



Sensör Uygulamaları İçin Polimerik Filmlerin Nano Tanecikler ile Fonksiyonlandırılması

Program Kodu: 1002

Proje No: 119M113

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Özgenç EBİL

MART 2020

İZMİR



ÖNSÖZ

Bu projenin gerekçesi proje yürütücüsün tamamladığı Avrupa Birliği 7. Çerçeve Programı dahilindeki Marie Curie Uluslararası Geri Dönüş Hibesi PCIG11-GA-2012-321692 sözleşmesi ile imzalanan, “Scalable Manufacturing of Organic Nano Devices for Electronics and Photonics (SMONDEP)” ve 114M213 numaralı “Elektro-Optik Sistemler İçin Koruyucu Nano Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK 1001 projelerinde geliştirilen çok fonksiyonlu ince polimerik filmlerin kimyasal ve biyolojik sensör uygulamalarında kullanımı için en uygun fonksiyonlandırma metodunun belirlenmesi olarak açıklanabilir.

Kuantum noktalar (QD), boya katkılı nano tanecikler, nadir toprak bazlı nano tanecikler vb. parçacıkları kapsayan floresan nano tanecikler (NPs), son yıllarda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında önemli bir yere sahiptirler. Bunun nedeni floresan nano taneciklerin parlak flüorışıma, yüksek fotonik kararlılık ve esnek işlenebilirlik gibi benzersiz kimyasal ve optik özelliklerine bağlanabilir. Ancak özellikle pH, çeşitli iyonlar, organik bileşikler, biyolojik moleküller vb. yapıların algılanması için kimyasal ve biyolojik sensör uygulamalarında nano taneciklerin kimyasal ve optik özelliklerinin kullanılabilmesi için bir alttaşa ya da başka bir moleküle bağlanmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için nano parçacıkların fonksiyonlandırılabilen ve çözücü içermeyen Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemi ile üretilen polimerlere bağlanması için polimerizasyon öncesi ve sonrası fonksiyonlandırma metodlarının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Önerilen projede nano parçacık olarak kadmiyum telürür (CdTe) kuantum noktalar kullanılmıştır. Floresan nano taneciklerin bağlanacağı polimer yapı için mekanik ve optik özelliklerinin oldukça iyi olduğu önceki çalışmalarda (Martin vd., 2007; Bakker vd., 2007) belirlenmiş olan ve KBB yöntemi ile üretime uygun olan poli(glisidilmetakrilat) p(GMA) polimeri seçilmiştir.

Bu çalışmadaki amaç polimerizasyonu ve detaylı karakterizasyonu daha önceki çalışmalarda yapılmış olan pGMA polimer ince filmlere floresan nano taneciklerin bağlanma işleminin detaylı bir şekilde araştırılması ve sensör uygulamaları için en uygun metodun araştırılmasıdır. Fonksiyonlandırma çalışması ve denemelerinin detaylandırılması için malzeme ihtiyacı olduğundan TÜBİTAK 1002 hızlı destek programı tercih edilmiştir.



İÇİNDEKİLER TABLOSU

ŞEKİL LİSTESİ	iii
TABLO LİSTESİ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Fonksiyonel Polimerik Kaplamalar	1
1.1.1 Epoksi Grubunun Halka Açma Reaksiyonu ile GMA'nın İşlevselleştirilmesi	2
2. GEREÇ VE YÖNTEM	5
2.1 iCVD sisteminde Homo ve Kopolimer Biriktirme Deneyleri	6
2.2 Epoksi Halka Açma Reaksiyonları	6
2.2.1 Yöntem 1: Epoksi Halka Açma Reaksiyonu ile p(GMA-co-DEAEMA) Fonksiyonelleştirilmesi.....	7
2.2.2 Yöntem 2: Epoksi Halka Açma Reaksiyonu ile pGMA Homopolimerinin Fonksiyonelleştirilmesi.....	8
2.3 Fonksiyonel İnce Filmlere QD Bağlama İşlemi	9
2.4 Karakterizasyonlar	9
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	10
3.1 iCVD Sistemi ile pGMA, pDEAEMA Homopolimerleri ve p(GMA-co-DEAEMA) Kopolimer Üretimi	10
3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi.....	12
3.3 Temas Açısı Ölçümleri.....	13
3.4 Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi (EDX) Analizi	15
3.5 Floresan Mikroskop ve Spektrometre Analizi	18
4. SONUÇ	21
KAYNAKLAR.....	24

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. iCVD tekniğinin genel mekanizması	3
Şekil 2. iCVD sisteminde p(GMA-co-DEAEMA) kopolimeri üretimi.....	7
Şekil 3. iCVD sisteminde GMA monomerinden pGMA homopolimeri üretimi	8
Şekil 4. a) pGMA, b) pDEAEMA, c) p(GMA-co-DEAEMA) filmlerinin FTIR spektrumları. Yıldız (*) epoksi grubu tepe noktalarını temsil eder.	13
Şekil 5. (A) pGMA, (B) pDEAEMA, (C) p(GMA-co-DEAEMA) su temas açıları (D ve E) p(GMA-co-DEAEMA) sırasıyla anilin ve Et ₃ N epoksi halka açma reaksiyonları sonrası su temas açıları ve (F) pGMA'in Et ₃ N epoksi halka açılması sonrası su temas açısı... 14	
Şekil 6. (a) pGMA, (b) pDEAEMA homopolimerleri ve (c) p(GMA-co-DEAEMA) kopolimerinin EDX spektrumları	16
Şekil 7. (a) p (GMA-co-DEAEMA) anilin, (b) p(GMA-co-DEAEMA) Et ₃ N, (c) pGMA Et ₃ N ile epoksi halka açma reaksiyonu gerçekleştirilmiş kaplamalar, (d-f) ZnCdTe QD'in bağlandığı (a) (b) ve (c) kaplamaları.....	17
Şekil 8. ZnCdTe QD nanoparçacıklarının tutunduğu (a) anilin ile fonksiyonlandırılmış p(GMA-co-DEAEMA), (b) Et ₃ N ile fonksiyonlandırılmış p(GMA-co-DEAEMA) ve (c) Et ₃ N ile fonksiyonlandırılmış pGMA kaplamasının floresan mikroskopi görüntüsü. (a), (b) ve (c) 'nin sol üst köşesine yerleştirilen görüntüler, yüzeye bağlı QD olmadığı arka planları temsil eder.	19
Şekil 9. ZnCdTe QD bağlı Et ₃ N ile fonksiyonlaştırılmış p(GMA-co-DEAEMA) kaplama yüzeyinin floresan spektrometresi sonucu	20



TABLO LİSTESİ

Tablo

Sayfa

Tablo 1. pGMA ve pDEAEMA homopolimer deney sonuçları	11
Tablo 2. p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer deney sonuçları	11



ÖZET

Sensör Uygulamaları İçin Polimerik Filmlerin Nano Tanecikler ile Fonksiyonlandırılması

Fonksiyonel polimerik kaplamalar son zamanlarda, ayarlanabilir kimyasal ve optik özellikleri ve düşük sıcaklıklarda işlenebilirlikleri nedeniyle inorganik benzerlerine düşük maliyetli alternatifler olarak sensör uygulamalarında büyük ilgi görmüşlerdir. Fonksiyonel polimerik kaplamalar için literatürde çeşitli geleneksel ıslak işlemler (çözücü içeren) ve buhar fazı işlemleri kullanılmıştır. Islak işlemler malzeme uyumsuzluğu, ıslak işlem kirlilikleri vb. gibi uygulamalarını kısıtlayan durumlardan zarar görmektedir. Bir kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak, başlatılmış kimyasal buhar biriktirme (iCVD), nihai film özelliklerinin iyi kontrol edilmesini sağlayan düşük sıcaklık ve daha düşük maliyet seçeneği sunmaktadır.

Bu çalışmada yapısında farklı işlevlere dönüştürülebilen asılı epoksi grubu içeren poli(glisidil metakrilat) pGMA temel polimerik malzeme olarak seçilmiştir. Aminler, epoksitlerin sudaki nükleofilik halka açma reaksiyonlarında oldukça etkilidir. Bu nedenle, poli(diethylaminoetil metakrilat) pDEAEMA, amin grubu kaynağı olarak seçilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için, iCVD ile üretilmiş pGMA ve pDEAEMA kopolimer filmlerine seçilmiş kuantum nokta vb. floresan nanoparçacıkların bağlanmasını sağlayan polimerizasyon öncesi ve sonrası yöntemlerin ve epoksi halka açma reaksiyonlarının uygulanabilirliğini araştırmaktır. Bu çalışmada yapılan tüm karakterizasyon sonuçlarına göre, yüzey ve floresan nanoparçacıklar arasında daha fazla etkileşim sağlandığından, farklı sensör uygulamalarında kullanılması için alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş p(GMA-ko-DEAEMA) kopolimer kaplamaların etkili ve uygun olduğu görülmüştür.



ABSTRACT

Functionalization of Polymeric Films via Nano Particles for Sensor Applications

Functional polymeric coatings have recently attracted much attention in sensing applications as low-cost alternatives to inorganic counterparts due to their tunable chemical and optical properties and processability at low temperatures. A variety of conventional wet processes and vapor phase processes have been used in literature for functional polymeric coatings. Wet processes suffer from material incompatibility, wetting issues impurities etc. that limit their application. As a subset of chemical vapor deposition, initiated chemical vapor deposition (iCVD) provide a better low-cost, low-thermal budget alternative that also enables fine control of final film properties.

In this study, poly(glycidyl methacrylate) pGMA was selected as primary polymeric material because it contains pendant epoxy group in its structure that can be converted into different functionalities. Amines are highly effective in the nucleophilic ring-opening reactions of epoxides in water. Therefore, poly(diethylaminoethyl methacrylate) pDEAEMA was selected as amine group source. The main goal of this study is to investigate the applicability of pre- and post-polymerization methods and epoxy ring opening reactions for binding of selected fluorescent nanoparticles like quantum dots to iCVD fabricated pGMA and pDEAEMA copolymers for biological and chemical sensor applications.

Based on findings of this study, aliphatic amine functionalized p(GMA-co-DEAEMA) copolymer coatings were determined to be effective and appropriate for using in different sensor applications because greater interaction between the surface and the florescent nanoparticles can be achieved.



1. GİRİŞ

Fotonik yarı iletken teknolojisi ile karşılaştırılabilecek yeni bir teknolojidir. Teknik uygulamalardaki birçok işlev şu anda yarı iletken ürünler tarafından gerçekleştirilmektedir, fakat beklenti, fotonik cihazların mevcut yarı iletken cihazların kısmen yerini almasıdır. Son yirmi yılda, organik yarı iletken ince filmler, çok yönlülüğü ve hazırlık kolaylığı nedeniyle dünya çapında bilim insanları arasında yoğun ilgi görmüştür ve bu da elektrikli ve elektronik cihazlar, mekanik ve fiziksel süreçlerde çeşitli potansiyel uygulamalara yol açmıştır (Liu 2008). Özellikle son yıllarda, fotonik işlevsellikler algılama uygulamalarında büyük ilgi görmüştür ve optoelektronik algılama cihazları tam olarak bu çalışmanın konusudur. Bu bağlamda, algılama uygulamalarında aktif yarı iletkenler olarak organik malzemelerin kullanılmasıyla yapılan araştırmalar, uygulamaları sayesinde hızlı bir ilerleme ile sonuçlanmıştır.

1.1 Fonksiyonel Polimerik Kaplamalar

Sensörlerin geleneksel uygulama alanları fiziksel ve kimyasal miktarları test etmek, tespit etmek ve ölçmektir. Teknoloji geliştikçe sensörlerin uygulama alanları artmış ve bu sensörlerde kullanılan algılama malzemelerinin düşük maliyet, yüksek dayanıklılık ve güvenilirlik gibi bazı gereksinimlerine neden olmaktadır (Harsanyi 2017). Son yıllarda, polimerik malzemeler sensör uygulamalarında geniş bir ilgi görmüştür çünkü polimerler, nispeten düşük maliyetli malzemeler olmaları, oldukça basit imalat yöntemleri olması, çeşitli substrat yüzeyinde birikme ve moleküler yapılarının geniş seçeneğinin bulunması gibi sensör teknolojileri için birçok avantaj sağlamaktadır (Harsanyi 2017). Bu uygulamalar için polimerik malzemelerin önemli özellikler arasında yüzey morfolojisi, kimyasal bileşim, yüzey enerjisi vb. özellikleri sayılabilir. Ancak genelde özel uygulamalar için yeterli kriterleri sağlayamamaktadırlar. Bu nedenle elektrik iletkenliği, gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü, mekanik mukavemet ve optik geçirgenlik gibi bazı ayarlanabilir özelliklerin uygulamaya göre kontrol edilmesi gereklidir. Yaygın olarak kullanılan birçok polimerik malzeme bu spesifik özelliklere sahip değildir, bu nedenle polimerlerin yüzey modifikasyonu ile üretilen fonksiyonel polimerik kaplamalar, kendilerine spesifik özellikler kazandırmak için önemli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır. Bu şekilde, polimerlerin ana özelliklerine ek olarak, istenen özellikler eklenebilir ve bu amaçla yeni malzemeler geliştirilebilir ve bu sensör uygulamaları için son derece önemlidir (Ghosh 2006).

1.1.1 Epoksi Grubunun Halka Açma Reaksiyonu ile GMA' nın İşlevselleştirilmesi

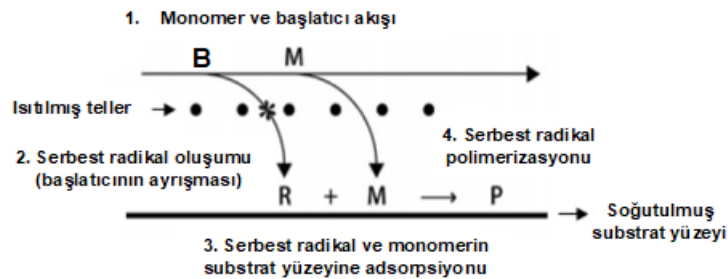
Literatüre göre, poli(Glisidil Metakrilat) (pGMA), diğer polimerik malzemelerle karşılaştırıldığında çeşitli uygulamalar için arzu edilen bir kaplama malzemesi olarak düşünülebilir çünkü birkaç nükleofil ile halka açma reaksiyonları yoluyla farklı işlevselliklere dönüştürülebilen epoksi grubuna sahiptir (Lee vd., 1996; Li vd., 2005; Saripek ve Karaman, 2014). Özellikle, çapraz bağlı pGMA hem fiziksel hem de kimyasal olarak son derece dirençli bir malzemedir ve yüzey koruma amaçlı kullanılabilir. Ayrıca, polimerik veya inorganik yüzeylerin modifikasyonları dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılma potansiyelini arttıran primer amin, sülfhidril veya hidroksil grubu gibi birçok farklı kimyasal grup, halka açma reaksiyonu yoluyla pGMA'ya kovalent olarak bağlanabilmektedir. Halka açma reaksiyonunun hızı, kullanılan nükleofilin tipine bağlı olarak yüksek ve uygulanabilir olabilmektedir.

Literatürde yüzey modifikasyonu için birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Örneğin, ince film kaplama, yığın faz desorpsiyonu vb. içeren fiziko-kimyasal yöntemler, mikromanipülasyon ve pürüzlendirme yöntemleri dahil mekanik yöntemler ve ayrıca fiziksel adsorpsiyon, kimyasal konjugasyon ve benzerlerini içeren biyolojik yöntemler yüzey modifikasyon yöntemleri olarak uygulanabilir (Hoffman 1996). İnce film kaplama yöntemi, diğer yüzey modifikasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında polimer yüzeyleri üzerinde farklı yüzey fonksiyonlarının başarılı bir şekilde immobilizasyonunu sağladığı için ve filmin substrata bağlanma kabiliyetini diğer yöntemlere göre daha güçlü sunduğu için, yüzeylerin modifikasyonunda çok yönlü ve güçlü bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Jaganathan vd. 2015). Genellikle ıslak ve kuru prosesler olarak ayrılmış çeşitli ince film kaplama yöntemleri vardır. Grup transfer polimerizasyonu (GTP) (Webster vd. 1983), nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP) (Grubbs vd. 2000), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Krishnan ve Srinivasan 2003), ve ters ekleme-fragmantasyon zincir transferi (RAFT) (Zhu vd. 2004), polimerizasyon reaksiyonları sıvı fazda çözücüler ve katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen ıslak proseslerdir ve bunlar akrilik veya metakrilik ince polimer filmlerini sentezlemek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu süreçleri uygularken bazı dezavantajlarla karşılaşılabilir, örneğin, üretim sürelerinin uzatılmasına ek olarak, çözücüler ve katalizörler de substrat malzemelerinin bozulması, kirliliklere neden olmak gibi uygulamalar için çok olumsuz etkiler doğurabilir (Li vd., 2005; Saripek ve Karaman, 2014). Bu olumsuz etkilerin üstesinden gelmek için, son yıllarda polimerik ince filmler üretmek amacıyla bir tür kuru alternatif CVD yöntemi olan başlatılmış kimyasal buhar biriktirme (iCVD) olarak bilinen yeni bir yöntem geliştirilmiştir (Gleason 2015). iCVD işlemi, düşük enerji kullanımı ve daha yüksek birikme oranı açısından diğer CVD teknikleri arasında ince polimer film kaplamalarında kullanılacak en uygun işlem olarak düşünülebilir. Karmaşık 3D geometriye sahip substratlar iCVD ile yüksek homojenlikle kaplanabilir ve geleneksel ıslak işlemlerin aksine çözücülerden kaynaklı

oluşan hasarlar gözlenmemektedir (Coclite vd., 2009; Gleason, 2015; Sariipek ve Karaman, 2014). iCVD yönteminde, monomer biriminin doymamış bağları, bir başlatıcı molekülün termal olarak 200-400°C gibi düşük ince tel sıcaklıklarında ayrışması sırasında üretilen serbest radikaller tarafından polimerize oldukları alt tabaka yüzeyinde monomer radikalleri oluşturmak üzere aktive edilir. Bu işlem, hem buharda hem de katı fazda, herhangi bir çözücü veya ıslak aşama olmadan gerçekleşebilen serbest radikal polimerizasyonu olarak adlandırılır. iCVD sistemindeki düşük sıcaklık koşulları kağıt, polimer, membran vb. hassas malzemelerin kaplanmasına olanak tanır. Bu nedenle, monomerlerin fonksiyonel gruplarının yüksek bir şekilde korunduğu gözlenmiştir (Coclite vd., 2009; Gleason, 2015; Aresta vd., 2012; Sariipek ve Karaman, 2014).

Buna ek olarak, üretim maliyeti, düşük reaktör sıcaklığı, 3 boyutlu geometriye yüzeylerin kaplanabilirliği, film kalınlığı ve mikroyapı kontrolü gibi parametreler dikkate alındığında, iCVD teknolojisi ile fiziksel ve kimyasal koruma amaçlı ince polimerik film üretimi mümkün kılınmıştır (Lau ve Gleason 2007). iCVD tekniğinin mekanizması dört genel adımda belirtilebilir (Lau ve Gleason 2007):

- 1) Monomer ve başlatıcının reaksiyon bölgesine (buhar fazında) taşınımı.
- 2) Serbest radikalleri oluşturmak için (buhar fazında) ısıtıcı teller ile (200-400°C) başlatıcının ayrışması.
- 3) Monomer moleküllerinin ve soğutulmuş substrat yüzeyinde (buhardan yüzeye işlem) aşama 2'de oluşturulan serbest radikallerin adsorpsiyonu.
- 4) Substrat üzerinde polimer ince film üretmek için başlatma, yayılma ve sonlandırma aşamalarını içeren serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu (yüzey işlemi).



Şekil 1. iCVD tekniğinin genel mekanizması

pGMA kaplama, önceki çalışmada iCVD sistemi kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen kaplamalar, birikimin verimli bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğine karar vermek için analiz edildi. Analiz sonuçlarına göre, yüzeyde tekdüze kalınlığa sahip ve istenen kalınlıkta kaplamaların elde edildiği kanıtlanmıştır (100 nm ile 1 µm). Aynı zamanda,

çalışmanın en önemli parçası olan polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini test etmek için askeri standartlar (ABD Askeri Standart, MIL-F-48616) kullanılmış ve farklı kimyasallarda çözünürlük, nem, suda şişme, tuz direnci ve yapışma gibi testlerden geçtiği görülmüştür. Bu sebeple, GMA'nın mekanik dayanımı bu testlerle kanıtlanmıştır (Özpirin ve Ebil 2018).

Spesifik organik gruplarla yapılan yüzey modifikasyonu, istenen yüzeyin işlevselliğini kontrol etmek için büyük öneme sahiptir. Organik fonksiyonel gruplar, floresan nanoparçacıklar gibi istenen moleküllerin, kimyasal olarak yüzeye yapışmasına veya mikro ve nanoparçacıkların yüzeyine kovalent olarak bağlanmasına olanak verir. Amin (-NH₂), karboksilik asit (-COOH), epoksi (-C₂H₃O), hidroksil (-OH) ve aldehid (-COH) yaygın fonksiyonel gruplar arasındadır. Özellikle, amin fonksiyonel yüzeyler, epoksi, aldehid, karbonil, karboksilik asit, sülfonil klorür ve azot asit gibi spesifik fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebildikleri için sensör uygulamalarında çok ilgi çekici hale gelmiştir (Xu ve Gleason, 2010; Alf vd., 2010). Herhangi bir kimyasal fonksiyonel grup ile pGMA'ya istenen işlevselliği kazandırmak için, pGMA yapısındaki epoksi grubu ile bir halka açma reaksiyonu gerçekleştirilmesi gerekir. Epoksitlerin halka açılma reaksiyonları genellikle bir birincil amin, sülfhidril veya hidroksil grubu tarafından nükleofilik saldırı ile meydana gelir ve halka açılma reaksiyon hızı kullanılan nükleofil tipine bağlı olarak yüksek ve uygulanabilir olmaktadır (Baxamusa ve Gleason, 2009; Xu ve Gleason, 2010; Sarıipek ve Karaman, 2014; Kimmins vd., 2014). Özellikle üçüncül aminler, sudaki epoksitlerin nükleofilik halka açılması için etkili katalizörlerdir ve üçüncül amin içeren kopolimer ince filmler, uygun koşullar altında epoksi grubunun nükleofilik halka açma reaksiyonları için oldukça reaktif olmuşlardır (Wu ve Xia, 2005; Barbey ve Klok, 2010; Sarıipek ve Karaman, 2014). Ayrıca, dimetil amino etil metakrilat (DMAEMA), dietil amino etil metakrilat (DEAEMA), diizopropil amino etil metakrilat (DiPAEMA) ve morfolinoetil metakrilat (MEMA) içeren kopolimerlerin epoksi halka açma reaksiyonlarında oldukça etkili olduğu görülmüştür (Yu ve Lowe 2009). Buna ek olarak, 4-amino stirende (AS) amin fonksiyonel ince film üretiminde tercih edilen monomerler arasındadır (Xu ve Gleason 2010). Literatür çalışmaları incelendiğinde, üçüncül amin grubu içeren DEAEMA ve epoksi grubu içeren GMA kullanılarak yapılan epoksi halka açılma reaksiyonunda oldukça iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Barbey ve Klok, 2010; Sarıipek ve Karaman, 2014). Bu nedenle, bu çalışmada DEAEMA iCVD sisteminde kullanılmak üzere seçilmiştir ve epoksi grubu içeren GMA ile birlikte kullanılarak kombinasyon halinde epoksi halka açılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, özellikle çözücü kullanılan ıslak kimyada, çözücülerin ve katalizörlerin neden olduğu safsızlık gibi bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Aslında bu, ıslak kimya kullanılarak yapılan fonksiyonlandırma işleminin ana dezavantajıdır. Bu durumun üstesinden gelmek için, kompleks geometrilere sahip yüzeylerin kaplanabildiği,

çözücünün neden olduğu kayıpların ortadan kaldırılabildiği ve yüksek homojenliğe sahip kaplamaların üretilebildiği ıslak sistemlere bir alternatif olan iCVD sistemi kullanılabilir.

Bu çalışmada, daha önce yapılmış literatür çalışmalarına dayanarak (Wu ve Xia, 2005; Lau ve Gleason, 2007; Sarıpek ve Karaman, 2014), seçilen substratlar üzerinde üretilen polimer filmlerin yüzey fonksiyonelleştirilme işlemi, amin ve epoksi fonksiyonel grupları arasında epoksi halka açma reaksiyonu ile gerçekleştirilmiş ve sensor uygulamaları için uygun olup olmadıkları gerekli karşılaştırmalar yapılarak araştırılmıştır. Buna ek olarak, pGMA polimerik ince filmlerin fonksiyonelleştirilmesi, sadece kaplamaların yüzeyinde epoksi grubunun halka açma reaksiyonu ile mümkündür. Çalışmanın ikinci kısmı olarak, seçilen floresan nanoparçacıkların ince filmlere tutturulması, yüzey fonksiyonlandırma işlemlerinden sonra, istenen işlevselliğin yüzeye kazandırılıp kazandırılmayacağına karar vermek için bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Floresan nanoparçacıklardan biri olan kuantum noktalar son zamanlarda sensör uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir. Özellikle biyosensör uygulamalarında kullanılan organik boyalar oldukça başarılı sonuçlar vermesine rağmen, florişildama bozulması ve düşük kuantum verim gibi bazı problemlerle karşılaşmaktadır. Kuantum noktalar, büyük absorpsiyon spektrumları, dar emisyon spektrumları, yüksek kuantum verimleri, florişildama bozulma direnci ve yüksek fotokimyasal kararlılık gibi oldukça iyi fiziksel ve floresan özelliklerinden dolayı organik boyaların karşılaştığı bu ve diğer birçok sorunun üstesinden gelebilir. Bu nedenle, kuantum noktalar hem biyolojik hem de kimyasal sensör uygulamalarında çok tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, görünür ışık, immüno-etiketleme, in vivo görüntüleme vb. uygulamalarda en çok tercih edilen kuantum noktalar, CdSe ve CdTe bazlı QD'lerdir. Özellikle amin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler için genellikle CdSe ve CdTe bazlı QD'ler seçilir çünkü bu QD'ler yapılarında karboksilik asit grubu bulundurur ve bu grup sayesinde amin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş yüzeylere bağlanma işlemi yapılan çalışmalarda oldukça başarılı bulunmuştur (Medintz vd., 2005; Xu ve Gleason, 2010; Prabhakaran vd., 2012; McElroy vd., 2014; Zhou vd., 2016). Bu nedenle, bu çalışmada, ZnCdTe QD'leri floresan nanoparçacık olarak seçilmiştir.

Elde edilen fonksiyonel kaplamaların istenilen floresan nanoparçacıkları tutma kabiliyetlerini ve bunların sensör uygulamalarında kullanım kolaylıklarını incelemek amacıyla bu çalışmada bazı analizler yapılmıştır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu bölümde iCVD sisteminde homopolimer pGMA ve pDEAEMA ile kopolimer p(GMA-co-DEAMEA) kaplamaları üretim deneyleri, epoksi halka açma reaksiyonları ve floresan

nanoparçacıkların fonksiyonel yüzeylere tutturulması süreci bazı literatür çalışmalarına dayandırılarak sırayla açıklanacaktır.

2.1 iCVD sisteminde Homo ve Kopolimer Biriktirme Deneyleri

İnce polimerik filmlerin üretilmesi için özel yaptırılmış iCVD sistemi kullanılmıştır. iCVD reaktörünün alt kısmında bir soğutma bölmesi yer alır ve reaktör tabanı sıcaklığı (substrat sıcaklığı) bir sirkülötör kullanılarak -20 ila 50°C arasında sabit tutulabilmektedir. Reaksiyon odasına yerleştirilen bir ısıtıcı tel dizisi, başlatıcının ayrışmasına neden olan termal enerjiyi sağlamak için kullanılmış olup Nikrom telleri (% 80 Ni /% 20 Cr) substrat üzerinden yaklaşık 2 veya 3 cm yukarıda tutulmaktadır. Seçilen substrat malzemesi üzerindeki polimerik ince filmler, istenilen monomerler kullanılarak iCVD sistemi ile üretilmiştir. Epoksi monomeri olarak glisidil metakrilat (GMA, Sigma-Aldrich,% 97) ve amin grubu monomeri olarak dietil amino etil metakrilat (DEAEMA, Sigma-Aldrich,% 99) seçilmiştir. Tert-bütül peroksit (TBPO, Sigma-Aldrich,% 98) başlatıcı olarak seçilmiş ve kolay karakterizasyon özelliği nedeniyle substrat malzemesi olarak kristal silikon (c-Si) kullanılmıştır.

Çalışmanın kaplama üretim kısmında, homo pGMA, pDEAEMA ve kopolimer p(GMA-co-DEAEMA) kaplama deneylerinde, monomer ve başlatıcı akış hızı, substrat ve ince tel sıcaklıkları ve ayrıca reaktör basıncı ve reaksiyon süresi, düzgün ve istenen kalınlıkta kaplamalar elde etmek için belirli değerler kullanılarak ayarlandı.

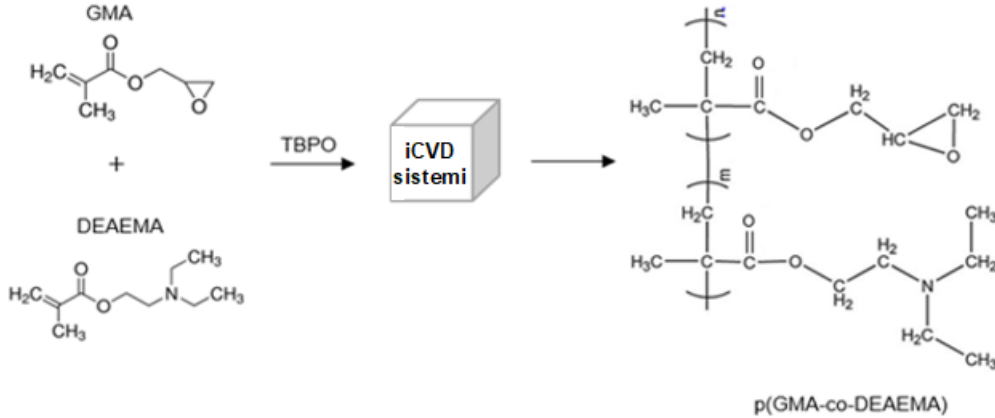
2.2 Epoksi Halka Açma Reaksiyonları

Bu çalışmada, floresan nanoparçacıkları yüzeye bağlamak için gerekli olan epoksi halka açma reaksiyonları incelenmiş ve daha önce önerilen 3 yöntemden biri olan “Islak yöntem ile modifiyeli GMA eldesi” haricindeki sadece diğer iki yöntem odaklanılmıştır. “Islak yöntem ile modifiyeli GMA eldesi” yöntemi çok pahalı saflaştırma aşaması içermesinden bu nedenden ötürü maliyetinin karşılanamamasından ve ayrıca alternatif bir yöntemin olmaması durumundan dolayı bu çalışmada uygulanamamış fakat diğer 2 yöntemle gerekli sonuçlar alınarak karşılaştırmalar yapılmış ve en etkili yöntem seçilmiştir. Epoksi halka açılma reaksiyonları ile ilgili literatür çalışmalarında gerekli incelemeler yapılmış ve ilgili çalışmalara dayanılarak bu çalışmada aşağıdaki prosedürler uygulanmıştır. Şu ana kadar yöntem 1 (iCVD ile üretilmiş kopolimer p(GMA-co-DEAEMA) kaplaması kullanarak halka açma reaksiyonu) ve yöntem 2 (pGMA homopolimerinin halka açma reaksiyonu) denenmiş ve gerekli yapısal analizler ve optik karakterizasyonlar uygulanarak bu iki yöntem arasından hangisinin sensör

performansının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneyler ve analiz sonuçları “Bulgular ve Tartışma” bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.1 Yöntem 1: Epoksi Halka Açma Reaksiyonu ile p(GMA-co-DEAEMA) Fonksiyonelleştirilmesi

Amin fonksiyonel yüzeyler, spesifik fonksiyonel gruplarla reaksiyona girme kabiliyetlerinden ötürü sensör uygulamalarında moleküllerin saptanmasında oldukça etkililerdir. Bu nedenle, amin ve epoksi grubu içeren polimerlerden oluşan ince filmlerin üretilmesi önemlidir. Referans çalışma olarak temel alınan çalışmada (Sarıpek ve Karaman 2014), üçüncül amin grubu içeren DEAEMA monomeri iCVD sisteminde kullanılmak üzere seçilmiş ve kopolimerizasyon gerçekleştirmek için GMA içeren epoksi grubu kullanılmıştır. Elde edilen ince film hem epoksi hem de amin grubunu içermesinden dolayı halka açma reaksiyonu gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2, iCVD sisteminde kopolimerizasyon yoluyla elde edilen p(GMA-co-DEAEMA) ince film kaplamanın yapısını göstermektedir.



Şekil 2. iCVD sisteminde p(GMA-co-DEAEMA) kopolimeri üretimi

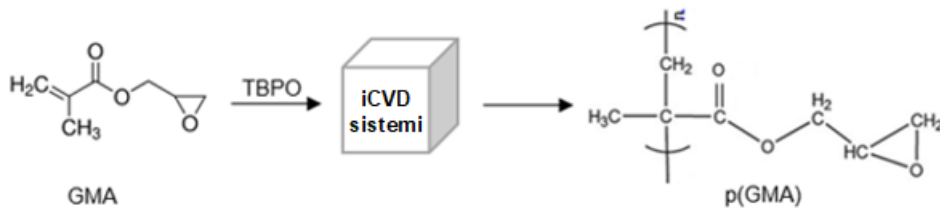
Literatür çalışmasında, epoksi halka açılma reaksiyonu için, kaplamalar oda sıcaklığında 1M anilin sulu çözeltisine batırılmış ve farklı sürelerde (30 dakika, 1 saat, 2 saat ve 4 saat) karıştırılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, kopolimer filmde üçüncül amin işlevselliğinin varlığı, modifikasyon reaksiyonlarının hızını ve derecesini önemli ölçüde arttırmıştır, özellikle 4 saatlik reaksiyon süresinden sonra, epoksi grubunun yok olması incelendiğinde dönüşüm değerine %76 oranında ulaşıldığı görülmüştür (Sarıpek ve Karaman 2014). Bu nedenle, bu çalışmaya dayanarak, p(GMA-co-DEAEMA) kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve daha sonra reflektometre cihazında filmlerin kalınlığı ölçülmüştür. Bundan sonra epoksi halka açma reaksiyonu gerçekleştirmek için benzer prosedür uygulanmış ve

reaksiyonun uygunluğu incelenmiştir. Reaktifliği karşılaştırmak için aromatik amine (Aniline, Sigma-Aldrich,% 99.5) ek olarak, kopolimer kaplamasında fonksiyonlandırma işlemi için ayrıca alifatik amin (Et3N, Sigma-Aldrich,% 99) fonksiyonel grubu kullanılmıştır ve bu prosedür açısından çalışmamızı literatür çalışmasından ayıran önemli bir bölüm olmuştur. Alifatik amin ile yapılan reaksiyon koşulları bir sonraki yöntemde açıkça belirtilmiştir. Bundan sonra, literatür çalışmasından bir diğer farklılık olarak istenen QD'lerin fonksiyonelleştirilmiş yüzeylere bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş ve işlemin sensör uygulamaları için uygunluğunu belirlemek için gerekli analizler yapılmıştır. Tüm biriktirme deneyleri, epoksi halka açılma reaksiyonları ve analiz sonuçları, sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

2.2.2 Yöntem 2: Epoksi Halka Açma Reaksiyonu ile pGMA Homopolimerinin Fonksiyonelleştirilmesi

Epoksi halka açılma reaksiyonlarının ikinci yöntemi olarak, bu çalışmada homopolimer pGMA yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılmıştır. Referans olarak temel alınan literatür çalışmasında (Allmer vd. 1989), glisidil metakrilat (GMA) ve glisidil akrilat (GA) monomerlerinin aşılacağı düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kaplamanın yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi incelenmiştir. Epoksi halka açılma reaksiyonları için, monomerlerle aşılmuş LDPE örnekleri anilin ve propilamin ile reaksiyona sokulmuştur. Sonuçlara göre özellikle GA aşılmuş LDPE kaplama fonksiyonelleştirmesi, 4 saat reaksiyon süresi boyunca yaklaşık %96 epoksi grubunun kaybolduğunu ve amin grubu kaynağı olarak propilaminin kullanıldığını gösterirken, anilin ile reaksiyonu sonucunda epoksitlerin sadece %50'sinin 4 saat sonra kaybolduğunu göstermişlerdir (Allmer vd.1989).

Bizim çalışmamızda bu literatür çalışmasından bir fark olarak, işlevselleştirilecek yüzey iCVD sisteminde c-Si substratı üzerinde homopolimer pGMA kaplaması olarak üretilmiştir ve işlem Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. iCVD sisteminde GMA monomerinden pGMA homopolimeri üretimi

Daha sonra 1. yöntemde olduğu gibi aromatik ve alifatik amin fonksiyonel grupları kullanılarak epoksi halka açma reaksiyonları uygulanmıştır. Alifatik amin reaksiyonu için literatür çalışmasındaki reaksiyon koşulları kullanılmış ve 2M alifatik amin/ethanol çözeltisine

homopolimer pGMA kaplamaları daldırılarak 60°C'de yaklaşık 2 saat karıştırılarak tutulmuşlardır (Allmer vd. 1989). Aynı şekilde 1. yöntemde olduğu gibi QD'lerin fonksiyonelleştirilmiş yüzeylere bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş ve işlemin sensör uygulamaları için uygunluğunu belirlemek için gerekli analizler yapılmıştır. Literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldıklarında her iki yöntemde de uygulanan işlem değişiklikleri açıkça görülmekte ve bu göz önünde tutulduğunda, uygulanan işlemler açısından bu çalışmaya özgünlük ve yenilik katıldığı görülmektedir. Tüm deney ve analiz sonuçları, sonuçlar ve tartışma bölümünde gösterilmiştir.

2.3 Fonksiyonel İnce Filmlere QD Bağlama İşlemi

Bu çalışmada sensör uygulamaları için oldukça önemli bir yere sahip olan QD bağlama işlemi için ZnCdTe QD'ler seçilmiştir. Bağlama işleminde iCVD sisteminde c-Si üzerinde üretilen kaplamalar QD-su çözeltisine daldırılmış ve yaklaşık 2-3 saat boyunca 60°C'de tutulmuştur (Xu ve Gleason 2010). Kaplamalara bağlanamayan kuantum noktalarını gidermek için, kaplamalar deiyonize su ile yıkanıp ve vakum altında kurutulmuştur. Xu ve Gleason çalışmasında, poliaminostiren (pAS) homopolimerini iCVD sisteminde ürettikten sonra bu yüzeye CdSe QD bağlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında floresan mikroskopi ve fotoluminesans analizleri yapılmış ve sonuçlar CdSe QD'lerinin film yüzeylerinde bulunduğunu açıkça göstermiştir. Bu aslında kaplamanın önemli derecede reaktif amin fonksiyonel grup yoğunluğuna sahip olduğunu doğrulamıştır (Xu ve Gleason 2010 Xu ve Gleason (2010). Bu sonuca göre, amin esaslı fonksiyonel kaplama filmlerinin sensör uygulamalarında kullanım için oldukça uygun filmler olarak kabul edilebileceği söylenebilir.

2.4 Karakterizasyonlar

Kaplama işlemi iCVD sisteminde gerçekleştirildikten sonra, kaplanmış ince filmlerin kalınlık ölçümü için reflektometri cihazı (Mprobe-Vis20 sistemi) kullanıldı. Bu sistemin spektral aralığı 400-1100 nm'dir ve ayrıca ölçüm kalınlık aralığı 15nm-50µm'dir. Kalınlık, kırınım indisi ve yüzey pürüzlülüğü TF Companion yazılımı ile hesaplanmıştır. Polimerizasyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilemediğini, diğer bir deyişle monomer birimlerinin serbest radikal polimerizasyon reaksiyonuna tam olarak katılıp katılmadığını araştırmak için Perkin Elmer-UATR Two Spektrometre kullanılarak Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. Kaplanmış silikon substratların FTIR spektrumları 450-4000 cm⁻¹ tarama aralığı arasında ve 4 cm⁻¹ çözünürlükte toplanmıştır. Temas açısı ölçümü, iCVD sistemi ile üretilmiş ve halka açma reaksiyonları ile fonksiyonel hale getirilmiş olan film yüzeylerinin

ıslanabilirlik özelliklerini (hidrofiliklik ve hidrofobiklik) araştırmak için yapılmıştır. Bu ölçüm için Theta Optik Tansiyometre cihazı kullanılmış olup, test sıvısı olarak saf su seçilmiş ve kaplama yüzeylerine 5 µl su damlatılarak 1 dakika boyunca statik temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Filmlerin kimyasal bileşimi FTIR analizine ek olarak aslında ilk başta X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizi yapılarak desteklenmesi amaçlanmıştır fakat İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde (İYTE) XPS cihazında meydana gelmiş olan arızanın proje süresince giderilememiş olması nedeniyle XPS analizi yapılamamıştır. XPS analizini yaptırabilmek için dışarıdan hizmet alımı için fiyat alınmış ancak bütçenin de yeterli olmadığı görülmüştür. Bu durumdan ötürü XPS analizi yerine filmlerin kimyasal bileşimlerinin araştırılması için FTIR analizine ek olarak Energy-Dispersive X-ray Spektroskopisi (EDX) analizi yapılmasına karar verilmiştir. Bu analiz için FEI QUANTA 250 FEG: EDX Dedektörü (Oxford Aztec) kullanılmıştır. İlk olarak, iCVD sisteminde kaplanmış olan filmlerin yüzeylerinde kimyasal elementlerin nispi yoğunluğu incelenmiş daha sonra epoksi halka açılma reaksiyonları sonrası ve fonksiyonelleştirilmiş filmlere QD bağlandıktan sonra gerekli incelemeler yapılmıştır.

Kaplamaların yüzeyinde kuantum noktalarının varlığını araştırmak için floresan mikroskopi analizi yapılmış ve bu analiz için ZEISS-OBSERVER Z1 cihazı kullanılmıştır. Eksitasyon ve emisyon dalga boyu aralıkları analizde ZnCdTe QD'leri için sırasıyla 300-350 nm ve 500-550 nm olarak kullanılmıştır. Ayrıca Floresan Spektrometre analizi için FS5 Spektrofluorometre Edinburgh Enstrümanı kullanılmış olup, uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 350 nm ve 575 nm olarak kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 iCVD Sistemi ile pGMA, pDEAEMA Homopolimerleri ve p(GMA-co-DEAEMA) Kopolimer Üretimi

Bu çalışmada, iCVD sistemi kullanılarak yüzeyde homojen ve istenilen kalınlıkta kaplama üretmek için öncelikle homopolimer kaplama deneyleri belirli parametreler değiştirilip onlar dışındakiler sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. iCVD sisteminde, kaplamalar başlatıcının monomere olan akış oranından, T_{substrat} , $T_{\text{ince tel}}$ ve reaktör basıncından etkilenmektedir. Bu nedenle literatür çalışmalarından kaliteli film kaplamaları elde etmek için uygun kaplama koşul değerleri seçilmiştir. Aşağıdaki tablolar, reflektometre cihazında ölçülen iCVD sisteminde üretilmiş olan pGMA ve pDEAEMA homopolimerinin ve bunların kopolimer kaplamalarının

sonuçlarını göstermektedir. Her deney için uygun kaplama parametrelerini bulduktan sonra, homo ve kopolimer kaplamalar için bazı parametre etkileri de tartışılıp tabloda belirtilmiştir.

pGMA homopolimeri için istenen kaplamaları elde etmek amacıyla reaktör basıncının etkisi incelenmiş ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre reaktörün içindeki basıncın artmasıyla belirli bir aralıkta kaplama kalınlığının arttığı gözlenmiştir, ancak çok düşük ve yüksek basınçlarda reaktör yan yüzeylerinde istenmeyen kaplama oluşması veya yoğunlaşma olması gibi durumlarla karşılaşılabilineceği görülmüştür. pDEAEMA kaplama deneylerinde zaman parametresi değiştirilmiş ve kaplamanın kalınlığı üzerindeki etkisi gözlenirken, diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre, reaksiyon süresi arttığında, kaplama kalınlıklarının da beklenildiği gibi arttığı görülmüştür.

Tablo 1. pGMA ve pDEAEMA homopolimer deney sonuçları

Monomer	GMA			DEAEMA		
Başlatıcı	TBPO			TBPO		
F_m (sccm)	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.2
F_b (sccm)	1	1	1	0.8	0.8	0.8
T_s (°C)	35	35	35	35	35	35
T_t (°C)	330	330	330	300	300	300
Basınç (mTorr)	250	300	350	250	250	250
Substrat	c-Si	c-Si	c-Si	c-Si	c-Si	c-Si
Zaman (dk)	30	30	30	20	30	60
Kalınlık (nm)	378±4	582±2	640±5	119±1	312±1	460±5

Yine kopolimer p(GMA-co-DEAEMA) kaplamalarının gerçekleştirilmesi için ilgili literatür çalışmaları incelenmiş ve parametreler esas alınarak kararlaştırılmıştır. Kopolimer kaplama deney sonuçlarından bazıları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer deney sonuçları

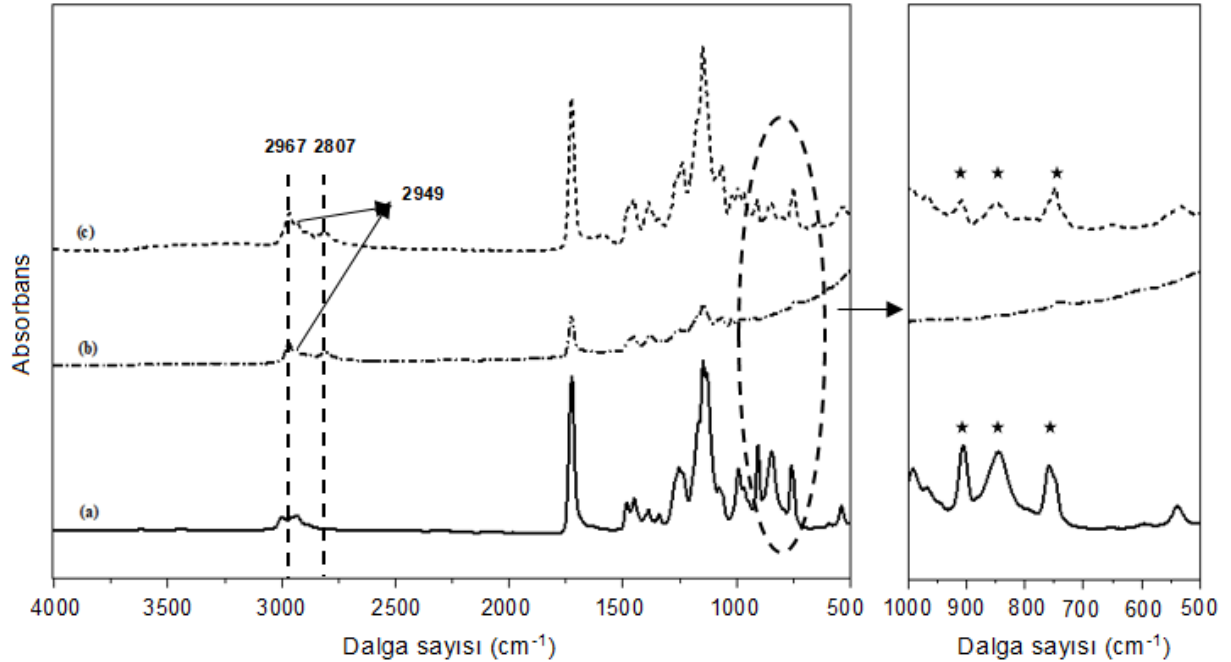
Monomer 1	GMA			
Monomer 2	DEAEMA			
Başlatıcı	TBPO			
F_{m,1} (sccm)	1	1	1	1
F_{m,2} (sccm)	0.12	0.5	0.75	1
F_b (sccm)	0.65	0.65	0.65	0.65
T_s (°C)	35	35	35	35
T_t (°C)	300	300	300	300
Basınç (mTorr)	250	250	250	250
Substrat	c-Si	c-Si	c-Si	c-Si

Zaman (dk)	30	30	30	30
Kalınlık (nm)	95±3	390±4	580±5	1400±5

Bu kopolimerizasyon deneyinde, monomer akış hızının etkisi incelenmiş ve özellikle DEAEMA akış hızları 0.12'den 1 sccm'ye değişirken, diğer parametreler sabit tutulmuştur. DEAEMA akış hızının değiştirilmesi kaplamadaki amin grubu konsantrasyonunun değişmesine yol açmakta ve bu da halka açma reaksiyonundaki kaplamaların işlevselliğini etkileyebilmektedir. Tablolara bakıldığında pGMA kaplaması için basınç değişimi, pDEAEMA kaplaması için zaman değişimi ve p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer kaplaması için DEAEMA monomerinin akış hızı değişiminin kaplamalar üzerine etkisi diğer değişkenler sabit tutularak incelenmiş ve sonuç olarak tüm bu değişkenlerin kaplamalara doğrudan etki ettiği ve özellikle kaplama kalınlığı üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar iCVD'de yapılan polimerizasyon reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve oldukça eşdağılımlı yüzeylere sahip olan kaplamalar üretildiğini göstermektedir.

3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi

Homo ve kopolimer kaplamalar için serbest radikal polimerizasyonunun c-Si substratının yüzeyinde düzgün bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğine karar vermek ve kaplama filmlerinin saflığını göstermek için pGMA, pDEAEMA homopolimer ve p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer filmler için FTIR analizi yapılmıştır ve FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir.

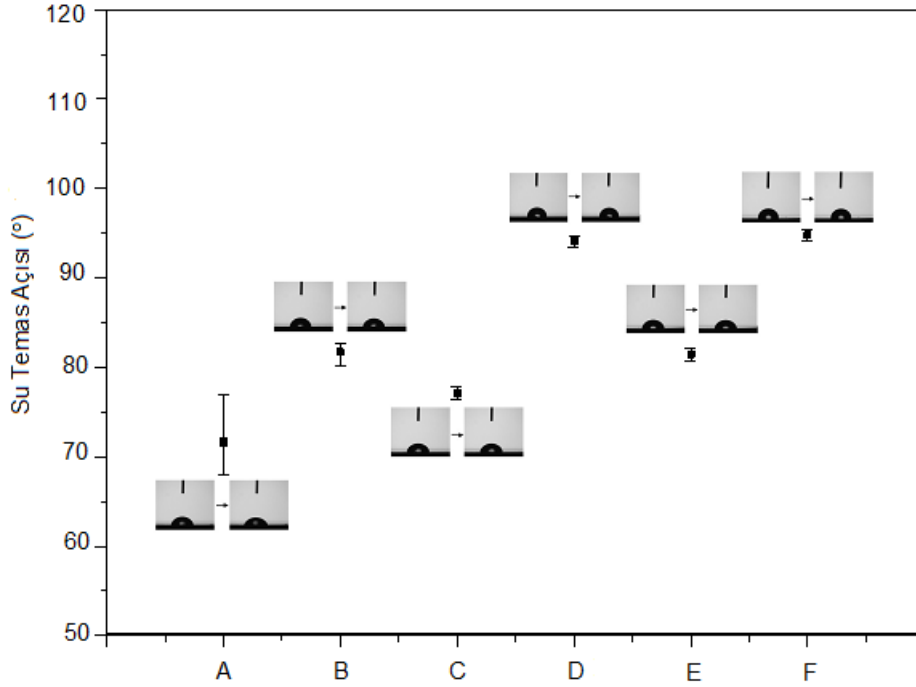


Şekil 4. a) pGMA, b) pDEAEMA, c) p(GMA-co-DEAEMA) filmlerinin FTIR spektrumları. Yıldız (*) epoksi grubu tepe noktalarını temsil eder.

iCVD sisteminde yapılan homo ve kopolimer kaplamalarının FTIR spektrumları Şekil 4'te gösterilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde hem homo hem de kopolimer kaplamaları için karakteristik metakrilat tepe noktaları açıkça görülmektedir. Bu noktalar 3000 ve 2800 cm^{-1} arasındaki belirgin karakteristik CH_2 ve CH_3 gruplarının neden olduğu C-H simetrisi ve asimetri gerilmesinden kaynaklı ve 1730 cm^{-1} 'deki karbonil grubu (C = O) gerilme titreşimi ile ilişkilidir (Gunzler ve Gremlich, 2002; Mao ve Gleason, 2004; Mao ve Gleason, 2006; Bakker, 2007; Barbey ve Klok, 2010; Karaman ve Çabuk, 2012; Saripek ve Karaman, 2014; Mohammed vd., 2014). Ayrıca, iCVD sistemi ile üretilen polimer spektrumları sadece monomer spektrumunda bulunan C=C bağları ile ilişkili tepe noktalarını içermez (Karaman ve Çabuk, 2012; Saripek ve Karaman, 2014; Mohammed vd., 2014). Örneğin, FTIR spectrumu incelendiğinde en önemli C=C bağları tepe noktası 1640 cm^{-1} 'de pGMA'da görülmediği halde sadece GMA monomer spektrumunda açıkça görülmektedir, bu durum kaplama deneyinden sonra filmde hiçbir monomer biriminin bulunmadığını kanıtlamaktadır (Bakker vd. 2007). Buna göre, yukarıdaki spektrumlarda C=C ile ilişkili herhangi bir karakteristik tepe noktası olmaması, iCVD sistemindeki polimerizasyon reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. pGMA spektrumunda, epoksi grup gerilmesine ait olan 906 , 846 ve 760 cm^{-1} 'deki karakteristik tepe noktaları homo pGMA ve p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer kaplamasında açıkça görülürken (Gunzler ve Gremlich, 2002; Mao ve Gleason, 2004; Mao ve Gleason, 2006; Mohammed vd., 2014) pDEAEMA homopolimer kaplamasında görülmemiştir bu da beklenen bir durumdur. Ayrıca, 2967 , 2949 ve 2807 cm^{-1} 'deki spesifik tepe noktaları farklı C-H titreşimlerine ve $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ fonksiyonel grubuna ait noktalardır (Barbey ve Klok, 2010; Karaman ve Çabuk, 2012; Saripek ve Karaman, 2014). Bu karakteristik noktalar sadece pDEAEMA homo ve p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer kaplamasında görülürken pGMA homopolimer kaplamasında beklenildiği üzere görülmemiştir. Sonuç olarak, özellikle kopolimer film spektrumları incelendiğinde hem epoksi hem de üçüncül amin gruplarının karakteristik tepe noktaları spektrumda istenildiği şekilde gözlenmiş ve kopolimer filmin hem GMA hem de DEAEMA bileşenlerinin birleşimiyle oluştuğu kanıtlanmıştır.

3.3 Temas Açısı Ölçümleri

iCVD sistemi kullanılarak üretilen homo ve kopolimer ince filmlerin ve epoksi halka açma reaksiyonları ile fonksiyonelleştirilmiş filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için temas açısı ölçümü yapılmış ve sonuçlar aşağıda Şekil 5'te detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 5. (A) pGMA, (B) pDEAEMA, (C) p(GMA-co-DEAEMA) su temas açıları (D ve E) p(GMA-co-DEAEMA) sırasıyla anilin ve Et₃N epoksi halka açma reaksiyonları sonrası su temas açıları ve (F) pGMA'in Et₃N epoksi halka açılması sonrası su temas açısı

Bu analizde, ölçümler 1 dakika boyunca alınmış ve bu süre zarfında su damlacığının boyutundaki değişimler yukarıdaki grafikte verilmiştir. Literatürde pGMA ve pDEAEMA'nın homo ve kopolimer filmlerinin temas açısı ölçümleri ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde, GMA'in DEAEMA gibi amin grubu içeren polimerlerden daha hidrofilik yapıda olduğu görülmüş ve yapılan bu analizde hem pGMA hem de pDEAEMA filmleri için beklenen sonuçlar elde edilmiştir (Allmer vd., 1989; Sarıipek ve Karaman, 2014). Sırasıyla $71.6 \pm 4^\circ$ ve $81.7 \pm 1^\circ$ olarak elde edilen pGMA ve pDEAEMA homopolimerlerinin temas açısı sonuçları literatür çalışmalarıyla bire bir örtüşmektedir. Kopolimer temas açısı değerleri, beklendiği gibi homopolimer sonuçları arasında, $77.1 \pm 0.7^\circ$ olarak bulunmuştur. iCVD'de üretilmiş kaplama filmlerinin ölçümlerine ek olarak, p(GMA-co-DEAEMA) kopolimeri ve pGMA homopolimer kaplamalarına epoksi halka açma reaksiyonları uygulandıktan sonra da gerekli temas açısı analizi gerçekleştirilmiştir. Test edilen tüm homo ve kopolimer filmler, fonksiyonel grupların varlığına bağlı olarak oldukça farklı temas açısı değerleri vermiştir.

Epoksi halka açma reaksiyonlarında iki farklı fonksiyonel grup reaktif alifatik amin (Et₃N) ve daha az reaktif aromatik amin (anilin) kullanılmıştır. Yukarıda verilen grafikteki sonuçlara göre, fonksiyonelleştirilmiş kopolimer yüzeyin aromatik amin ile temas açısı değeri $94.1 \pm 0.65^\circ$

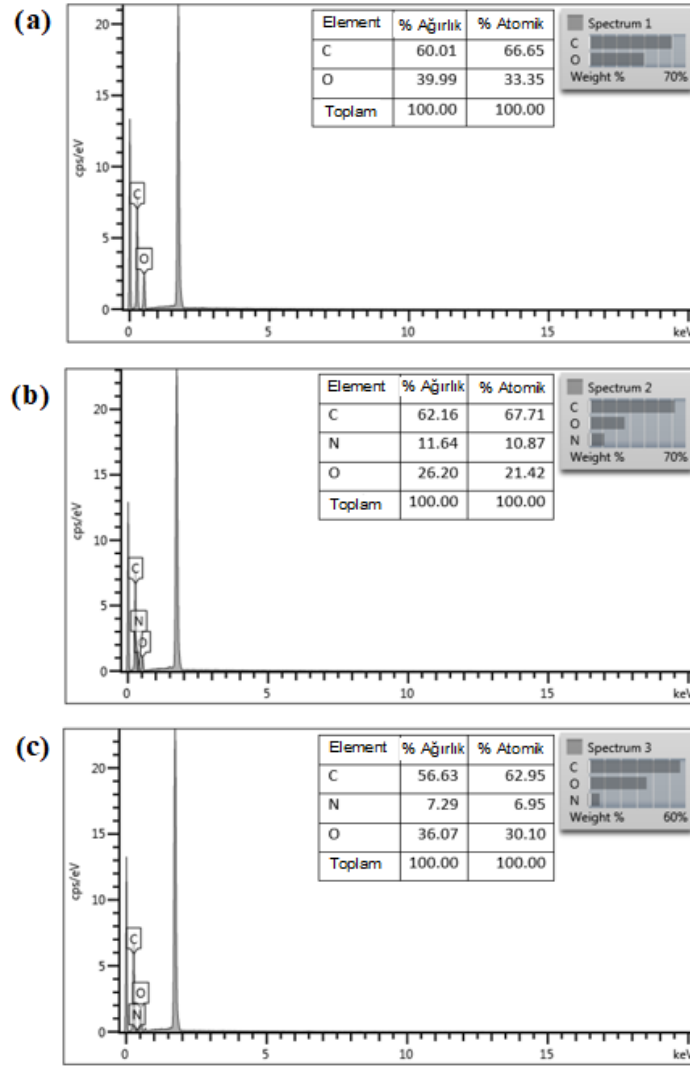
olarak bulunurken, alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş yüzey için $81.5 \pm 0.65^\circ$ değerine ulaşılmıştır. Bu beklenen sonuçlardandır çünkü, her iki amin fonksiyonel grubu da, düşük yüzey enerjili bileşenler oldukları için kopolimer kaplamaların su temas açısı değerini arttırmışlardır (Bayramoglu vd., 2013; Saripek ve Karaman, 2014; d'Ischia ve Ruiz-Molina, 2018). Bu sonuçlarda kopolimerlerin epoksi halka açma reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

Bunun yanı sıra, anilin ile fonksiyonelleştirilmiş yüzey temas açısı değeri Et_3N 'den daha yüksek bulunmuştur, çünkü aromatik aminler gibi alifatik aminlerde de halkaya doğrudan bağlanan amino grupları vardır ancak farklı olarak alifatik aminlerde reaksiyona girmemiş amin kuyruğunun varlığı yüzey ıslanabilirliğini başka bir deyişle hidrofiliği arttırmaktadır, bu nedenden dolayı anilin aksine Et_3N ile daha düşük temas açısı değerlerine ulaşılmıştır (Bayramoglu vd., 2013; Shanmugharaj vd., 2013; d'Ischia ve Ruiz-Molina, 2018). Bu çalışmada, kopolimer kaplamaları için hem alifatik hem de aromatik aminle fonksiyonelleştirme başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş, pGMA homopolimer kaplaması için ise sadece alifatik amin ile fonksiyonelleştirme işlemi başarılı bir şekilde yapılabilmektedir, çünkü aromatik amin fonksiyonelleştirme işleminde kaplama yüzeyden ayrılmış, bu nedenle de anilin ile fonksiyonelleştirilmiş pGMA homopolimer kaplama için analiz uygulanamamıştır. Ayrıca, temas açısı ölçüsü analizi için Et_3N fonksiyonel pGMA kaplama sonucu şekilde verilmiştir.

pGMA yüzeyinin sonucu incelendiğinde Et_3N ile yapılan fonksiyonelleştirme işleminden sonra temas açısı değerinin arttığı görülmüş ve bu sonuç fonksiyonelleştirmenin doğru bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bütün temas açısı sonuçlarına bakıldığında sonuç olarak, alifatik ve aromatik aminlerle epoksi halka açılma reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Sensör uygulamalarında, uygulamaya bağlı olarak yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik olması ya da en azından belirli bir seviyeye kadar kontrol edilebilir olması gerekebilir. iCVD ile üretilen kopolimer filmlerin yüzey enerjileri, kopolimer kompozisyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir ve bu temas açısının iCVD üretim sürecinde monomer akış hızlarının değiştirilmesi ile kontrol edilebilmesini mümkün kılmaktadır.

3.4 Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi (EDX) Analizi

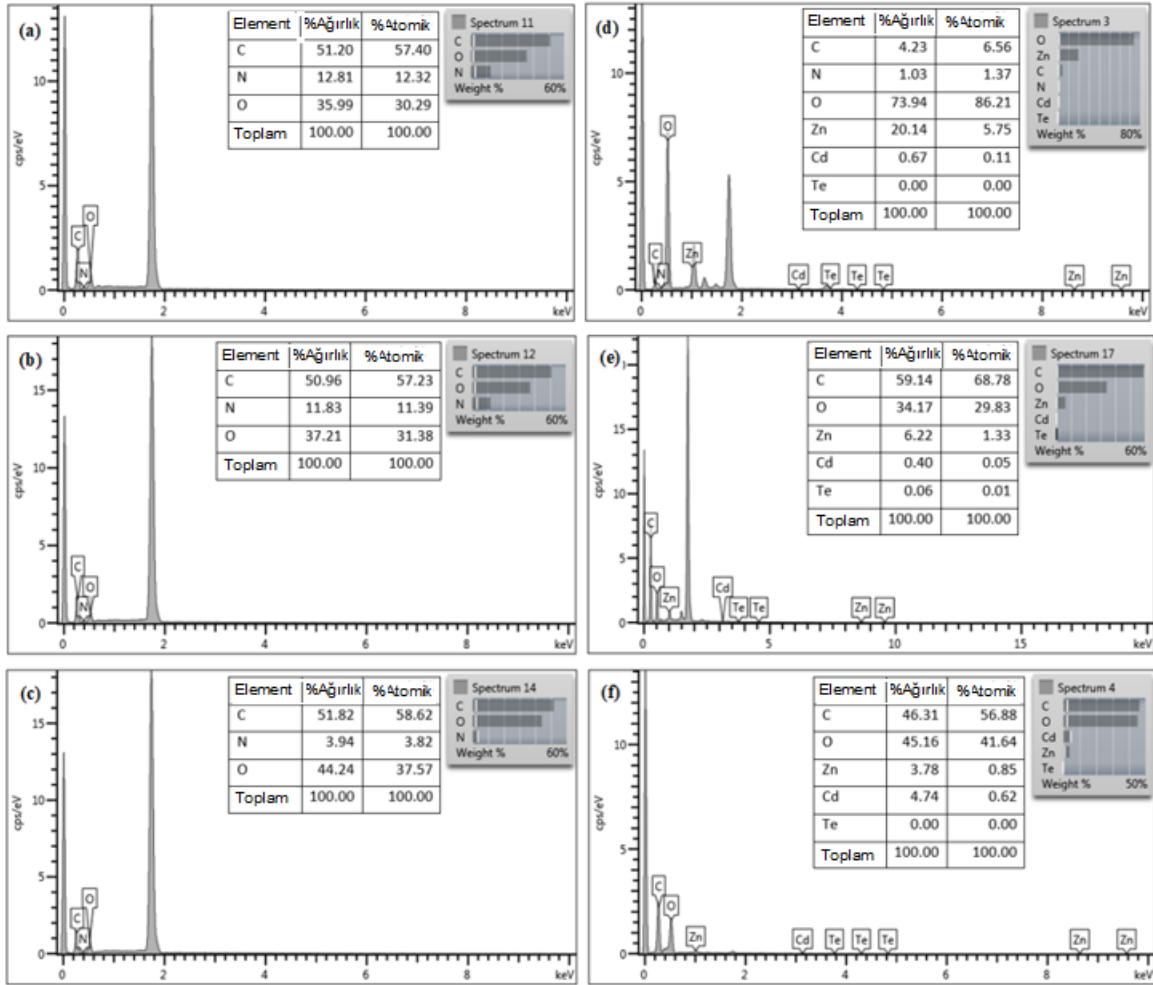
Bu çalışmada, iCVD sistemiyle kaplamaların üretilmesinin ardından, epoksi halka açılma reaksiyonları öncesi ve sonrasında ve QD bağlama işlemi sonrasında filmlerde hangi kimyasal elementlerin bulunduğunu belirlemek için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi (EDX) analizi yapılmış ve göreceli olarak kimyasal elementlerin varlığı bu analitik teknik ile hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki şekil ve tablolarda gösterilmiştir.



Şekil 6. (a) pGMA, (b) pDEAEMA homopolimerleri ve (c) p(GMA-co-DEAEMA) kopolimerinin EDX spektrumları

Analiz sonuçları incelendiğinde, pGMA homopolimer filminde nitrojen gözlenmemiş, yapısındaki amin grubuna bağlı olarak beklenildiği gibi pDEAEMA homopolimeri ve p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer kaplamalarında ise varlığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca, oksijen miktarının azalması ve nitrojenin artması iCVD sisteminde kopolimerizasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Allmer vd., 1989; Saripek ve Karaman, 2014). Bunun yanına, yukarıdaki her spektrumda, oldukça yüksek bir pik gözlenmiştir ve bu pik iCVD sisteminde üretilen polimer filmlerin substratı olarak kullanılan c-Si'den kaynaklanan ve silisyuma (Si) aittir. Bu nedenle kimyasal elementlerin yüzdeleri, Si'nin yüzdesi çıkartılarak hesaplanmış ve tablolarda bu formda gösterilmiştir.

Amin fonksiyonel grupları ile gerçekleştirilmiş epoksi halka açma reaksiyonları sonrasında ve fonksiyonelleştirilmiş yüzeylere QD bağlama işlemi ardından EDX analizi tekrarlanmış ve sonuçları aşağıda Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. (a) p (GMA-co-DEAEMA) anilin, (b) p(GMA-co-DEAEMA) Et₃N, (c) pGMA Et₃N ile epoksi halka açma reaksiyonu gerçekleştirilmiş kaplamalar, (d-f) ZnCdTe QD'ın bağlandığı (a) (b) ve (c) kaplamaları.

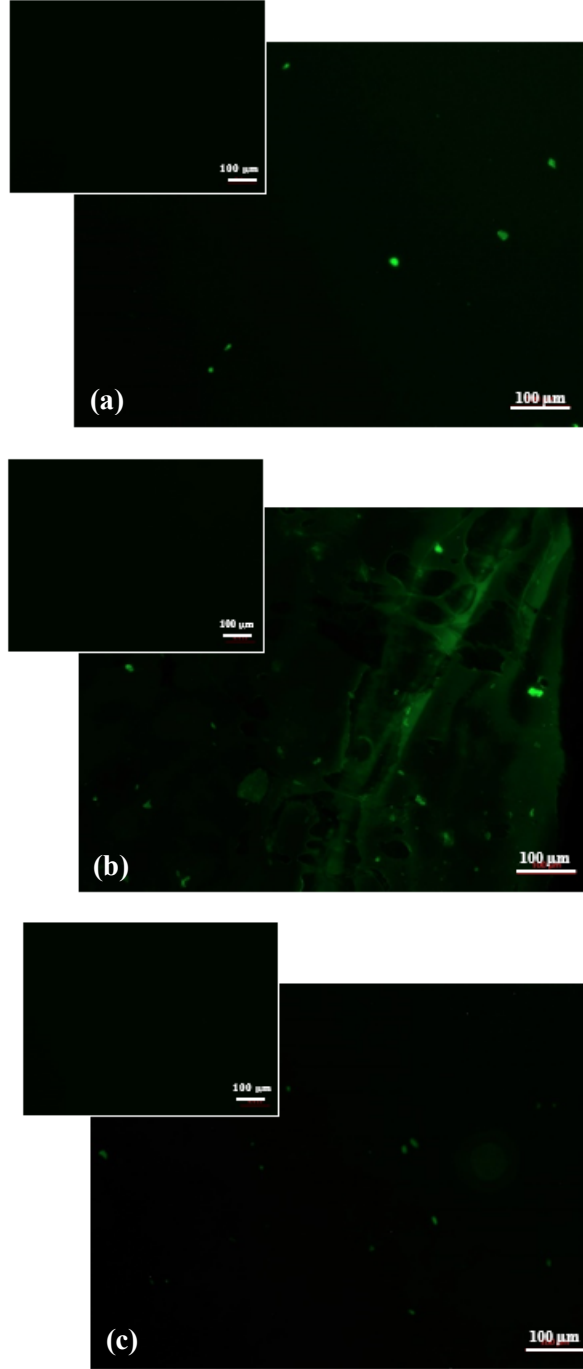
Epoksi halka açma reaksiyonlarının ardından EDX analizi tekrarlanmış ve sonuçlar şekil a, b ve c'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, amin fonksiyonel gruplarının yüzeylere bağlanması nedeniyle halka açma reaksiyonu öncesindeki yüzeyler ile bağlanma sonrası karşılaştırıldığında nitrojen oranının arttığı ve oksijen elementinde de halka açma reaksiyonundan dolayı bir artış olduğu gözlenmiştir. Buna göre epoksi halka açma reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiği EDX analiz sonuçlarına bakılarak söylenebilir. Bunun yanında kopolimer kaplamalarında nitrojen elementinin pGMA homopolimer kaplamasına oranla çok daha fazla olduğu görülmüş bu da epoksi halka açma reaksiyonlarında amin grubu içeren kopolimer kaplamasının homopolimere göre daha reaktif olduğunu göstermektedir. QD bağlama işlemi epoksi halka açma reaksiyonu ardından gerçekleştirilmiş ve sonrasında EDX analizi tekrar edilmiştir ve sonuçları şekil d, e ve f'de gösterilmiştir. Bu

sonuçlara göre hem homo hem de kopolimer kaplama yüzeylerinde QD nanoparçacıklarının tüm yüzeye tutunmak yerine bölgesel tutunmalar gösterdiği görülmüş ve bazı bölgelerde de yığın halinde toplandıkları gözlenmiştir. Bunun yanı sıra sonuçlar göstermektedir ki hem homo hem de kopolimer kaplamalarında QD nanoparçacıkların yüzeye tutunması gerçekleşmiş fakat özellikle kopolimer kaplamalarında daha başarılı sonuçlar elde edildiği ve literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında da beklenen sonucun alındığı görülmüştür (Yu ve Lowe, 2009; Saripek ve Karaman, 2014).

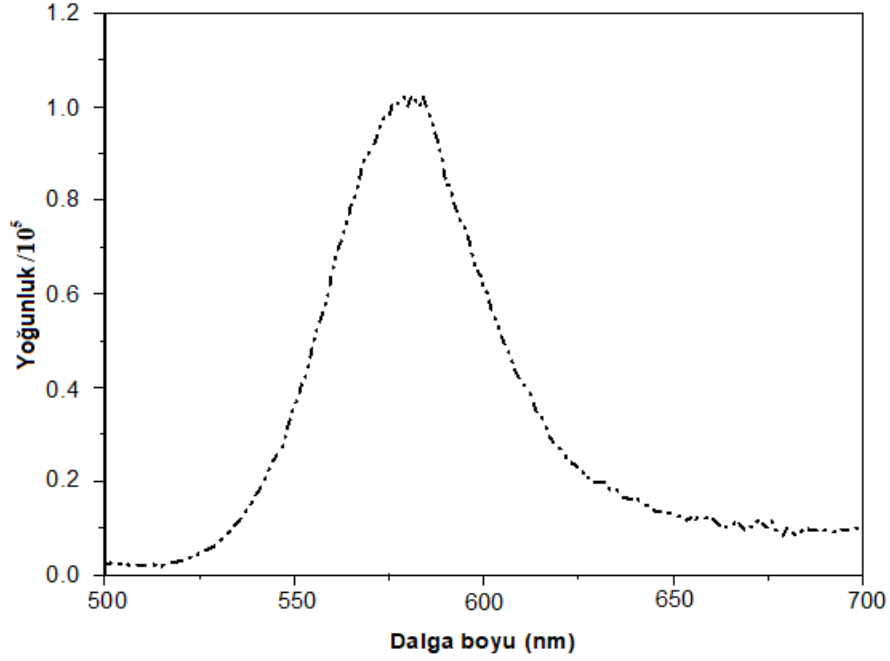
3.5 Floresan Mikroskopi ve Spektrometre Analizi

Alifatik ve aromatik amin fonksiyonel gruplarının reaktivitelerini sürdürüp sürdürmediklerini ve istenen nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmiş yüzeye başarılı bir şekilde tutunup tutunmadıklarını belirlemek için karboksilik asit yüzey gruplarına sahip ZnCdTe kuantum noktaları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve detayları gereç ve yöntem kısmında ayrıntılı bir şekilde verilmiş olan QD bağlama işlemi ardından floresan mikroskopi ve spektrometre analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu kısmı oldukça önemlidir, çünkü bu çalışmada ki asıl amaç, farklı algılama uygulamaları için kullanmak üzere en etkili QD bağlı kaplamaların oluşturulmasını sağlamaktır. İlk olarak yapılmış olan floresan mikroskopi analiz sonuçları Şekil 8' verilmiştir.

Şekil 8'de bağlanmamış yüzeyler ile bağlandıktan sonraki yüzeyler arasındaki farklılık kopolimer kaplamalarında oldukça belirgin şekilde gözlenirken homopolimer pGMA kaplamasında belli belirsiz olarak gözlenmektedir. Özellikle alifatik amin (Et_3N) ile fonksiyonlandırılmış yüzeye QD nanoparçacıkların tutunması aromatik amin (anilin) ile fonksiyonlandırılmış yüzeye göre daha fazla gerçekleşmiş bu da floresan mikroskopi resminde oldukça net bir şekilde görülmüştür. Bu sonuçlara göre, alifatik amin (Et_3N) fonksiyonel grubunun aromatik amin (anilin)'e göre reaktivitesinin daha fazla olduğu ve bu nedenle de QD nanoparçacıklarının Et_3N ile fonksiyonlandırılmış yüzeye daha fazla tutunduğu sonucuna ulaşılmaktadır. pGMA homopolimer kaplamasının ise amin grubu içeren kopolimer kaplamasına göre daha düşük reaktiviteye sahip olması nedeniyle QD nanoparçacık tutuculuğu oldukça zayıf olduğu görülmüştür. Hem EDX hem de floresan mikroskopi analiz sonuçları, p(GMA-co-DEAEMA) gibi amin grubu içeren kopolimer kaplamaların sensör uygulamalarında kullanım için pGMA homopolimer kaplamalarından çok daha etkili ve uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. ZnCdTe QD nanoparçacıklarının tutunduğu (a) anilin ile fonksiyonlandırılmış p(GMA-co-DEAEMA), (b) Et₃N ile fonksiyonlandırılmış p(GMA-co-DEAEMA) ve (c) Et₃N ile fonksiyonlandırılmış pGMA kaplamasının floresan mikroskopi görüntüsü. (a), (b) ve (c) 'nin sol üst köşesine yerleştirilen görüntüler, yüzeye bağlı QD olmadığı arka planları temsil eder.



Şekil 9. ZnCdTe QD bağlı Et₃N ile fonksiyonelleştirilmiş p(GMA-co-DEAEMA) kaplama yüzeyinin floresan spektrometresi sonucu

Floresan mikroskopi analizi sonrasında QD nanoparçacıkların yüzeydeki varlığının incelenmesi amacıyla anilin ve Et₃N ile fonksiyonelleştirilmiş kopolimer ve sadece Et₃N ile fonksiyonelleştirilmiş pGMA kaplamasına Floresan Spektrometre analizi uygulanmış fakat yeterli sinyal sadece Et₃N ile fonksiyonelleştirilmiş kopolimer kaplamasında elde edildiği için yukarıda sadece onun sonucuna yer verilmiştir. Yukarıdaki floresan spektrometre analiz sonucu incelendiğinde görülüyor ki ZnCdTe QD nano parçacıklarının yüzeye tutunması başarılı bir şekilde gerçekleşmiş ve yaklaşık 570-575 nm civarında dalga boyunda yayılım gerçekleşmiştir. Bu değer literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında CdTe QD'ın değeriyle aynı olduğu görülmüş ve sonuçların doğruluğu desteklenmiştir. Yukarıdaki sonuca göre, yüzeydeki QD'lerin varlığı, floresan görüntülerine ek olarak bu analiz ile desteklenmiştir ve ayrıca, alifatik aminin (Et₃N) ve yüzey işlevselliği için kopolimer film içeren aminin diğerlerine oranla yüksek reaktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışmada aslında yüzey fonksiyonlandırılmasının yanı sıra hacimsel fonksiyonlandırma (bulk functionalization) yapılması ve bu iki yöntem arasında sinyal/gürültü oranı bazında karşılaştırılma yapıp hangi yöntemin daha başarılı olduğunun belirlenmesi de amaçlanmıştır. Fakat hacimsel fonksiyonlandırma işlemi sonrası (monomerin fonksiyonlandırılması) gereken saflaştırma işlemi için Flash Kromatografi sisteminin kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu sistemle yapılacak saflaştırma için gereken karışım miktarının (hacimsel) proje için fazla olması ve hizmet alımı ile saflaştırma işleminin İYTE dışında yapılmasının bütçe açısından yüksek olması, hacimsel fonksiyonlandırma işleminin gerçekleştirilmemesine neden olmuştur. Bu yöntemin

yapılmaması nedeniyle yüzey fonksiyonlandırma yöntemi ile arasında bir karşılaştırma yapılmaması ortadan kalkmış bu nedenle de sinyal/gürültü oranı bazında yapılması planlanan karşılaştırma yapılamamıştır.

Literatür çalışmalarında, birincil veya ikincil alifatik aminler reaksiyonları sonucunda tersiyer amin grubunun oluşumuna neden olup bu gruplar da epoksitlerin polimerizasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedirler. Bu nedenle birincil ve ikincil alifatik aminler epoksit polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmak için tercih edilirler. Bunun aksine, birincil veya ikincil aromatik aminlerin epoksitlerle reaksiyonlarında oluşan gruplarının epoksit polimerizasyonunu katalize edemediği görülmüştür ve bu epoksit reaksiyonları için oldukça önemli bir noktadır. Buna ek olarak, çalışmalar üçüncül aminlerin kendileri tarafından epoksit polimerizasyonlarını katalizleyebildiklerini ve kütleme maddeleri olarak da kullanılabileceklerini göstermiştir (Enikolopiyan 1976). Ayrıca, üçüncül amin içeren kopolimer kaplamalar, amin içermeyen kaplamalara kıyasla epoksit reaksiyonlarının reaktivitesini artırır ve bunun yanında alkoller de, epoksitin polimerizasyonunun yüksek reaksiyon hızında gerçekleşmesini sağlamaktadırlar (Enikolopiyan, 1976; Barbey ve Klok, 2010; Saripek ve Karaman, 2014). Literatürde elde edilen tüm bu bilgiler, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak değerlendirilmiş ve halka açma reaksiyonları hakkında beklenen sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Bu çalışmada, hem aromatik (anilin) hem de alifatik (Et_3N) amin fonksiyonel grupları ile üçüncül amin içeren kopolimer kaplama kullanılarak epoksi halka açılma reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Beklendiği gibi, alifatik aminin epoksi halka açılma reaksiyonlarındaki reaktivitesi aromatik olandan daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürden elde edilen bilgilerle doğrulanmıştır. Buna ek olarak, amin kaynağı içermeyen homopolimer kaplama epoksi halka açma reaksiyonlarında kullanılmış ve aromatik amin (anilin) ve alifatik amin (Et_3N) ile katalize edilmiştir. Anilin ile reaksiyonunda polimer filmin substrat üzerinden ayrılması nedeniyle herhangi bir analiz yapılamamıştır. Bununla birlikte, reaksiyon alifatik amin ile gerçekleştirildiğinde istenen sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçları da desteklemiştir. Bu sonuçlara göre, epoksi halka açma reaksiyonlarını amin fonksiyonel gruplarıyla gerçekleştirmek için ya üçüncül amin içeren filmlerin ya da alkol içeren reaksiyon ortamının gerekli olduğu ve alifatik amin reaktivitesinin aromatik olanlara göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

4. SONUÇ

Fonksiyonel polimerik filmler sensör uygulamalarında oldukça ilgi görmektedir. Bu çalışmada, iCVD polimerizasyon süreci ile üretilen polimerik filmlerinin fonksiyonelleştirilmesi, önerilen 2 farklı epoksi halka açma reaksiyon yöntemi izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu

çalışmanın temel amacı, epoksi halka açma reaksiyonu açısından en etkili prosedürü bulmaktır. Sensör uygulamalarında arzu edilen durum epoksi dönüşümünün, yüzey ve floresan nanopartiküller arasındaki etkileşimin de yüksek olmasıdır.

FTIR analiz sonuçları, homo ve kopolimer kaplamaların polimerizasyon reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve homojen ve istenen kaplama filmlerinin iCVD sistemi yoluyla gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. Temas açısı sonuçları incelendiğinde, pGMA ve pDEAEMA homopolimerlerinin temas açısı değerleri sırasıyla $71.6 \pm 4^\circ$ ve $81.7 \pm 1^\circ$, kopolimer değerleri beklendiği gibi homopolimer sonuçları arasında $77.1 \pm 0.7^\circ$ olarak bulunmuştur.

Bu çalışmanın ikinci bölümü olarak, epoksi halka açılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Raporda açıklanan referans çalışmalarına dayanarak, başlangıçta, kopolimer kaplamanın halka açma reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve literatür çalışmasından farklı olarak, aromatik amin fonksiyonelleştirmesinin yanı sıra alifatik amin fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler oluşturulmuş ve her ikisi için ZnCdTe QD bağlama işlemi uygulanmıştır. Daha sonra halka açma reaksiyonunda hangisinin daha reaktif olduğunu bulmak için bu iki amin fonksiyonel grup için sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca, ikinci yöntemde, fonksiyonelleştirilecek yüzey, iCVD sisteminde c-Si substratı üzerinde homopolimer pGMA kaplaması olarak üretilmiş ve daha sonra epoksi halka açma reaksiyonu referans alınan literatür çalışmasındaki gibi uygulanmıştır.

Bu çalışmada homopolimer pGMA kaplamanın kullanılması, hem ilk yöntemde kopolimer kaplamasının kullanılmasından dolayı hem de ikinci yöntemde iCVD kullanılarak polimer kaplaması üretilmesiyle farklılık yaratmıştır. Ayrıca sonuçlar, homo veya kopolimerin hangisinin halka açma reaksiyonu için daha uygun olduğuna karar vermek üzere birinci yöntemle elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Birinci yöntemde olduğu gibi, ikincisinde de halka açma reaksiyonlarında iki farklı amin fonksiyonel grubu kullanılmış, ancak aromatik amin fonksiyonelleştirmesi reaksiyon esnasında kaplamaların yüzeyden ayrılması ve gerekli analizler yapılamaması nedeniyle doğru bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle sadece alifatik amin fonksiyonelleştirmesi ile yapılan çalışma başarı ile sonuçlanmıştır. Bunun sonucu olarak, ZnCdTe QD bağlama işlemi sadece alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş homopolimer pGMA yüzeylerine uygulanabilmiştir. Referans alınan literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında farklı yöntemlerin uygulanmış olması ve ayrıca kullanılan kimyasal çeşitliliği nedeniyle bu çalışmanın oldukça yenilikçi olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan analitik tekniklerin sonuçlarına bakıldığında, sensör uygulamaları için en uygun ve etkili yöntemin, birinci yöntem olduğu sonucuna varılmıştır, çünkü üçüncül amin içeren kopolimer p(GMA-co-DEAEMA) ince filmlerin epoksi grubunun nükleofilik halka açma reaksiyonlarında uygun koşullar altında homopolimer pGMA

kaplamasından çok daha reaktif ve etkili olduğu açıkça görülmüştür. Özellikle temas açısı ve EDX sonuçları incelendiğinde, fonksiyonelleştirilmiş kopolimer yüzeylerinin analiz sonuçlarında nitrojen varlığı açıkça görülürken, fonksiyonelleştirilmiş pGMA kaplama yüzeylerinde çok daha az gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, floresan mikroskopi görüntülerinde fonksiyonelleştirilmiş kopolimer kaplamalar ve homopolimer kaplamalar karşılaştırıldıklarında, ZnCdTe QD'lerin fonksiyonelleştirilmiş kopolimer kaplamalarda daha geniş bir yüzey alanında bağladıkları görülmüştür.

Tüm bunlara ek olarak, ilk yöntem için analiz sonuçları kendi içinde değerlendirildiğinde, epoksi halka açma reaksiyonları için alifatik amin (Et_3N) reaktivitesinin aromatik amin (anilin) 'den çok daha yüksek olduğu ve dolayısıyla QD'lerin alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş yüzeylere bağlanma oranının da daha yüksek olduğu açıkça görülmüştür. Floresan görüntülerine ek olarak, yüzey fonksiyonelleştirme işleminde yüksek reaktiviteye sahip olmalarından dolayı alifatik amin ve amin içeren kopolimer filmin gerekliliği floresan spektrometre analizi ile de kanıtlanmıştır. Tüm bu sonuçlara göre, alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş p(GMA-co-DEAEMA) kopolimer kaplamalarının, farklı sensör uygulamalarında kullanılmalarının yüzey ve floresan nanoparçacıklar arasında diğerlerine göre daha fazla etkileşim elde edilmesinden dolayı uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışmaya ek olarak daha farklı amin fonksiyonel grupları ve farklı floresan nanoparçacıkları denenerek yüzey etkileşimleri ve farklı sensör uygulamaları için uygunlukları araştırılabilir bu çalışma yeni yöntemlerin gelişmesine katkı sağlayacaktır.

Bu kısa projenin çıktılarına dayanarak 2020 Bahar döneminde yeni bir TÜBİTAK 1001 proje başvurusu yapılacak, geliştirilen yöntem ile fonksiyonlandırılmış kopolimer ince-filmlerin kullanımıyla kimyasal / biyolojik sensörlerin geliştirilmesi hedeflenecektir.

KAYNAKLAR

Alf, M.E., et al. 2010. "Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films", *Advanced Materials*, 22 (18), 1993-2027.

Allmér, K., Hult A., and Rånby, B. 1989. "Surface modification of polymers. II. Grafting with glycidyl acrylates and the reactions of the grafted surfaces with amines", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27(5), 1641-1652.

Aresta, G., et al. 2012. "Initiated-chemical vapor deposition of organosilicon layers: Monomer adsorption, bulk growth, and process window definition", *Vacuum Science & Technology*, 30.

Bakker, R., et al. 2007. "Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate", *Surface and Coatings Technology*, 201(22–23), 9422-9425.

Barbey, R. and H.-A. Klok 2010. "Room Temperature, Aqueous Post-Polymerization Modification of Glycidyl Methacrylate-Containing Polymer Brushes Prepared via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization". *Langmuir*, 26(23), 18219-18230.

Bayramoglu, G., et al. 2013. "Poly (hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) films modified with different functional groups: In vitro interactions with platelets and rat stem cells", *Materials Science and Engineering: C*, 33(2), 801-810.

Baxamusa, S.H., S.G. Im, and K.K. Gleason 2009. "Initiated and oxidative chemical vapor deposition: a scalable method for conformal and functional polymer films on real substrates", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(26), 5227-5240.

Coclite, A.M., et al. 2009. "Flexible Cross-Linked Organosilicon Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition", *Macromolecules*, 42(21), 8138-8145.

d'Ischia, M. and D. Ruiz-Molina 2018. "Bioinspired Catechol-Based Systems: Chemistry and Applications", MDPI AG.

Enikolopiyan, N.S. 1976. "New Aspects of the Nucleophilic Opening of Epoxide Rings", *Pure Applied Chemistry*, 48(3), 317-328.

Ghosh, S.K. 2006. "Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation", Wiley.

Gleason, K.K. 2015. "CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices", Wiley.



- Grubbs, R.B., et al. 2000. "Reactive Block Copolymers for Modification of Thermosetting Epoxy", *Macromolecules*, 33(26), 9522-9534.
- Gunzler, H. and Gremlich, H.U. 2002. "IR Spectroscopy", Wiley-VCH.
- Harsanyi, G. 2017. "Polymer Films in Sensor Applications", CRC Press.
- Hoffman, A.S. 1996. "Surface modification of polymers: Physical, chemical, mechanical and biological methods", *Macromolecular Symposia*, 101(1), 443-454.
- Jaganathan, S.K., et al. 2015. "Review: Radiation-induced surface modification of polymers for biomaterial application", *Journal of Materials Science*, 50(5), 2007-2018.
- Karaman, M. and Çabuk, N. 2012. "Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films", *Thin Solid Films*, 520(21), 6484-6488.
- Kimmins, S.D., Wyman, P. and Cameron, N.R. 2014. "Amine-functionalization of glycidyl methacrylate-containing emulsion-templated porous polymers and immobilization of proteinase K for biocatalysis", *Polymer*, 55(1), 416-425.
- Krishnan, R. and Srinivasan, K.S.V. 2003. "Controlled/"Living" Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate at Ambient Temperature. *Macromolecules*", 36(6), 1769-1771.
- Lau, K.K.S. and Gleason K.K. 2007. "Particle functionalization and encapsulation by initiated chemical vapor deposition (iCVD)", *Surface & Coatings Technology*, 201(22-23), 9189-9194.
- Lee, W., et al. 1996. "Comparison of Formation Site of Graft Chain between Nonporous and Porous Films Prepared by RIGP", *Chemistry of Materials*, 8(11), 2618-2621.
- Li, G., et al. 2005. "Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate and ring-opening reaction of the pendant oxirane ring", *Polymer*, 46(26), 12716-12721.
- Liu, A.-Q. 2008. "Photonic MEMS Devices: Design, Fabrication and Control", CRC Press.
- Mao, Y. and Gleason, K.K. 2004. "Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an Initiator", *Langmuir*, 20(6), 2484-2488.
- Mao, Y. and Gleason, K.K. 2006. "Vapor-Deposited Fluorinated Glycidyl Copolymer Thin Films with Low Surface Energy and Improved Mechanical Properties", *Macromolecules*, 39(11), 3895-3900.
- Martin, T.P., et al. 2007. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings", *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23), 9400-9405.
- McElroy, N., et al. 2014. "Comparison of solar cells sensitised by CdTe/CdSe and CdSe/CdTe core/shell colloidal quantum dots with and without a CdS outer layer", *Thin Solid Films*, 560, 65-70.
- Medintz, I.L., et al. 2005. "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing", *Nature Materials*, 4(6), 435-446.
- Mohammed Safiullah, S., Abdul Wasi, K. and Anver Basha, K. 2014. "Preparation of poly (Glycidyl methacrylate)-copper nanocomposite by in-situ suspension polymerization – A novel synthetic method", *Materials Letters*, 133, 60-63.



- Özpirin, M. and Ebil, Ö. 2018. "Transparent block copolymer thin films for protection of optical elements via chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 660, 391-398.
- Prabhakaran, P., et al. 2012. "Quantum dots (QDs) for photonic applications", *Optical Materials Express*, 2(5), 578-593.
- Saripek, F. and Karaman, M. 2014. "Initiated CVD of Tertiary Amine-Containing Glycidyl Methacrylate Copolymer Thin Films for Low Temperature Aqueous Chemical Functionalization", *Chemical Vapor Deposition*, 20(10-11-12), 373-379.
- Shanmugaraj, A.M., et al. 2013. "Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths", *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148-154.
- Webster, O.W., et al. 1983. "Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators", *Journal of the American Chemical Society*, 105(17), 5706-5708.
- Wu, J. and Xia, H.-G. 2005. "Tertiary amines as highly efficient catalysts in the ring-opening reactions of epoxides with amines or thiols in H₂O: expeditious approach to β -amino alcohols and β -aminothioethers", *Green Chemistry*, 7(10), 708-710.
- Xu, J.J. and Gleason, K.K. 2010. "Conformal, Amine-Functionalized Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) for Hydrolytically Stable Microfluidic Devices", *Chemistry of Materials*, 22(5), 1732-1738.
- Yu, B. and Lowe, A.B. 2009. "Synthesis of di- and tri-tertiary amine containing methacrylic monomers and their (co)polymerization via RAFT", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(7), 1877-1890.
- Zhou, T., et al. 2016. "Surface functionalization of biomaterials by radical polymerization", *Progress in Materials Science*, 83, 191-235.
- Zhu, J., et al. 2004. "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-dithionaphthalate as a chain-transfer agent", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(10), 2558-2565.



**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. ÖZGENÇ EBİL
Proje No:	119M113
Proje Başlığı:	Sensör Uygulamaları İçin Polimerik Filmlerin Nano Tanecikler İle Fonksiyonlandırılması
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	5
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/09/2019 - 01/02/2020
Onaylanan Bütçe:	45000.0
Harcanan Bütçe:	44899.99
Öz:	<p>Fonksiyonel polimerik kaplamalar son zamanlarda, ayarlanabilir kimyasal ve optik özellikleri ve düşük sıcaklıklarda işlenebilirlikleri nedeniyle inorganik benzerlerine düşük maliyetli alternatifler olarak sensör uygulamalarında büyük ilgi görmüşlerdir. Fonksiyonel polimerik kaplamalar için literatürde çeşitli geleneksel ıslak işlemler (çözücü içeren) ve buhar fazı işlemleri kullanılmıştır. Islak işlemler malzeme uyumsuzluğu, ıslak işlem kirlilikleri vb. gibi uygulamalarını kısıtlayan durumlardan zarar görmektedir. Bir kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak, başlatılmış kimyasal buhar biriktirme (iCVD), nihai film özelliklerinin iyi kontrol edilmesini sağlayan düşük sıcaklık ve daha düşük maliyet seçeneği sunmaktadır.</p> <p>Bu çalışmada yapısında farklı işlevlere dönüştürülebilir asılı epoksi grubu içeren poli(glisidil metakrilat) pGMA temel polimerik malzeme olarak seçilmiştir. Aminler, epoksitlerin sudaki nükleofilik halka açma reaksiyonlarında oldukça etkilidir. Bu nedenle, poli(dietilaminoetil metakrilat) pDEAEMA, amin grubu kaynağı olarak seçilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için, iCVD ile üretilmiş pGMA ve pDEAEMA kopolimer filmlerine seçilmiş kuantum nokta vb. floresan nanoparçacıkların bağlanmasını sağlayan polimerizasyon öncesi ve sonrası yöntemlerin ve epoksi halka açma reaksiyonlarının uygulanabilirliğini araştırmaktır. Bu çalışmada yapılan tüm karakterizasyon sonuçlarına göre, yüzey ve floresan nanoparçacıklar arasında daha fazla etkileşim sağlandığından, farklı sensör uygulamalarında kullanılması için alifatik amin ile fonksiyonelleştirilmiş p(GMA-ko-DEAEMA) kopolimer kaplamaların etkili ve uygun olduğu görülmüştür.</p>
Anahtar Kelimeler:	polimer ince film, sensör, kimyasal buhar biriktirme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır