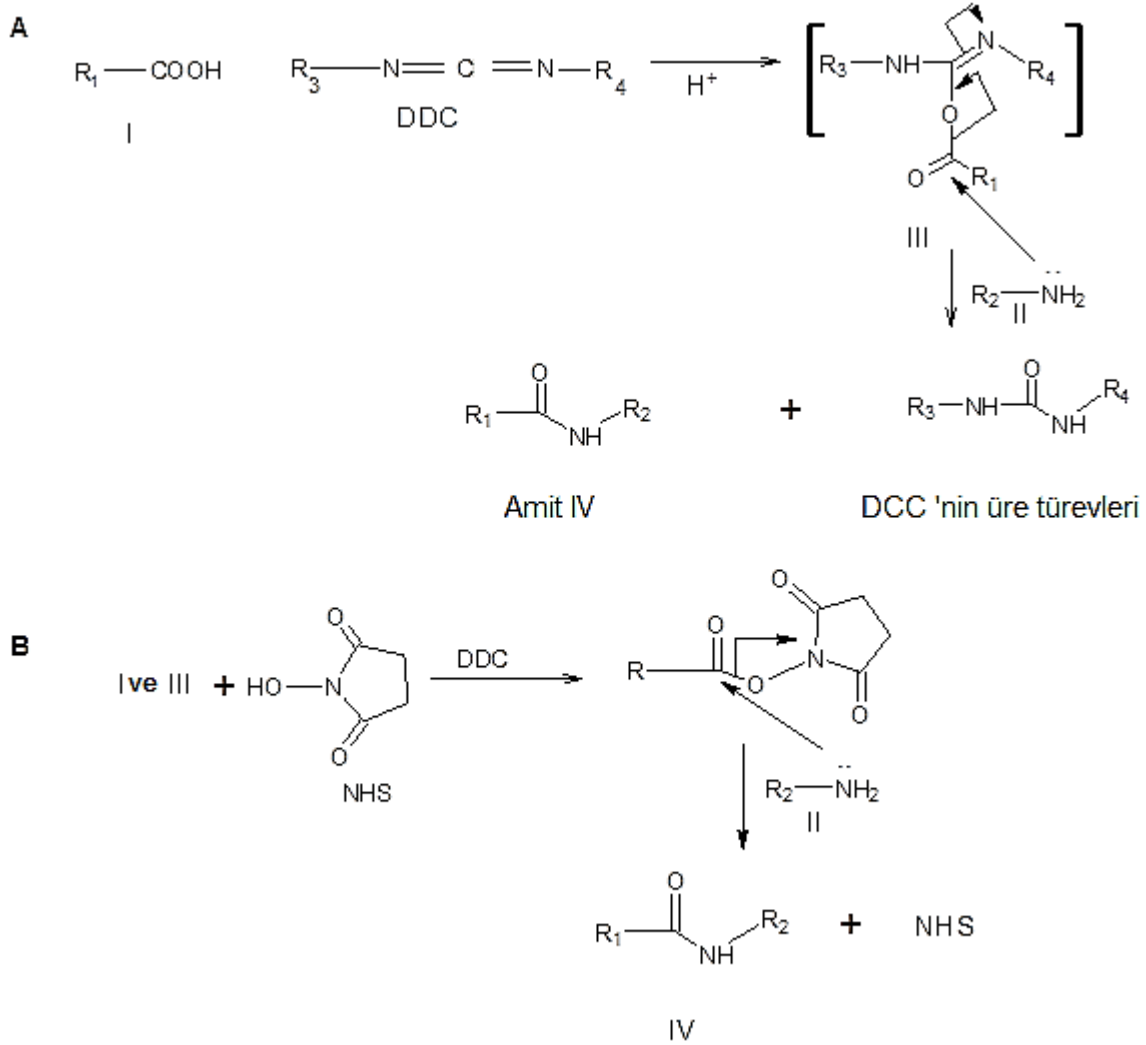
Orijinal PET filmin temas açısı $77.9^{\circ} \pm 0.9^{\circ}$ olarak saptanırken hidroliz ve oksidasyona uğrayan yüzeylerin temas açılarının düşmesini Şekil 4.6 'de ki gibi gözlemledik. Su damlasının oksijence zengin yüzeye olan hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimlerinden dolayı temas açısı düşmektedir. Malzeme yüzeyinde karboksil gruplarının (-COOH) derişimi arttıkça temas açısında düşüş meydana gelmektedir. Temas açısı değerlerindeki bu düşüş, hidroliz ve oksidasyon işlemlerinin film yüzeyinde hidroksil ve karboksil gruplarını oluşturulması nedeniyle filmlerin ıslatılabilirliğini etkiler. PET yüzeyinin temas açısı azalması literatür çalışmaları ile paralellik göstermektedir [147]. Dolayısıyla, oksidasyon işlemi 600 mM H₂O₂ çözeltisinde 300 dakika uygulama süresi olarak uygun görülmüştür. Şekil 4.6 yüzey modifikasyonların temas açısına etkisini göstermektedir.



Şekil 4.6. Su temas açısının değişimi: (a) Saf PET (b) Hidroliz (c) KMnO₄ ile oksidasyon (d) UV ile oksidasyon.

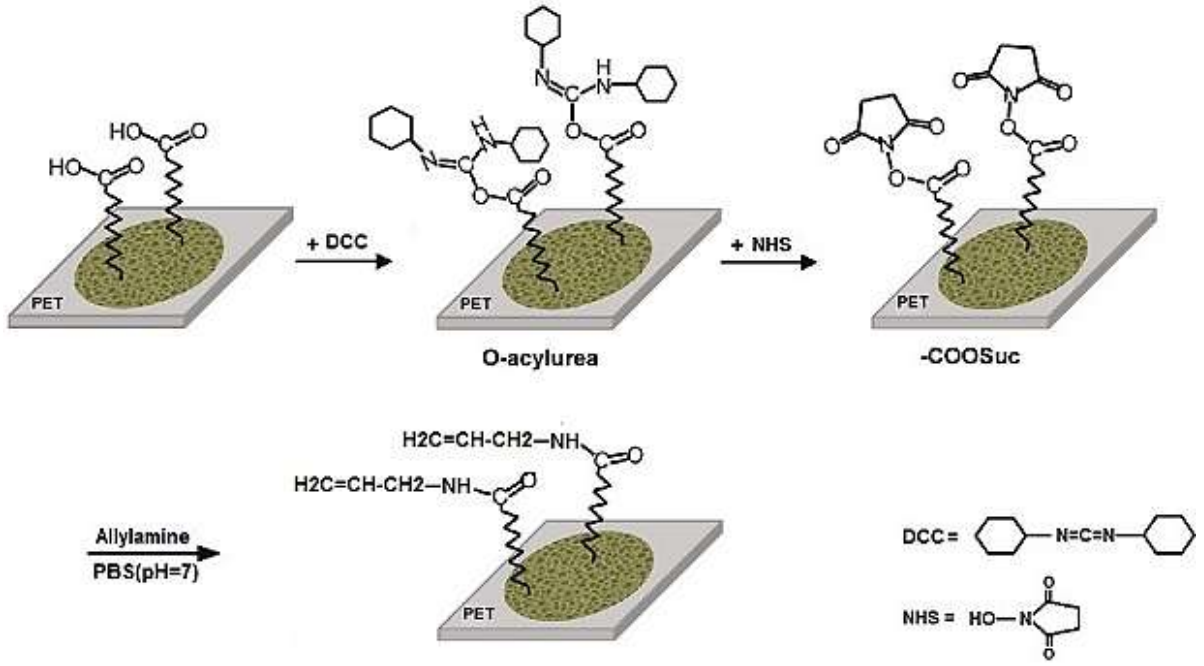
Bir maddenin bir yüzeyde kovalent immobilizasyonu, -COOH, -OH, -NH₂ veya -SH gibi reaktif grupların varlığı ile kolaylaştırılır. Birçok polimerik biyomalzeme bu reaktif

gruplara sahip olmadığından, bunları sağlamak için aşı kopolimerizasyonu gibi yüzey modifikasyonu gereklidir. 3.2.4 bölümünde bahsettiğimiz gibi oluşan karboksil gruplarına AlAm monomeri bağlanması için karboksil gruplarını aktif hale getirmemiz gerekir. Şekil 4.7 'de karboksil grupların aktif hale gelmesi şematik olarak gösterilmiştir [148].



Şekil 4.7. Karboksil gruplarının karbodiimid ile aktivasyon mekanizması.

Fotokimyasal oksidasyonla oluşturulan PET yüzeyindeki reaktif gruplar, AlAm'da bulunan amin gruplarıyla reaksiyona girer. Oda sıcaklığında aktive edilmiş karboksilik gruplar, AlAm'in amin grupları ile reaksiyona girerek, oksitlenmiş PET yüzeyine kovalent olarak bağlanmayı sağlar. Şekil 4.8 ön-muamele edilmiş polimerin yüzeyine amin grupların takılmasının şematik bir gösterimi verilmektedir.



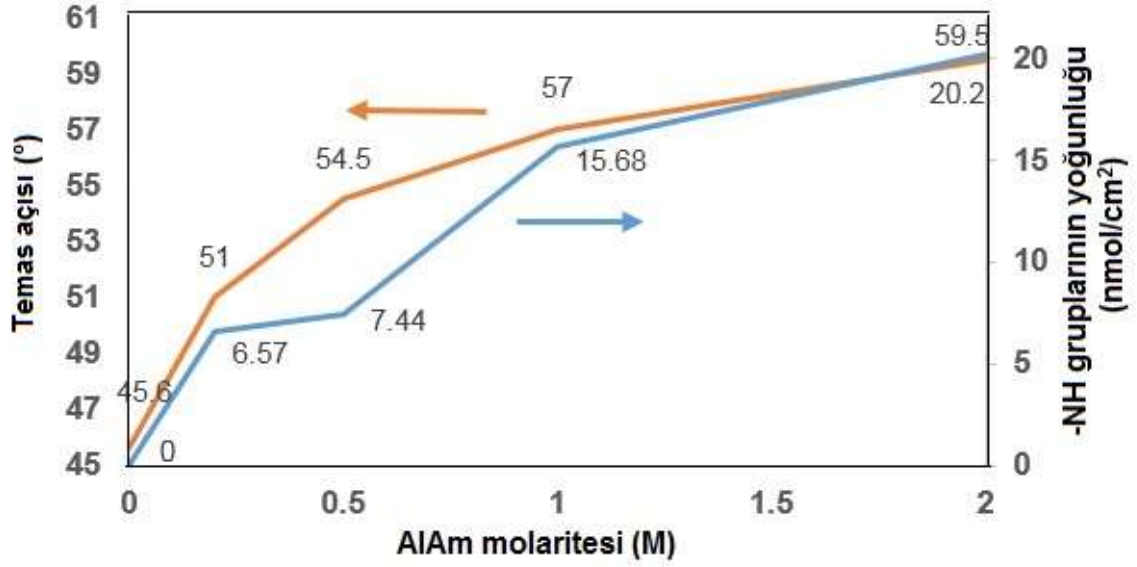
Şekil 4.8. Vinil uç grupları bağlanması için modifiye edilmiş PET yüzeyinde AIAm nin kovalent immobilizasyonu [149].

Bu şekilde, -COOH gruplarının DCC ve sonra NHS ile aktivasyonu gösterilmekte ve ardından AIAm 'in PET yüzeyine tutturulması sağlanmaktadır. Böylece, bu reaksiyonlar vasıtasıyla PET yüzeyi aşı polimerizasyonun gerçekleştirilebilmesi için vinil uç gruplarla kaplanılır.

PET yüzeyler $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ile oksidasyona uğrarken 24 nmol/cm^2 civarında bir karboksil grubu konsantrasyonu yüzeyde elde edildi. Aktivasyon ve daha sonraki AIAm (2M) çözeltisi ile amit reaksiyonundan sonra, yüzeyde yaklaşık 20 nmol/cm^2 değerinde -NH grubu konsantrasyonu elde edildi ve bu değer -COOH gruplarının $(20/24 \cdot 100 = \%84)$ dönüşüme uğramış olduğunu göstermektedir.

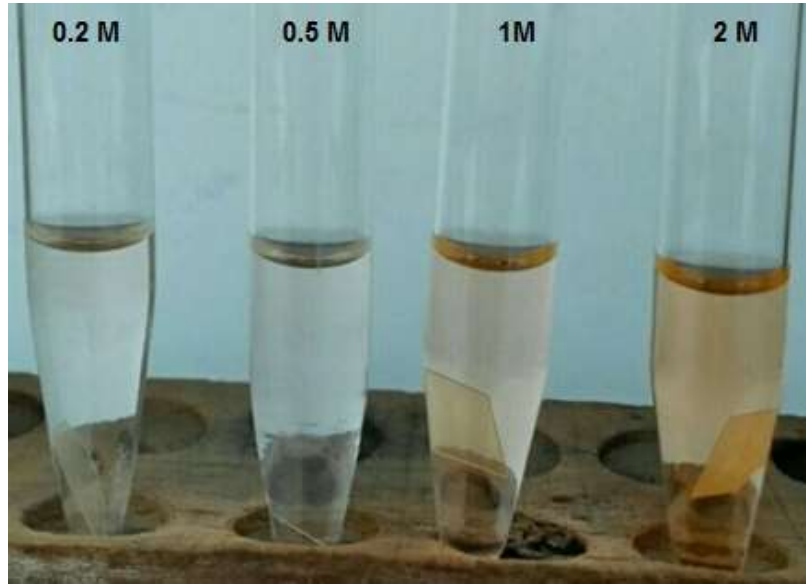
Karboksil grubu dönüşümünün performansı, aktivasyon ve aminasyon sonrası azotun AO (II) ile yapılan kolorimetrik ölçümleri ile ayrıca teyit edildi. Sonuçlar Şekil 4.9 'te sunulmuştur.

Amidasyon reaksiyonu süresince hidrofilik -COOH gruplarının hidrofobik $\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ uç gruplarıyla değiştirilmesi, yüzeyin hidrofilitesinde azalmaya neden olmuştur. Hidrofilitenin azalması ile temas açısı değerleri artış göstermektedir ve kullanılan AIAm çözeltisinin molaritesi 2M olduğunda temas açısında en fazla artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Farklı AIAm konsantrasyonlarında modifiye olmuş PET yüzeylerinin -NH grup konsantrasyonu (nmol/cm²) ve temas açısı değerleri.

AIAm monomerinin derişimi arttıkça PET-COOH yüzeyleri AIAm 'nin -NH₂ grubu ile daha çok reaksiyon vermiştir ve AO (II) çözeltileri daha koyulaşmıştır (Şekil 4.10). Bu değişim AIAm monomerin molaritesinin arttığında PET yüzeyindeki azot grupların artışının bir teyididir.



Şekil 4.10. Farklı AIAm derişimlerinde modifiye edilmiş PET ile reaksiyona giren AO çözeltileri.

4.1.2. Modifiye Edilmiş PET Yüzeylerine PNiPAAm Aşılması

4.1.2.1. Aşıl原因an Polimer ve Oluşan Homopolimerin Ölçülmesi

Aşıl原因ama derecesini hesaplamak için NiPAAm monomerinin serbest radikal polimerizasyon ile farklı yüzdelerinde gerçekleşen aşıl原因a polimerizasyonu sonunda filmler çözültiden alınıp, temizlenip ve daha sonra 1 gün 50 °C vakum etüvünde bekletilerek kurutulmuştur.

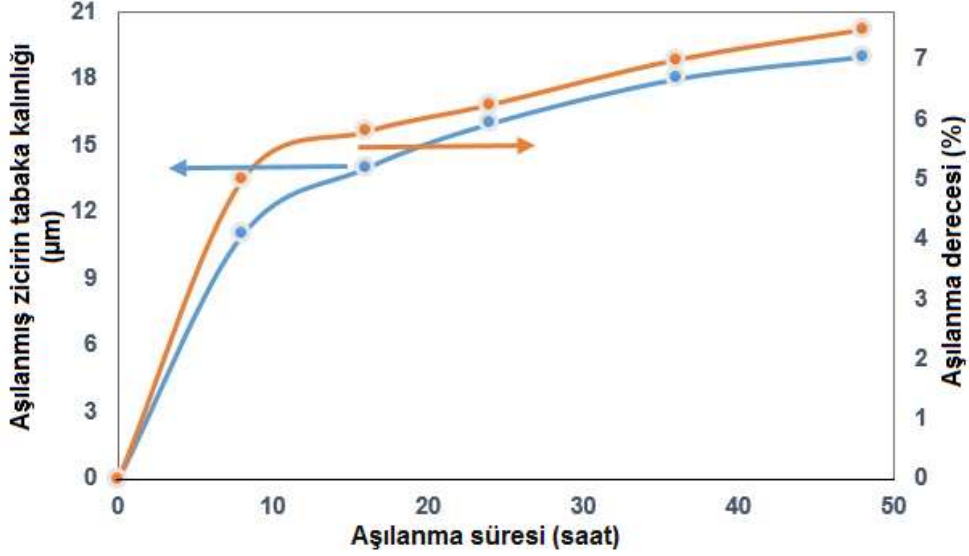
Farklı derişimlerde monomere göre aşıl原因anan polimer yüzdelerini ve oluşan homopolimeri hesaplamak için 3.4.2.1. kısımda verdiğimiz Eşitlikler 3.1 ve 3.4 kullanıldı. Tablo 4.3'de görüldüğü üzere %10 monomer derişiminde aşıl原因anan polimer oranı en fazladır. %15 monomer derişiminde çözülmüş polimerin derişimi artmasıyla birlikte çözültinin viskozitesi artmaktadır ve monomerin yüzeye difüzlenmesi zorlaştığından aşıl原因ama derecesi azalır ve oluşan homopolimer en yüksek miktardadır. Bu sonuçlar göz önüne alınarak NiPAAm monomerinin derişimi tüm çalışmalarımızda %10 almaya karar verilmiştir.

Tablo 4.3. Başlangıç monomere göre aşıl原因ama derecesi.

Monomer derişimi (%)	Aşıl原因ama derecesi (%)	Homopolimer (%)
5	6.2	64.2
10	7.5	61.3
15	6.7	71.4

Aşıl原因ama süresiyle aşıl原因ama yüzdesi arasındaki ilişkiyi daha net gözlemleyebilmek amacıyla, filmler 8, 16, 24, 36 ve 48 saat boyunca aşıl原因anmıştır. Filmlerde, aşıl原因ama süresinin artmasıyla birlikte gravimetrik aşıl原因ama yüzdelerinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.11).

Bu beklenen bir sonuçtur çünkü monomer çözültisi içerisindeki filmler aşıl原因anmaya maruz kaldığı sürece, çözülti içerisindeki benzoil peroksidin radikalleri oluşmaktadır ve bu radikaller, film yüzeyinden hidrojen kopararak aşıl原因amanın gerçekleşmesini sağlayan radikalik bölgelerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu bölgelere de NiPAAm monomeri aşıl原因anarak gravimetrik artış gerçekleşmektedir.



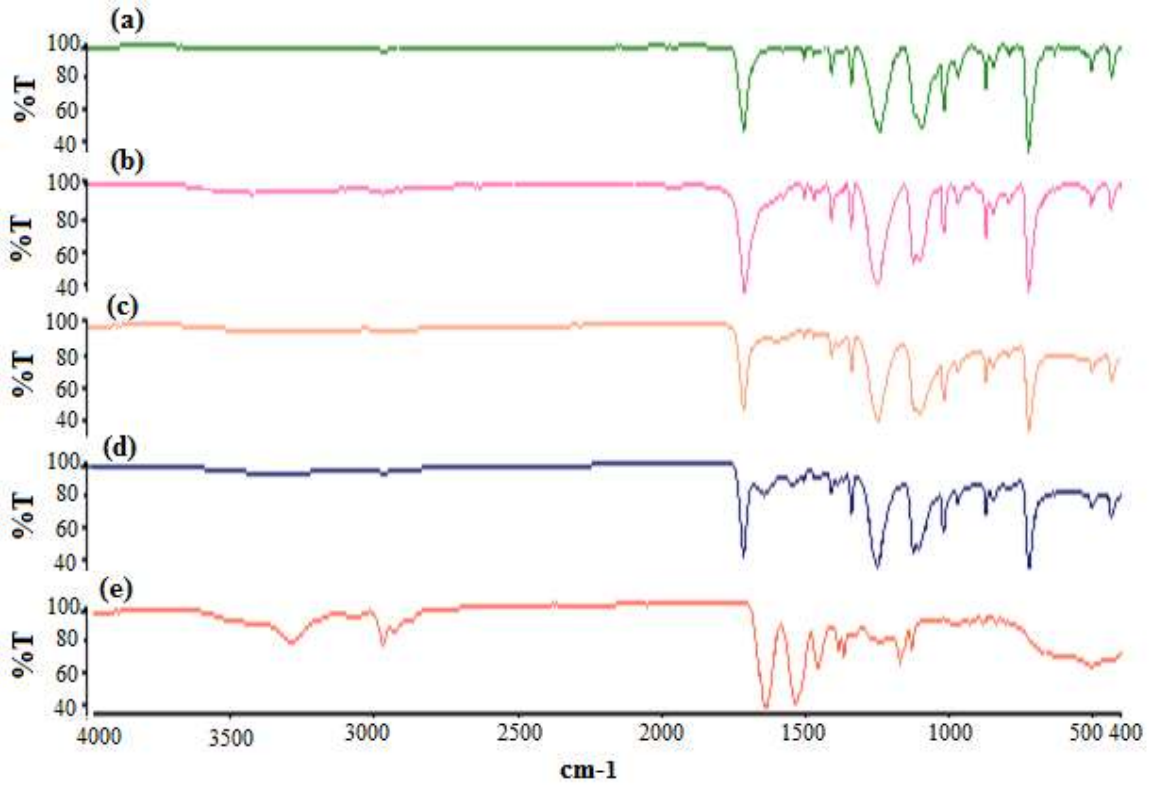
Şekil 4.11. Reaksiyon süresinin aşılammış zincir tabaka kalınlığı ve aşılama derecesi üzerindeki etkisi, reaksiyon sıcaklığı: 70°C, monomer derişimi: %10.

Aşılammış PNiPAAm'ın artan kütlesi denklem 3.3 kullanılarak karşılık gelen tabakanın kalınlığına dönüştürüldüğünde, sonuçlar Şekil 4.11 'de aşılama süresinin bir fonksiyonu olarak sunulmuştur. Mevcut deneysel koşullar altında 10 saatlik aşılama süresi sonrasında yaklaşık $11-19 \pm 1.4 \mu\text{m}$ 'lik bir aşılama tabakasının oluşabildiği söylenebilir. Bu sonuç 6 ayrı deneysel ölçümün ortalamasıdır.

4.1.2.2. ATR-FTIR

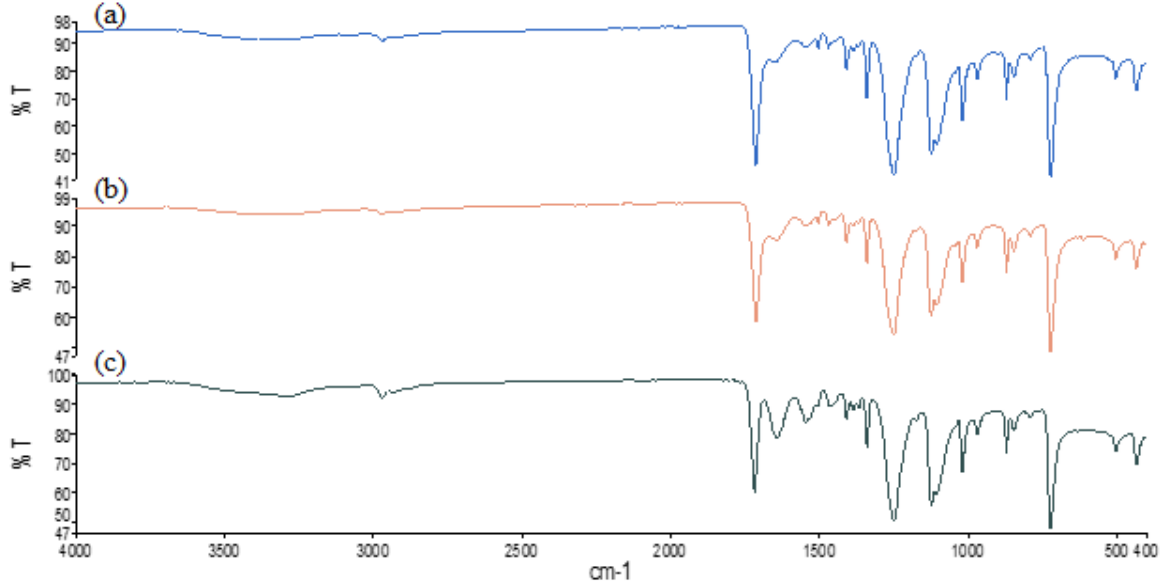
PET-g-NiPAAm spektrumunda ise 1715 cm^{-1} civarında O=C=O, 3443 cm^{-1} de gözlenen şiddetli keskin bant karbonil grubuna bağlı N-H gerilmesinden ileri gelmektedir. $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bantlar asimetric ve simetric C-H gerilmelerine aittir. 1648 cm^{-1} azot atomuna bağlı karbonil grubu ve 1577 cm^{-1} -NH bükülme gözlenmiştir. Bu gözlemler PNiPAAm in poli(etilenteraftalat) üzerine başarı ile aşılmmasını göstermektedir (Şekil 4.12).

Aşılama reaksiyonlarında en iyi çözücüü seçmek için deneyler, çözücü olarak p-dioksan, etanol ve aseton kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçta çözücü olarak p-dioksan kullanılarak hazırlanan örneklerde aşılamanın en fazla olduğu bulundu. PET filmin bu çözücüde daha iyi şişmiş olması ve daha fazla monomer molekülünün alt yüzey tabakalarına difüzlenmesine neden olması diğer çözücülere göre aşılama oranının daha yüksek olmasına sebep olmuştur.



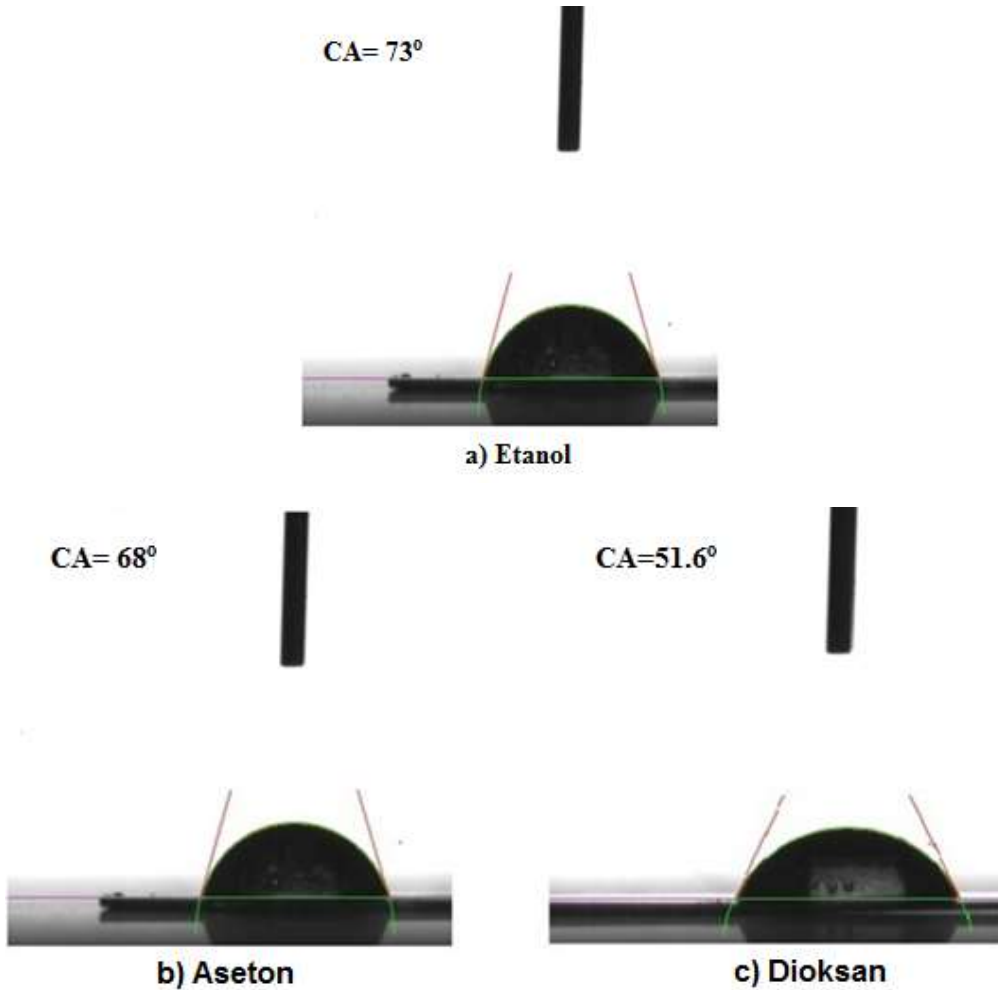
Şekil 4.12. (a) Saf PET, (b) Oksitlenmiş, (c) AlAm takılmış, (d) PNiPAAm Aşılanmış PET yüzeyler ve (e) PNiPAAm FT-IR karşılaştırma spektrumları.

Dioksan varlığında yapılan aşılama da en yüksek aşı oranlarına ulaşılması alınan ATR-FTIR spektrumlarından da gözlemlenebilir (Şekil 4.13). Aşılamanın kanıtı olan amid I ve II pikler daha keskin ve net olarak ortaya çıkmıştır.



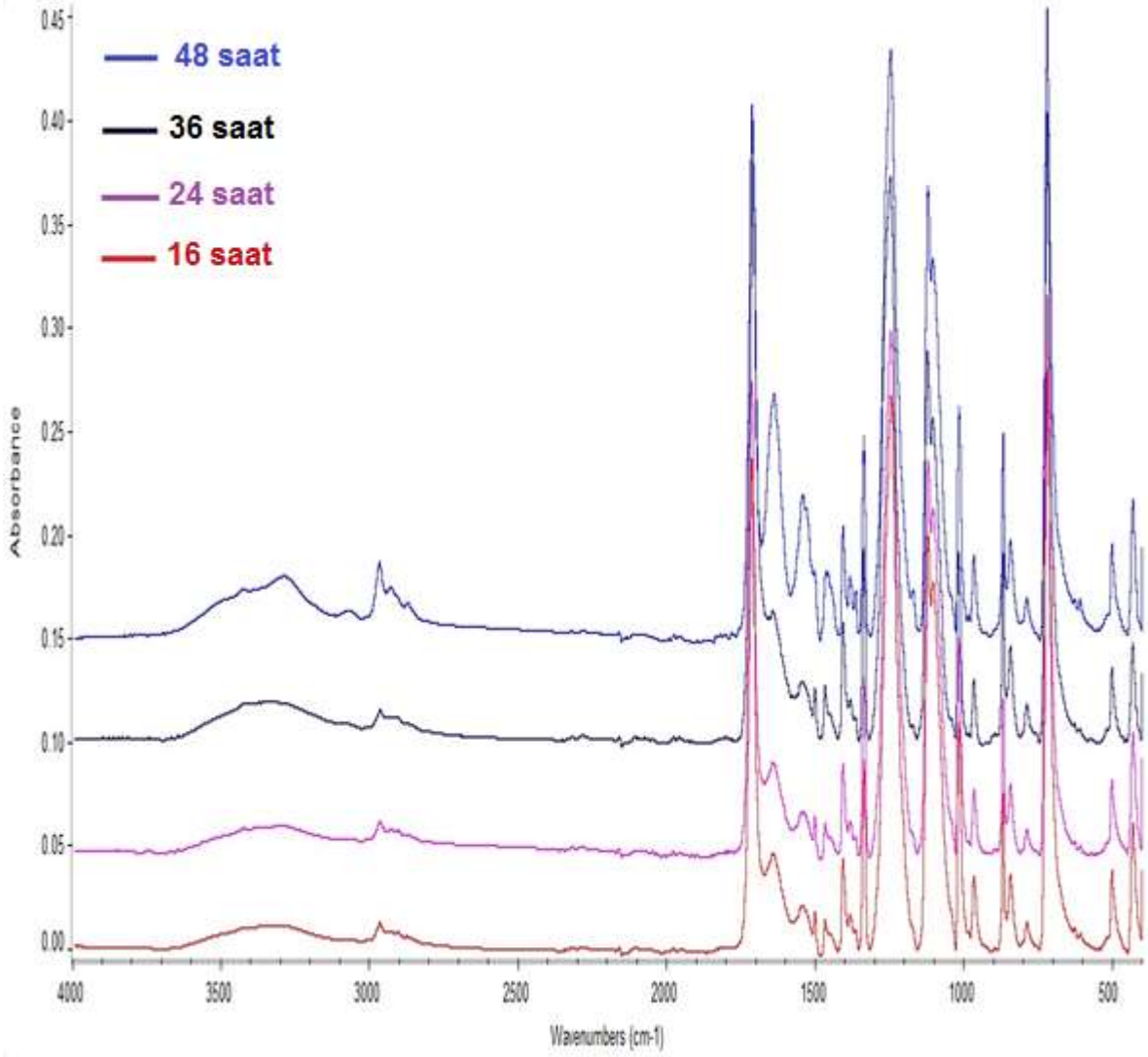
Şekil 4.13. (a) Etanol (b) aseton (c) dioksan çözücülerinde PNiPAAm aşılanmış PET'in FT-IR spektrumları.

Etanol, aseton ve dioksan varlığında yapılan aşılama sonucunda elde edilen yüzeylerin su temas açıları ölçüldüğünde FT-IR sonuçlarına benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır. Oda sıcaklığında yapılan temas açısı ölçümlerinde en düşük değer (en yüksek hidrofilitiye) p-dioksan da gerçekleştirilen aşılarda ulaşılmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Değişik çözücülerde aşılama yüzeylerinin temas açıları.

Farklı sürelerde yapılan aşılama sonucu elde edilen yüzeylerin FT-IR spektrumlarını Şekil 4.15 'de verilmiştir. Daha net sonuçlar elde edebilmek için spektrumlar önce normalize edilmiştir ve C=O amid 1644 cm^{-1} ve -NH bükülme deki 1546 cm^{-1} gerilme pikinin şiddetini, 1340 cm^{-1} C-H bükülme pik şiddetinin oranı alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu yöntemle elde edilen % aşılama değerleri gravimetrik yöntemle bulunan değerlerle uyumlu çıkmış ve ayrıca polimerizasyonun gerçekleştiği yapısal olarak da kanıtlanmıştır.



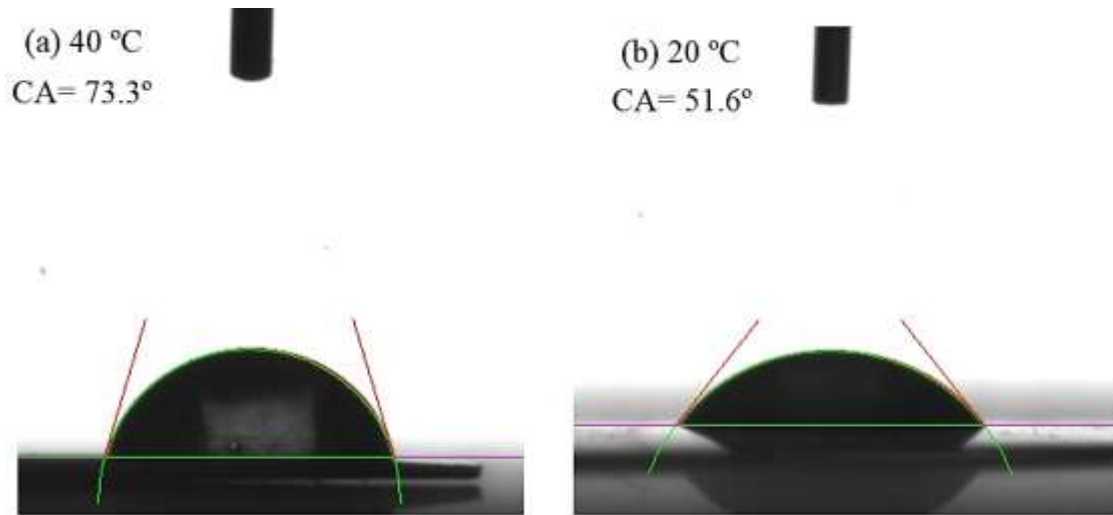
Şekil 4.15. Farklı sürelerde yapılan aşı polimerizasyonlarının FT-IR ile değerlendirilmesi.

Farklı sürelerde aşılama filmlerin normalize edilen FT-IR spektrumlarından hesaplanan absorban oranları (A_{1644}/A_{1340} , A_{1546}/A_{1340}) yanı sıra temas açıları Tablo 4.4 'de verilmektedir. Aşılama süresi artması ile birlikte, şiddet oranlarında doğru orantılı bir artma gözlenmektedir. Sonuçları karşılaştırdığımızda gördüğümüz gibi zamanla aşılamanın artışı, amit ve -NH grupların absorbanlarının artması ile de takip edebiliyoruz.

Tablo 4.4. PET ve aşılansmış filmlerin absorbands ve temas açısı karşılaştırmaları.

	A_{1644}/A_{1340}	A_{1546}/A_{1340}	Temas Açısı (°)
Saf PET	-	-	77.9
PET-g-NiPAAm (16saat aşılama)	0.436	0.184	64.1
PET-g-NiPAAm (24saat aşılama)	0.504	0.223	59.0
PET-g-NiPAAm (36saat aşılama)	0.631	0.29	55.3
PET-g-NiPAAm (48saat aşılama)	1.2	0.68	51.6

20 °C ölçülen temas açısındaki değışiklikleri incelediğimizde, aşılansmadan önce temas açısı 77.9 ° olan PET filminin, aşılansmayla birlikte temas açısının 51.6 ° ye kadar düştüğü gözlenmektedir (Tablo 4.4). Yani PET yüzeyi aşılansmanın artması ile daha hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir.



Şekil 4.16. AKÇS 'nin üstünde ve altındaki sıcaklıklarda PET-g-NiPAAm (% 7.5 aşılansmış) yüzeyinin temas açısı.

Eğer ortam sıcaklığı AKÇS sıcaklığı olan 32 °C 'nin üzerine çıkartılırsa PNiPAAm zincirleri yoğunlaşsıp sıkılaşmış bir hale gelerek hidrofobik bir hale gelmektedir. Nitekim 40 °C ölçülen temas açısı 73.3 ° dür (Şekil 4.16). Aynı örneğin 20 ° ölçülen temas açısı ise 51.6 ° ye düşmektedir. Ortam sıcaklığının AKÇS altına düşürülmesi halinde ise, polimer zincirlerinin hidrasyonla genişleyip açılması ile yapı hidrofilik hale gelmektedir. AKÇS üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen dehidrasyon ağırlıklı olarak moleküller arası hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşirken, AKÇS altındaki

sıcaklıklarda hidrojen bağ oluşumu ve su-polimer arası moleküler etkileşimler polimer zincirinin hidrasyonunu sağlamaktadır.

4.1.2.3. Raman Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması veya saçması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verirken homo nükleer moleküller ve simetrik bağlar Raman'da sinyal verirler.



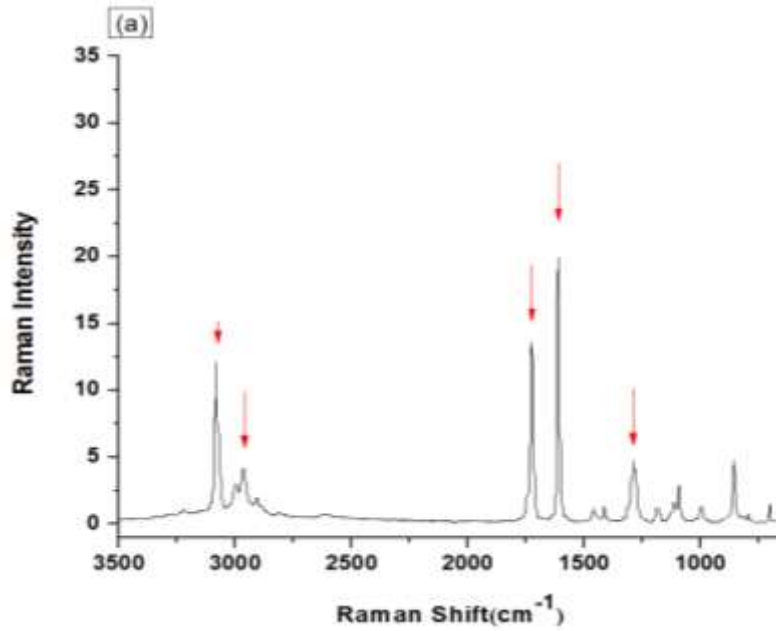
Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi absorplar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı da değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır. Daha doğrusu bir moleküldeki gerilme ve bükülme titreşim enerjileri molekül üzerine düşen elektromanyetik ışınların uygun frekansta olanları molekül tarafından absorplanır. Raman, FT-IR yönteminin tamamlayıcısı olup IR 'de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, görünür ve yakın IR ışınlarının kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR' ye göre bir takım avantajları vardır.

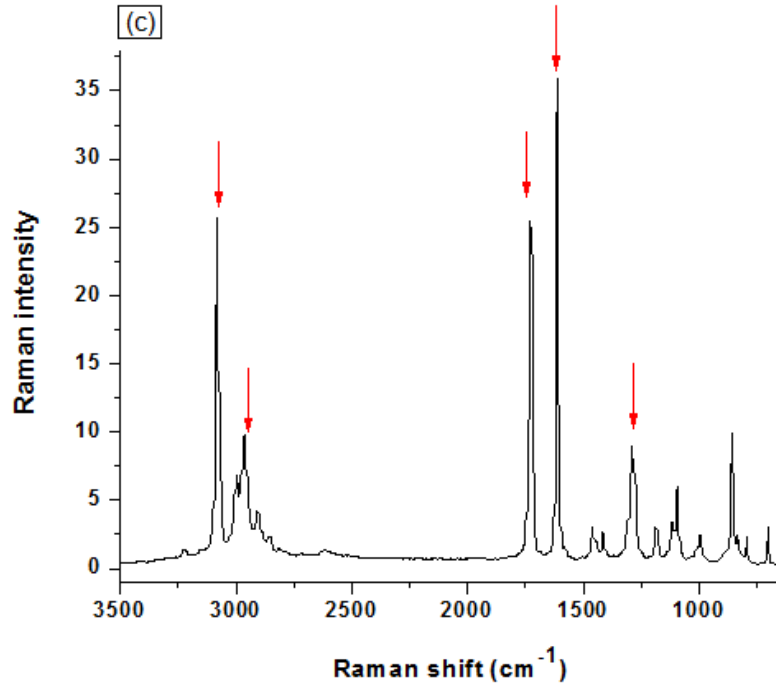
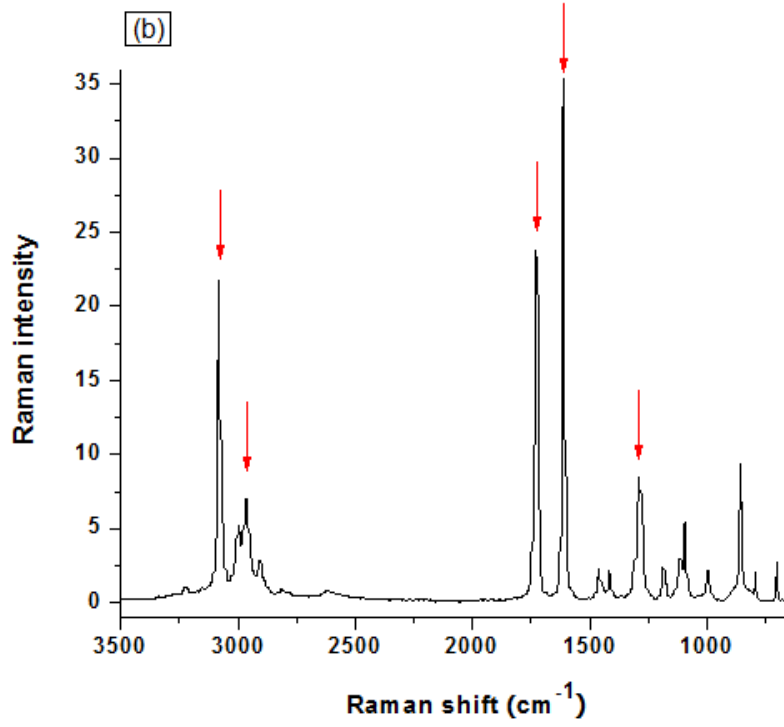
Saf PET için gözlenen Raman bantları 998, 1095, 1130, 1180, 1281, 1310, 1616 ve 1730 cm^{-1} 'de bulunur. Bu gruplar Stoker ve arkadaşları tarafından belirlenip Tablo 4.5 'de özetlenmiştir [150, 151].

Tablo 4.5. Yarı kristalin PET için Raman bantları [150].

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim kaymaları
905	O-CH ₂ and C-C trans etilen glikol biriminin gerilmesi
1095	Etilen glikol C-O ve C-C gerilimi, C-O-C bükülme
1130	Ester CO-O ve etilen glikol C-C gerilmesi
1180	C-C halka gerilimi
1281	CO-C gerilim
1310	C-C halka gerilmesi
1730	C=O gerilmesi
1590-1645	C=C halka gerilmesi
1580-1650	ν (CC) aromatik
2800-3000	C-H gerilme
3000-3100	=C-H gerilme

PET ve modifikasyon sonrası elde edilen PET---C=C ve PET-g-NiPAAm polimerleri için AIAm grubundan kaynaklanan amitleme nedeniyle yapıya girebilecek Raman aktif C=C bağlarının ve aşılardan gelen -CH₃ bağlarından meydana gelebilecek değişimlerin gözlenebilmesi için polimerlerin Raman spektrumları alınmıştır. Şekil 4.17a 'da saf PET filmine ait Raman spektrumu verilmiştir.





Şekil 4.17. a) Saf PET b) AlAm bağlanmış c) PET-g-NiPAAm ait Raman spektrumları.

Spektrumda $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, PET'e ait $-\text{CH}_2$ asimetrik ve simetrik gerilme pikleri ve C-H gerilme piki, FT-IR spektrumuna göre daha net bir şekilde gözlemlenmektedir. 3100 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli pik ise $=\text{C-H}$ gerilme bandına aittir (Tablo 4.6) [152].

Tablo 4.6. PET 'e ait spesifik bantların Raman kaymaları.

Raman Kayması (cm⁻¹)	Bağlar ve Titreşim Hareketleri
1730	ν C=O
1645-1590	ν C=C
1580-1650	ν (CC) aromatik halka
3000-2800	ν (C-H)
3000-3100	ν (=C-H))

AlAm bağlanan PET filmlerinin FT-IR analizlerindeki sonuçları desteklemek amacıyla Raman Spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır.

Şekil 4.17b 'de AlAm bağlanmış PET filminin Raman spektrumunda 1730 cm⁻¹ amit grubuna ait C=O ve 1610 cm⁻¹ de vinil gruptan kaynaklanan C=C gerilmeleri aromatik halkadaki C=C piki ile çakışmıştır ve keskin şiddet artışı olduğu gözlemlenmektedir.

NiPAAm monomerinin aşılması nedeniyle PET yapısının Raman spektrumu incelendiğinde ise yeni oluşan piklerin (C-H ve N-H) şiddetinin arttığı görülmektedir. (Şekil 4.17c).

PET in halka C=C bağı 1610 cm⁻¹, C=O gerilme bağı 1730 cm⁻¹, C-O-C gerilimi 1290 cm⁻¹ de Raman kayması göstermektedir. PET 'de oksidasyon ve daha sonra amidasyon sonucu oluşan C=O bağındaki gereken artışı gözlemliyoruz. Aşılama gerçekleşikten sonra NiPAAm den kaynaklanan C=O, 1730 cm⁻¹ deki pikin şiddet ve alan artış sebebidir. 1610 cm⁻¹ deki C=C bağı ise AlAm bağlanarak keskin bir şekilde artıp ve daha sonra aşılamayla beraber vinil bağına harcanıp 1610 cm⁻¹ deki düşüşü bunun kanıtıdır [153]. Tablo 4.7 'de pik alan değişiklikleri verilmektedir.

Tablo 4.7. C=C ve C=O bantları için Raman Kaymalarındaki pik alan değişimi.

	Pik alanı (g.b)	
	1610 cm ⁻¹	1730 cm ⁻¹
PET	236	222
PET-Amin	431	401
PET-g-NiPAAm	419	418

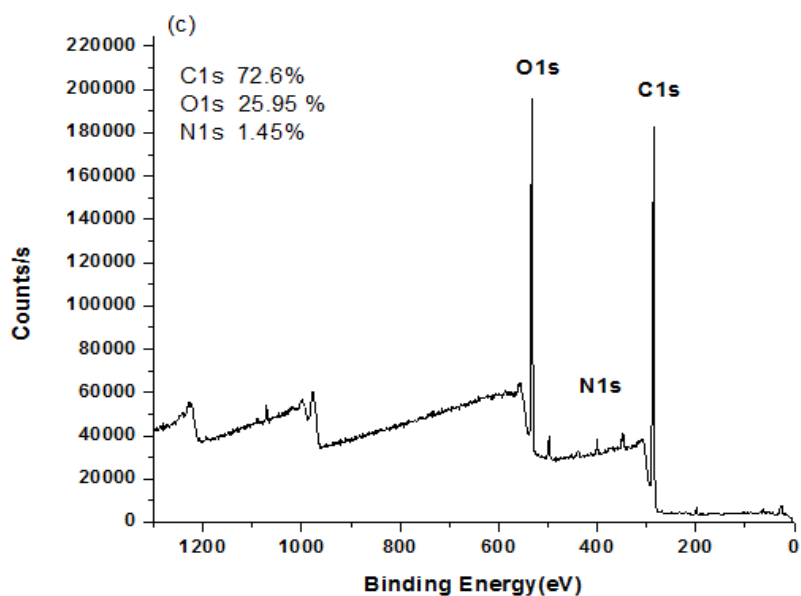
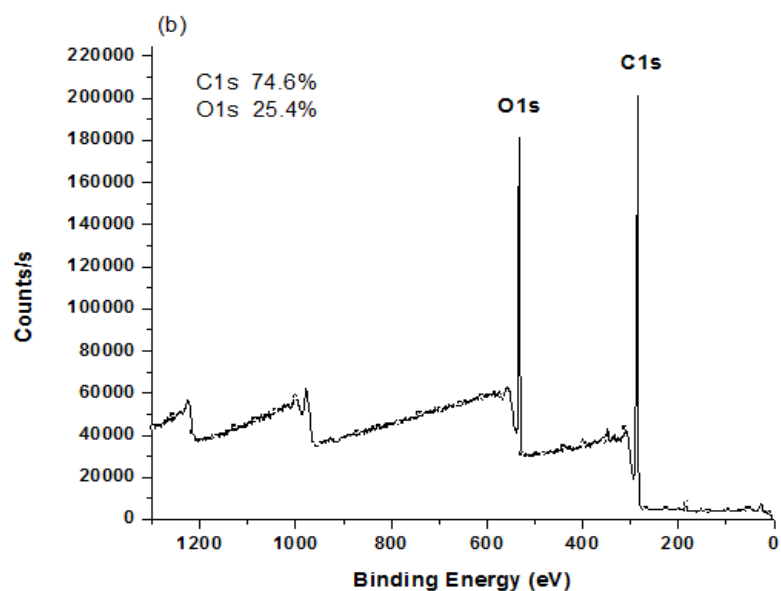
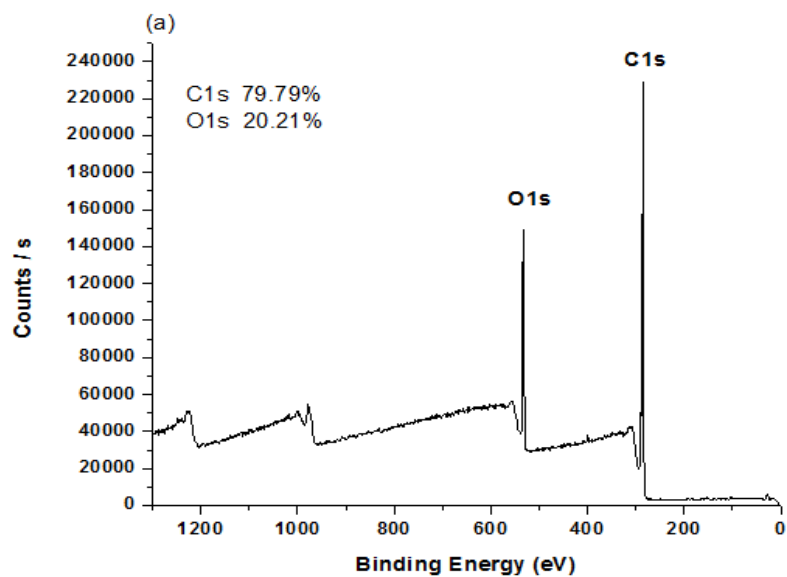
Ayrıca alifatik simetrik ve anti simetrik CH₂ gerilmeleri sırasıyla 2960 ve 3083 cm⁻¹ de görülmektedir. AAm ve NiPAAm monomerinden gelen -CH grupları bu piklerin şiddet artışına sebep olmaktadır. Tablo 4.8 'da bilgiler verilmiştir.

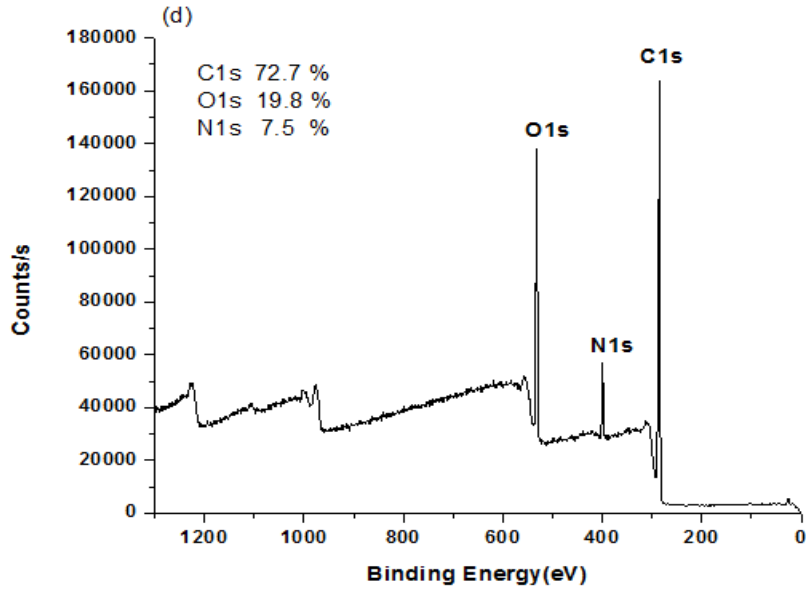
Tablo 4.8. -CH bantı için Raman Kaymalarındaki şiddet değişimi.

	3083 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹
PET	12.1	4.16
PET-Amin	21.8	7.0
PET-g-NiPAAm	25.4	9.39

4.1.2.4. X-Işınları Foto Elektron Spektroskopi (XPS) Deneyleri

Saf PET, oksitlenmiş, vinil uç grupları bağlanmış ve NiPAAm aşılınmış PET yüzeyleri FT-IR, Raman ölçümlerine ek olarak XPS genel tarama yöntemi ile de karakterize edilmiştir. Şekil 4.18 'de bu spektrumlar verilmiştir.





Şekil 4.18. a) Saf PET, b) oksitlenmiş PET, c) AlAm bağlanmış PET, d) PET-g NiPAAm (%7.5 aşı) XPS genel tarama analiz spektrumları.

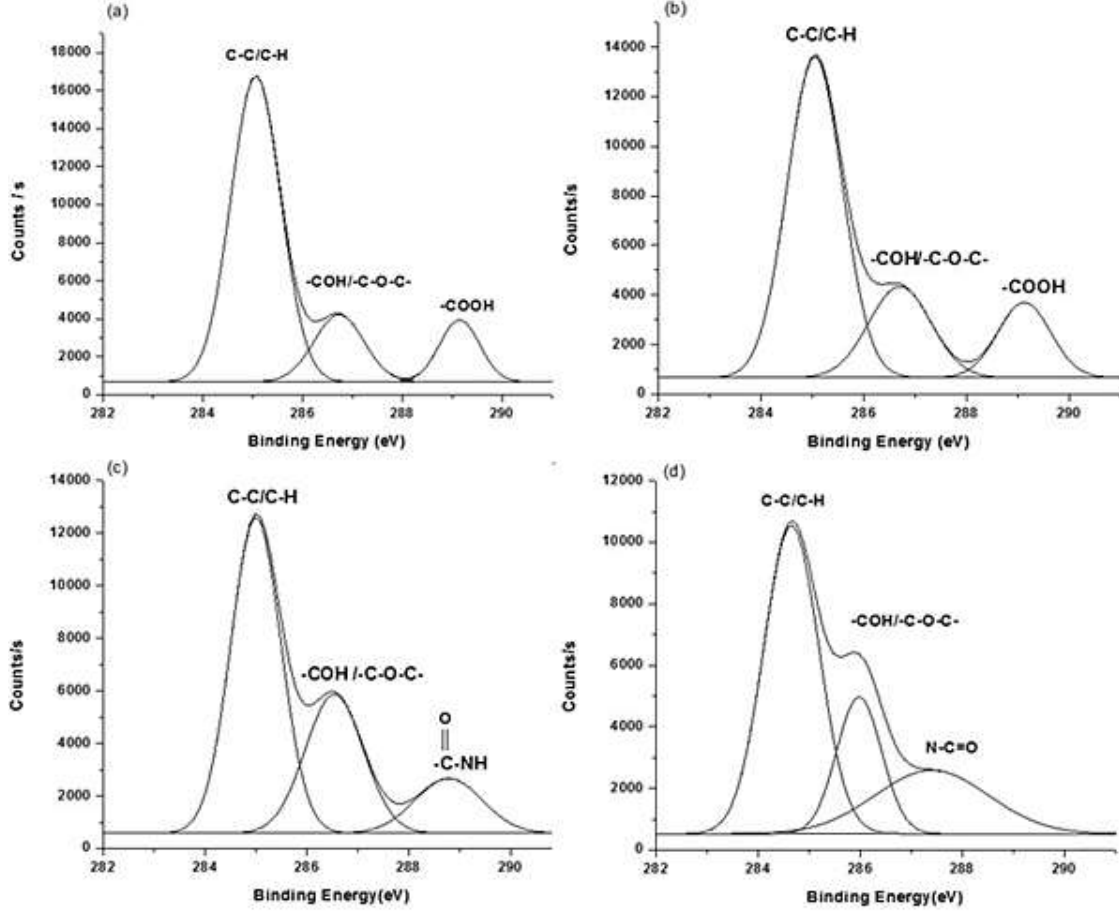
Spektrumlarında 286 eV bağlanma enerjisi ile görülen pik, C atomun 1s elektronlarına aittir. 533 eV bağlanma enerjisinde O atomunun 1s elektronlarının piki görülmektedir. N1s ise 398 de görülmektedir. Ayrıca genel tarama sonucu yüzeydeki atomların yüzde bileşimleri de bulunmuştur (Tablo 4.9).

Tablo 4.9. Saf PET ve modifiye olmuş PET filmlerin yüzeydeki elementlerin yüzde bileşimleri.

	C%	O%	N%	O/C	N/C
Saf PET	79.79	20.21	-	0.25	-
PET-Oksit	74.60	25.40	-	0.34	-
PET-AlAm	72.60	25.95	1.45	0.35	0.019
PET-g-NiPAAm (7.5% aşılansmış)	72.70	19.80	7.50	0.27	0.103

PET 'in genel taramasından görüldüğü gibi oksidasyon ve aşılama sonrasında C atomunda bir azalma fark edilir; C atomu miktarı 79.79 'dan% 72.70 'e düşmektedir, oksijen miktarı ise artmıştır. Ayrıca Şekil 4.18c ve d 'de görüldüğü gibi NiPAAm ile aşılansmış yüzeyin genel taramasında 398 eV merkezli N1s zirvesi gözlemlenmiştir. AlAm azotundan gelen küçük katkı (Şekil 4.18c), PNiPAAm'ın aşılansması üzerine önemli ölçüde artmıştır (Şekil 4.18, Tablo 4.9).

Şekil 4.19 'da saf PET ve modifiye olmuş PET yüzeylerin XPS ile C1s piklerinin yüksek çözünürlükte analizleri değerlendirilmiştir. Bu spektrumlarda, 285.08 eV, 286.6 eV ve 289 eV görülen pikler sırasıyla (C-C/C-H), -COH/C-O-C ve -COOH bağlarından kaynaklanmaktadır [154]. Oksidasyona maruz kalan yüzeylerde C-C/C-H gruplarının derişiminin azalması ve -COH/C-O-C ile COOH grupların derişiminin artması yüzeylerin okside olmasını kanıtlamıştır. XPS sonuçları FT-IR, temas aç ve renkli yöntemlerden elde edilen sonuçlarla paralel yöndedir.



Şekil 4.19. Saf PET (a), PET-Oksit (b), AlAm bağlanmış (c), PET-g-NiPAAm (d) için C1s XPS spektrumları.

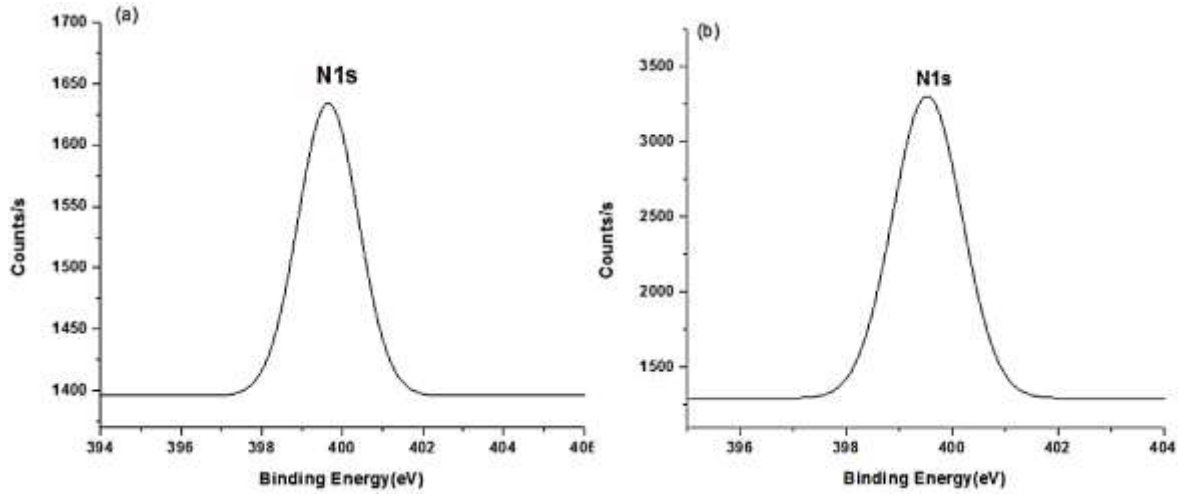
Şekil 4.19 'da gösterilen C1s XPS spektrumlarından hesaplanan kimyasal bileşimler Tablo 4.10 'de toplanmıştır.

Tablo 4.10. Örneklerin C1s XPS yüzey bileşimleri.

Örnek	Pik alan (%)			
	C-C/C-H	-COH/C-O-C	-COOH	-CONH
PET-saf	72.3	15.9	11.8	-
PET-Oksit	64.8	20.7	14.5	-
PET- AIAm bağlanmış	57.4	29.2	-	13.4
PET-g-NiPAAm (7.5% aşılansmış)	56.1	20.3	-	23.6

H₂O₂/UV muamelesiyle ile oksitlenmiş yüzeylerde oksijen artışı, aşılama sonrası azaldığı gözlemlenerek teyit edildi. Azotun varlığı önce AIAm moleküllerinin PET yüzeyine takılmasından kaynaklanırken PNiPAAm aşısı seviyesinin artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Saf PET substrat yüzeyinin kimyasal yapısında azot atomu içermemesi nedeniyle, bu sonuçlar termal olarak başlatılan aşılama yöntemi ile doğrudan PET film üzerine PNiPAAm aşılamaı desteklemektedir. PET-g-NiPAAm spektrumundan şu atomik konsantrasyonlar bulunmuştur: 72.70 % C, 19.80 % O ve 7.5 % N. Bu değerler, PNiPAAm 'in kimyasal yapısından elde edilen teorik konsantrasyonlarla (70.6 % C, 15.7 % O ve 13.7 % N) bağli olarak uyuşmaktadır. XPS ve kimyasal kantitatif analiz sonuçlarına göre, NiPAAm monomerinin PET yüzeyinde başarılı bir şekilde aşılansdığı anlaşılmaktadır. O1s spektrumlarının analizinden de benzer bir davranış gözlemlenmiştir.

AIAm bağlanmış ve PNiPAAm aşılansmış yüzeylerin N1s piklerin şekil 4.20 'de gösterilmiştir.

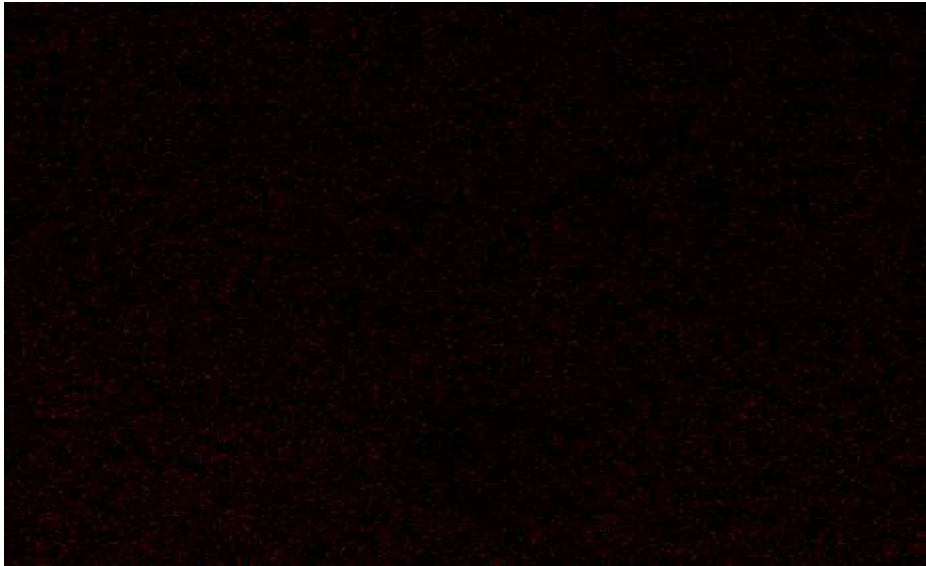


Şekil 4.20. AlAm bağlanmış (a), NiPAAm aşılantılmış (b) PET filmlerin N1s XPS spektrumları.

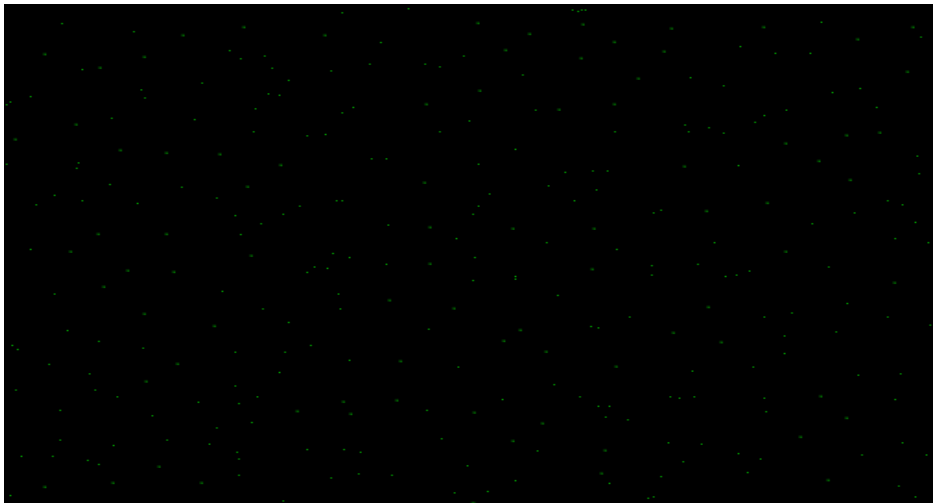
XPS analizinin sonuçları, temas açısı ve karboksil gruplarının konsantrasyonu ile ilgili verilere uygundur. Oksidasyon ile artan karboksil gruplarının konsantrasyonu temas açısını azalmasına neden olarak, XPS spektrumundan O/C oranındaki değişimle paralellik göstermektedir.

4.1.2.5. SEM EDX

(a)

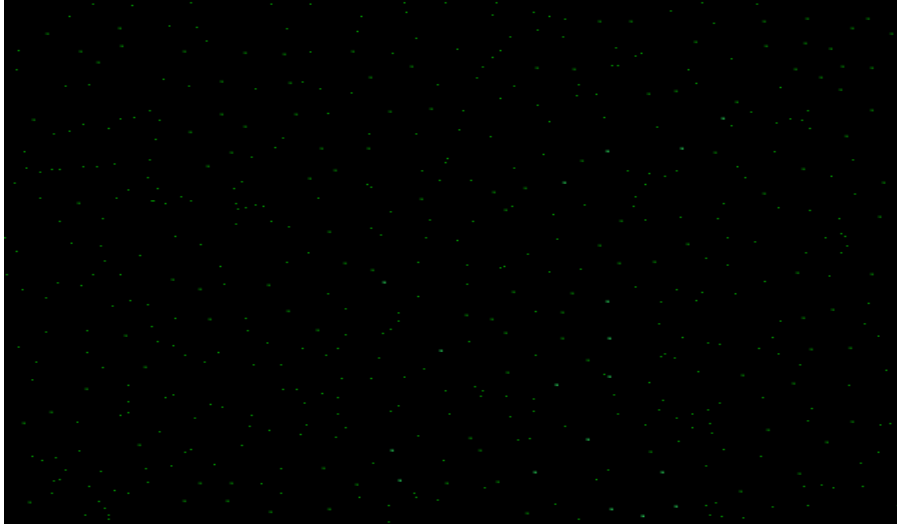


(b)



(c)

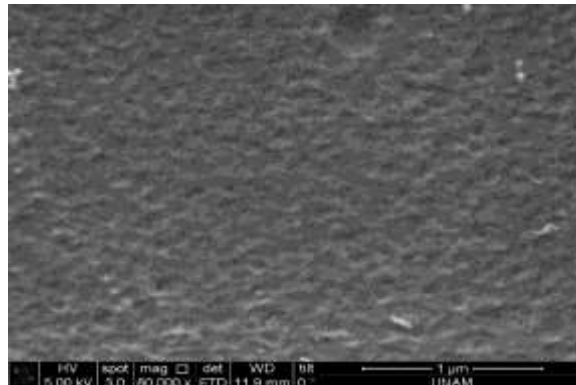




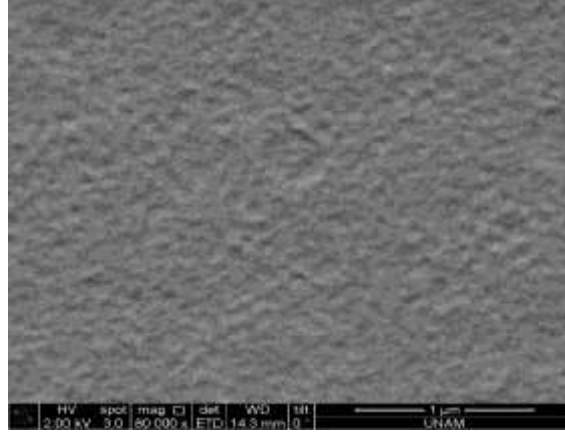
Şekil.4.21. (a) PET, (b) PET-AIAm, (c) PET-g-NiPAAm filminin kesim alınan SEM EDX atom profili (kırmızı renk ile verilen noktalar karbon, yeşil noktalar azot atomu gösteriyor)

Aşılama tepkimesi polimer yüzeyinde başlar ve yüzey monomer ile aşılandıkça, aşılama tabakanın monomer ve çözücüde şişmesi ile iç kısımlara doğru aşılama ilerler. Ancak PET yarı kristaliniteye sahip bir polimer olduğu için aşılama büyük kısmı yüzeyde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu çalışmada yüzeydeki aşılama tamamı homojen ve kontrollü olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle SEM EDX analizinde aşılama polimerin N atomu dağılımı haritalama (mapping) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.21 incelendiğinde, aşılama filmin N atomu dağılımlarının oldukça homojen olduğu görülmektedir. Şekil.4.21b 'de AIAm bağlanmış PET filmin kesimindeki N atomu dağılımı verilmektedir. Bu görüntüde aşılama filme göre çok az, ama yine homojen bir N atomu dağılımı vardır. SEM EDX sonuçlarına dayanarak AIAm bağlanan ve aşılama filmlerde N olduğu kanıtlanmıştır. Şekil 4.22 'de örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir.

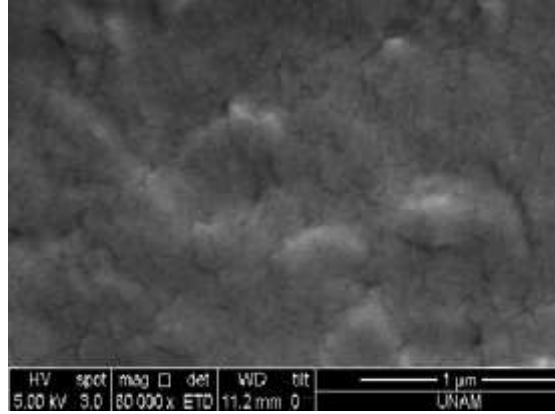
(a)



(b)



(c)



Şekil 4.22. (a) PET, (b) PET-AlAm, (c) PET-g-NiPAAm filmin SEM görüntüleri.

Ayrıca Tablo.4.11 'deki veriler incelendiğinde sonuçların XPS ile yüzeyde yapılan karakterizasyon ile tutarlı olduğu görülmektedir. İki sonuç arasındaki farklılıklar ise, XPS analizlerinin filmlerin yüzeyinden yapılmasına karşın SEM EDX analizinin filmlerin kesiminden yapılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle azot ve oksijen atomları XPS ile yüzeyden alınan ölçümlere göre kesitte daha az bulunmaktadır.

Tablo 4.11. PET, PET-AlAm ve aşılınmış PET filmlerin kesimde SEM EDX analizi ile ölçülen elementel atomik yüzdeleri.

Örnek	% C	% O	% N
PET	81.63	18.37	-
PET-AlAm	79.71	19.68	0.61
PET-g-NiPAAm	83.33	15.17	2.49

4.1.2.6. TGA - DTGA Analizleri

Orijinal PET, oksitlenmiş, AIAm bağlanmış, aşılansmış ve PNiPAAm 'in termogravimetrik analizleri 30-700 °C sıcaklık arasında 10 °C/dk ısıtma hızında azot (N₂) ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23 'de bu termogramlar verilmektedir.

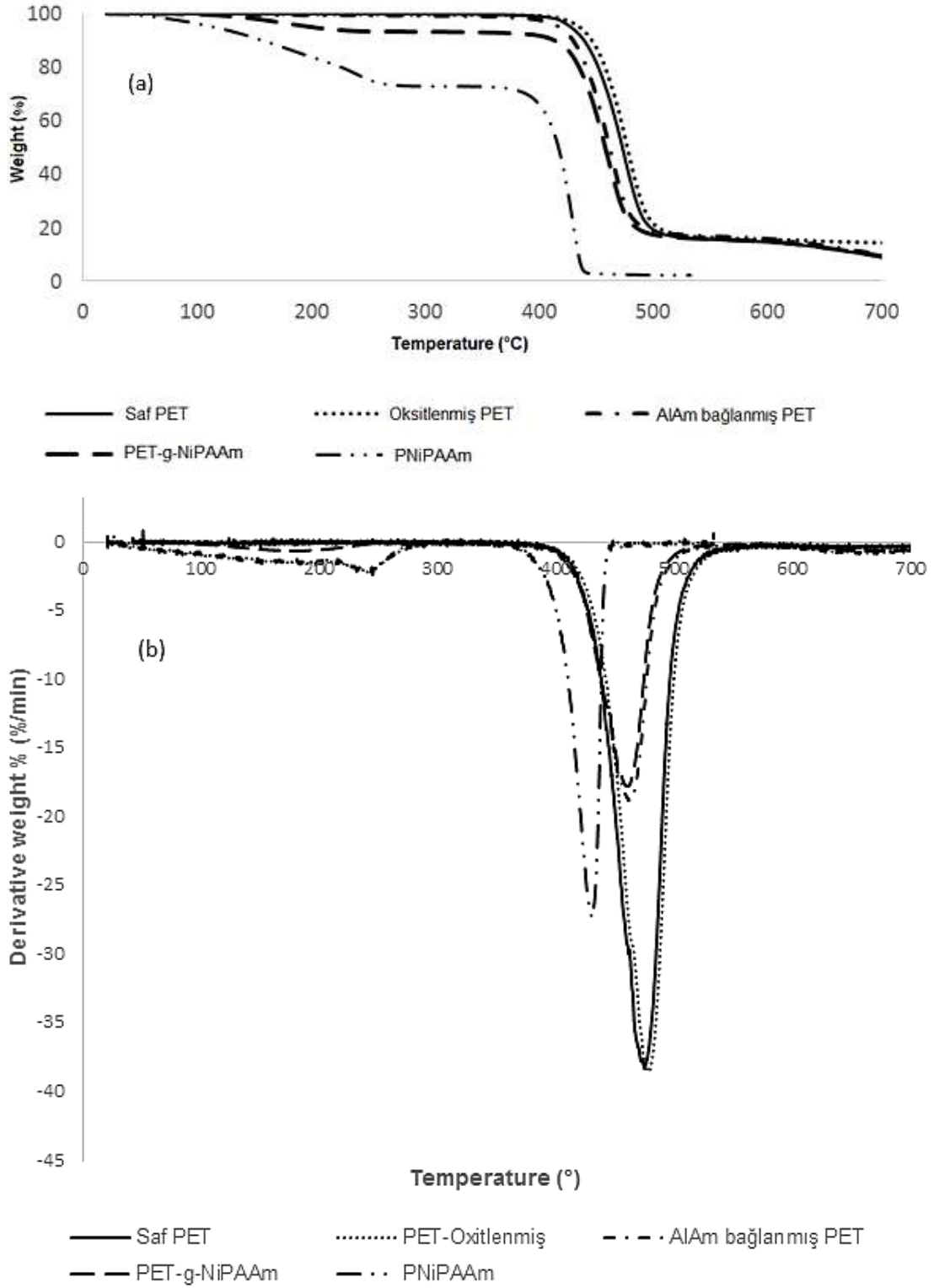
TGA termogramlar ve türevlerini incelediğimizde, Saf PET filmi azot atmosferinde 700 °C'ye kadar ısıtılması sonucunda tek basamaklı bozunma gerçekleştirerek tepe noktası 475 °C civarında bulunan temel bozunmaya uğradığı görülmüştür. Bozunma 445 °C 'de başlayıp ve % 91 kütle kaybıyla sonuçlanmakta 700 °C ise yapının % 9 'nin artık kaldığı görülmektedir.

Oksitlenmiş PET filmin termogramının türevinde ise 477 °C civarında tepe noktası bulunan 449 °C civarında başlayan yaklaşık %90 'lük kütle kaybıyla sonuçlanan bir bozunma gözlenmiş ve 700 °C'de ise kalan kütle %10 civarındadır.

AIAm bağlanmış PET filmin ısıtılması sonucunda elde edilen termogramın türevinde ise maksimum bozunma noktasının 462 °C civarında olduğu görülmüştür. Bu da 434 °C 'de başlayıp ve % 90 kütle kaybıyla sonuçlanmakta ve yapının %10 'nı artık kaldığı görülmektedir.

PNiPAAm 'ın azot atmosferinde 700 °C 'ye kadar 10 °C /dk ısıtma hızıyla ısıtılması sonucunda elde edilen termogramın türevinde tepe noktaları 241 °C ve 429 °C olan iki temel bozunma olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan, aşılansmış nümunenin termogramı orijinal olaninkinden farklıdır. İki basamaklı bir termal kütle kaybı sürecine girer. İlk adım, düşük sıcaklık aralığında (100-200 °C) küçük bir ağırlık kaybı olup, PNiPAAm 'ın başlangıç aşamasındaki kütle kaybına karşılık gelir.



Şekil 4.23. Örneklerin TGA termogramları(a) TGA eğrilerinin türevleri (b).

Örneklerin termal kararlılıkları Tablo 4.12 'de verilmiştir.

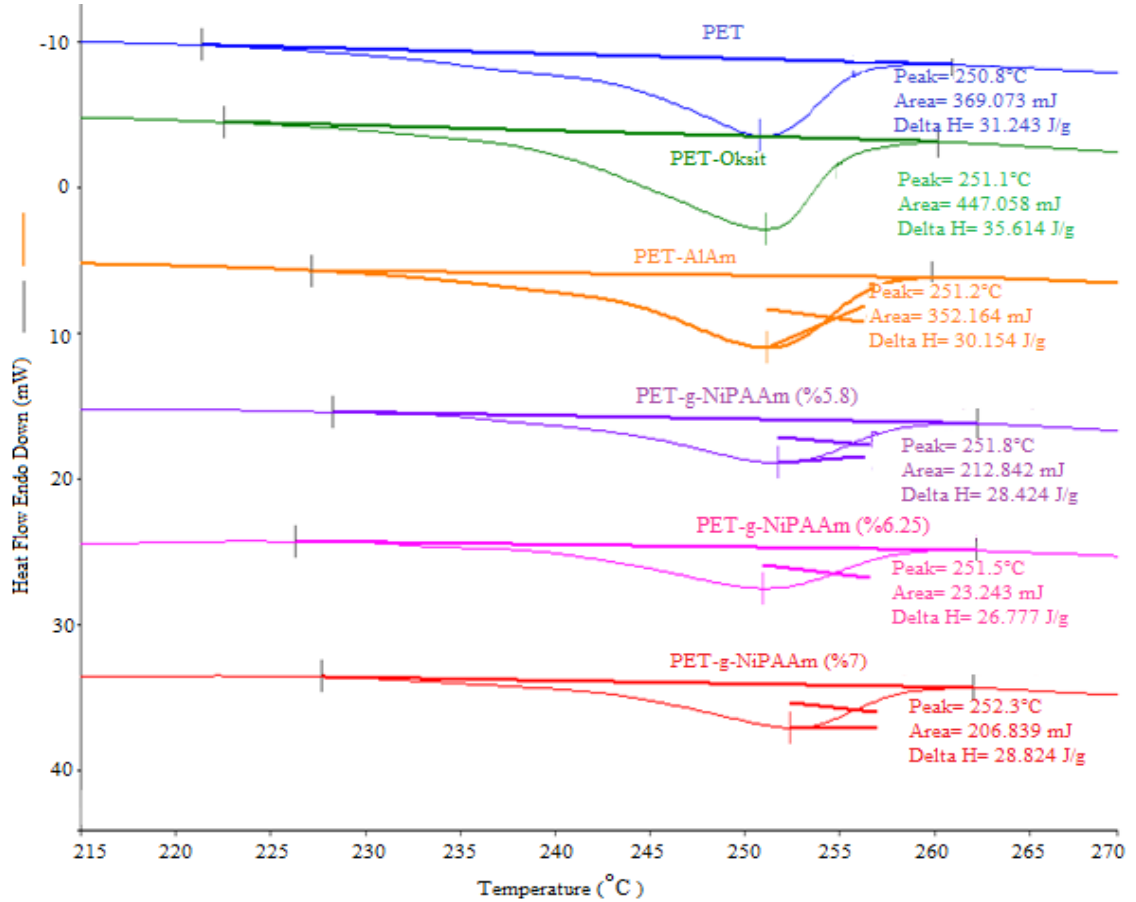
Tablo 4.12. PET, PNiPAAm ve modifiye PET 'in termal kararlılıkları.

Örnek	T _b /°C	T _{mb} /°C	Kalan kütle/ wt%
PET	445	475	9
PET-Oksit	449	477	10
PET-AlAm	434	462	10
PET-g-NiPAAm	430	180, 460	9.3
PNiPAAm	408	241, 429	0

T_b=Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{mb}=Maximum bozunma sıcaklığı

4.1.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Orijinal ve aşılınmış polimerlerin kristalinite ve erime noktalarındaki değişimleri araştırmak için DSC ile termogramları alındı. Şekil 4.24 'de PET ve modifiye olmuş PET 'in 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak elde edilen erime davranışları DSC termogramlarından görülmektedir. Örneklerin ikinci ısıtma eğrilerini kullanarak % kristaliniteleri bölüm 3 'deki eşitlik 3.5 kullanılarak bulundu [155]. Buna göre PET' in T_m değerinin 250 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. Örneklerin DSC termogramları.

Daha önceki çalışmalarda farklı oksidasyon yöntemlerinin etkisi PET 'in erime noktası ve kristalinitesi üzerinde görülmüştür [156].

Tablo 4.13 'de saf PET ve farklı oranlarda NiPAAm aşılansmış PET filmlerin erime noktaları, erime entalpileri ve % kristalinite değerleri ve kristalinite sadece PET 'den kaynaklandığı için eşitlik 3.6 kullanılarak PNiPAAm aşılansmış filmlerde kütlece NiPAAm miktarı çıkartılarak hesaplanan PET ana iskeletinin % kristalinite değerleri verilmiştir.

Tablo 4.13. Tüm örnekler için DSC verileri.

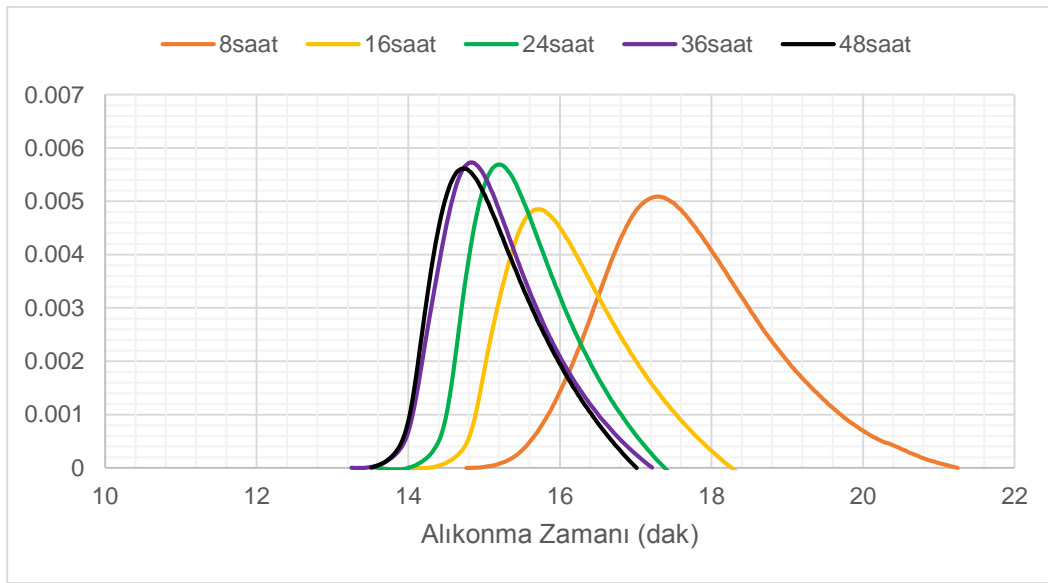
Örnek	T_m , °C	% Kristalinite ($\Delta H_m/\Delta H_m^\circ$)	PNiPAAm göre düzeltilmiş %kristalinite
PET	250.8	31.24	-
PET-Oksit	251.1	35.61	-
PET-AIAm	251.2	30.15	-
PET-g-NiPAAm (5.8%)	251.8	28.42	31.4
PET-g-NiPAAm (6.25%)	251.5	26.77	30.0
PET-g-NiPAAm (7%)	252.3	28.82	31.8

Aşılama ile erime entalpisinde gözlenen düşüş amorf PNiPAAm zincirlerinin yapıya girmesiyle ana iskeletten gelen esas kristalitlerin seyrelmesi ile açıklanmaktadır. Yarı kristalin polimerlerde, kristalin bölgede monomer difüzyonu yavaş ve radikal reaktivitesi düşük olduğundan, aşılama büyük oranda amorf kısımda gerçekleşir. Bu nedenle, aşılama oranının artması ile kristalinitenin kaynağı olan PET 'in yüzdesi düşmekte ve aşılansmış filmlerde aşılama ile tüm örneğin % kristalinite azalmaktadır. Ancak NiPAAm miktarı çıkartılarak yapılan hesaplamada PET 'in kristalinitesinin değişmediği görülmektedir. T_m 'deki herhangi bir değişiklik, kristalit kusurlarının bir işareti olduğu için, aşılamanın PET 'in orijinal kristal yapısında herhangi bir belirgin hasar meydana getirmemesi önerilebilir.

4.1.2.8. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)

Kontrollü ve kontrolsüz radikal polimerizasyonunu karşılaştırmak için polimerizasyon CDTC RAFT ajanı varlığında ve $[\text{Monomer}]/[\text{RAFT ajanı}] = 400$

Bu tez çalışmasında N-izopropilakrilamid, tritiokarbonat bazlı RAFT ajanı (CDTC) kullanılarak monomer/RAFT ajanı = 400 oranında vinil uç gruplarına sahip PET yüzeyine aşılmiştir. Bu oran daha önce laboratuvarımızda yapılan PNiPAAm 'in RAFT polimerizasyonu çalışmasında optimize edilmiştir [157]. CDTC varlığında elde edilen homopolimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı BAK ile analiz edilmiştir. Şekil 4.26 'de sağdan sola doğru 8, 16, 24, 36 ve 48 saatlik aşılama esnasında elde edilen homopolimerlerin BAK kromatogramları verilmiştir.



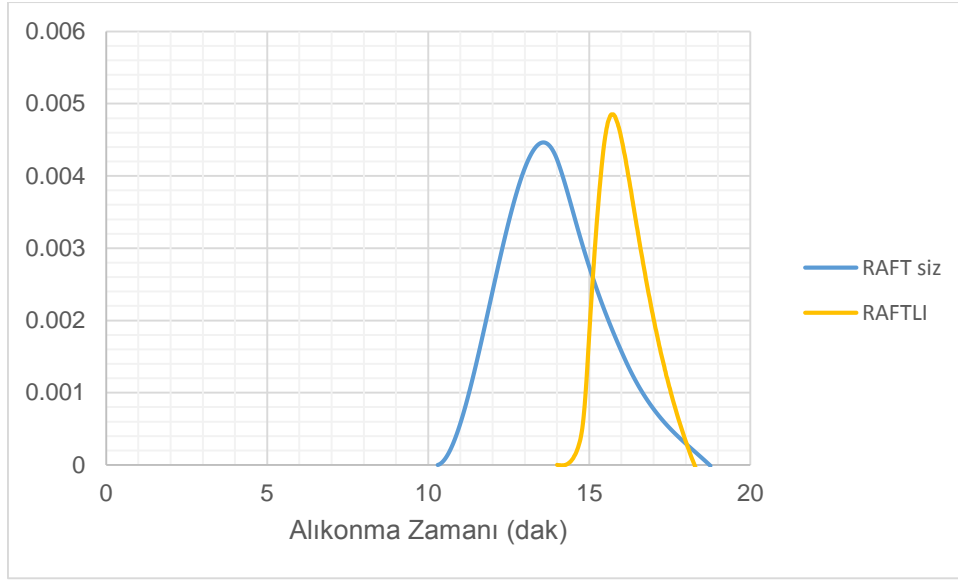
Şekil 4.26. CDTC kullanılarak hazırlanan, sağdan sola doğru 8,16, 24, 36 ve 48 saatlik aşılama sonucunda elde edilen homopolimerlerin BAK kromatogramları.

Kromatogramlardan görüldüğü gibi, aşılama süresi arttıkça daha düşük alıkonma sürelerinde pikler elde edilmiştir. Bu da molekül kütlesinin zamanla arttığını göstermektedir. Bunun yanı sıra artan zamanla daha dar piklerin dolayısıyla daha düşük dispersiteye sahip polimerlerin elde edildiği görülmektedir. CDTC ile hazırlanan, [monomer]/[RAFT ajanı] =400 olan, farklı aşılama sürelerinde elde edilen homopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları Tablo 4.14 'de verilmiştir.

Tablo 4.14. CDTC ile hazırlanan monomer/RAFT ajanı oranı 400 olan PNiPAAm için teorik ve deneysel molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlığı dağılımının % dönüşüm ile değişimi.

Örnek	M_n deneysel	M_n teorik	PDI	Dönüşüm (%)
8saat-RAFT	15800	17350	1.33	37.0
16saat-RAFT	16100	19370	1.22	42.1
24saat-RAFT	17200	20960	1.26	45.6
36saat-RAFT	18400	22900	1.28	50.0
48saat-RAFT	19000	24400	1.24	53.1

Aşılama dönüşümü arttıkça PNiPAAm'ın molekül kütlesi artmaktadır. Bu kontrollü artış sayesinde, RAFT polimerizasyonu ile istenilen molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Laboratuvarımızda daha önce yapılan çalışmalarla RAFT ajanı varlığında yapılan radikal aşırı kopolimerizasyonu esnasında aşılama zincirlerle ortamda oluşan homopolimerlerin aynı molekül ağırlığında oldukları ispatlanmıştır [158]. CDTC varlığında sentezlenen PNiPAAm için dispersite değerleri 1.33 'den daha düşüktür. Serbest radikal polimerizasyonundaki molekül ağırlığı kontrolsüzlüğünü gözlemlemek için RAFT ajanı kullanılmadan ve CDTC kullanılarak ortamda oluşan homopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.27 'de her iki polimerin % 42 dönüşümdeki BAK kromatogramları verilmiştir. RAFT ajanı kullanılmadan oluşan homopolimerin molekül ağırlığı dağılımının, CDTC ile sentezlenen PNiPAAm'a oranla daha geniş (1.89) ve ortalama molekül ağırlığının da (~24500) yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.27. CDTC kullanılarak ve kullanılmadan hazırlanan ve 16 saat aşılama esnasında oluşan homopolimerlerin BAK Kromatogramları.

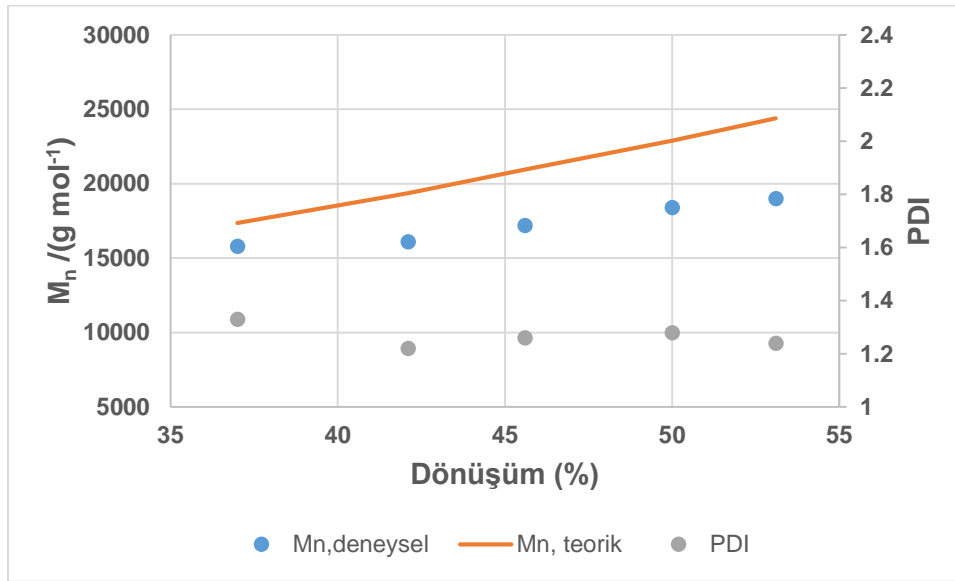
Serbest radikal polimerizasyonu ile düşük dönüşümde çok yüksek molekül ağırlıklarına ulaşıldığı ve molekül ağırlığı kontrolünün mümkün olmadığı bilinmektedir. Bu polimerizasyon yöntemi ile molekül ağırlığı dağılımı geniş (PDI>1.5) polimerler elde edilmiştir.

RAFT polimerizasyonunda molekül ağırlığı dönüşüm arttıkça artmakta ve monomerin RAFT ajanına olan stokiyometrik oranı kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Monomer ve RAFT ajanı oranı ayarlanarak istenilen molekül ağırlığında polimerler elde edilebilmektedir (Tablo 4.14). Teorik molekül ağırlığı Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır [152].

$$\text{Teorik MW (M}_n^{\text{th}}) = \text{MW}_{\text{RAFT}} + \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{RAFT}]} \times \text{Dönüşüm} \times \text{MW}_{\text{monomer}}$$

Eşitlik 4.1

RAFT polimerizasyon mekanizmasına uygun bir şekilde molekül ağırlığının dönüşümle doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Dispersite değerinin 1.2 civarında olduğu görülmektedir. Şekil 4.28 'da verilen grafikte, dönüşüme karşı teorik molekül ağırlığı ile deneysel molekül ağırlıklarının değişimi ve aralarındaki doğrusal ilişki göstermektedir. Deneysel molekül ağırlıklarının teorik molekül ağırlıklarından biraz düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.28. RAFT yöntemi ile monomer/CDTC oranı 400 olarak sentezlenen PNiPAAm homopolimerlerinin % dönüşüme karşı deneysel molekül ağırlığı, teorik molekül ağırlığı ve dispersite değerleri.

4.2. Foto Aşı Polimerizasyonu

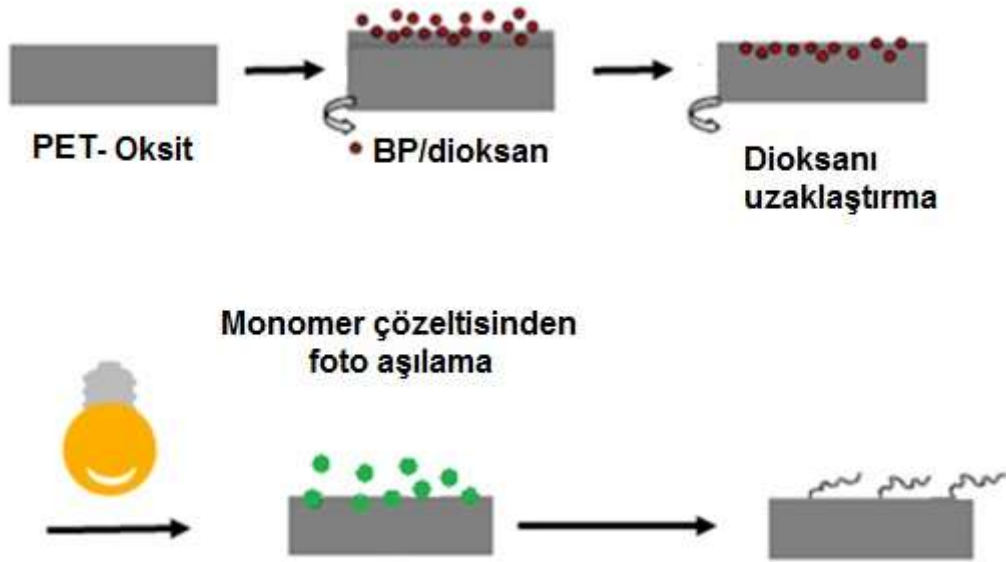
4.2.1. PET Yüzeylerin Modifikasyonu

4.2.1.1. Eşzamanlı Foto Polimerizasyon Yöntemi

4.2.1.1.1. Foto Başlatıcının İmmobilizasyonunu Etkileyen Faktörler

Aşılamaı başlatan foto başlatıcı benzofenondur ve yapılan ön denemelerde benzofenon eklenmeden aşılama gerçekleşmemiştir. Aşılama verimini etkileyen parametrelerde çözücü seçimi, başlatıcı miktarı, adsorpsiyon ve desorpsiyon süresi önem taşımaktadır.

Normal şartlarda suda çözünebilmeyen benzofenon aseton, metanol gibi organik çözücülerde kolayca çözünebilir. Önerilen mekanizmaya göre (Şekil 4.29), foto-başlatıcının etkin bir şekilde yüzeye tutturulması için aşılama filmin belli bir düzeyde şişmesi şarttır.



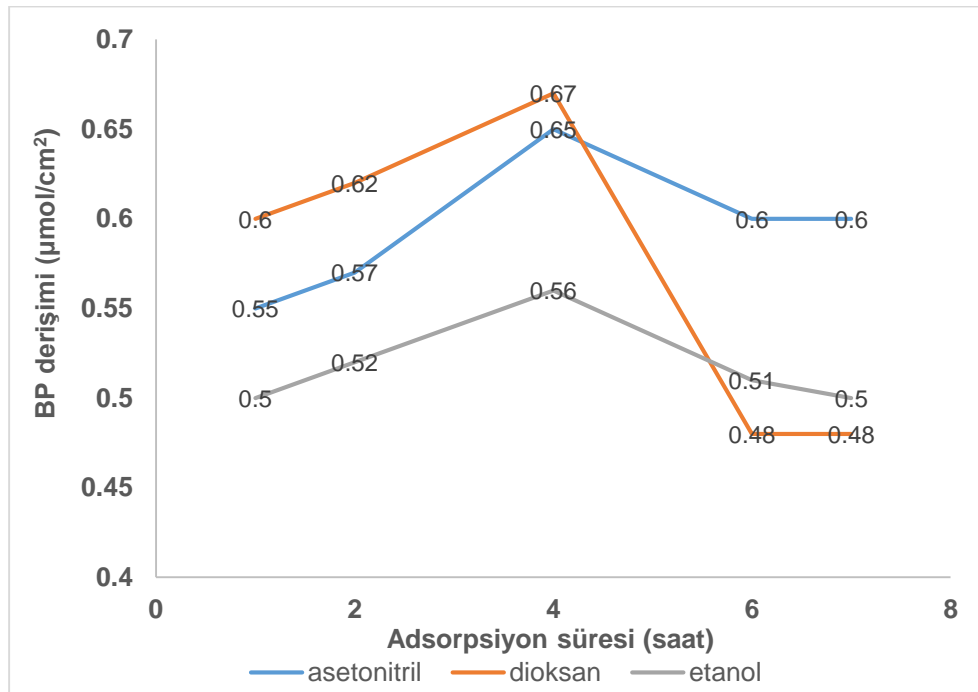
Şekil 4.29. Eşzamanlı foto-aşılama yönteminin şematik genel gösterimi.

Bu nedenle bu tez çalışmasında BP için üç değişik çözücü (etanol, p-dioksan, asetonitril) modifiye edilmemiş PET filmin şişme özelliğini araştırmak için seçilmiştir. Çözücü seçimi şu faktörler göz önüne konularak yapıldı: (1) çözücülerin UV-Vis absorbanans davranışı (2) çözünürlük parametreleri ($|\delta_1 - \delta_2| \geq 2$). Tablo 4.15 'de seçilen çözücülerin çözünürlük parametreleri verilmektedir.

Tablo 4.15. Çözücülerin çözünürlük parametreleri.

Çözücü	Çözünürlük parametresi [(cal/cm ³) ^{1/2}]
Etanol	12.9
Asetonitril	11.9
p-dioksan	10
PET 'in çözünürlük parametresi: 10.7 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	

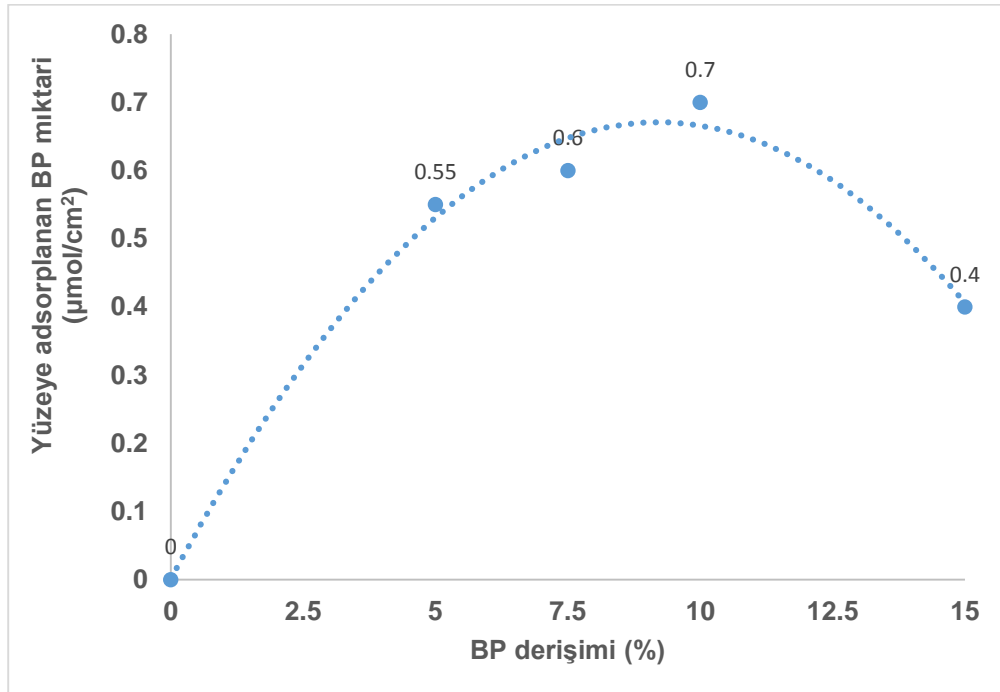
Yüzeyde bu üç değişik çözücüde tutunan benzofenon miktarını kantitatif tayini yapmak üzere örnekler belli bir adsorpsiyon süresinden sonra hızlı bir şekilde çözeltilerden alıp oda sıcaklığında hafifçe yıkanıp, kurutup ve gevşek bağlı BP desorpsiyon için hızlıca sıcak (40 °C) saf etanol içerisine daldırıldı. Serbest BP 253 nm 'de UV-Vis spektroskopisi yoluyla tayin edildi. ($y = 0.0175x + 0.1057$, $R^2 = 0.9865$)



Şekil 4.30. Farklı çözücülerde yapılan deneylerde adsorpsiyon süresi ile yüzeye tutunan BP derişiminin ilişkisi (BP: %5 wt).

Şekil 4.30 'de verildiği gibi PET 'in dioksan çözeltilisinde BP adsorplaması maksimum miktardadır. Dioksanın çözünürlük parametresinin PET filmin çözünürlük parametresine yakın olmasından dolayı, çözücü yüzeylere yeterince difüzlenip azda

olsa şişirmeye neden olur. 60 dakika içinde yaklaşık $0.6 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ değerinde bir tutunma elde edildikten sonra temas süresi arttıkça maksimum tutunan BP miktarı $0.67 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ulaşır ve daha fazla daldırma için film yüzeyinde etkin bir şekilde yakalanmadığı görülmektedir. Bu yüzden 1 saatlik süre bizim için yeterli olduğu için tüm deneylerimizde, PET yüzeyleri 1saatlik BP/dioksan çözeltisinde başlatıcı ile kaplamaya karar verildi. Ulbricht ve arkadaşlarının, PES filmlerinde BP immobilizasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada, 1 saatlik sorpsiyon sonrası BP miktarının $0.7 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak BP adsorpsiyonu için organik çözücülerde PET yüzeylerine her bakımdan daha uygun çözücünün p-dioksan olduğuna karar verilmiştir. BP ile bir yüzey arasındaki etkileşimin gücünün hem vander Waals hem de elektrostatik kuvvetler tarafından stabilize edildiği ve polimerin hidrofilik/hidrofobik ve kristal/amorf özelliklerine bağlı olduğu bilinmektedir. Hidrofilik polimer BP ile daha düzenli ve daha güçlü etkileşimler oluşturabilir [159]. BP derişimi ile yüzeye tutulan BP miktarı arasındaki ilişkiyi belirlemek için 4 farklı derişimde BP çözeltisi hazırlayıp 1 saat boyunca adsorpsiyonu incelenmiştir. Sonuçlar şekil 4.31 'de verilmektedir.

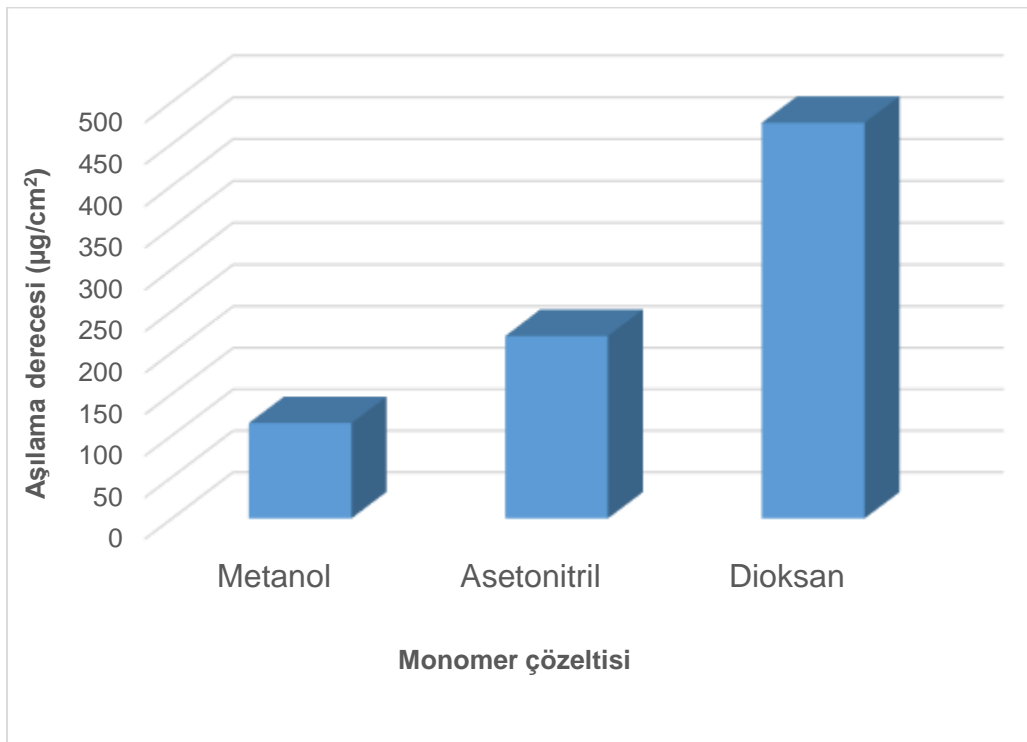


Şekil 4.31. Benzofenon miktarına karşı yüzeyde adsorblanan BP miktarının grafiği, adsorpsiyon süresi: 1 saat, çözücü: dioksan)

Görüldüğü gibi tutulmuş BP miktarı, BP konsantrasyonu %10 olana kadar hızlı bir artış göstermiş ve %10 'den %15 değiştiğinde bir düşüş göstermiştir. BP konsantrasyonunun artması, PET yüzeyinde daha fazla aktif merkezlerin oluşmasına ve N-izopropilakrilamitin daha verimli bir şekilde aşılmasına neden olacaktır.

4.2.1.1.2. Çözücünün Foto-Aşılama Üzerindeki etkisi

Çözücünün foto-aşılama üzerindeki etkisini anlayabilmek için polimerizasyon çözeltisi 3 farklı çözücüde (metanol, asetonitril ve dioksan) hazırlanarak incelendi. Dioksan çözeltisinden elde edilen sonuçları diğerleri ile karşılaştırıldığımızda, elde edilen aşılama değeri aynı aşılama koşulları altında diğerlerinden önemli ölçüde yüksektir (Şekil 4.32). Bunun nedeni daha önce bahsedildiği gibi bu çözücü varlığında PET yüzeyinde daha fazla BP tutulmuş olmasıdır.



Şekil 4.32. Çözücünün aşılama derecesi üzerindeki etkisi. (filmler aşı polimerizasyonu öncesinde 1saat BP çözeltisine daldırıldı; monomer derişimi: %10, Polimerizasyon koşulları: 60 dakika UV ışınlaması).

4.2.1.1.3. Yüzeğe Foto Aşılama Mekanizması

Yukarıdaki bulgu ve analizlere göre, BP 'yi bir foto-başlatıcı olarak kullanarak PET film yüzeyine NiPAAm monomerinin foto aşılama mekanizması Şekil 4.33 'de önerilmiştir. BP molekülleri, UV ışınlanması ile $[BP]^S$ 'yi oluşturmak üzere uyarılır ve daha sonra (1) adımında gösterilen $[BP]^T$ 'ye atlar. Metilenin karbon-hidrojen bağı, PET birincil zincirindeki ester grubuna bağlıdır, UV ışınlanması altında hidrojen serbest radikal üreten yer burasıdır. Basamak (2), triplet haldeki BP 'nin PET yüzeyinden hidrojen sıyırma tepkimesi verdiğini ve bunun sonucunda da basamak (4) 'de görülen aşılama polimer zincirlerini oluşturan NiPAAm ile yüzey aşılama polimerizasyonu başlatabilen (aşama (3)) yüzey radikalleri sağladığını gösterir [160, 161]. Adım (5) ve (6) zincir sonlandırma işlemlerini göstermektedir.

Uyarma

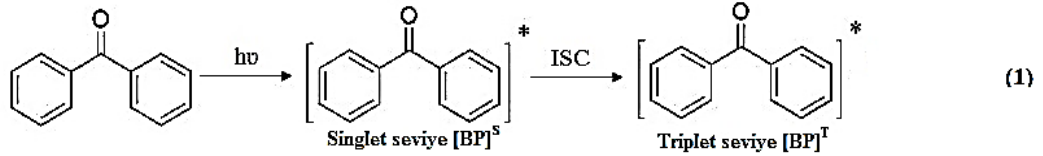
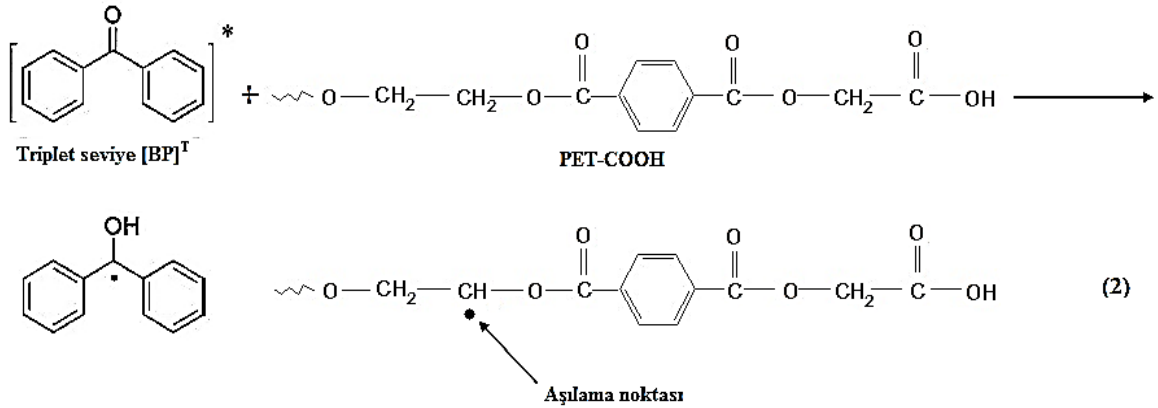
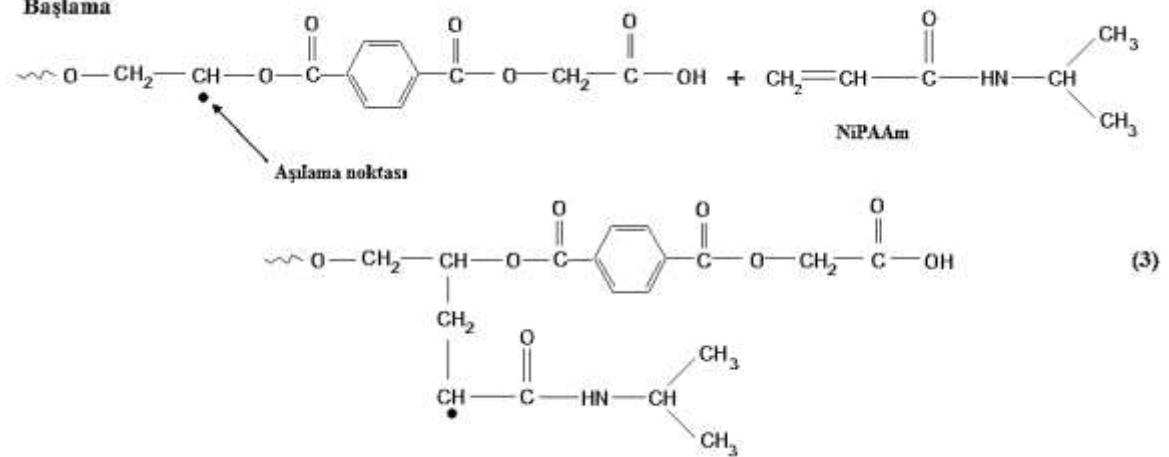
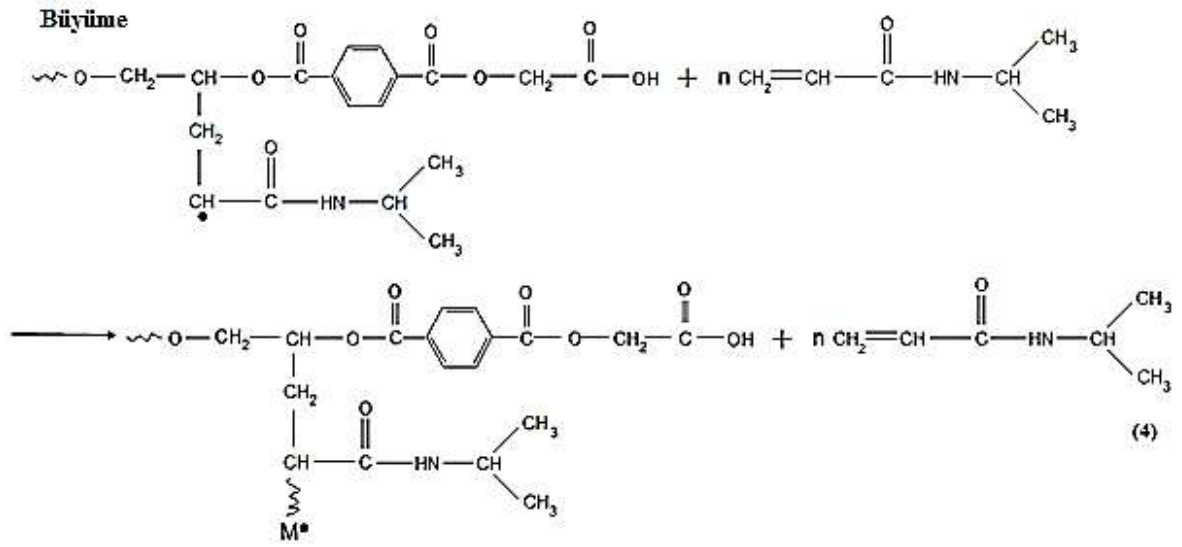


Foto indirgeme

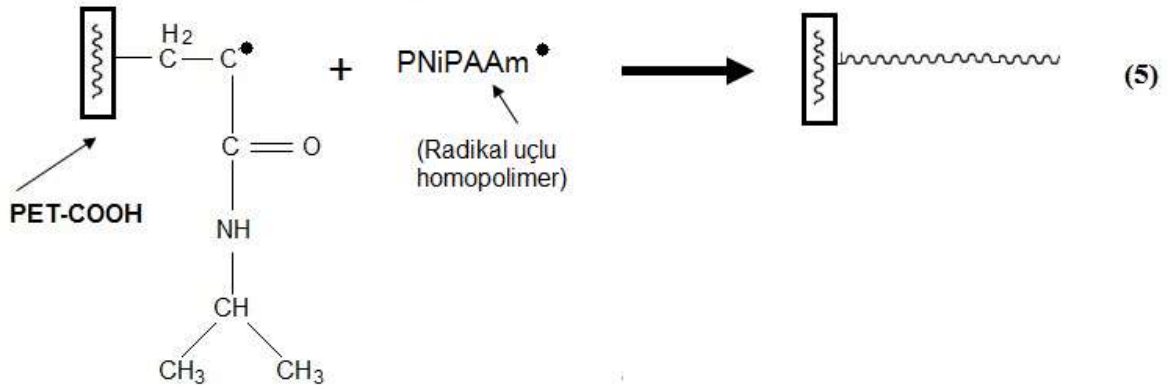


Başlama

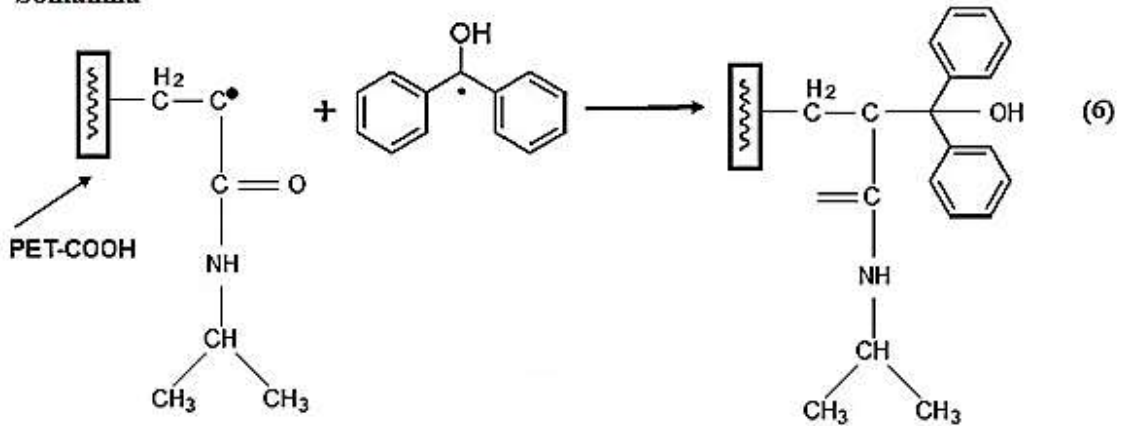




Sonlanma



Sonlanma



Şekil 4.33. PET yüzeyinde NiPAAM 'ın eşzamanlı foto aşılama şeması.

Eşzamanlı foto aşı polimerizasyonunda anlatıldığı gibi PET filmleri öncelikle BP ile doymuş hale gelip daha sonra oksijensiz NiPAAm çözeltisinde aşılama gerçekleşti. Bu koşullar altında hem PET üzerine aşı polimerizasyonu hem de çözülmüş BP ile başlatılan homopolimerizasyon meydana gelebilir.

Bu deneysel çalışmada PET üzerinde N-izopropilakrilamit 'in UV ile eşzamanlı aşı polimerizasyonu gerçekleştirildi. Tipik sonuçlar Tablo 4.16 'de listelenmiştir.

Tablo 4.16. PET yüzeyine NiPAAm 'ın UV aşılama polimerizasyonu için tipik sonuçlar (aşılama süresi: 60 dakika).

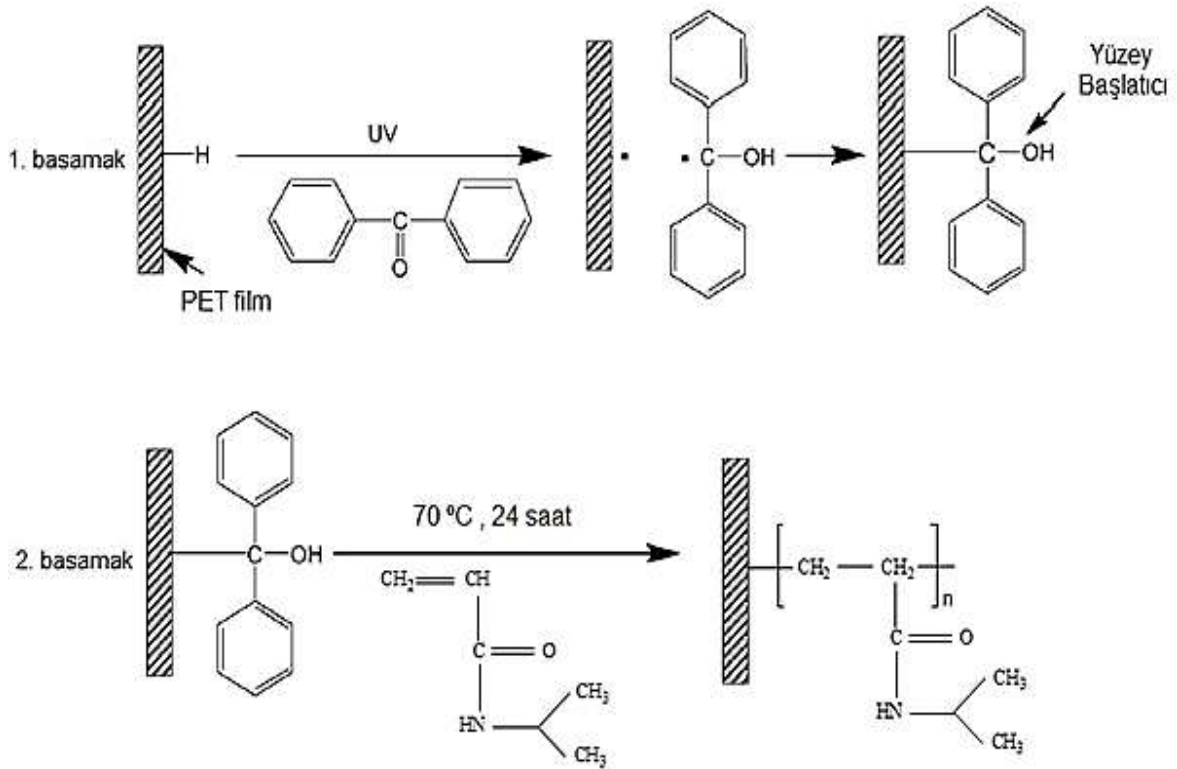
Örnek	NiPAAm çözeltisi (%)	Aşılama derecesi (%)	Homopolimer (%)
1	5	1	10
2	10	1.3	18
3	15	1.1	27
4	20	0.8	40

Aşılama işlemindeki monomer konsantrasyonu, aşı kopolimerizasyon yöntemine bakılmaksızın en önemli kimyasal parametrelerden biridir. Monomer konsantrasyonunun % 5 ila 20 aralığında değişmesinin, PET üzerindeki PNiPAAm aşılama derecesine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmadaki koşullarda daha uzun UV ışınlama süresinin aşılama derecesinde hafif bir artışa neden olduğu ve aşılama derecesinin ağırlıkça % 2.5 'den daha yüksek olmadığı görülmüştür. Bu PET üzerinde oluşan radikallere kıyasla BP 'nin bölünmesinden kaynaklanan benzofenon radikallerinin reaksiyon çözeltisindeki NiPAAm 'da oluşturduğu yüksek radikal konsantrasyonuna bağlanabilir. Dolayısıyla NiPAAm konsantrasyonu arttıkça hızlı bir homopolimer oluşumu gerçekleşmiş ve böylece aşı kopolimerizasyonunu azalmıştır. Bu nedenle UV radyasyonu ile üretilen aktif alanlar film yüzeyinde N-izopropilakrilamitin aşı polimerizasyonu için sınırlandırılmıştır.

4.2.1.2. Ön Işınlama ile Foto Aşı Polimerizasyonu

Literatürde polimer filmlerin foto-aşılması BP 'yi başlatıcı olarak kullanarak araştırılmış ve bu aşu sisteminin sonlanma reaksiyonunun esasen büyüyen zincir radikallerinin ve semipinakol radikallerinin kombinasyonu tarafından yapıldığı keşfedilmişti [160, 162]. Bowman ve arkadaşları, bu özelliğinden yararlanarak, modifiye edilmemiş polipropilen tabakalarını foto-aşılama için yeni bir iki adımlı yöntem geliştirdiler [100]. Mevcut çalışmada benzeri yöntem kullanılarak organik çözeltide foto-aşu fonksiyonelleştirme süreci incelenmiştir.

Şekil 4.34 'de, NiPAAm 'ın ön ışınlama ile foto aşu kopolimerizasyonu mekanizması önerilmektedir.



Şekil 4.34. PET yüzeyinde NiPAAm 'ın ön ışınlama ile foto aşu polimerizasyonu mekanizması.

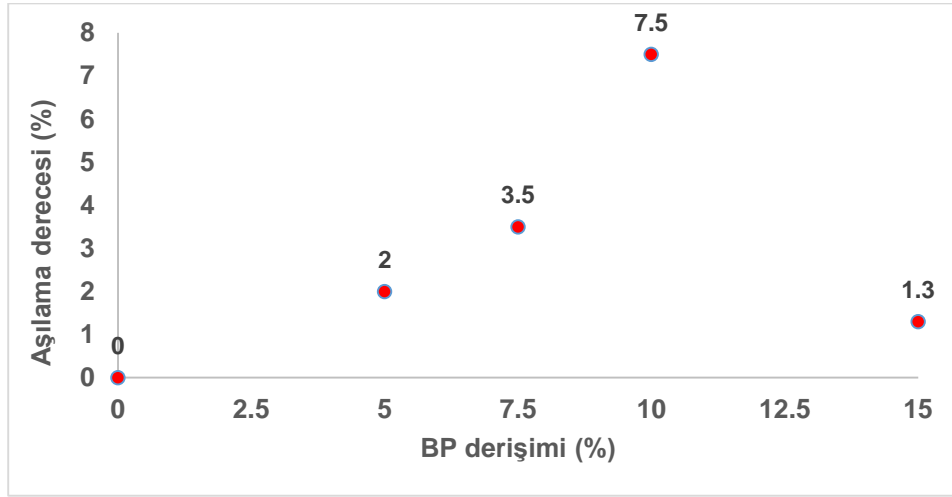
Polimerik yüzeylerde ön ışınlama/foto-uyarılma aşu polimerizasyonunun hidrojen koparma yoluyla gerçekleştiği iyi bilinmektedir [160, 163, 164]. Bu ilke, Şekil 4.29 'de önerildiği gibi uyarılmış benzofenonun yüzey başlatıcıyı oluşturmak için monomer yokluğunda yüzeyden hidrojen ayırabileceğini önermektedir.

İlk aşamada, uyarılmış benzofenon, yüzey başlatıcıyı (PET-BP) oluşturmak için öncelikle monomer yokluğunda UV ışığı absorplar ve radikale dönüşür. Sonra ana

polimerden hidrojen çıkararak ana polimer üzerinde radikal oluşturur. Sonuç olarak semipinacol radikali ve ana polimer üzerinde radikal oluşmuştur. Sonra radikalik birleşme gerçekleşir [165, 166].

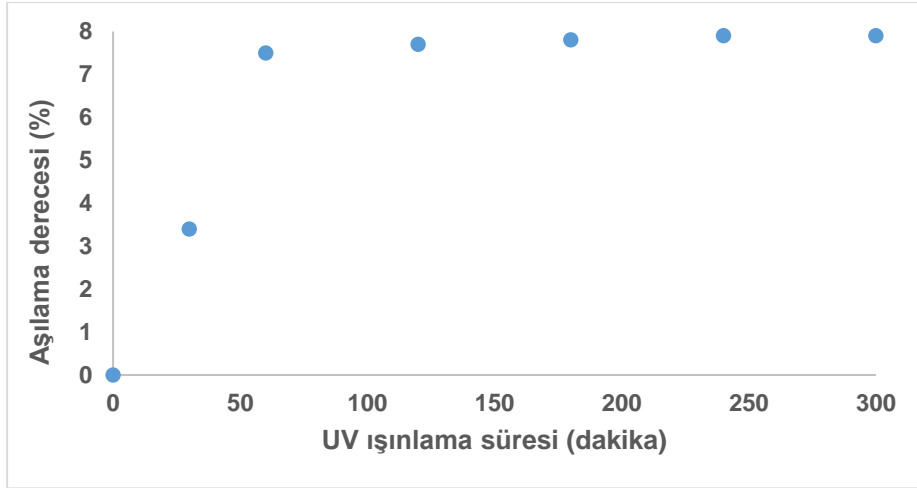
İkinci aşamada, NiPAAm çözeltisi içerisindeki PET-BP 70 °C sıcak su banyosunda sürekli çalkalanır. Bu sıcaklıkta benzofenon türevi ana polimerden ayrılır ve yüzey başlatıcı karbon-karbon bağınyı yüzey radikalleri ve semipinacol radikalleri oluşturmak üzere parçalayabilir; monomer, yüzey radikalleri ile reaksiyona girerek NiPAAm 'ın film yüzeyinde aşı polimerizasyonuna neden olur.

Yüzeyde tutulmuş foto başlatıcı miktarı, sonraki foto-aşılama etkinliğini ve aşılama derecesini belirleyen önemli bir faktördür. Bu yüzden BP derişimi ile aşılama miktarının değişimi Şekil 4.35 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Benzofenon miktarına göre gravimetrik aşılama derecesi (60 dakika UV ile uyarma/ ön ışınlama ile foto aşılama sistemi).

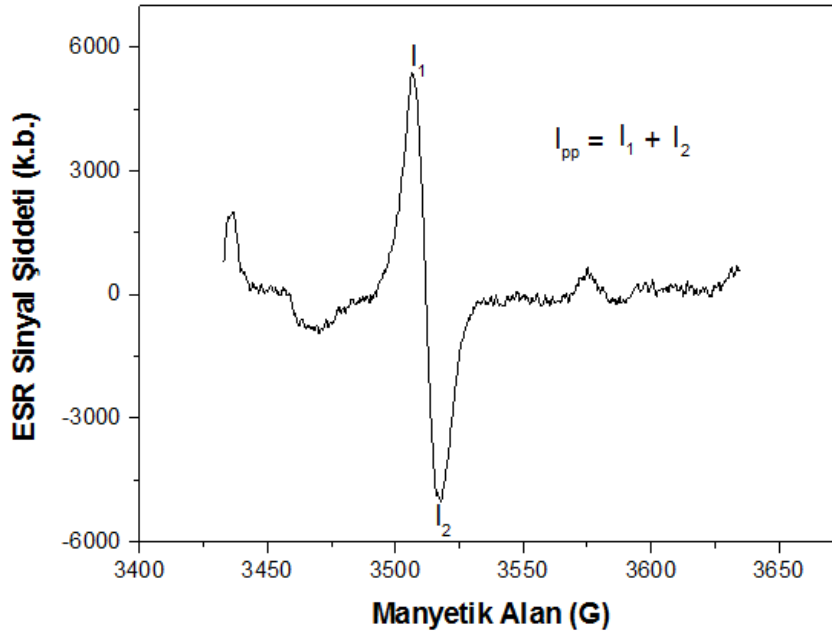
Aşı miktarının %10 'lık BP konsantrasyonunda hazırlanan örneklerde maksimum bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar UV ışınlama süresinin ve BP yoğunluğunun kontrol edilmesiyle yüzeye aşılama derecesinin kontrol edilebileceğini göstermektedir. 60 dakika uyarma süresinden sonrası yüzeyde oluşan radikaller maksimum miktara ulaşır ve aşı miktarı en yüksek dereceye ulaşır. Daha uzun ışınlama süresinde ortamdaki radikaller birbirleri ile reaksiyona girip tükenmeye başlar [100] (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. BP ile kaplanmış PET filmlerin UV uyarım süresine karşı yüzde aşılama derecesi.

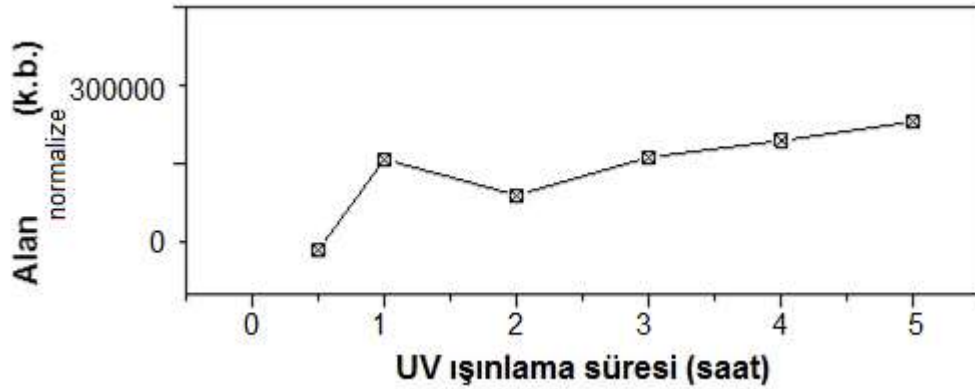
4.2.1.2.1. ESR Analizi

BP ile kaplanmış PET örnekleri üzerinde UV ışınlamasından önce ve sonra ESR spektrumları kaydedildi. ESR spektrumunda, PET örnekleri için spektroskopik yarıлма çarpanı (g -değeri) 2.0042 olarak bulunmuştur. Oksitlenmiş PET 'lerin ESR spektrumu temelde peroksi radikallerinden kaynaklanan yüksek yoğunluklu singlettir. Bu alkoksi radikallerinin oksidasyon işlemi sonrasında oluşabileceğini gösterebilir. UV ışınlamadan 60 dakika sonra BP-ön-oksitlenmiş PET 'lerde önemli ESR sinyali gözlenmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37. 1 saatlik UV ışınlanan BP kaplanmış PET filmin ESR spektrumu.

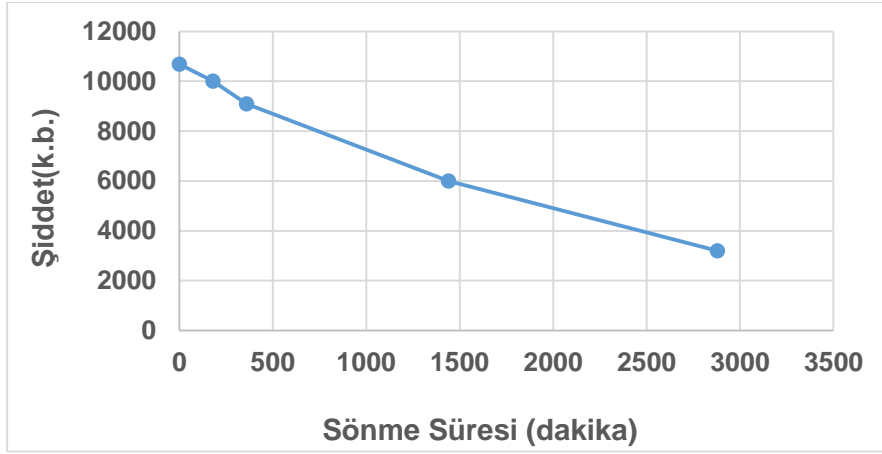
ESR deneylerinde; farklı sürelerde (0.5, 1, 2 ve 5 saat) BP immobilize edilmiş PET örneklerinin UV ışınlanması etkisiyle ESR spektrumlarında oluşabilecek değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Örneklerin ESR kapiler tüplerinde incelenebilmesi için, örnekler PET filmin hep aynı bölgesinden, ince şeritler halinde (1 mm x 3 cm) kesilmiş ve kütleleri belirlenmiştir. Hazırlanan örnekler aynı koşullar altında (aynı UV kaynağı, aynı uzaklık vb), değişik UV-ışınlama zamanları için UV lambası ile ışınlanmıştır. UV-ışınlanan örneklerin ESR spektrumları, ışınlamadan mümkün olan en kısa süre sonunda (~10 dakika), tamamen aynı ESR spektrometresi koşullarında kaydedilmiştir. Şekil 4.38 'da elde edilen ESR sonuçları, alan normalizasyonları yapılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.38. UV ışınlanması ile PET yüzeyinde oluşan radikal popülasyonunun ESR ile tesbiti.

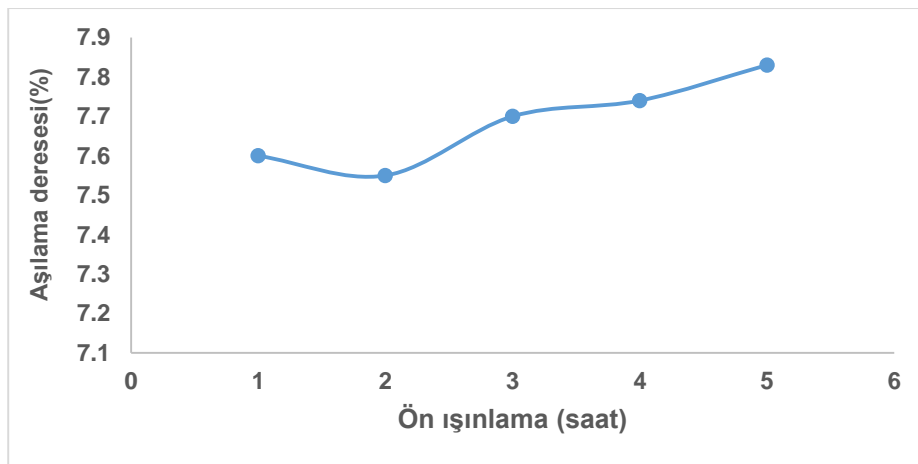
Bu değerleri Şekil 4.36 'deki NiPAAm aşılama sonuçları ile kıyasladığımız zaman sonuçların uyum içerisinde olduğunu ve birbirlerine paralellik gösterdikleri ortaya çıkıyor.

60 dakika UV ışınlamasından sonra, maksimum sinyal genliğine ulaşıldı ve ışınlamadan sonra geçen zaman ile yavaş yavaş sönmeye bırakıldı (2 ve 3 saat). Uzun sürelerle ESR sinyali azaldı ve 41 saatte tamamen kayboldu bu durum başlangıçta üretilen BP radikallerinin tamamen söndüğünü gösteriyor (Şekil 4.39).



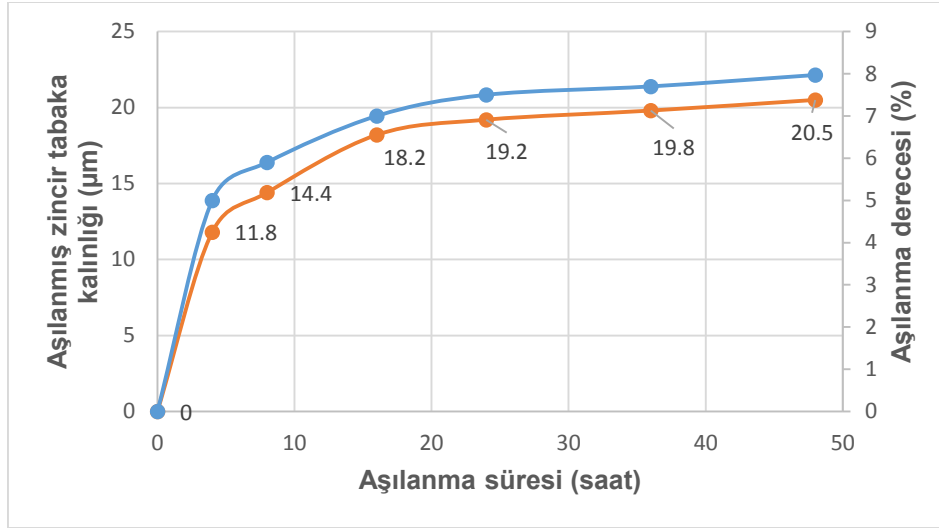
Şekil 4.39. UV Işınlanan filmin ESR şiddetlerinde zamanla gözlenen sönüm.

Ön ışınlama ile foto aşılama işleminin ikinci aşamasında, birinci aşamada oluşturulan her tür radikallerin bir aşı polimer zinciri oluşturmak üzere polimerizasyon başlattığını ve bu reaksiyonun çok hızlı olduğu farz edilir [100]. Bu yöntemin avantajı aşılama öncesi aktif radikallerin film yüzeylerinde üretileceği ve daha sonra film bir monomer çözeltisine aktarıldığında aşılama reaksiyonunu başlatabilmesidir. Bu nedenle, PET yüzeyi üzerinde N-izopropilakrilamitin aşı polimerizasyonu öncesi ön ışınlama incelendi. Aşılama öncesi PET filmlerin üzerindeki aşılama miktarını kontrol etmek amacıyla PET filmleri üzerinde önce farklı sürelerde ön ışınlama gerçekleştirildi. Şekil 4.40 'de yapılan deneyin sonuçları verilmektedir. Ön ışınlama süresinin artması ile daha fazla radikal oluşmadığı daha önce gösterilmişti (Şekil 4.36). Şekil 4.40 'deki sonuçlar ESR sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 4.40. Ön ışınlama süresine karşı aşılama derecesi(BP: %10, aşılama süresi: 24saat).

Şekil 4.36 'daki sonuçlar, aşılama miktarının UV ışınlama süresinin kontrol edilmesi ile kontrol edilebileceğini göstermektedir. Şekil 4.41 'de ön ışınlama yönteminde reaksiyon süresinin film yüzeyindeki NiPAAm 'ın aşılama derecesinin üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 4.41. Reaksiyon süresine karşı aşılama derecesi ve tabaka kalınlığının değişimi (BP: %10, ön ışınlama süresi: 60 dakika, reaksiyon sıcaklığı: 70 °C).

Aşılama derecesi başlangıçta hızlı bir artış göstermiş ancak reaksiyon süresi 20 saati aştığında değişmemiştir. Aşılama derecesi PET filmlerin tabaka kalınlıkları Şekil 4.41 'de gösterildiği gibi aşılama süresinin bir fonksiyonu olarak artmıştır. 5 ayrı deneysel ölçümün ortalaması ile yaklaşık $11-20.5 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 'lık bir aşılama tabakası elde edilmiştir.

4.2.1.2.2. Ön Işınlama ile Yapılan Foto Aşı Polimerizasyonu Reaksiyonları.

Ön ışınlama ile yürütülen aşı polimerizasyonu yönteminde, aşılama işlemi iki aşama ile oluşur: (1) yüzey başlatıcı sisteminin hazırlanması ve (2) monomerlerin bu yüzeye aşı polimerizasyonu. İlk aşamada, bir BP molekülü bir foton absorbe eder ve daha sonra substrattan bir hidrojen atomu çıkarır. Bu süreç yüzey radikalleri ve semipinacol radikallerini yaratır. Bu aşamada monomer bulunmadığından, yüzey radikallerinin ve semipinacol radikallerinin rekombinasyonu kolayca gerçekleşir ve yüzey başlatıcılar oluşturur. Önerilen reaksiyonlar, Denklemler 1-3 'de açıklanmaktadır:

- | | |
|----------------------------|---|
| 1) Foto uyarma | $(C_6H_5)_2=O + h\nu \rightarrow (C_6H_5)_2=O^*$ |
| 2) Hidrojen koparma | $(C_6H_5)_2=O^* + SH \rightarrow (C_6H_5)_2OHC\bullet + S\bullet$ |
| 3) Yüzey başlatıcı oluşumu | $(C_6H_5)_2OHC\bullet + S\bullet \rightarrow (C_6H_5)_2OHC-S$ |

Burada SH, yüzey üzerindeki hidrojeni, * uyarılmış hali temsil eder ve • radikali belirtir. İkinci aşamada, yüzey başlatıcılarla birlikte monomer çözeltisi UV ışınlarına maruz bırakılır. UV ışığı, yüzey başlatıcıların semipinacol deki karbon-karbon bağını, yüzey radikalleri ve semipinacol radikaller oluşturmak üzere parçalamaktadır. Monomer temas ettiği yüzey radikalleri ile reaksiyona girer. Böylece, aşılama gerçekleşir. Önerilen reaksiyonlar, aşağıda verilen denklem 4-7 'de listelenmiştir [100]:

Foto uyarma:

- | | |
|--------------------------|--|
| 4) Yüzey radikal oluşumu | $(C_6H_5)_2OHC-S + h\nu \xrightarrow{k_0} (C_6H_5)_2OHC\bullet + S\bullet$ |
|--------------------------|--|

Başlatma:

- | | |
|------------------------------|--|
| 5) Yüzeye monomer bağlanması | $S\bullet + M \xrightarrow{K_i} SM_1\bullet$ |
|------------------------------|--|

Büyüme:

- | | |
|-------------------------------|---|
| 6) Aşılma zincirinin büyümesi | $SM_n\bullet + M \xrightarrow{K_p} SM_{n+1}\bullet$ |
|-------------------------------|---|

Sonlanma:

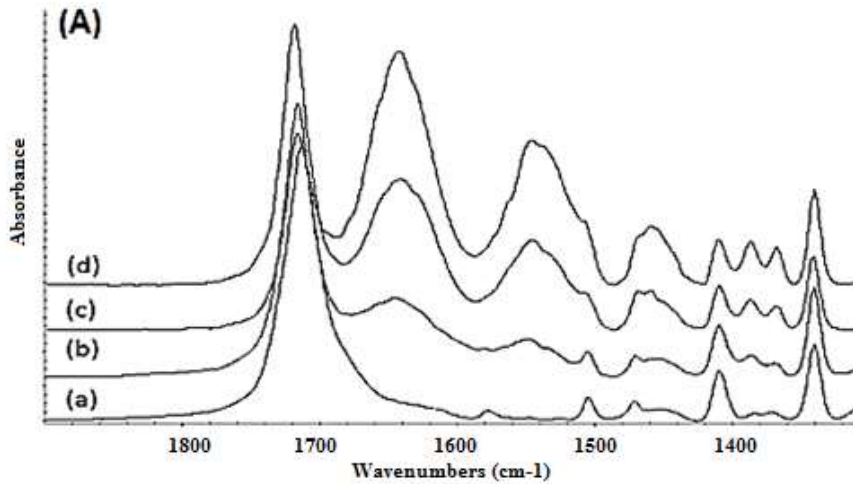
- | | |
|------------------|--|
| 7) Aşılı polimer | $SM_n\bullet + (C_6H_5)_2OHC\bullet \xrightarrow{K_t} SM_nC(C_6H_5)_2OH$ |
| | $SM_n\bullet + M_m\bullet \rightarrow S-M_n-M_m$ |

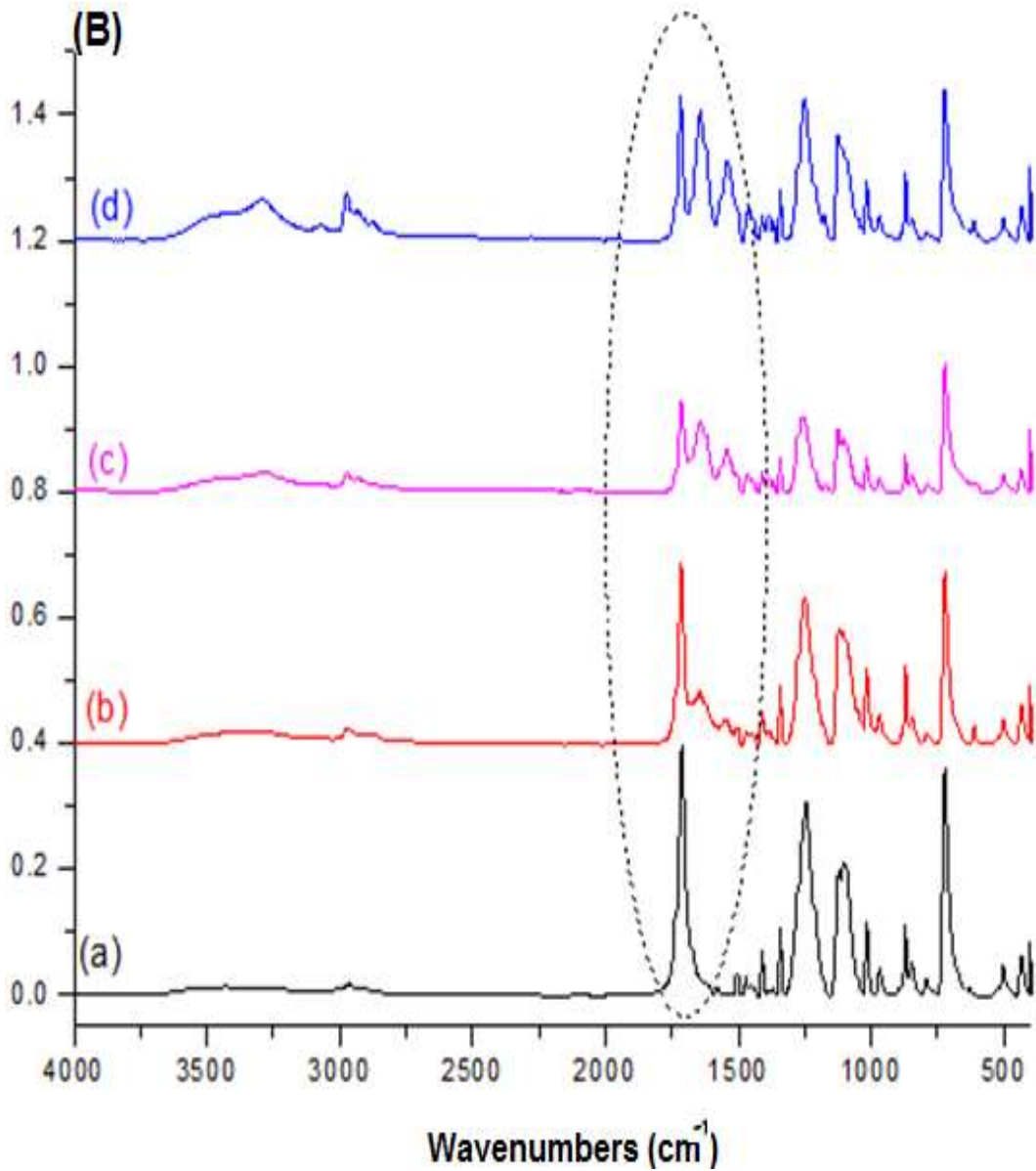
4.2.2. Foto Aşılammış Yüzeylerin Yapısal Karakterizasyonu

4.2.2.1. FTIR-ATR

NiPAAm 'ın PET yüzeyi üzerindeki aşı polimerizasyonu FTIR-ATR analizi ile teyit edildi. Orijinal ve modifiye filmler için tipik spektrumlar Şekil 4.42 'de gösterilmektedir.

Aşılammamış PET film ile PNiPAAm aşılammış numuneler arasındaki en belirgin fark karakteristik bant bölgelerinde ortaya çıkmaktadır. PET filmde ester bağındaki karbonil gruplar 1730 cm^{-1} 'de bir absorbands gösterir. PET 'in IR spektrumunu incelediğimizde, 2885 ve 2972 cm^{-1} de gözükken zayıf bantlar sırayla simetrik ve asimetrik, alifatik C-H gerilme titreşimlerini gösteriyor. IR spektrumda -CH gerilim bantı apolar alifatik grupları göstergesi olduğu için apolarite artmasıyla bu bandın şiddeti oldukça artıyor. Bu yüzden, NiPAAm yüzeye bağlanırken bu grubun şiddeti artış göstermektedir [167]. 1652 ve 1543 cm^{-1} 'deki absorbandslar, sırasıyla, amid I ve amid II 'ye aittir. Aşılammış yüzeylerde N-H ve OH gerilme titreşimine bağılı olarak 3300 cm^{-1} 'de geniş bir absorbands gözlemlenebilir. Ayrıca aşı yüzdesinin artmasıyla bu spesifik bağların absorbandslarının arttığını açıkça görülebilir. Bunlar filmin yüzeyinde NiPAAm 'ın başarıyla aşı polimerizasyonunu göstermektedir. Aşılama derecesi arttıkça amid I ve II bantları keskin şekilde artış göstermektedir.

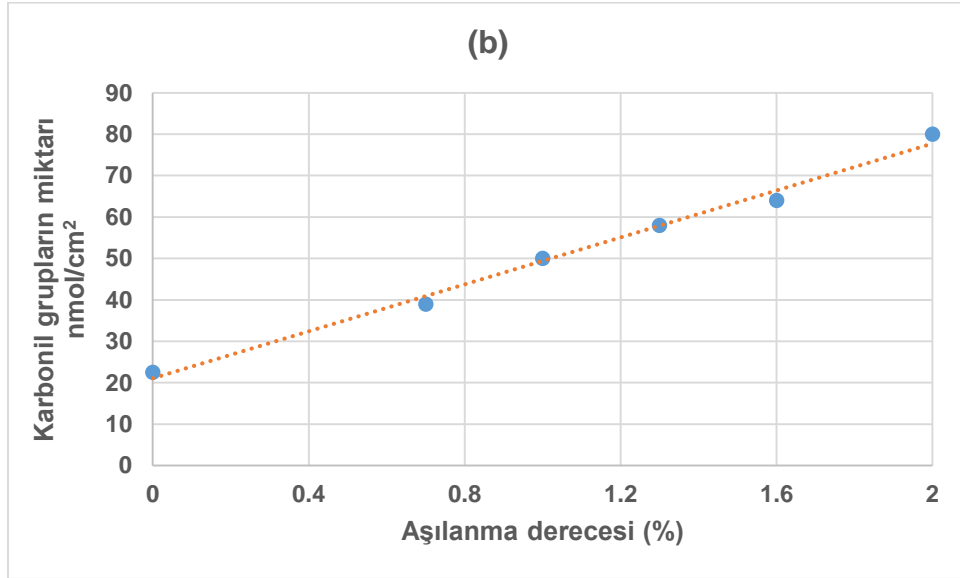
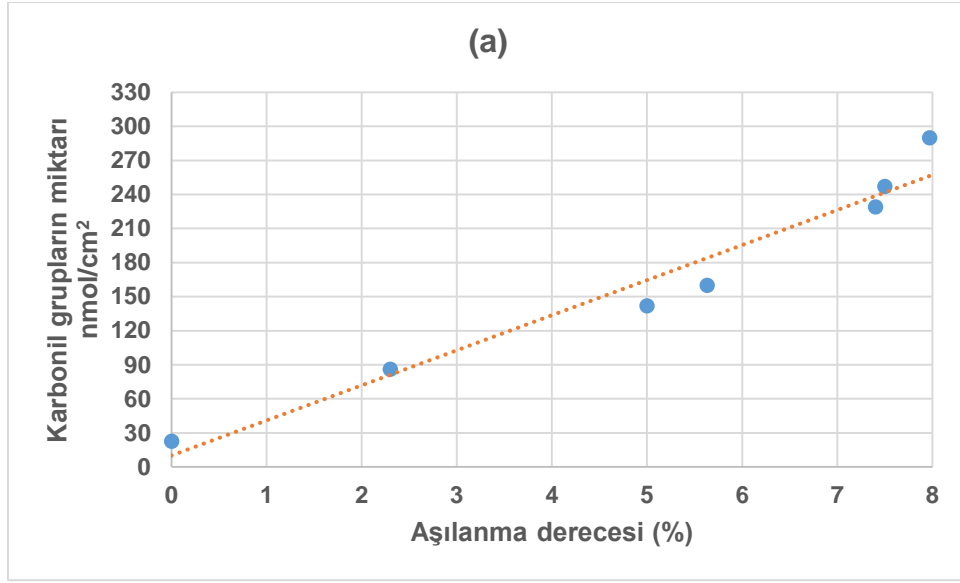




Şekil 4.42. Orijinal PET filmin(a), %1 (b), %5 (c), %7.97 (d) aşıl原因mış filmlerin ATR-FTIR spektrumları (A) 2000-1200 cm⁻¹, (B) 400-4000 cm⁻¹.

4.2.2.2. Kolorimetrik Yöntem

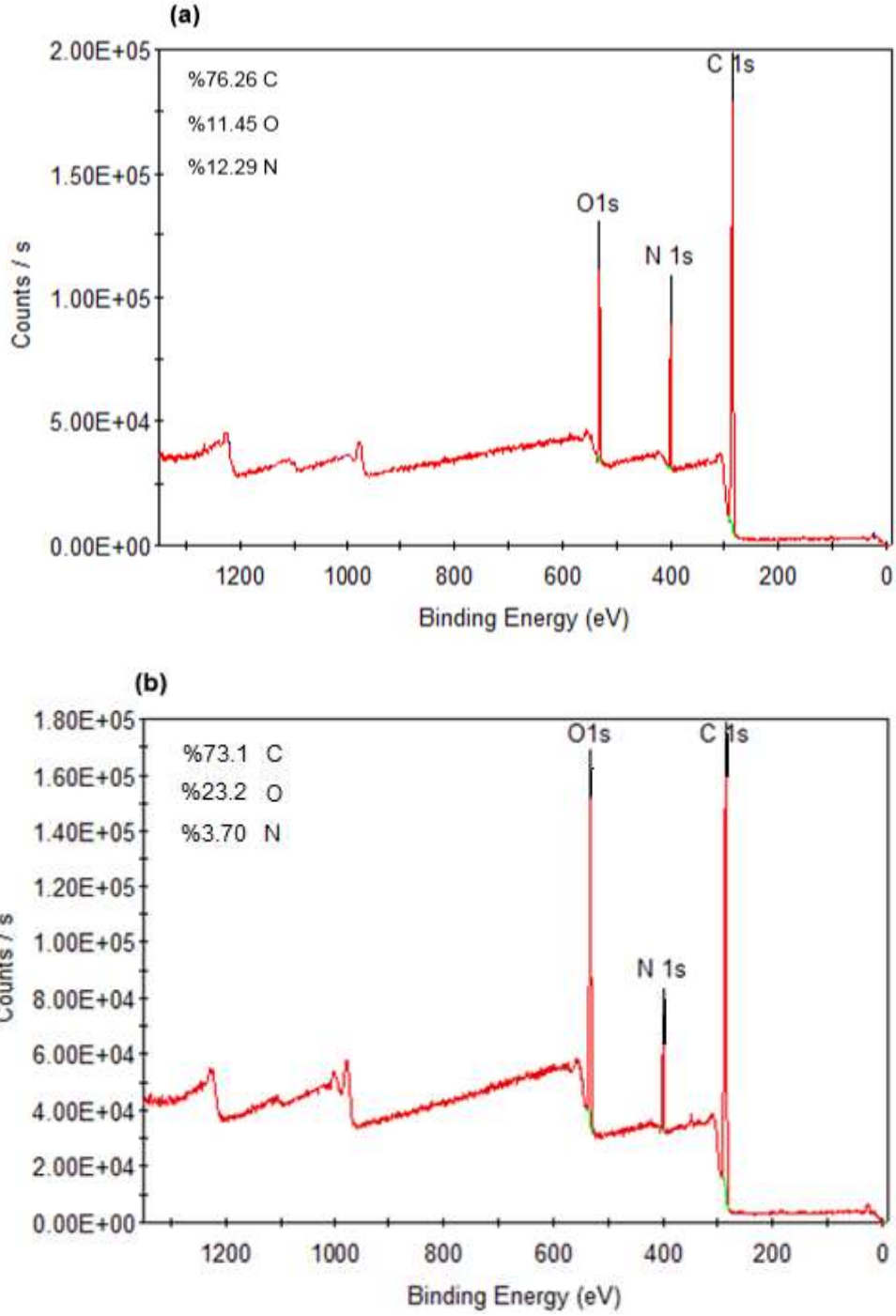
FTIR analizinden elde edilen sonuçları doğrulamak ve kantitatif analiz için TBO renkli yöntemi ile modifiye olmuş yüzeylerdeki fonksiyonel grupların miktarı hesaplandı. Aşıl原因mış filmlerin karbonil gruplarının değışimleri Şekil 4.43 'de sunulmuştur. N-izopropil akrilamid 'in aşıl原因ması sırasında -C=O gruplarının konsantrasyonunun sürekli arttığı açıkça görüldü. Bunun sebebi ise, aşıl原因 derecesi arttıkça monomerden gelen karbonil grubun artması ve yüzeyde bulunan -C=O miktarının takiben artış göstermesidir.



Şekil 4.43. (a) Ön ışınlama, (b) Eşzamanlı foto ışınlama yöntemi ile aşılammış PET filmlerin yüzeyindeki karbonil grup miktarı.

4.2.2.3. XPS Spektrumları

PET yüzeyinde foto aşılama sonrası gerçekleşen kimyasal değişiklikleri daha iyi doğrulamak için eşzamanlı ve ön ışınlamalı foto aşılama polimerizasyonu ile modifiye edilmiş PET filmlerin X-ışını fotoelektron spektrumları alındı. Şekil 4.44 'de modifiye yüzeylerin genel tarama spektrumları verilmektedir.



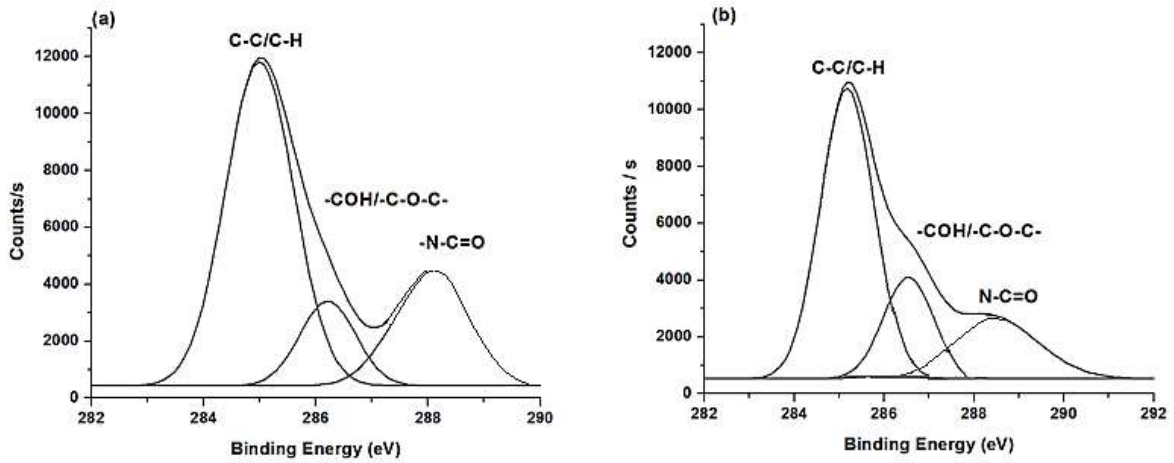
Şekil 4.44. (a) Ön ışınlatma (%7.5 aşılama), (b) Eşzamanlı (%2.5 aşılama) foto aşılama yöntemi ile aşıllanmış PET filmlerin XPS genel tarama spektrumları.

Spektrumalarda 287, 534 ve 400 eV bağlanma enerjisi sırasıyla C, O ve N atomun 1s elektronlarına aittir.

Ön ışınlatma yöntemi ile maksimum % 7.97 aşıllanmış örneğin karbon ve oksijen atom yüzdeleri, C % 76.26 ve O %11.45 şeklindedir (Şekil 4.44a). Eşzamanlı

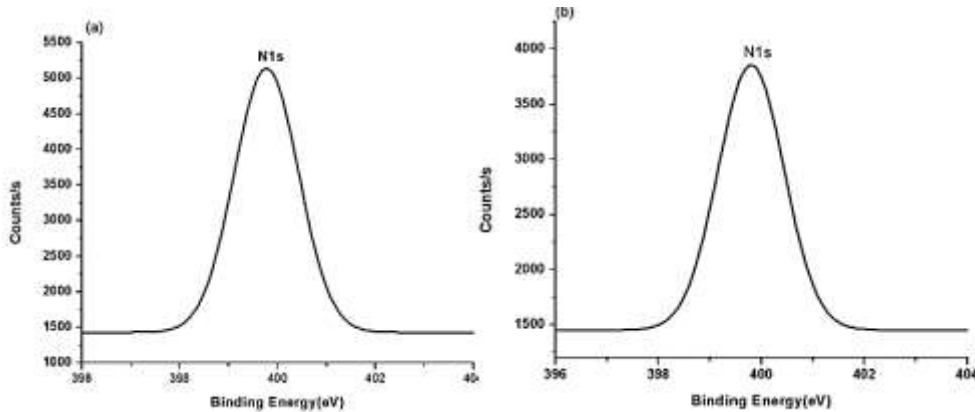
yöntemi ise maksimum % 2.5 aşılana yüzelerde XPS survey analizi ile % 73.1 C ve % 23.2 O elde edilmiştir (Şekil 4.44b).

Ön ışınlama ile % 7.97 aşılana ve eşzamanlı olarak % 2.5 aşılana PET filmlerin C1s XPS spektrumları Şekil 4.45 'te verilmiştir. 285.08 eV 'deki pik C-C/C-H, 286.6 eV 'deki -COH/C-O-C ve 289 eV görülen pik -N-C=O bağlarının varlığını göstermektedir. 285 eV deki pik NiPAAM 'ın -CH₃ bağını içerdiğinden dolayı aşılama yüzdesi artışı ile şiddeti artış gösteriyor.



Şekil 4.45. C1s XPS spektrumları (a) Ön ışınlama (b) Eşzamanlı aşılana PET film.

Foto aşılana örnekler için N1s spektrumu Şekil 4.46 'de verilmiştir.



Şekil 4.46. (a) Ön ışınlama (b) eşzamanlı foto aşılana PET filmin N1s spektrumu.

Tablo 4.17 'daki değerleri incelediğimizde aşılama sonucunda NiPAAM monomerinden gelen azot atomu genel tarama analizinde ön ışınlama ve eşzamanlı aşılama sırasında N elementin atomik yüzdesi sırasıyla % 12.29 ve % 3.7 şeklindedir.

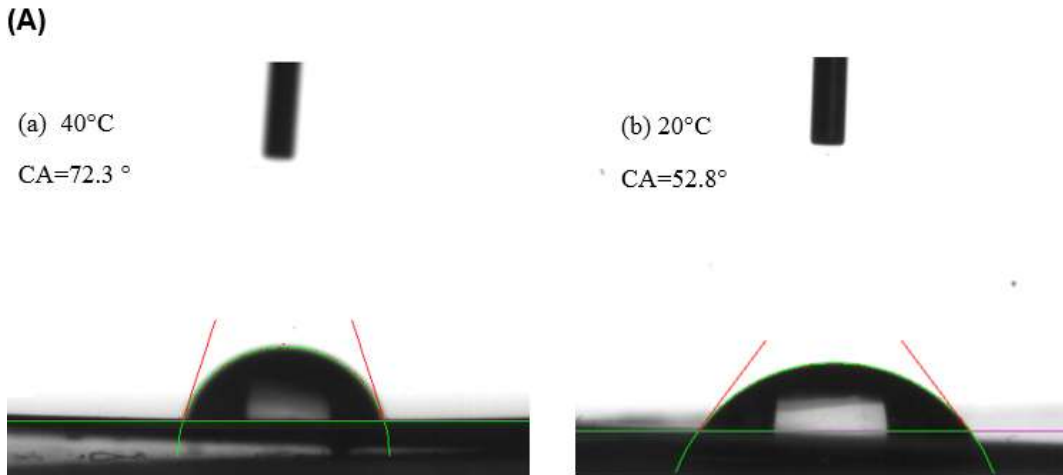
Aradaki bu fark ön ışınlama ile foto aşılama miktarının daha fazla olması ve eşzamanlı foto aşılama da aşı oranının daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

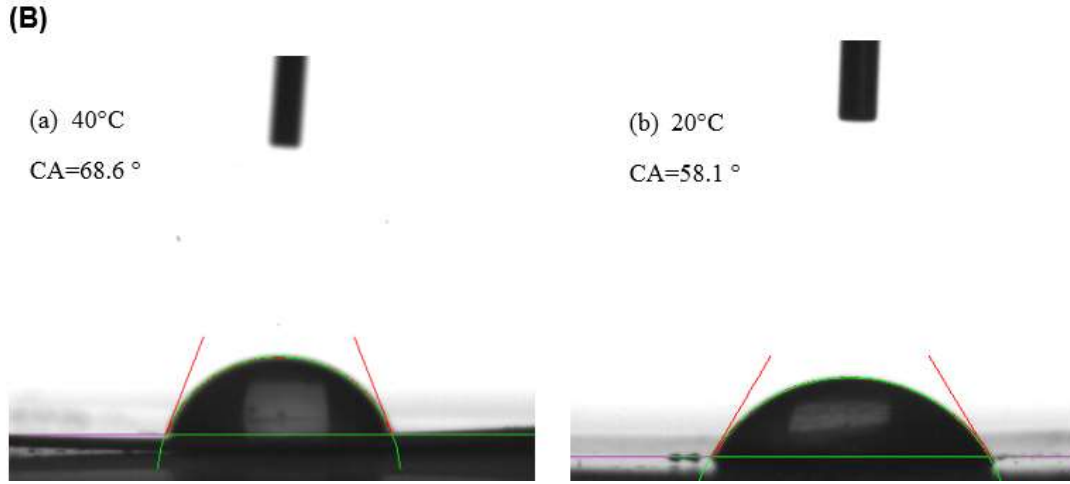
Tablo 4.17. Farklı foto aşılama sistemlerinde filmlerin XPS genel tarama sonucunda elde edilen element atomik yüzdeleri.

	C%	O%	N%	O/C	N/C
PET-g-NiPAAm (Eşzamanlı)	73.1	23.2	3.7	0.31	0.05
PET-g-NiPAAm (Ön ışınlama)	76.26	11.45	12.29	0.15	0.16

4.2.2.4. Temas Açısı Ölçümü

Foto aşılama yüzeylerin temas açısındaki değişiklikleri incelediğimizde, aşılama monomerin sıcaklığa duyarlı özelliğinden yola çıkarak, oda sıcaklığı 20°C 'iken yüzeyler daha hidrofobik bir yapıya sahip olduklarından dolayı düşük açı göstermektedirler. Ortam sıcaklığı aşılama PNiPAAm 'in AKÇS sıcaklığı üzerine çıkartılırsa yüzeye aşılama PNiPAAm zincirleri sıkışmış bir hale gelerek hidrofobik özelliği göstererek daha yüksek temas açısı vermektedirler. Foto aşılama filmlerin temas açı ölçümleri Şekil 4.47 'de verilmektedir.





Şekil 4.47. (A) Ön ışınlama (%7.5 aşılama) (B) eşzamanlı foto aşılama (% 2.5 aşılama) ile elde edilen PET-g-NiPAAm yüzeylerin AKÇS 'nin üstünde ve altındaki sıcaklıklardaki temas açıları.

Hidrofilik/hidrofobik geçiş ön ışınlama ile yapılan NiPAAm aşılamasında daha belirgin olmaktadır.

4.2.2.5. TGA - DTGA Analizleri

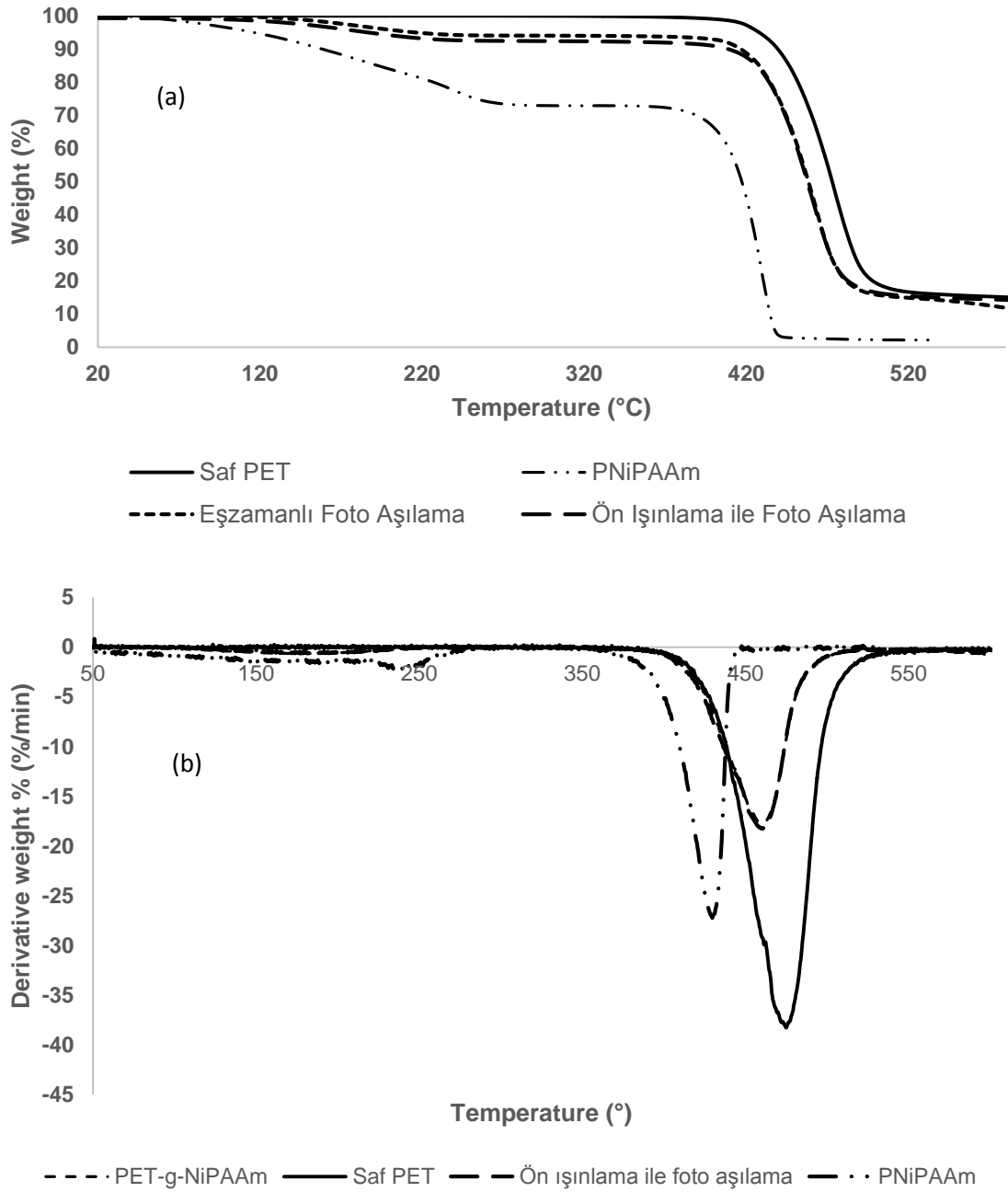
Orijinal PET, ön ışınlama, eşzamanlı foto aşılama PET film ve PNiPAAm 'in termogravimetrik analizleri 30-600 °C sıcaklık arasında 10 °C/dk ısıtma hızında azot (N₂) ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.48 'da bu termogramlar verilmektedir.

TGA termogramları ve türevlerini incelediğimizde, Saf PET filmi azot atmosferinde 600 °C'ye kadar ısıtılması sonucunda tek basamaklı bozunma gerçekleştirerek tepe noktası 475 °C civarında bulunan temel bozunmaya uğradığı görülmüştür. Bozunma 445 °C'de başlayıp ve % 82 kütle kaybıyla sonuçlanmakta 600 °C ise yapının %13 'ünün artık kaldığı görülmektedir.

Diğer taraftan, aşılama numunenin termogramı orijinal PET 'den farklıdır. İki basamaklı bir termal bozunma sürecine girer. İlk adım, düşük sıcaklık aralığında (100-200 °C) küçük bir ağırlık kaybı olup, PNiPAAm'ın başlangıç aşamasındaki bozulmaya karşılık gelir.

Ön ışınlama ile aşılama PET filmin termogramının türevinde ise 179 ve 462 °C civarında iki maksimum bozunma noktası bulunan 134 ve 431 °C civarında başlayan yaklaşık % 89 'lük kütle kaybıyla sonuçlanan bir bozunma gözlenmiş ve 600 °C'de ise kalan kütle %11 civarındadır.

Eşzamanlı foto aşılama PET filmi azot atmosferinde 600 °C 'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılması sonucunda elde edilen termogramın türevinde maksimum bozunma noktaları 181 °C ve 464 °C olan iki temel bozunma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.48. Örneklerin TGA termogramları (a) TGA termogramların türevleri.

Örneklerin termal kararlılıkları Tablo 4.18 'de verilmiştir.

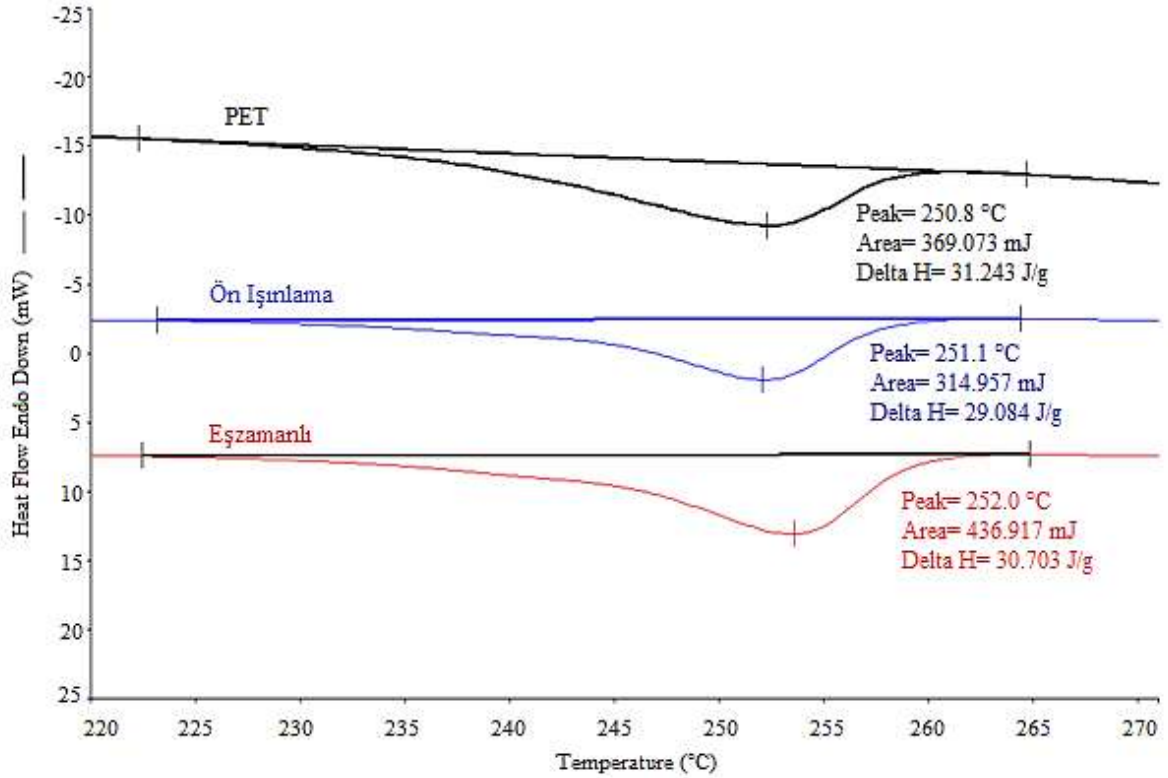
Tablo 4.18. PET, PNiPAAm ve modifiye yüzeyin termal kararlılıkları.

Örnek	T _b /°C	T _{mb} /°C	Kalan kütle/ wt%
PET	445	475	13
PET-g-NiPAAm (eşzamanlı)	434	181,464	12
PET-g-NiPAAm (ön ışınlama)	431	179,462	11
PNiPAAm	408	241,429	0

T_b= Başlangıç bozunma sıcaklığı, T_{mb}= Maximum bozunma sıcaklığı

4.2.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Orijinal ve foto aşılantı polimerlerin DSC termogramları, erime noktası ve kristalinitesindeki değişimleri araştırmak için alındı. Şekil 4.49 'de PET ve modifiye olmuş yüzeylerin 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak elde edilen erime davranışları DSC termogramlarından görülmektedir. Örneklerin ikinci ısıtma eğrisini kullanarak % kristalinite dereceleri bölüm 3 'deki eşitlik 3.5 kullanılarak bulundu [155].



Şekil 4.49. Foto aşılantı örneklerin DSC termogramları.

Tablo 4.19 'de saf PET ve iki farklı yöntemle foto aşılantı PET filmlerin erime entalpileri, erime noktaları ve % kristalinite değerleri ve kristalinite sadece PET 'den kaynaklandığı için eşitlik 3.6 kullanılarak PNiPAAm aşılantı filmlerde kütlece

NiPAAm miktarı çıkartılarak hesaplanan PET ana iskeletinin % kristalinite değerleri verilmiştir.

Tablo 4.19. Foto aşılama yöntemiyle hazırlanan filmlerin DSC verileri.

Örnek	T _m , °C	% Kristalinite ($\Delta H_m/\Delta H_m^\circ$)	PNiPAAm göre düzeltilmiş %kristalinite
PET	250.8	31.24	-
%2.5 aşılama PET-g-NiPAAm (eşzamanlı aşılama)	252.0	30.70	31.3
%7.5 aşılama PET-g-NiPAAm (ön ışınlama ile aşılama)	251.1	29.08	31.35

Aşılama ile erime entalpisindeki düşüş amorf PNiPAAm zincirlerinin yapıya ilave ile ana iskeletten gelen esas kristalitlerin seyrelmesi ile açıklanmaktadır. Ancak NiPAAm miktarı çıkartılarak yapılan hesaplamada PET ' in kristalinitesinin değişmediği görülmektedir.

4.2.2.7. Ön Işınlama ve Eşzamanlı Aşılama Yöntemlerinin Karşılaştırması

Bu çalışmada UV ile hem eş zamanlı ışınlama hem de ön ışınlama ile aşılama polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Eşzamanlı yöntemde monomer çözeltisi içindeki benzofenon PET ile temas halinde UV ile ışınlanır. Bu yöntemde UV ışınının emilmesi üzerine, benzofenon 'dan H koparmasıyla benzopinakol radikali oluşur. Oluşan radikaller PET yüzeyinden H kopararak aşılama kopolimerizasyonu gerçekleştirilmesi için filmin yüzeyinde aktif bölgeler oluşturur. Aşılama esnasında çeşitli radikal türleri çözeltide oluşur, bu radikaller hem film yüzeyi ile reaksiyon vererek aşılama polimerizasyona yol açar, aynı zamanda monomer ve makroradikaller birbirleri ile reaksiyon vererek homopolimerizasyonu başlatırlar. Bu yöntemde homopolimer oluşumu oldukça yüksektir.

Ön ışınlama ile foto aşılama yönteminde ise homopolimer önemli ölçüde azaltılmıştır zira monomer çözeltisinde BP yoktur. Mevcut çalışmada önerilen reaksiyon mekanizmasında, NiPAAm, PET yüzeyine aşılandığı zaman ön ışınlama

yöntemin aşılama verimliliğinin eşzamanlı yönteminkinden 4 kat daha fazla olması gerçeği ile teyit edilmektedir.

Eşzamanlı aşılama yönteminde substrat yapısında bulunan hidrojen, BP tarafından monomerdeki hidrojen ve yeni oluşturulmuş aşılınmış polimer veya homopolimerden daha kolay soyutlandığında tercih edilir [160].

Ön ışınlama ile aşı polimerizasyonu, termal olarak yüzeyde başlatılır ve sadece küçük yan reaksiyonlarla (homopolimerizasyon yok) zincirleme reaksiyon olarak ilerler ve aşı zinciri uzunlukları örn. monomer konsantrasyonuna göre ayarlanabilir. Bu bulgulara göre ön ışınlama ile polimerizasyon daha verimli ve basit olduğu söylenebilir. Açıkçası, eşzamanlı aşı polimerizasyonundaki aşı verimliliği, önerilen işlemdeki genel aşı verimliliğinden dramatik olarak daha düşüktür. Sonuç olarak, eşzamanlı aşı polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında, ön ışınlama polimerizasyonunun toplam potansiyel verimliliği çok daha yüksek olduğu anlamına gelir. Ayrıca bu yöntem istenmeyen homopolimer ve çapraz bağlanmış veya dallanmış polimer oluşumunu büyük oranda ortadan kaldırır.

Ön ışınlama ile foto aşılama elde edilen yüzeylerin temizlemesinin diğer foto aşılama yönteminden daha kolay olduğu söylenebilir.

5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında biyomalzeme yüzeylerinin doku uygulamaları için PET filminin yüzeyini sıcaklığa duyarlı polimer ile aşılama amaçlanmıştır. Sıcaklık duyarlı özelliği ve hücre tabakaları özelliği geliştirme yeteneğinden ötürü N-izopropilakrilamit monomeri aşılama tercih edilmiştir.

NiPAAm 'ın PET ile aşılama kopolimerizasyonu, hem "termal" hem de "UV ışını" yöntemleri uygulanarak sağlandı. Konvansiyonel serbest radikal polimerizasyonu ile birlikte kontrollü aşılama polimerizasyonu Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarımı Polimerizasyonu (RAFT) yöntemi ile gerçekleştirildi.

- Termal yöntem ile aşılama kopolimerizasyonu

Termal aşılama kopolimerizasyonunda, önce PET yüzeyi hidroliz edilmiş ve sonra yüksek konsantrasyonda -COOH grupları oluşturmak için oksitlenmiştir. Bu gruplar daha sonra allilamin 'in amin grubu ile tepkimeye girmesi için DCC/NHS ikilisi ile aktive edilmiş, böylece vinil uç grupları PET yüzeyine eklenmiş ve bunlar termal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile NiPAAm aşılama için kullanılmıştır.

Aşılama zincirlerinin molekül kütle kontrolünü sağlamak için RAFT yöntemi gerçekleştirilmiştir. Monomer konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin NiPAAm aşılama kopolimerizasyonunun etkinliği üzerindeki etkisi de araştırılmıştır.

Her yüzey modifikasyon adımından sonra, PET filmler ATR-FTIR, kolorimetrik, XPS ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. NiPAAm aşılama TGA ve DSC analizi ile de teyit edildi. Poli(NiPAAm) 11-19 ± 1.4 µm 'lik ince bir katman olarak serbest radikal polimerizasyon tekniği ile PET yüzeyine aşılama yapılmıştır.

Ayrıca yüzeylerin SEM EDX çalışmasında homojen bir azot grubu dağılımı görülmüş ve homojen aşılama doğru yapılmıştır.

- UV kullanılarak yapılan aşılama kopolimerizasyonu

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise yüzeylerin modifikasyonu eşzamanlı ve ön ışınlamalı UV ışınlarıyla başlatılan aşılama polimerizasyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. En verimli yüzey modifikasyonunu gerçekleştirebilmek için aşılama verimini etkileyen monomer derişimi, çözücü seçimi, başlatıcı miktarı ve ışınlama süresi gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir ve aşılama verimi gravimetrik

ve spektroskopik olarak bulunmuştur. Aşılınmış yüzeylerin karakterizasyonu kolorimetri, ATR-FTIR-spektroskopisi, temas açısı ölçümleri, DSC, TGA ve XPS yöntemleri ile yapılmıştır.

Ağırlıkça %5, %10 ve %15 NiPAAm içeren monomer çözeltileri içerisinde aşılama gerçekteştirilmiştir ve monomer derişimi %10 (w/w) olduğunda yüksek aşılama verimine ulaşılmıştır. Bu durum monomer derişiminin fazla olduğu çözeltilerde homopolimer oluşum oranının daha fazla olmasıyla açıklanmıştır.

Benzofenon miktarı ağırlıkça %5, %7.5, %10 ve %15 derişimler arasında değiştirmiştir ve aşılama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Benzofenon miktarı %5-%10 arasında gravimetrik aşılama verimlerinde ve FTIR spektrumunda PET'e ait piklerin şiddetinde artış gözlemlenirken, %15 derişimde azalma gerçekteştirilmiştir.

Çözücünün polimerizasyon üzerindeki etkisini açıklayabilmek için aşılama 3 farklı polimerizasyon çözeltisinde incelenmiştir. Dioksan çözeltisinden elde edilen aşılama değerleri diğer çözücülerden daha yüksek elde edilmiştir. Bunun sebebi ise dioksanın PET filmi şişirerek BP moleküllerinin filme daha çok difüzlenmesi ve yüzeye daha fazla tutunmasını sağlanmasından kaynaklanmıştır.

Aşılama süreleri 8, 16, 24, 36 ve 48 saatlik sürelerde değiştirilerek gerçekteştirilen aşılamalarda, aşılama derecesi başlangıçta hızlı bir artış göstermiş ancak reaksiyon süresi 20 saati aştığında önemli ölçüde değişmemiştir.

Su temas açısı ölçümleri ile PET yüzeylere poli(NiPAAm) 'ın LCST olan 32 °C nin üstünde hidrofobik, altında hidrofilik özellik kazandırdığı gösterilmiştir.

Üç polimerizasyon tekniği (termal, eşzamanlı ve ön ışınlama ile foto aşılama) kimyasal malzeme, toplam aşılama potansiyel verimliliği, yöntem basitliği, istenmeyen homopolimer oluşumu ve yüzeye temizleme kolaylığına göre değerlendiğimizde **ön ışınlama ile foto aşılama** daha avantajlı bir tekniktir.

KAYNAKLAR

- [1] Sofia, S., McCarthy, M.B., Gronowicz, G., Kaplan, D.L., Functionalized silk-based biomaterials for bone formation, *Journal of biomedical materials research*, 54, 139-148, **2001**.
- [2] Hill, D., Design engineering of biomaterials for medical devices, *Design Engineering of Biomaterials for Medical Devices*, by David Hill, pp. 480. ISBN 0-471-96708-4. Wiley-VCH, October 1998., 1, **1998**.
- [3] Hench, L.L., Wilson, J., Surface-active biomaterials, *Science*, 226, 630-636, **1984**.
- [4] Vacanti, J.P., Langer, R., Tissue engineering: the design and fabrication of living replacement devices for surgical reconstruction and transplantation, *The lancet*, 354, S32-S34, **1999**.
- [5] Yamato, M., Okano, T., Cell sheet engineering, *Materials today*, 7, 42-47, **2004**.
- [6] Ward, M.A., Georgiou, T.K., Thermoresponsive polymers for biomedical applications, *Polymers*, 3, 1215-1242, **2011**.
- [7] Inagaki, N., Narushima, K., Yokoi, A., Surface modification of PET films by a combination of vinylphthalimide deposition and Ar plasma irradiation, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18, 1517-1528, **2004**.
- [8] Goddard, J.M., Hotchkiss, J., Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds, *Progress in Polymer Science*, 32, 698-725, **2007**.
- [9] Breuer, J., Metev, S., Sepold, G., Photolytic surface modification of polymers with UV-laser radiation, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9, 351-363, **1995**.
- [10] Ferreira, P., Alves, P., Coimbra, P., Gil, M., Improving polymeric surfaces for biomedical applications: a review, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 463-475, **2015**.
- [11] Castner, D.G., Ratner, B.D., Biomedical surface science: Foundations to frontiers, *Surface Science*, 500, 28-60, **2002**.

- [12] Chu, P.K., Chen, J., Wang, L., Huang, N., Plasma-surface modification of biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 36, 143-206, **2002**.
- [13] Tur, K., Biomaterials and tissue engineering for regenerative repair of articular cartilage defects/Eklem kıkirdagi hasarlarinin yenilenme ile onarilmasında biyomalzemeler ve doku muhendisligi, *Turkish Journal of Rheumatology*, 206-218, **2009**.
- [14] Khang, G., Bang Lee, H., Ho Lee, J., Polymeric biomaterials, in *Biomaterials: Principles and applications*. 2002, CRC Press. p. 55-77.
- [15] Castro Vidaurre, E., Achete, C., Gallo, F., Garcia, D., Simão, R., Habert, A., Surface modification of polymeric materials by plasma treatment, *Materials Research*, 5, 37-41, **2002**.
- [16] Langer, R., Biodegradable polymer scaffolds for tissue engineering, *Nat. Biotechnol*, **1994**.
- [17] Nerem, R.M., Cellular engineering, *Annals of biomedical engineering*, 19, 529-545, **1991**.
- [18] Nerem, R.M., Sambanis, A., Tissue engineering: from biology to biological substitutes, *Tissue engineering*, 1, 3-13, **1995**.
- [19] Kikuchi, A., Okano, T., Nanostructured designs of biomedical materials: applications of cell sheet engineering to functional regenerative tissues and organs, *Journal of Controlled Release*, 101, 69-84, **2005**.
- [20] Heskins, M., Guillet, J.E., Solution properties of poly (N-isopropylacrylamide), *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 2, 1441-1455, **1968**.
- [21] Kwon, O.H., Kikuchi, A., Yamato, M., Sakurai, Y., Okano, T., Rapid cell sheet detachment from Poly (N-isopropylacrylamide)-grafted porous cell culture membranes, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 50, 82-89, **2000**.
- [22] Lin, S.-Y., Chen, K.-S., Liang, R.-C., Thermal micro ATR/FT-IR spectroscopic system for quantitative study of the molecular structure of poly (N-isopropylacrylamide) in water, *Polymer*, 40, 2619-2624, **1999**.
- [23] Gil, E.S., Hudson, S.M., Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Progress in polymer science*, 29, 1173-1222, **2004**.

- [24] Okano, T., Yamada, N., Okuhara, M., Sakai, H., Sakurai, Y., Mechanism of cell detachment from temperature-modulated, hydrophilic-hydrophobic polymer surfaces, *Biomaterials*, 16, 297-303, **1995**.
- [25] Shimizu, T., Yamato, M., Kikuchi, A., Okano, T., Cell sheet engineering for myocardial tissue reconstruction, *Biomaterials*, 24, 2309-2316, **2003**.
- [26] Yamada, N., Okano, T., Sakai, H., Karikusa, F., Sawasaki, Y., Sakurai, Y., Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 11, 571-576, **1990**.
- [27] Yamato, M., Okuhara, M., Karikusa, F., Kikuchi, A., Sakurai, Y., Okano, T., Signal transduction and cytoskeletal reorganization are required for cell detachment from cell culture surfaces grafted with a temperature-responsive polymer, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 44, 44-52, **1999**.
- [28] Da Silva, R.M., Mano, J.F., Reis, R.L., Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries, *TRENDS in Biotechnology*, 25, 577-583, **2007**.
- [29] Rosiak, J.M., "Radiation processing to make cell-sheet releasing instructive surfaces and scaffolds for tissue regeneration, *IAEA 2nd CRP*, Lisbon, Portugal, 26-30 Oct, **2015**.
- [30] De Mel, A., Cousins, B.G., Seifalian, A.M., Surface modification of biomaterials: a quest for blood compatibility, *International journal of biomaterials*, 2012, **2012**.
- [31] Kishida, A., Iwata, H., Tamada, Y., Ikada, Y., Cell behaviour on polymer surfaces grafted with non-ionic and ionic monomers, *Biomaterials*, 12, 786-792, **1991**.
- [32] Van Wachem, P., Beugeling, T., Feijen, J., Bantjes, A., Detmers, J., Van Aken, W., Interaction of cultured human endothelial cells with polymeric surfaces of different wettabilities, *Biomaterials*, 6, 403-408, **1985**.
- [33] Zingg, W., Neumann, A., Strong, A., Hum, O., Absolom, D., Platelet adhesion to smooth and rough hydrophobia and hydrophilic surfaces under conditions of static exposure and laminar flow, *Biomaterials*, 2, 156-158, **1981**.
- [34] Lee, J.H., Jung, H.W., Kang, I.-K., Lee, H.B., Cell behaviour on polymer surfaces with different functional groups, *Biomaterials*, 15, 705-711, **1994**.

- [35] Ikada, Y., Surface modification of polymers for medical applications, *Biomaterials*, 15, 725-736, **1994**.
- [36] Hoffman, A., Schmer, G., Harris, C., Kraft, W., Covalent binding of biomolecules to radiation-grafted hydrogels on inert polymer surfaces, *ASAIO Journal*, 18, 10-16, **1972**.
- [37] Deng, J., Wang, L., Liu, L., Yang, W., Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations, *Progress in Polymer Science*, 34, 156-193, **2009**.
- [38] Sidouni, F.-Z., Nurdin, N., Chabreck, P., Lohmann, D., Vogt, J., Xanthopoulos, N., Mathieu, H., Francois, P., Vaudaux, P., Descouts, P., Surface properties of a specifically modified high-grade medical polyurethane, *Surface Science*, 491, 355-369, **2001**.
- [39] Roach, P., Eglin, D., Rohde, K., Perry, C.C., Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 1263-1277, **2007**.
- [40] Williams, D.F., On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials*, 29, 2941-2953, **2008**.
- [41] Minko, S., Grafting on solid surfaces: “Grafting to” and “grafting from” methods, in *Polymer surfaces and interfaces*. 2008, Springer. p. 215-234.
- [42] Boyes, S.G., Granville, A.M., Baum, M., Akgun, B., Mirous, B.K., Brittain, W.J., Polymer brushes—surface immobilized polymers, *Surface science*, 570, 1-12, **2004**.
- [43] Prasannan, A., Tsai, H.-C., Chen, Y.-S., Hsiue, G.-H., A thermally triggered in situ hydrogel from poly (acrylic acid-co-N-isopropylacrylamide) for controlled release of anti-glaucoma drugs, *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 1988-1997, **2014**.
- [44] Papra, A., Hicke, H.G., Paul, D., Synthesis of peptides onto the surface of poly (ethylene terephthalate) particle track membranes, *Journal of applied polymer science*, 74, 1669-1674, **1999**.
- [45] Yuan, X., Sheng, J., He, F., Tang, Y., Shen, N., Surface modification of acrylonitrile copolymer membranes by grafting acrylamide. II. Initiation by Fe²⁺/H₂O₂, *Journal of applied polymer science*, 69, 1907-1915, **1998**.

- [46] Xie, J., Hsieh, Y.L., Thermosensitive poly (n-isopropylacrylamide) hydrogels bonded on cellulose supports, *Journal of applied polymer science*, 89, 999-1006, **2003**.
- [47] Gupta, K., Khandekar, K., Temperature-responsive cellulose by ceric (IV) ion-initiated graft copolymerization of N-isopropylacrylamide, *Biomacromolecules*, 4, 758-765, **2003**.
- [48] Kaur, I., Kumar, R., Sharma, N., A comparative study on the graft copolymerization of acrylic acid onto rayon fibre by a ceric ion redox system and a γ -radiation method, *Carbohydrate research*, 345, 2164-2173, **2010**.
- [49] Lagos, A., Reyes, J., Grafting onto chitosan. I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto chitosan with Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$) as a redox initiator, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26, 985-991, **1988**.
- [50] Wang, J., Wang, J., Application of radiation technology to sewage sludge processing: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 2-7, **2007**.
- [51] Bhattacharya, A., Misra, B., Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications, *Progress in polymer science*, 29, 767-814, **2004**.
- [52] Nasef, M.M., Güven, O., Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions, *Progress in Polymer Science*, 37, 1597-1656, **2012**.
- [53] Nasef, M.M., Gürsel, S.A., Karabelli, D., Güven, O., Radiation-grafted materials for energy conversion and energy storage applications, *Progress in Polymer Science*, 63, 1-41, **2016**.
- [54] Contreras-García, A., Bucio, E., Concheiro, A., Alvarez-Lorenzo, C., Surface functionalization of polypropylene devices with hemocompatible DMAAm and NIPAAm grafts for norfloxacin sustained release, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 26, 405-419, **2011**.
- [55] Jansen, B., Ellinghorst, G., Modification of polyetherurethane for biomedical application by radiation-induced grafting. I. Grafting procedure, determination of mechanical properties, and chemical modification of grafted films, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 19, 1085-1099, **1985**.
- [56] El-Awady, N.I., Dialysis membranes from polyethylene films grafted with acrylic acid, *Journal of applied polymer science*, 91, 10-14, **2004**.

- [57] Frank, N.W., Introduction and historical review of electron beam processing for environmental pollution control, *Radiation Physics and Chemistry*, 45, 989-1002, **1995**.
- [58] De-jun, L., Fu-zhai, C., Qing-ling, F., Jie, Z., Oxygen ion beam and plasma induced blood compatibility of polyetherurethane, *Chinese physics letters*, 14, 531, **1997**.
- [59] Ohrlander, M., Lindberg, T., Wirsén, A., Albertsson, A.C., The grafting of acrylamide onto poly (ϵ -caprolactone) and poly (1, 5-dioxepan-2-one) using electron beam preirradiation. II. An in vitro degradation study on grafted poly (ϵ -caprolactone), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 1651-1657, **1999**.
- [60] Idota, N., Tsukahara, T., Sato, K., Okano, T., Kitamori, T., The use of electron beam lithographic graft-polymerization on thermoresponsive polymers for regulating the directionality of cell attachment and detachment, *Biomaterials*, 30, 2095-2101, **2009**.
- [61] Denes, F.S., Manolache, S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, *Progress in Polymer Science*, 29, 815-885, **2004**.
- [62] Gancarz, I., Poźniak, G., Bryjak, M., Modification of polysulfone membranes: 3. Effect of nitrogen plasma, *European Polymer Journal*, 36, 1563-1569, **2000**.
- [63] Chen, H., Belfort, G., Surface modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 1699-1711, **1999**.
- [64] Wavhal, D.S., Fisher, E.R., Modification of porous poly (ether sulfone) membranes by low-temperature CO₂-plasma treatment, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 2473-2488, **2002**.
- [65] Kim, K., Lee, K., Cho, K., Park, C., Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 199, 135-145, **2002**.
- [66] Parvin, A., Mirzadeh, H., Khorasani, M., Physicochemical and biological evaluation of plasma-induced graft polymerization of acrylamide onto polydimethylsiloxane, *Journal of applied polymer science*, 107, 2343-2349, **2008**.

- [67] Fujimoto, K., Takebayashi, Y., Inoue, H., Ikada, Y., Ozone-induced graft polymerization onto polymer surface, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 1035-1043, **1993**.
- [68] Zhou, X., Zhang, T., Jiang, X., Gu, N., The surface modification of medical polyurethane to improve the hydrophilicity and lubricity: The effect of pretreatment, *Journal of applied polymer science*, 116, 1284-1290, **2010**.
- [69] Gatenholm, P., Ashida, T., Hoffman, A., Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, 1461-1467, **1997**.
- [70] Karlsson, J., Gatenholm, P., Cellulose fibre-supported pH-sensitive hydrogels, *Polymer*, 40, 379-387, **1999**.
- [71] Calvosa, L., Monteverdi, A., Rindone, B., Riva, G., Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation, *Water Research*, 25, 985-993, **1991**.
- [72] Yang, W., Rånby, B., Photoinitiation performance of some ketones in the LDPE-acrylic acid surface photografting system, *European polymer journal*, 35, 1557-1568, **1999**.
- [73] Decker, C., Zahouily, K., Light-stabilization of polymeric materials by grafted UV-cured coatings, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 2571-2580, **1998**.
- [74] Uchida, E., Uyama, Y., Ikada, Y., A novel method for graft polymerization onto poly (ethylene terephthalate) film surface by UV irradiation without degassing, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 677-687, **1990**.
- [75] Ng, L.T., Nguyen, D., Adeloju, S.B., Photoinitiator-free UV grafting of styrene, a weak donor, with various electron-poor vinyl monomers to polypropylene film, *Polymer international*, 54, 202-208, **2005**.
- [76] Deng, J.-p., Sun, Y.-f., Du, J.-m., Photo-grafting and cross-linking reaction of LDPE/acrylate polymerization systems, *JOURNAL-BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 27, 37-39, **2000**.
- [77] Pan, B., Viswanathan, K., Hoyle, C.E., Moore, R.B., Photoinitiated grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1953-1962, **2004**.

- [78] Zhao, B., Brittain, W.J., Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules, *Progress in Polymer Science*, 25, 677-710, **2000**.
- [79] Lequeieu, W., Shtanko, N., Du Prez, F., Track etched membranes with thermo-adjustable porosity and separation properties by surface immobilization of poly (N-vinylcaprolactam), *Journal of membrane science*, 256, 64-71, **2005**.
- [80] Harmer, M.A., Photomodification of surfaces using heterocyclic azides, *Langmuir*, 7, 2010-2012, **1991**.
- [81] Park, Y.S., Ito, Y., Imanishi, Y., Permeation control through porous membranes immobilized with thermosensitive polymer, *Langmuir*, 14, 910-914, **1998**.
- [82] Seok Kang, J., Hoon Lee, S., Huh, H., Kie Shim, J., Moo Lee, Y., Preparation of chlorinated poly (vinyl chloride)-g-poly (N-vinyl-2-pyrrolidinone) membranes and their water permeation properties, *Journal of applied polymer science*, 88, 3188-3195, **2003**.
- [83] Crivello, J.V., Belfort, G., Yamagishi, H., Low fouling ultrafiltration and microfiltration aryl polysulfone. Google Patents; **1995**.
- [84] Yamagishi, H., Crivello, J.V., Belfort, G., Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 105, 237-247, **1995**.
- [85] Kilduff, J.E., Mattaraj, S., Zhou, M., Belfort, G., Kinetics of membrane flux decline: the role of natural colloids and mitigation via membrane surface modification, *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 525-544, **2005**.
- [86] Yanagishita, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Negishi, H., Endo, A., Haraya, K., Nakane, T., Hanai, N., Arai, J., Matsuda, H., Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure, *Journal of membrane science*, 203, 191-199, **2002**.
- [87] He, D., Susanto, H., Ulbricht, M., Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes, *Progress in Polymer Science*, 34, 62-98, **2009**.
- [88] Tazuke, S., Kimura, H., Surface photografting, 2. Modification of polypropylene film surface by graft polymerization of acrylamide, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 179, 2603-2612, **1978**.

- [89] Yang, W., Rånby, B., Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials, *Macromolecules*, 29, 3308-3310, **1996**.
- [90] Ruckert, D., Geuskens, G., Surface modification of polymers—IV. Grafting of acrylamide via an unexpected mechanism using a water soluble photo-initiator, *European polymer journal*, 32, 201-208, **1996**.
- [91] Yang, B., Yang, W., Photografting modification of PET nucleopore membranes, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 40, 309-320, **2003**.
- [92] Yang, B., Yang, W., Thermo-sensitive switching membranes regulated by pore-covering polymer brushes, *Journal of Membrane Science*, 218, 247-255, **2003**.
- [93] Wu, G., Li, Y., Han, M., Liu, X., Novel thermo-sensitive membranes prepared by rapid bulk photo-grafting polymerization of N, N-diethylacrylamide onto the microfiltration membranes Nylon, *Journal of membrane science*, 283, 13-20, **2006**.
- [94] Ulbricht, M., Oechel, A., Lehmann, C., Tomaschewski, G., Hicke, H.G., Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes, *Journal of applied polymer science*, 55, 1707-1723, **1995**.
- [95] Ulbricht, M., Photograft-polymer-modified microporous membranes with environment-sensitive permeabilities, *Reactive and Functional Polymers*, 31, 165-177, **1996**.
- [96] Borchering, H., HICKE, H.G., Jorcke, D., Ulbricht, M., Affinity membranes as a tool for life science applications, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984, 470-479, **2003**.
- [97] Ulbricht, M., Riedel, M., Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer 'tentacles': preparation, characterization and application for covalent protein binding, *Biomaterials*, 19, 1229-1237, **1998**.
- [98] Sergeyeva, T.A., Matuschewski, H., Piletsky, S.A., Bendig, J., Schedler, U., Ulbricht, M., Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from water by surface photo-grafting polymerization, *Journal of Chromatography A*, 907, 89-99, **2001**.

- [99] Hicke, H.-G., Ulbricht, M., Becker, M., Radosta, S., Heyer, A.G., Novel enzyme-membrane reactor for polysaccharide synthesis, *Journal of membrane science*, 161, 239-245, **1999**.
- [100] Ma, H., Davis, R.H., Bowman, C.N., A novel sequential photoinduced living graft polymerization, *Macromolecules*, 33, 331-335, **2000**.
- [101] Hipler, U.C., Elsner, P., Fluhr, J.W., Antifungal and antibacterial properties of a silver-loaded cellulosic fiber, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 77, 156-163, **2006**.
- [102] Shanmugasundaram, N., Sundaraseelan, J., Uma, S., Selvaraj, D., Babu, M., Design and delivery of silver sulfadiazine from alginate microspheres-impregnated collagen scaffold, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 77, 378-388, **2006**.
- [103] Nonaka, T., Noda, E., Kurihara, S., Graft copolymerization of vinyl monomers bearing positive charges or episulfide groups onto loofah fibers and their antibacterial activity, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1077-1086, **2000**.
- [104] Tiller, J.C., Lee, S.B., Lewis, K., Klivanov, A.M., Polymer surfaces derivatized with poly (vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria, *Biotechnology and Bioengineering*, 79, 465-471, **2002**.
- [105] Hazziza-Laskar, J., Helary, G., Sauvet, G., Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups, *Journal of applied polymer science*, 58, 77-84, **1995**.
- [106] Shi, Z., Neoh, K., Kang, E., Antibacterial activity of polymeric substrate with surface grafted viologen moieties, *Biomaterials*, 26, 501-508, **2005**.
- [107] Yang, M.-R., Chen, K.-S., Tsai, J.-C., Tseng, C.-C., Lin, S.-F., The antibacterial activities of hydrophilic-modified nonwoven PET, *Materials Science and Engineering: C*, 20, 167-173, **2002**.
- [108] Wang, H., Improving the adhesion of polyethylene by UV grafting, *The Journal of Adhesion*, 82, 731-745, **2006**.
- [109] Zhang, J., Kato, K., Uyama, Y., Ikada, Y., Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2629-2638, **1995**.

- [110] Kang, E., Neoh, K., Shi, J., Tan, K., Liaw, D., Surface modification of polymers for adhesion enhancement, *Polymers for Advanced Technologies*, 10, 20-29, **1999**.
- [111] El Kholdi, O., Lecamp, L., Lebaudy, P., Bunel, C., Alexandre, S., Modification of adhesive properties of a polyethylene film by photografting, *Journal of applied polymer science*, 92, 2803-2811, **2004**.
- [112] Lei, J., Gao, J., Jiang, L., Structure and adhesion properties of linear low-density polyethylene powders grafted with acrylic acid via ultraviolet light, *Journal of applied polymer science*, 100, 2549-2553, **2006**.
- [113] Liang, L., Rieke, P.C., Fryxell, G.E., Liu, J., Engehard, M.H., Alford, K.L., Temperature-sensitive surfaces prepared by UV photografting reaction of photosensitizer and N-isopropylacrylamide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 11667-11673, **2000**.
- [114] Kubota, H., Shiobara, N., Photografting of N-isopropylacrylamide on cellulose and temperature-responsive character of the resulting grafted celluloses, *Reactive and Functional Polymers*, 37, 219-224, **1998**.
- [115] Fukumori, K., Akiyama, Y., Yamato, M., Kobayashi, J., Sakai, K., Okano, T., Temperature-responsive glass coverslips with an ultrathin poly (N-isopropylacrylamide) layer, *Acta Biomaterialia*, 5, 470-476, **2009**.
- [116] Wang, H.Y., Kobayashi, T., Fujii, N., Surface molecular imprinting on photosensitive dithiocarbamoyl polyacrylonitrile membranes using photograft polymerization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, 355-362, **1997**.
- [117] Chen, J.-P., Chiu, S.-H., A poly (N-isopropylacrylamide-co-N-acryloxysuccinimide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) composite hydrogel membrane for urease immobilization to enhance urea hydrolysis rate by temperature swing☆, *Enzyme and microbial technology*, 26, 359-367, **2000**.
- [118] Cen, L., Neoh, K., Kang, E., Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 363-374, **2003**.
- [119] Zhu, Y., Gao, C., Guan, J., Shen, J., Engineering porous polyurethane scaffolds by photografting polymerization of methacrylic acid for improved endothelial cell compatibility, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 67, 1367-1373, **2003**.

- [120] Ying, L., Yin, C., Zhuo, R., Leong, K., Mao, H., Kang, E., Neoh, K., Immobilization of galactose ligands on acrylic acid graft-copolymerized poly (ethylene terephthalate) film and its application to hepatocyte culture, *Biomacromolecules*, 4, 157-165, **2003**.
- [121] Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers¹, *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2656-2657, **1956**.
- [122] Yagci, Y., Tasdelen, M.A., Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods, *Progress in Polymer Science*, 31, 1133-1170, **2006**.
- [123] Matyjaszewski, K., Spanswick, J., Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, 8, 26-33, **2005**.
- [124] Braunecker, W.A., Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, 32, 93-146, **2007**.
- [125] Chiefari, J., Chong, Y., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P., Mayadunne, R.T., Meijs, G.F., Moad, C.L., Moad, G., Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process, *Macromolecules*, 31, 5559, **1998**.
- [126] Moad, G., Mayadunne, R.T., Rizzardo, E., Skidmore, M., Thang, S.H. *Synthesis of novel architectures by radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization)*. in *Macromolecular Symposia*. 2003. Wiley Online Library.
- [127] Arita, T., Buback, M., Vana, P., Cumyl dithiobenzoate mediated RAFT polymerization of styrene at high temperatures, *Macromolecules*, 38, 7935-7943, **2005**.
- [128] Sütökin, S.D., Güven, O., Radiation-induced controlled polymerization of acrylic acid by RAFT and RAFT-MADIX methods in protic solvents, *Radiation Physics and Chemistry*, **2017**.
- [129] Chong, Y.K., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., Thiocarbonylthio end group removal from RAFT-synthesized polymers by radical-induced reduction, *Macromolecules*, 40, 4446-4455, **2007**.

- [130] Willcock, H., O'Reilly, R.K., End group removal and modification of RAFT polymers, *Polymer Chemistry*, 1, 149-157, **2010**.
- [131] Barsbay, M., Güven, O., A short review of radiation-induced raft-mediated graft copolymerization: a powerful combination for modifying the surface properties of polymers in a controlled manner, *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 1054-1059, **2009**.
- [132] Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polymer*, 49, 1079-1131, **2008**.
- [133] Monteiro, M.J., de Brouwer, H., Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition– fragmentation chain transfer polymerization, *Macromolecules*, 34, 349-352, **2001**.
- [134] Kwak, Y., Goto, A., Komatsu, K., Sugiura, Y., Fukuda, T., Characterization of Low-Mass Model 3-Arm Stars Produced in Reversible Addition– Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process, *Macromolecules*, 37, 4434-4440, **2004**.
- [135] Kwak, Y., Goto, A., Fukuda, T., Rate Retardation in Reversible Addition– Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Further Evidence for Cross-Termination Producing 3-Arm Star Chain, *Macromolecules*, 37, 1219-1225, **2004**.
- [136] Damink, L.O., Dijkstra, P., Van Luyn, M., Van Wachem, P., Nieuwenhuis, P., Feijen, J., Cross-linking of dermal sheep collagen using a water-soluble carbodiimide, *Biomaterials*, 17, 765-773, **1996**.
- [137] Van Wachem, P., Van Luyn, M., Olde, D.L., Dijkstra, P., Feijen, J., Nieuwenhuis, P., Tissue regenerating capacity of carbodiimide-crosslinked dermal sheep collagen during repair of the abdominal wall, *The International journal of artificial organs*, 17, 230-239, **1994**.
- [138] Besselink, G.A., Beugeling, T., Bantjes, A., N-Hydroxysuccinimide-activated glycine-sepharose, *Applied biochemistry and biotechnology*, 43, 227-246, **1993**.
- [139] Mazeau, K., Vergelati, C., Atomistic modeling of the adsorption of benzophenone onto cellulosic surfaces, *Langmuir*, 18, 1919-1927, **2002**.
- [140] Yu, H.-Y., Li, W., Zhou, J., Gu, J.-S., Huang, L., Tang, Z.-Q., Wei, X.-W., Thermo-and pH-responsive polypropylene microporous membrane prepared

- by the photoinduced RAFT-mediated graft copolymerization, *Journal of Membrane Science*, 343, 82-89, **2009**.
- [141] Gupta, B., Hilborn, J.G., Bisson, I., Frey, P., Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) films, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2993-3001, **2001**.
- [142] Uchida, E., Uyama, Y., Ikada, Y., Sorption of low-molecular-weight anions into thin polycation layers grafted onto a film, *Langmuir*, 9, 1121-1124, **1993**.
- [143] Ganachaud, F., Monteiro, M.J., Gilbert, R.G., Dourges, M.-A., Thang, S.H., Rizzardo, E., Molecular weight characterization of poly (N-isopropylacrylamide) prepared by living free-radical polymerization, *Macromolecules*, 33, 6738-6745, **2000**.
- [144] Singh, R., Samra, K.S., Kumar, R., Singh, L., Microstructural modifications in swift ion irradiated PET, *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 575-580, **2008**.
- [145] Hennig, A., Borchering, H., Jaeger, C., Hatami, S., Würth, C., Hoffmann, A., Hoffmann, K., Thiele, T., Schedler, U., Resch-Genger, U., Scope and limitations of surface functional group quantification methods: exploratory study with poly (acrylic acid)-grafted micro-and nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 8268-8276, **2012**.
- [146] Knittel, D., Schollmeyer, E., Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers, *Talanta*, 76, 1136-1140, **2008**.
- [147] Liu, Y., He, T., Gao, C., Surface modification of poly (ethylene terephthalate) via hydrolysis and layer-by-layer assembly of chitosan and chondroitin sulfate to construct cytocompatible layer for human endothelial cells, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 46, 117-126, **2005**.
- [148] Sehgal, D., Vijay, I.K., A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation, *Analytical biochemistry*, 218, 87-91, **1994**.
- [149] Golshaei, P., Güven, O., Chemical Modification of PET surface and Subsequent Graft Copolymerization with Poly(N-isopropylacrylamide), *Reactive and Functional Polymers*, Basilmakta, **2017**.
- [150] Štokr, J., Schneider, B., Doskočilová, D., Lövy, J., Sedláček, P., Conformational structure of poly (ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and nmr spectra, *Polymer*, 23, 714-721, **1982**.

- [151] Ward, I., Wilding, M., Infra-red and Raman spectra of poly (m-methylene terephthalate) polymers, *Polymer*, 18, 327-335, **1977**.
- [152] Thomas, D.B., Convertine, A.J., Myrick, L.J., Scales, C.W., Smith, A.E., Lowe, A.B., Vasilieva, Y.A., Ayres, N., McCormick, C.L., Kinetics and molecular weight control of the polymerization of acrylamide via RAFT, *Macromolecules*, 37, 8941-8950, **2004**.
- [153] Wang, L., Zhao, X., Zhang, Y., Zhang, W., Ren, T., Chen, Z., Wang, F., Yang, H., Fabrication of intelligent poly (N-isopropylacrylamide)/silver nanoparticle composite films with dynamic surface-enhanced Raman scattering effect, *RSC Advances*, 5, 40437-40443, **2015**.
- [154] Zheng, Z., Ren, L., Feng, W., Zhai, Z., Wang, Y., Surface characterization of polyethylene terephthalate films treated by ammonia low-temperature plasma, *Applied Surface Science*, 258, 7207-7212, **2012**.
- [155] Litchfield, D.W., Baird, D.G., The role of nanoclay in the generation of poly (ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity, *Polymer*, 49, 5027-5036, **2008**.
- [156] Korolkov, I.V., Mashentseva, A.A., Güven, O., Niyazova, D.T., Barsbay, M., Zdorovets, M.V., The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes, *Polymer Degradation and Stability*, 107, 150-157, **2014**.
- [157] Kiraç, F., Güven, O., Gamma radiation induced synthesis of poly (N-isopropylacrylamide) mediated by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) process, *Radiation Physics and Chemistry*, 112, 76-82, **2015**.
- [158] Barsbay, M., Güven, O., Stenzel, M.H., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C., Barner, L., Verification of controlled grafting of styrene from cellulose via radiation-induced RAFT polymerization, *Macromolecules*, 40, 7140-7147, **2007**.
- [159] Ulbricht, M., Riedel, M., Marx, U., Novel photochemical surface functionalization of polysulfone ultrafiltration membranes for covalent immobilization of biomolecules, *Journal of membrane science*, 120, 239-259, **1996**.
- [160] Yang, W., Rånby, B., Bulk surface photografting process and its applications. I. Reactions and kinetics, *Journal of applied polymer science*, 62, 533-543, **1996**.

- [161] Wang, L., Yu, Y., Liu, L., Yang, W., Surface photografting polymerization of trimethylolpropane triacrylate onto LDPE substrate in tetrahydrofuran/water mixtures, *Journal of applied polymer science*, 106, 621-629, **2007**.
- [162] He, D., Ulbricht, M., Surface-selective photo-grafting on porous polymer membranes via a synergist immobilization method, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1860-1868, **2006**.
- [163] Ulbricht, M., Matuschewski, H., Oechel, A., Hicke, H.-G., Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-proten-adsorbing ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 115, 31-47, **1996**.
- [164] Li, Y., Desimone, J.M., Poon, C.D., Samulski, E.T., Photoinduced graft polymerization of styrene onto polypropylene substrates, *Journal of applied polymer science*, 64, 883-889, **1997**.
- [165] Ulbricht, M., Yang, H., Porous polypropylene membranes with different carboxyl polymer brush layers for reversible protein binding via surface-initiated graft copolymerization, *Chemistry of materials*, 17, 2622-2631, **2005**.
- [166] Ma, H., Davis, R.H., Bowman, C.N., Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization, *Polymer*, 42, 8333-8338, **2001**.
- [167] Holland, B., Hay, J., The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, 43, 1835-1847, **2002**.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad, Soyad : Parisa Golshaei

Doğum Yeri : Salmas

Medeni Durum : Evli

E-Posta : parisa.golshaei@hacettepe.edu.tr

Adres : Çankaya / Ankara

Uyruk : İran

EĞİTİM BİLGİLERİ

Doktora :

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Ana Bilim Dalı (2012-2017)

Yüksek Lisans :

Tabriz Üniversitesi, Kimya Bölümü, Organik Ana Bilim Dalı (2007-2009)

Lisans :

Urumiye Üniversitesi, Kimya Bölümü (2002-2006)

YABANCI DİL ve DÜZEYİ

İngilizce : İleri Seviyede

Farsça : İleri Seviyede

Türkçe : İleri Seviyede

Arapça : İleri Seviyede

Azerice : İleri Seviyede

İŞ DENEYİMİ

Kalite kontrol / Azar Glass Industrial Group, Tabriz, İran (2 sene)

Staj / Esputa, Urumiye, İran (3 ay)

Deneyim Alanları

Eğitim, Kalite kontrol, Laboratuvar, Yazarlık.

YAYINLAR

Parisa Golshaei, Olgun Güven,. "Chemical Modification of PET surface and Subsequent Graft Copolymerization with Poly(N-isopropylacrylamide)", Reactive and Functional Polymers. 2017, Basılmakta.

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

1. World Congress on Living Polymerizations and Polymers (LPP16), " Grafting of NIPAAm onto Poly(ethylene terephthalate) Surface by Conventional and Controlled Free Radical Polymerization", 29 Mayıs-3 Haziran 2016, Budapeşte, Macaristan.

2. 6Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, " Poli (etilen tereftalat) Yüzeylerinin Sıcaklığa Duyarlı Polimer Aşılınması ile Modifiye Edilmesi", 4-7 Eylül 2016. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 18/06/2017

Tez Başlığı / Konusu: POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) İN POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) YÜZEYİNE DOKU MÜHENDİSLİĞİ UYGULAMALARI İÇİN FOTO BAŞLATMA YOLUYLA AŞILANMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 135 sayfalık kısmına ilişkin, 18/06/2017 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ✓ 1- Kaynakça dâhil
- ✓ 2- Alıntılar dâhil
- ✓ 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları dâhil

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

18/06/2017

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Parisa Golshaei

Öğrenci No: N11143851

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Polimer

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Olgun Güven

(Unvan, Ad Soyad, İmza)