

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



Polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırça sistemiyle modifiye edilmiş fonksiyonel yüzeylerin üretilmesi, karakterizasyonu ve metalik nanopartiküllerin sabitleştirilmesinde kullanımı

Proje No: FBA-2014-5600

Normal Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Serdar Önses (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

Araştırmacılar

Yrd. Doç. Dr. İsmail Öçsoy (Eczacılık Fak./ Temel Eczacılık Bilimleri)

Arş. Gör. Nuri Burak Kiremitler (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

Tez öğrencisi Hatice Yılmaz (Mühendislik Fak./Malzeme Bilimi Müh.)

TESEKKÜR

FBA-2015-5600 numaralı proje Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Projemize finansal desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım. Projenin çalışma süresince araştırmacı olarak önemli katkıları olan, Yrd. Doç. Dr. İsmail Öçsoy, Arş. Gör. Nuri Burak Kiremitler ve yüksek lisans öğrencisi Hatice Yılmaz'a a teşekkür ederim. Projede görev almamakla birlikte, deneylerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Arş. Gör. Sami Pekdemir, Arş. Gör. Hasan Hüseyin İpekçi ve yüksek lisans öğrencisi Sema Karabel'in projenin yürütülmesindeki katkılarından dolayı müteşekkirimiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	5
ABSTRACT	6
1. GİRİŞ	7
2. GENEL BİLGİLER	9
3. GEREÇ VE YÖNTEM	15
4. BULGULAR	19
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	29
6. KAYNAKLAR	31
7. EKLER	35

ÖZET

Fonksiyonel yüzey kaplamaları, ıslatma ve adezyonun kontrolü, biyokirliliğin önlenmesi, elektronik ve optik cihaz üretimi, dış etkilere duyarlı malzemelerin geliştirilmesi gibi birçok alanda hayati bir öneme sahip bulunmaktadır. Bütün bu uygulamalardaki ortak unsur, hedeflenen yüzey özelliğinin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Özellikle polimer fırçalar olarak adlandırılan bir uçlarından yüzeye kimyasal olarak bağlanmış makromoleküllerden oluşan polimer kaplamaları son yıllarda giderek artan bir şekilde ilgi görmektedir. Polimer fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin oldukça umut vaat ettikleri bir alan, nanopartiküllerin (NPlerin) yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonudur. Islak kimyasal sentez yaklaşımlarıyla istenen boyut, şekil, yapı ve kompozisyonda hassas ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilen NPlerin birçok uygulama için yüzeyler üzerinde sabitleştirilmeleri gerekmektedir. Polimer fırçalar, NPlerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesinde, sundukları stabil ve ayarlanabilir etkileşimlerle öne çıkmaktadır.

Bu projede polistiren (PS) ve poli(etilen glikol) (PEG) polimerlerinden oluşan bir ikili polimer fırça sistemiyle modifiye edilmiş homojen ve heterojen yüzeylerin üretilmesi ve altın NPlerinin sabitleştirilmesinde kullanımı gerçekleştirilmiştir. Her bir polimer fırçanın yüzeye aşılama süreçleri detaylı bir şekilde incelenmiş, farklı kompozisyonlarda ikili fırçaların üretimine imkan veren koşullar tespit edilmiştir. Buna göre fırça kompozisyonunun, yüzeye biriktirilen birinci fırçanın kalınlığı, ikinci fırçanın aşılama sıcaklığı ve süresi ile hassas bir şekilde kontrol edilebildiği gösterilmiştir. Yine ikili fırçanın etkin bir şekilde oluşması için yüzeye önce PS fırçasının, sonra ise PEG fırçasının biriktirilmesi gerektiği ortaya çıkarılmıştır. Fırçalardan PEG, sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPlerini yüzeye bağlama özelliğini taşımakta ve aynı zamanda hidrofilik özellik göstermektedir. PS fırça ise aynı partiküller ile herhangi bir etkileşime girmeyip, hidrofobik bir özelliğe sahiptir. Böylece yukarıda sayılan parametreler ışığında üretilen yüzeyin su ıslatma özelliği hidrofilikten (su temas açısı $\sim 15^\circ$) hidrofobiğe (su temas açısı $\sim 85^\circ$) kadar hassas bir şekilde kontrol edilebilmiştir. Farklı su temas açılara sahip PEG fırça içeren yüzeylerin üretilmesi ile NPlerin yüzey üzerine bağlanma yoğunluklarının kontrolü ve NPlerin sabitleştirilmesinde yüzey su ıslatma özelliğinin etkilerinin anlaşılması mümkün olmuştur. Mikroakışkan kalıplama ile PEG fırçaların PS fırça üzerine biriktirilmesi ile aynı yüzey üzerinde fırça kompozisyonu kontrol edilebilmiş ve böylece mekansal olarak tanımlanmış heterojen yüzeyler üretilmiştir.

ABSTRACT

Functional surface coatings are central to a range of different fields such as control of wetting and adhesion, prevention of biofouling, fabrication of electronic and optical devices, and development of stimuli-responsive materials. The common theme in all these applications is precise tuning of the surface properties. Recently, polymer brushes have received great interest as molecular coatings to control the properties of surfaces. The term polymer brushes refers to macromolecular chains that are end-grafted to the surface of substrates. A particular area where polymer brushes show great promise is immobilization and organization of nanoparticles (NPs) on the surfaces of solid substrates. A range of different applications requires immobilization of NPs that are available through wet chemical methods with precisely controlled size, shape and composition of the particles. Polymer brushes stand out with the robust and tunable interaction that they provide in the immobilization of NPs.

Fabrication of homogenous and heterogeneous surfaces modified with binary brushes that consist of polystyrene and poly(ethylene glycol) brushes and immobilization of gold NPs onto these surfaces were accomplished in this project. Grafting processes were studied in detail for the both brush chemistries. Conditions that allow fabrication of binary brushes of varying conditions were determined. We showed that the composition of the binary brushes can be precisely controlled with the thickness of the firstly grafted brush as well as temperature and time of grafting of the second brush. We additionally found that the binary brushes can be successfully fabricated only when the PS brush is grafted first, followed by grafting of PEG chains. PEG brushes possess the ability to immobilize citrate-stabilized gold NPs and exhibit hydrophilic behavior. PS brushes, on the other hand, are hydrophobic and inert with respect to the citrate-stabilized gold NPs. Therefore, water wetting property of the substrates could be controlled precisely from hydrophilic (water contact angle $\sim 15^\circ$) to hydrophobic (water contact angle $\sim 85^\circ$) by varying the composition of the binary brushes. Fabrication of PEG brush containing surfaces with different water contact angles enabled a route to control the density of immobilized NPs and allowed for exploration of the effects of water wetting properties of the surface on the immobilization of NPs. A microfluidic molding method was used for the localized deposition of PEG molecules on the PS brushes to vary the composition of the brushes on the same substrate and to generate spatially defined heterogeneous surfaces.

1. GİRİŞ

Fonksiyonel yüzey kaplamaları, ıslatma ve adezyonun kontrolü, biyokirliliğin önlenmesi, elektronik ve optik cihaz üretimi, dış etkilere duyarlı malzemelerin geliştirilmesi gibi birçok alanda hayati bir öneme sahip bulunmaktadır. Bütün bu uygulamalardaki ortak unsur, hedeflenen yüzey özelliğinin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Bu noktada, polimer kaplı yüzeyler sundukları polimer zincirlerinin uzunluğu, yapısı, yoğunluğuna bağlı ve dış etkilerle kontrol edilebilen etkileşimlerle öne çıkmaktadır. Özellikle polimer fırçalar olarak adlandırılan bir uçlarından yüzeye kimyasal olarak bağlanmış polimer zincirlerinden oluşan polimer kaplamaları son yıllarda nanoteknoloji ve biyoteknoloji alanında giderek artan bir şekilde ilgi görmektedir. Bunun nedeni, polimer fırçaların sundukları kontrol edilebilir etkileşimlerin yanı sıra kompozisyonlarının farklı yaklaşımlar ile çeşitlendirilebilmesi, kalınlıklarının moleküler düzeyde belirlenebilmesi ve uzun dönem dayanıklılığına sahip olmalarıdır.

Polimer fırçalarla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin oldukça umut vaat ettikleri bir alan, metalik nanopartiküllerin (NPLerin) yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi ve organizasyonudur. En az bir boyutu 1 ile 100 nm arasında bulunan NPLer sahip oldukları ilginç özellikleri ile birçok teknolojik uygulama potansiyeline sahiptirler. Islak kimyasal sentez yaklaşımlarıyla istenen boyut, şekil, yapı ve kompozisyonda hassas ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilen metalik NPLerin bu uygulama alanlarından pek çoğunda yüzeyler üzerinde sabitleştirmeleri gerekmektedir. Polimer fırçalar, NPLerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesinde, sundukları stabil ve ayarlanabilir etkileşimlerle öne çıkmaktadır: Partiküller ile fırçalar arasındaki etkileşim; polimer zincirlerinin uzunluğu, yapısı, yoğunluğu ve işbirliğine bağlıdır ve sıcaklık, pH gibi dış etkilerle de kontrol edilebilir. Örneğin bu projede çalışılan ikili polimer fırça sisteminin bileşenlerinden biri olan poli(etilen glikol) (PEG) fırçalarıyla fonksiyonlandırılmış yüzeyler üzerine, sitrat ile stabilize edilmiş küresel altın NPLerinin bağlanma yoğunluğu hem polimer zincirlerinin uzunluğu hem de partikül büyüklüğüyle değiştirilebilmektedir.

Yüzeye kimyasal olarak bağlanmış iki farklı kompozisyondaki polimer zincirlerinden oluşan ikili fırça sistemleri, yüzey özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesine imkân tanımaktadır. İkili fırça sistemleri farklı kimyasal yapıdaki polimerlerin sıralı bir şekilde yüzeye aşılmasıyla üretilmektedir. Fırça kompozisyonunun kontrol edilmesiyle yüzey özelliğinin hassas bir şekilde belirlenmesinin yanında uyumsuz yapıdaki iki fırçanın kullanılmasıyla yüzey özellikleri dış etkiyle tamamen değiştirilebilmektedir (switching). Bu

projede üretilmesi hedeflenen fırçalardan polistiren (PS) hidrofobik (su ıslatma açısı $\sim 90^\circ$), PEG ise hidrofiliktir ($\sim 30^\circ$). Dolayısıyla PS-PEG ikili fırça sistemleriyle modifiye edilmiş yüzeyler kompozisyonuna bağlı olarak su ıslatma özelliği değişiklik gösterecek ve böylece ıslatma özelliğinin hassas bir şekilde belirlenebilmesini sağlayacaktır.

Fonksiyonel yüzey üretiminin yanında aynı yüzey üzerinde belirli bir özelliğin mekânsal olarak kontrol edilebilmesi de oldukça önemli bir kabiliyettir. Burada iki farklı polimerden oluşan iki ayrı alanın oluşmasından ziyade önemli olan, aynı yüzey üzerinde kompozisyonun sürekli bir şekilde ayarlanabilir olmasıdır. Bu anlamda mikro ve nano akışkan bazlı desenleme yöntemleriyle fırçaların yüzey üzerinde konumlandırılması etkin bir çözüm sunmaktadır. Bu doğrultuda, bu çalışmada mikro ve nano akışkan (fluidics) esaslı yöntemlerle aynı yüzey üzerinde farklı kompozisyonlarda polimer fırçaların üretilmesi hedeflenmiştir.

Önerilen projenin amacı, polistiren (PS) ve poli(etilen glikol) (PEG) polimerlerinden oluşan bir ikili fırça sistemiyle modifiye edilmiş homojen ve heterojen yüzeylerin üretilmesi, karakterize edilmesi ve metalik nanopartiküllerin sabitleştirilmesinde kullanılmasıdır. Spesifik olarak, projenin hedefleri aşağıdaki gibidir.

1. PS fırçalarının alttaş yüzeyine aşılama prosesinin kinetiği çalışılarak farklı aşılama yoğunluklarında yüzeylerin hazırlanması hedeflenmektedir.
2. PEG fırçalarının alttaş yüzeyine aşılama prosesinin kinetiği çalışılarak farklı aşılama yoğunluklarında yüzeylerin hazırlanması hedeflenmektedir.
3. Farklı kompozisyonlardaki PS ve PEG ikili fırçalarıyla modifiye edilmiş yüzeylerin üretimi hedeflenmektedir.
4. Üretilen ikili fırçalarla modifiye edilmiş yüzeylerin goniometre ile temas açısı ve elipsometre ile kalınlık ölçümleriyle karakterize edilmesi hedeflenmektedir.
5. Üretilen ikili fırçalarla modifiye edilmiş yüzeylerin kompozisyonlarına bağlı olarak küresel altın nanopartikülleri sabitleştirme özelliklerinin ortaya çıkarılması hedeflenmektedir.
6. Aynı yüzey üzerinde farklı kompozisyonlarda polimer fırçaların üretilmesi için uç fonksiyonlu polimerlerin yüzey üzerine elastomerik bir kalıp yardımıyla konum ve boyutları belirli bir şekilde biriktirilmesi için gerekli prosesin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

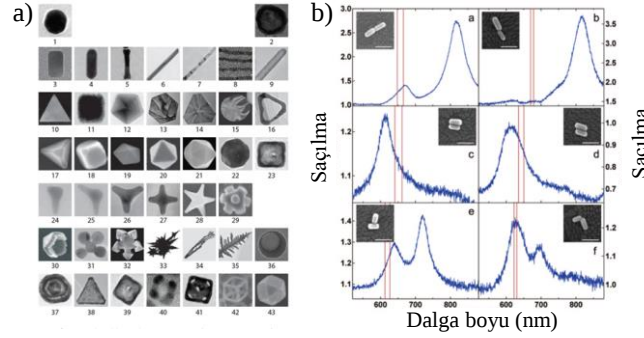
En az bir boyutu 1 ile 100 nm arasında bulunan nanopartiküller (NPlar) sahip oldukları ilginç optik,¹ elektronik,² manyetik³ ve reaktiflik⁴ özellikleri ile sensor,⁵ biyomedikal,⁶ fotovoltaiik,⁷ hafıza⁸ ve esnek⁹ cihazlar gibi birçok teknolojik uygulama potansiyeline sahiptirler. Bilimsel olarak da malzemelerin moleküler yapısı ile yığın özellikleri arasındaki ilişkilerin¹⁰ ve boyut etkilerinin ortaya çıkarılması,¹¹ NPlerin yapı taşı olarak kullanılarak daha kompleks nanoyapılı malzemelerin oluşturulması¹² gibi konular üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Dikkat çekici bireysel ve kolektif optik özellikleri ile metalik NPlar geçtiğimiz yıllarda araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüştür. Metal NPlar konusundaki araştırmalar 19. Yüzyılda Michael Faraday'e¹³ kadar dayanmakla birlikte, hem sentetik kimya alanındaki hem de litografik nanoüretim tekniklerindeki gelişmeler bu alandaki araştırmaların hızlanmasına ve derinleşmesine imkân vermiştir. Nano boyuttaki metallerin sahip oldukları ilginç optik özelliklerin belirlenmesinde lokalize yüzey plazmon rezonansları (YPRları) kritik rol oynamaktadır. YPRlar, foton ile uyarılması sonucu valans elektronlarının kolektif rezonant salınımıdır. Bu durum foton frekansı ile yüzey elektronlarının salınım frekansının bir birine denk gelmesiyle oluşmaktadır.

Metalik NPlerin optik özellikleri iki farklı şekilde kontrol edilebilmektedir. İlk olarak, metalik NPlerin YPRları, bireysel partiküllerin boyut,¹⁴ şekil,¹⁵ malzeme kompozisyonu ve yapısına¹⁶ göre değişiklik göstermektedir. Bu durum, metalik NPlerin boyut, yapı ve kompozisyonlarının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesini gerektirmektedir. Günümüzde ıslak kimyasal sentez yöntemleri¹⁷ zengin bir partikül menüsünü mümkün kılmaktadır. Şekil 1.a metalik NPlerin sentezindeki seviyeyi vurgulamakta ve partikül şekil, boyut ve yapısındaki çeşitliliği göstermektedir.

Metalik NPleri ilginç kılan yönlerinden biri de bireysel partiküllerin birbiriyle etkileşime girmesi ve farklı kolektif özelliklerin ortaya çıkabilmesidir. Bir analogi ile, her bir partikül birer atom gibi davranmakta ve bir araya geldiklerinde molekül benzeri farklı özellikte nanoyapıları oluşturabilmektedir. Genel olarak aralarındaki mesafe çaplarının 2,5 katından az olduğunda komşu partiküllerin YPRları birbiriyle etkileşim içine girmekte ve bu nedenle NPlerin kolektif özellikleri partiküllerin mekânsal organizasyonundan etkilenmektedir.^{18, 19} Partiküller arası etkileşime iyi bir örnek Şekil 1.b'de altın nanoçubuklarla verilmektedir: Bu

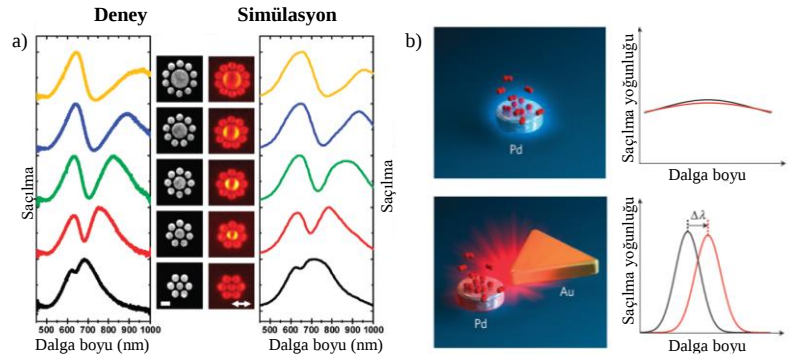
çalışmada²⁰ çubukların birbirleri arasındaki mesafe ve yönelim açılarının YPR'larını dramatik bir şekilde etkilediği görülmüştür.



Şekil 1. Metalik NPlerin çeşitliliği ve kolektif özellikleri. a) Islak kimyasal yöntemlerle sentezlenebilen farklı geometri ve yapıdaki partiküller. İlgili referanstan¹⁹ modifiye edilmiştir. b) Nanoçubukların optik özelliklerinin rölatif oryantasyonlarına göre değişimi. İlgili referanstan²⁰ modifiye edilmiştir.

Metalik NPlere olan güçlü ilginin iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan ilki temel bilimler açısından oldukça yararlı bir deney platformu^{21, 22} oluşturması ve nanoyapıların özelliklerinin teorik olarak anlaşılmasına imkân sağlamasıdır. Şekil 2.a'da görüldüğü üzere birçok araştırmada, NPlerin etkileşimi sonucu ortaya çıkan özellikleri modelleme yöntemleriyle anlaşılmaya çalışılmaktadır. Diğer yandan partiküllerin bireysel ve kolektif özelliklerinin nanoüretim metotları ile kontrol edilebilmesi algılama,^{23, 24} fotovoltaj cihazlar,²⁵ medikal tanı²⁶ ve fotokataliz²⁷ gibi pek çok uygulamayı mümkün kılacaktır. Bu çalışmalara iyi bir örnek Şekil 2.b da altın nanoyapılarının anten olarak kullanılmasıyla paladiyum üzerine bağlanmış hidrojen gazının tek partikül seviyesinde algılanmasıdır. Çalışmada altın nanopartikülünün şekli ile paladiyum arasındaki mesafenin proses için hayati önem taşıdığı ortaya konmuştur.

Islak kimyasal sentez yaklaşımlarıyla istenen boyut, şekil, yapı ve kompozisyonda hassas ve ölçeklenebilir bir şekilde üretilebilen metalik NPlerin birçok uygulama ve bilimsel çalışma için yüzey üzerinde sabitleştirilmeleri gerekmektedir. Burada problem, Şekil 1.a'da görüldüğü üzere, çok farklı yapılarda ve istenen özelliklerde sentezlenebilen ve bir çözücü içerisinde süspansiyon halinde bulunan partiküllerin yüzeyler üzerinde sabitleştirilerek özelliklerinden faydalanabilir hale gelmesidir. NPlerin özelliklerinden tam anlamıyla ve çeşitli amaçlarla yararlanabilmek için bu proseste çeşitli unsurların göz önüne alınması gerekmektedir.



Şekil 2. Metalik nanoyapıların temel bilimsel çalışma ve uygulamalı alanlarda kullanımı. a) Teorik çalışmalara için bir test platformu olarak metalik yapıların nano boyutta organizasyonu. İlgili referanstan²¹ modifiye edilmiştir. b) Metalik nanoyapıların özelliklerinin hidrojen gazı algılamasında kullanılması. İlgili referanstan²³ modifiye edilmiştir.

Öncelikli olarak NPlerin yüzey üzerine stabil ve kontrol edilebilir bir şekilde bağlanması gerekir. Partiküller çözücü içerisindeki yapı ve özelliklerini yüzey üzerinde sabitleştirme prosesi sonunda koruyabiliyor olmalıdır. Alttaş yüzeyi ile partikül arasındaki bağın stabil olması hem teknolojik uygulamalar hem de bilimsel çalışmalar açısından önemlidir. Kullanılan prosesler, yüzey üzerindeki partikül yoğunluğunu kontrol edebilir olmalıdır.

Yukarıdaki unsurlarla birlikte NPlerin yüzey üzerinde desenlenebilmesi de çok önemli bir kabiliyettir. Partiküllerin mekânsal konumlarının belirlenmesi hem teknolojik uygulamalar hem de bilimsel çalışmalar açısından kritik öneme sahiptir. Özellikle bazı cihaz uygulamalarında, partiküllerin yüzey üzerinde sadece belirli bölgelerde bulunması gerekmektedir.^{28, 29} Bilimsel çalışmalar açısından ise partiküllerin konumlarının bilinmesi belirli bir partikül yapısının karakterizasyonunu tek partikül seviyesinde mümkün kılmaktadır ve tüm partiküllerin ortalama özelliklerini ölçmeye göre daha doğru direkt bilgi alma imkanı tanımaktadır.³⁰ Ayrıca NPlerin yüzey üzerindeki mekânsal konumlarının belirlenebilmesi, partiküllerin kolektif özelliklerini kontrol edebilmek için ilave bir yol sunacaktır.

Polistiren-poli(etilen glikol) ikili Polimer Fırça Sistemiyle Modifiye Edilmiş Yüzeyler

Bir uçlarından yüzeye kimyasal olarak bağlanmış polimer zincirlerine polimer fırça denilmektedir.³¹ Bağlandıkları yüzeyin özelliklerini modifiye eden polimer fırçalar birçok uygulama alanında fonksiyonel yüzeylerin üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu alanların

en önde gelenleri biyokirliliğin (biofouling) önlenmesi,³² yüzey ıslatma özelliklerinin³³ belirlenmesi ve litografi uygulamalarında yüzey enerjisinin³⁴ kontrol edilmesi olarak sayılabilir.

Son yıllarda yayınlanan çalışmalarda polimer fırça kaplı yüzeylerin NPlerin sabitleştirilmesi açısından oldukça ilginç ve üstün özelliklere sahip olduğu ortaya konulmuştur. Polimer fırçaların bu anlamda öne çıkan en önemli özellikleri sundukları stabil ve ayarlanabilir etkileşimlerdir. Partiküller ile fırçalar arasındaki etkileşim polimer zincirlerinin uzunluk, yapısı, yoğunluğu ve işbirliğine bağlıdır ve sıcaklık, pH gibi dış etkilerle de kontrol edilebilir.³⁵⁻³⁸ Özellikle yakın zamanda bildirilen³⁹ poli(etilen glikol) (PEG) fırçaları, sundukları kontrol edilebilir etkileşimlerle, NPlerin yüzey üzerinde organizasyonu için oldukça umut verici bir platform vaat etmektedir: buna göre sitrat ile stabilize edilmiş altın NPlerinin PEG ile fonksiyonlandırılmış alttaşlar üzerindeki bağlanma yoğunluğu PEG'in molekül ağırlığına ve partikül boyutuna göre değişmektedir. Bu kontrol edilebilir partikül-yüzey etkileşimlerinin en önemli avantajlarından biri farklı boyuttaki NPlerin bir araya gelmesiyle heterojen NP yapılarının oluşturulabilmesi ve dolayısıyla NPlerin kolektif özelliklerini belirlenebilmesi için bir yol sunulmasıdır.

Önerilen projenin yürütücüsünün liderliğinde gerçekleştirilen çalışmada⁴⁰ hidrosil uç fonksiyonlu PEG fırçalarının tek bir aşılama (grafting) aşamasıyla yüzeye bağlanabileceği ve PEG fırçalarının nanolitografi yöntemleriyle yüksek kalite ve çözünürlükte (<30 nm) desenlenebileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada gözlemlenen ilginç bir olgu, nano boyutta desenlenmiş PEG fırçaları ile homojen PEG fırçalar üzerindeki sabitleştirilmiş altın NP yoğunluğunun dramatik bir şekilde farklı oluşudur. Örnek olarak, 30 nm çapındaki altın NPnin bağlanma yoğunluğu desenlenmiş PEG fırçaların üzerinde 500 partikül/ μm^2 iken, aynı koşullarda hazırlanmış homojen PEG fırçalar üzerinde bu rakam 60 partikül/ μm^2 'dir. Bu farklılığın olası bir nedeni su içerisinde bulunan altın NPlerinin, hidrofobik (90°) PS yerine, hidrofilik (30°) PEG fırçalarını tercih etmesi sonucu prosesin kinetiğinin hızlanmasıdır.

Benzer kooperatif (cooperative) etkilerin homojen yüzeyler üzerinde elde edilmesi birçok açıdan ilginç sonuçlar doğuracaktır. Öncelikle homojen yüzeyler üzerinde, desenlenmiş yüzeyler üzerindeki partikül yoğunluğuna ulaşılması, yüzeylerin partiküllerle muamale süresinin ciddi bir şekilde arttırılmasını gerektirmekte ve zaman kaybına yol açmaktadır. Öte yandan, desenlenmiş yüzeyler üzerinde yapılan deneylerde, partiküllerin birbirleriyle daha yakın konuma gelecek şekilde yüzey üzerinde organize olduğu ve farklı boyuttaki

partiküllerden oluşan heterojen yapıların daha etkin bir şekilde elde edilebildiği görülmüştür. Benzer etkilerin homojen yüzeyler üzerinde elde edilebilmesi, NPLerin kolektif özelliklerinin kontrolü adına önemli avantajlar sunacaktır.

İkili fırça sistemleri, iki farklı kompozisyona sahip polimer zincirlerinin aynı alttaşı yüzeyi üzerine uçlarından kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır.⁴¹ İkili fırçaların en önemli kullanım nedenleri, yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir. Sonuçta elde edilen yüzey özellikleri, kullanılan iki polimerin karakteristikleri arasında olabildiği gibi, farklı ortam ve dış etkiler sonucu yüzey iki çok farklı özellik arasında değişim (switching) de gösterebilmektedir.⁴² Bu tip değişken özellikteki fırçalar bir nevi akıllı yüzeyler oluşturmakta ve sürekli olarak çevresel etkilere maruz kalan uygulamalar açısından büyük önem arz etmektedir.

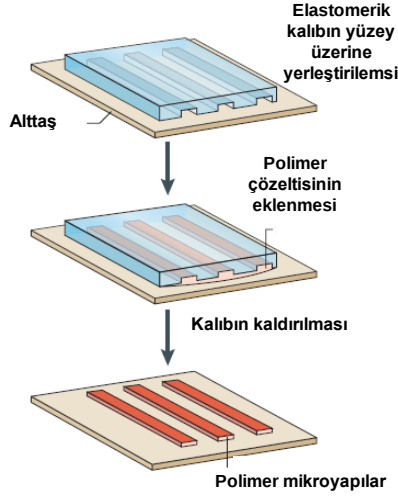
İkili polimer fırçalar, genellikle iki farklı yapıdaki polimerin birbiri ardına yüzeye aşılmasıyla elde edilmektedir. Burada önemli husus, her iki polimerin özelliklerinin ve aşılama koşullarının dikkatlice seçilmesidir. Örneğin, ilk aşılama polimerin maksimum yoğunlukta aşılması, yüzey üzerinde ikinci polimer için yeterli fonksiyonel grup ve alan bırakmayabilir. Yine, ilk aşılama fırçanın yüksek molekül ağırlıklı olması, ikinci fırçanın yüzeye ulaşmasını güçleştirebilmektedir.

Bugüne kadar birçok polimer kombinasyonu ile ikili polimer fırça üretimi konusunda çalışmalar bulunmakla birlikte, yapılan literatüre taramalarında PS-PEG fırçalarının üretimi ve metalik NPLerin sabitleştirilmesine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bunda özellikle PEG fırçalarının altın NPLeri sabitleştirmedeki etkinliği ile ilgili çalışmaların oldukça yeni olması önemli bir faktördür. Bununla birlikte, hem PS'in hem de PEG'in ayrı ayrı içinde bulunduğu ikili fırçalarla ilgili yayınlar literatürde mevcuttur: PS ile poli(2-vinil piridin)⁴³ (P2VP) ve poli(metil metakrilat)⁴⁴ fırçalarıyla oluşturulmuş ikili fırça sistemleri buna örnek olarak verilebilir. Yine önerilen projenin yürütücüsünün 2011 yılında yapılan çalışmasında,⁴⁵ P2VP fırçalarının PS fırça varlığında oluşumu araştırılmıştır. Minko ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada⁴⁶ PEG fırçalarının polidimetilsiloksan ve P2VP ile ikili fırça oluşumu metalik NPLerin sabitleştirilmesinden farklı amaçlar için araştırılmıştır. PS ve PEG ikili fırça sistemine en yakın iki araştırma ise PEG ve PS'in aynı polimer içinde yer aldığı blok-kopolimer⁴⁷ ve aşı⁴⁸ (graft) fırçaların üretimiyle ilgilidir. Fakat her iki yayında da, polimerizasyon teknikleriyle hazırlanmış ve iki bileşenden oluşan bir polimer kullanılmış ve NPLerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesiyle ilgili herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir.

Mikroakışkan yöntemleriyle farklı kompozisyonlarda PS-PEG fırçalarının aynı yüzey üzerinde üretilmesi

Bir yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hassas bir şekilde belirlenebilmesine ilave olarak, aynı yüzey üzerinde bir özelliğin mekansal (spatially) olarak kontrol edilebilmesi de çok önemli bir kabiliyettir. Bu tip yüzeylere, biyomolekül dizilimlerinin⁴⁹ oluşturulmasından baskılanmış elektronik cihazların⁵⁰ üretimine kadar pek çok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Üzerinde farklı kompozisyonlarda tanımlanmış alanların bulunduğu yüzeyler, NPLerin sabitleştirilmesinde de çok yararlı olacaktır. Çünkü farklı kompozisyondaki fırçalar, NPLerin yüzey üzerindeki organizasyonunu ve de dolayısıyla kolektif özelliklerin de farklılıklara yol açacaktır. Bu farklılıklar da hem yapı-özellik ilişkilerinin çalışıldığı bilimsel çalışmalarda hem de partiküllerin farklı özelliklerinin aynı yüzey üzerinde bulunmasını gerektiren uygulamalarda yararlı olacaktır.

Önerilen projede mikroakışkan bazlı bir biriktirme yöntemiyle PS-PEG ikili fırça kompozisyonunun aynı yüzey üzerinde kontrol edilmesi amaçlanmıştır. Mikroakışkan esaslı bir yöntemin tercih edilme nedeni, farklı kompozisyonlarda malzemeleri içeren sıvıların doğrudan yüzey üzerinde belirlenmiş alanlara biriktirilebilmesidir. Farklı kompozisyonlarda fırçalardan oluşan desenlerin üretilmesinde, önerilen proje yürütücüsünün de içinde bulunduğu çeşitli yöntemler oldukça etkin çözümler sunmaktadır.^{40, 51} Fakat birden fazla fırça kompozisyonu, yada polimer molekül ağırlığı ve tipinden oluşan desenlerin oluşturulması için en etkin yöntem bu malzemelerin direkt ve eklemeli (additive) bir şekilde istenen bölgeye lokalize olarak biriktirilmesidir. Bu konuda bir çözüm mürekkep püskürtmeli⁵² veya elektrohidrodinamik⁵³ yazıcı sistemleriyle malzemelerin desenlenmesidir. Örneğin önerilen projenin yürütücüsün geçtiğimiz yıl yayınlanan çalışmasında⁵⁴ polimer fırçaların elektrohidrodinamik jet baskılama yöntemiyle nano boyutta desenlenebileceği gösterilmiştir. Buna karşın bu yöntemler özel bir cihaz alt yapısı gerektirmektedir.



Şekil 3. Kapilerlerde mikrokalıplama yönteminin şematik gösterimi. İlgili referanstan⁵⁵ modifiye edilmiştir

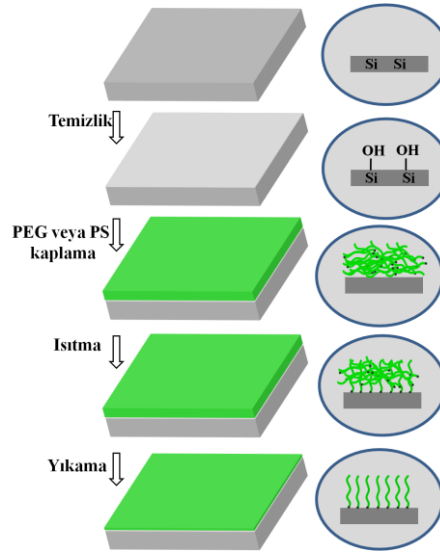
Bu projede, farklı kompozisyonda PS-PEG polimer fırçalarının, Whitesides grubu tarafından geliştirilmiş olan kapilerlerde mikrokalıplama⁵⁶ (micromolding in capillaries) yaklaşımı esasına dayanan bir yöntem kullanılmıştır (Şekil 3). Bu yöntem, malzemelerin geniş yüzey alanları üzerinde eklemeli, üç boyutlu ve hızlı bir şekilde desenlenmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde, genellikle polidimetilsiloksan ve benzeri bir malzemeden üretilmiş ve üzerinde bir tarafı açık kanallar bulunduran bir kalıp, desenlenmesi hedeflenen altaş yüzeyi üzerine yerleştirilir. İki yüzey arasındaki temas sonucu uçları açık bir kanallar ağı oluşturulur. Desenlenecek malzemeyi içeren çözelti veya süspansiyon, kanalların ucuna konması ve kapiler etki sonucu bu kanalları doldurur. Zaman içinde, çözücünün buharlaşması sonucu, kanalların içinde sadece desenlenmek istenen malzeme kalır. Kalıbın yüzeyin üzerinden kaldırılmasıyla desenlenmiş yüzey elde edilmiş olur. Bu yöntemin birden çok malzemeyi desenlemek, veya malzemeleri karıştırarak yüzeye biriktirmek gibi farklı versiyonları bulunmaktadır.⁵⁷

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Polistiren fırçaların üretilmesi ve karakterizasyonu

Polistiren (PS) fırçaların üretimi silisyum levhaları üzerinde şekil 4'teki şemada gösterilen aşamalarla gerçekleştirilmiştir. Silisyum altaşları kaplama öncesinde 20 dakika süreyle UV-ozon muamelesine tabi tutularak üzerindeki olası kirlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Silisyum levhalarının su temas açılarındaki düşüş, temizliğin etkinliğinin bir ölçüsü olarak

kullanılmıştır. Tipik olarak 40-60° olan temas açısının, temizlenme sonucu 0-10° arasına düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Silisyum alttaşı üzerinde PS veya PEG fırçaların oluşum süreçleri. Sağ tarafta her bir aşama için, yüzeydeki kimyasal gruplar ve polimer zincirlerin konfigürasyonları verilmektedir.

Polistiren fırçaların hazırlanması için üç farklı molekül ağırlıkta (3.200, 6.000 ve 22.000 g/mol) hidroksil uç fonksiyonlu polistiren molekülleri kullanılmıştır. Buna göre bu polistiren molekülleri toluen çözücüsü içerisinde %2 oranında çözülmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemiyle 4000 rpm’de biriktirilmiştir. Kaplama sonrası film kalınlığı yaklaşık ~60 nm olarak ölçülmüştür.

PS fırçalarının silisyum yüzeyine aşılması, polimerin sonundaki hidroksil uç fonksiyonu ile alttaş yüzeyi üzerindeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu ile gerçekleşmekte ve bu reaksiyon için belirli sıcaklıklarda bir ısıtma işlemi gerekmektedir. Bu ısıtma işlemi genellikle vakum altında veya inert atmosfer altında gerçekleştirilmektedir. Yapılan ilk denemelerde ısıtma işlemi hem glove box ortamında hem de hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Elipsometrik kalınlık ve temas açısı değerlerinde bir farklılık görülmemesi üzerine deneylerin hava ortamında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Isıtma işleminin ardından reaksiyona girmemiş ve fazla polistiren molekülleri, toluen ile üç defa üçer dakikalık yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeylerin azot ile kurutulmasıyla PS fırça kaplı yüzeyler elde edilmiştir. PS fırçaların kalınlıkları elipsometre ile temas açıları ise goniometre ile ölçülmüştür.

3.2. Poli(etilen glikol) fırçaların üretilmesi ve karakterizasyonu

Poli(etilen glikol) (PEG) fırçaların üretimi silisyum levhaları üzerinde Şekil 4'teki şemada gösterilen aşamalarla gerçekleştirilmiştir. Silisyum alttaşları, kaplama öncesinde yukarıda belirtildiği şekilde 20 dakika süreyle UV-ozon muamelesine tabi tutularak temizlenmiştir.

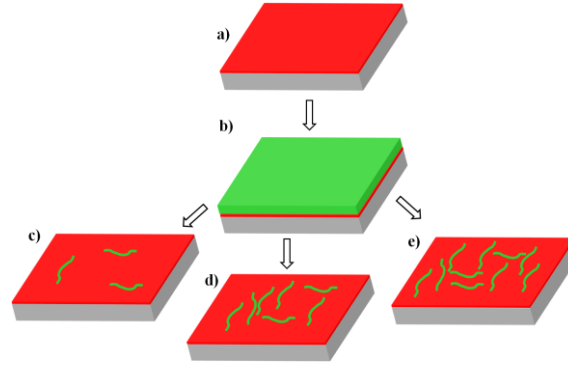
PEG fırçaların hazırlanması için üç farklı molekül ağırlıkta (9.500, 15.500 ve 22.500 g/mol) hidroksil uç fonksiyonlu poli(etilen glikol) molekülleri kullanılmıştır. Buna göre PEG molekülleri klorobenzen çözücüsü içerisinde %2 oranında çözölmüş ve daha sonra silisyum levhalarının üzerine döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemiyle 4000 rpm'de biriktirilmiştir. Kaplama sonrası film kalınlığı yaklaşık ~60 nm olarak ölçölmüştür.

PEG fırçalarının silisyum yüzeyine aşılınması, polimerin sonundaki hidroksil uç fonksiyonu ile alttaş yüzeyi üzerindeki silanol grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonu ile gerçekleşmekte ve bu reaksiyon için belirli sıcaklıklarda bir ısıtma işlemi gerekmektedir. PEG moleküllerinin sıcaklığa karşı duyarlılığı nedeniyle bu alandaki önceki çalışmalarda, yüzeye aşılınma işlemi özel yüksek vakum (<5 mT) fırınlarında 120 °C'de 1 gün süre ısıtma ile gerçekleştirilmiştir. Bu proje kapsamında ise, PEG fırçaların yüzeye aşılınma işlemi kontrollü glove box ortamında ($O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 2$ ppm) gerçekleştirilmiştir.

Isıtma işleminin ardından reaksiyona girmemiş ve fazla PEG molekülleri, kloroform ile üç defa üçer dakikalık yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeylerin azot ile kurutulmasıyla PEG fırça kaplı yüzeyler elde edilmiştir. PEG fırçaların kalınlıkları elipsometre ile temas açıları ise goniyometre ile ölçölmüştür.

3.3. Polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırçalarının üretimi ve karakterizasyonu

Polistiren-poli(etilen glikol) (PS-PEG) ikili fırçalarıyla fonksiyonlandırılmış yüzeylerin üretimi Şekil 5'te gösterildiği üzere, PS ve PEG'in sıralı biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir. Buna göre birinci fırça (genellikle PS) ile kaplı yüzey yukarıda anlatıldığı şekilde (kaplama, ısıtma, yıkama ve kurutma işlemleri ile) hazırlanmıştır. Birinci fırça ile modifiye edilmiş yüzey üzerine, ikinci fırça yine yukarıda tarif edildiği şekilde (kaplama, ısıtma, yıkama ve kurutma işlemleri ile) aşılınmıştır. Isıtma işlemlerinde kullanılan sıcaklık ve süre değerleri bulgular kısmında verilmiştir.



Şekil 5. Sıralı biriktirme yaklaşımıyla PS-PEG ikili fırçalarının üretimi. a) PS fırça ile modifiye edilmiş yüzey, b) Uç fonksiyonlu PEG'in yüzeye kaplanması, ısıtılması ile PEG fırçaların PS fırçalarının arasında yüzeye aşılması. c-e) Fazla ve reaksiyona girmemiş PEG'in yüzeyden uzaklaştırılmasının ardından farklı miktarlarda PEG içeren ikili fırçaların elde edilmesi.

3.4. Altın nanopartiküllerin, polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırça sistemiyle modifiyeli yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi

İkili fırçalarla fonksiyonlandırılmış alttaş yüzeyleri üzerinde altın NPlerinin sabitleştirilmesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Alttaş yüzeyi üzerine bir miktar NP solüsyonu damlatılmıştır. Nemli bir ortam içerisinde, alttaş yüzeyi, 1 saat partiküllerle muamele edildikten sonra, hemen su içerisinde 2 dakika süreyle sonikasyon altında yıkanmıştır. Böylece yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmamış NPler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Alttaşların kurutulmasıyla NPlerin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi işlemi tamamlanmıştır. Sabitleştirilmiş partiküllerin yoğunluğu, farklı noktalardan alınmış SEM resimlerinin incelenmesi ve birim alana düşen partikül sayısının hesaplanması ile belirlenmiştir.

3.5. Mikroakışkan esaslı bir yöntem ile polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırça sisteminin yüzey üzerinde desenlenmesi

Elastomerik kalıplar literatürde yaygın olarak kullanılan polidimetilsiloksan (PDMS) malzemesinden hazırlanmıştır. Elastomerik malzemelerin üretimi için gerekli ana kalıp ise fotolitografi yöntemiyle negatif tonda bir fotorezist (proje kapsamında satın alınan) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işığa maruz kalan kısımlarda SU-8 çapraz bağlanmakta, maske ile perdelenen kısımlarda ise kimyasında bir değişiklik meydana gelmemektedir.

Bunun sonucu olarak ışığa maruz kalan kısımlar organik çözücülerde çözünmez hale gelmiş, diğer kısımlar ise PGMEA gibi bir çözücü ile ortamdan uzaklaştırılarak kalıp üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise bu kalıp üzerine PDMS monomeri ile kür edicisi 10:1 oranında bu kalıbın üzerine dökülmüştür. Mevcut hava kabarcıklarının vakum ortamında uzaklaştırılmasından sonra numunler 65 °C’de 2 saat kürlenmiştir. Bunun sonucunda PDMS elastomerik bir hal almıştır. Kürlenen PDMS’in yüzeyden ayrılmasıyla kalıp üretimi tamamlanmıştır.

İçerisinde çukurluklar diğer bir ifadeyle bir tarafı açık kanallar bulunan PDMS kalıbı, silisyum alttaş yüzeyi üzerine yerleştirilmiştir. İki yüzey arasındaki temas sonucu kanalların alt yüzeyi de kapalı hale gelmiştir. PEG içeren polimer çözeltisi kanalların ucuna konmasını takiben kapiler etki sonucu polimer çözeltisi kanalların içerisine girmiştir. Zaman içinde, çözücünün buharlaşması sonucu, kanalların içinde sadece polimer kalmıştır. Ardından, kalıp yüzey üzerinden kaldırılmış ve projenin önceki aşamalarında belirlenen sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Fazla ve reaksiyona girmemiş polimerin ortamdan yıkama işlemi ile uzaklaştırılmasıyla proses tamamlanmıştır. Yukarıda tarif edildiği şekilde desenlenmiş fırçalar, altın NPleri ile muamele edilmiştir.

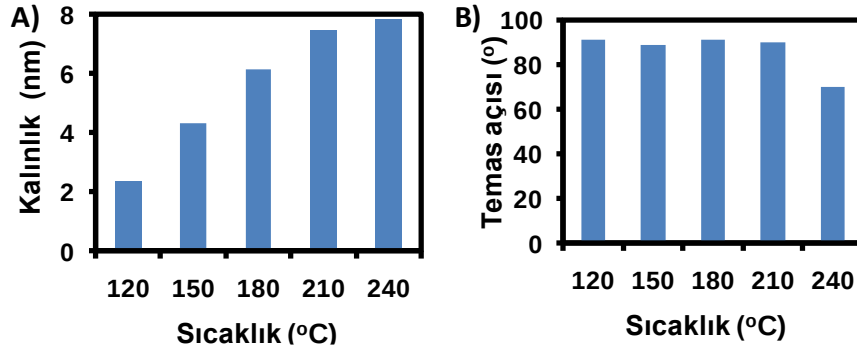
4. BULGULAR

4.1. Polistiren fırçaların üretilmesi ve karakterizasyonu

Yapılan ön denemeler sonucunda, farklı aşılama yoğunluklarında polistiren üretilmesi amacına iki farklı yol ile ulaşılabileceği tespit edilmiştir. Bunlar aşılama işleminde uygulanan sıcaklık ve ısıtma süresidir.

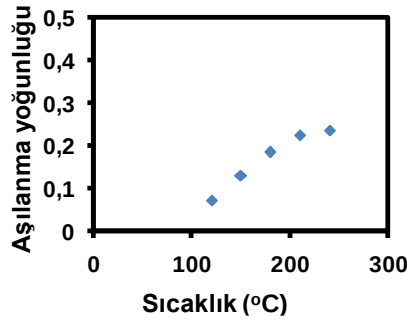
Bu amaçla ısıtma işleminde uygulanan süre 5 dakika sabit tutularak, ısıtma sıcaklığı 120 °C ile 240 °C arasında 30 °C’lik aralıklarla değiştirilmiştir. Bunun sonucu üretilen PS fırçaların kalınlıkları ve su temas açıları Şekil 6’da verilmektedir. Buna göre fırça kalınlığında sıcaklıkla genel olarak bir artış gözlemlenmiştir. Kalınlık değerlerinin, yüksek sıcaklıklarda (ör: 240 °C) doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Bu doygunluk kalınlık değeri, daha önceki çalışmalarda vakum fırınlarında 48 saat süreyle 160 °C’de elde edilmiş sonuçlara oldukça benzerlik göstermektedir.⁵⁸ Yine üretilen yüzeylerin temas açıları da PS kaplı yüzeylerin karakteristik temas açısı olan 90° civarındadır. Burada temas açısı, geniş bir kalınlık aralığında aynı değeri göstermektedir. Sadece yüksek sıcaklıklarda temas açısında bir düşme görülmüştür. Bu

düşmenin muhtemel nedeni bu sıcaklıklarda PS’de ısıl bir bozunma meydana gelmiş olmasıdır.



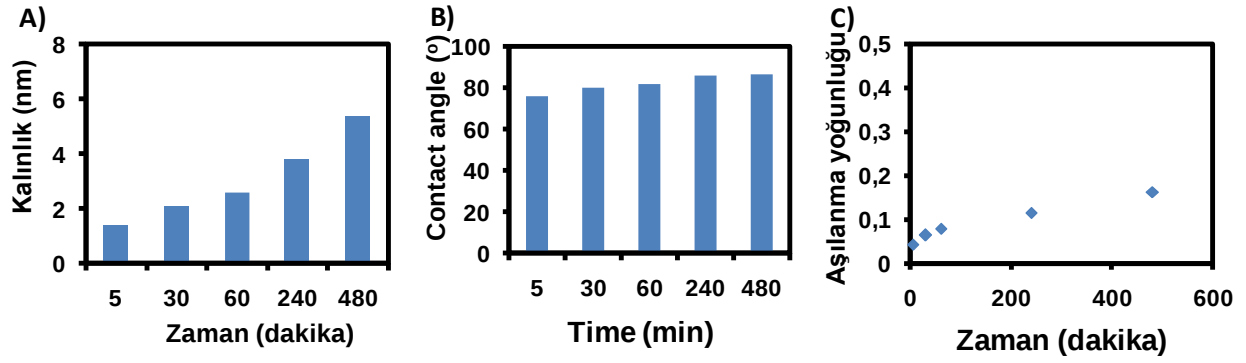
Şekil 6. Farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu elde edilen PS fırçaların A) kalınlıkları, B) Su temas açıları

Elipsometrik kalınlık değerlerinden, literatürdeki⁵⁹ formüllerden yararlanarak aşılama yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 7’de gösterilen sonuçlara göre, PS fırçalarının aşılama yoğunluklarının farklı ısıtma sıcaklıkları kullanılmasıyla kontrol edilebileceği görülmektedir.



Şekil 7. Farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu elde edilen PS fırçaların aşılama yoğunlukları (Bir nanometrekareye düşen molekül sayısı).

PS fırçalarının aşılama yoğunluklarının kontrolü için ikinci bir yaklaşım olarak, aşılama işlemindeki ısıtma süresinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla ısıtma sıcaklığı 120 °C’ye sabitlenmiş ve ısıtma süresi 5 dakika ile 8 saat arasında değiştirilmiş, diğer işlemler ise yukarıda belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna göre PS fırçaların kalınlıklarının zamanla arttığı su temas açılarının ise 80° civarında olduğu görülmüştür (Şekil 8). Kalınlık değerinin 8 saat sonunda henüz yukarıda elde edilen doygunluk kalınlıklarına ulaşamaması, çalışılan sıcaklıkta (120 °C) prosesin oldukça yavaş ilerlediğini göstermektedir.



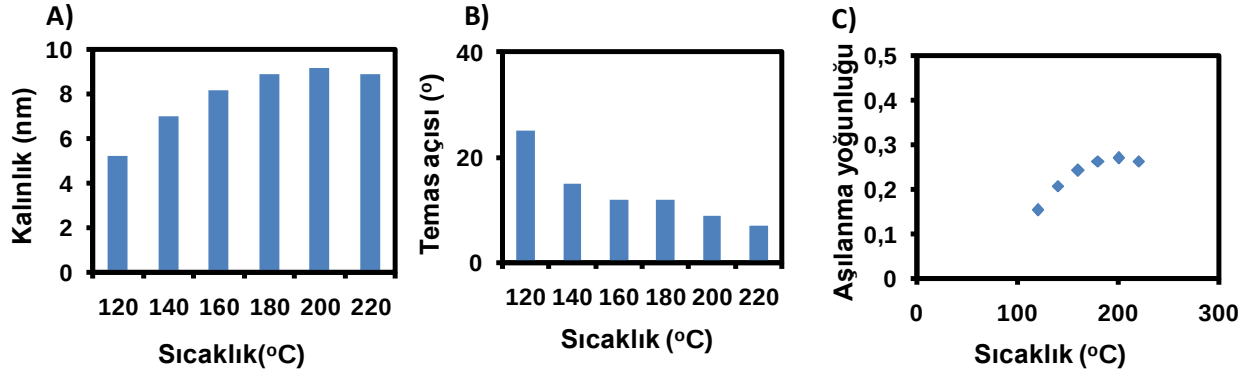
Şekil 8. Farklı ısıtma sürelerinde elde edilen PS fırçaların A) kalınlıkları, B) Su temas açıları, C) Aşılma yoğunlukları (Bir nanometrekareye düşen molekül sayısı).

Şekil 8’te gösterilen sonuçlara göre, PS fırçalarının aşılma yoğunluklarının farklı ısıtma sürelerinin kullanılmasıyla kontrol edilebileceği görülmektedir. Buna karşın prosesin farklı sıcaklıklara göre çok daha uzun süre alması nedeniyle projenin ilerleyen aşamalarında, PS fırçaların aşılma yoğunluğunun ısıtma sıcaklığıyla kontrol edilmesi planlanmaktadır. Öte yandan, aşılma yoğunluğunun çok hassas bir şekilde kontrolü gerekmesi durumunda ısıtma süresinin kullanımı, daha geniş bir parametre aralığı sunması nedeniyle tercih edilebilir.

4.2. Poli(etilen glikol) fırçaların üretilmesi ve karakterizasyonu

PS fırçalar ile elde edilen sonuçlar ve yapılan ön denemeler sonucunda, farklı aşılma yoğunluklarında PEG üretilmesi için farklı ısıtma sıcaklıklarının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla ısıtma işleminde uygulanan süre 5 dakika sabit tutularak, ısıtma sıcaklığı 120 °C ile 220 °C arasında 20 °C’lik aralıklarla değiştirilmiştir. Bunun sonucu üretilen PEG fırçaların kalınlıkları, su temas açıları ve aşılma yoğunlukları Şekil 9’da verilmektedir. Buna göre fırça kalınlığında 120 ile 180 °C arasında bir artış gözlemlenmiş, sonrasında doygunluk kalınlığına ulaşılmıştır. PEG fırçaların genel bir karakteristiği olarak yüzeylerin hidrofilik bir özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle artan kalınlıklarda, su temas açısının daha düşük olduğu görülmektedir. Benzer molekül ağırlıktaki PS ve PEG fırçalar için sonuçlar (Şekil 7 ve Şekil 9) karşılaştırıldığında, PEG fırçaların daha hızlı bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Örneğin, PS fırçalarda 180 °C’de doygunluk kalınlığına ulaşılmazken, PEG fırçalarda aynı sıcaklıkta doygunluğa ulaşılabilir. PS’nin daha rijit (camsı geçiş sıcaklığı 100 °C civarı), PEG’in ise daha oynak (camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında) olması bu gözlemin nedeni olabilir. Projenin ana amacı olmamakla

birlikte, bu sonuçlar fırça oluşum kinetiğine polimer yapısının etkilerini göstermesi açısından literatüre önemli katkılar yapabilir.



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda ısıtma sonucu elde edilen PEG fırçaların A) kalınlıkları, B) Su temas açıları, C) Aşılma yoğunlukları (Bir nanometrekareye düşen molekül sayısı).

Şekil 9’da gösterilen sonuçlara göre, PEG fırçalarının aşılma yoğunluklarının farklı ısıtma sıcaklıklarının kullanılmasıyla elde edilebileceği görülmektedir. Daha düşük kalınlık ve aşılma yoğunluklarına daha düşük sıcaklıkların kullanılmasıyla erişim mümkün olabilir.

4.3. Polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırçalarının üretimi ve karakterizasyonu

PS-PEG fırçalarının üretilmesi farklı parametrelerin fonksiyonu olarak aşağıdaki başlıklar altında çalışılmıştır.

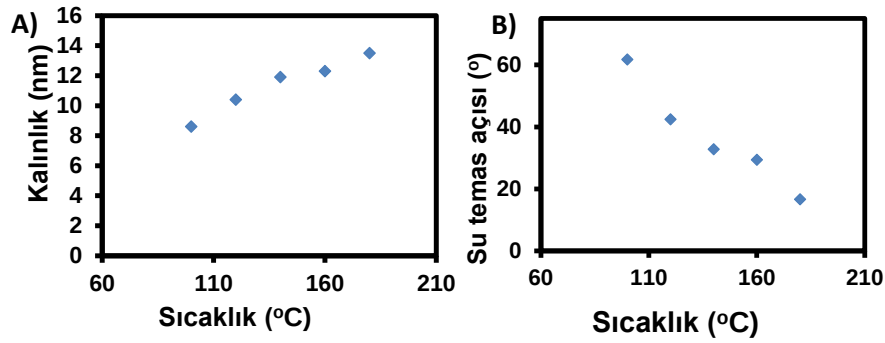
PEG fırçaların, PS fırça kaplı yüzeyler üzerinde farklı sıcaklık ve sürelerde aşılma yoğunluğuyla ikili fırça üretimi

Bu başlık altında, birinci fırça olarak 22.000 g/mol molekül ağırlığında PS kullanılmıştır. PS fırça ile fonksiyonlandırılmış yüzey, hidroksil uç fonksiyonlu PS’nin, tolüen içerisinde bir çözeltiden yüzeye döndürerek kaplanması ve ardından 220 °C’de 5 dakika ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Fazla ve reaksiyona girmemiş PS ise tolüen ile üçer defa yıkama sonucu yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Numunenin azot gazı ile kurutulması ile PS fırça hazır hale gelmiştir. Bu koşullarda hazırlanan PS fırçanın elipsometrik kalınlığı 6,0 nm ($\pm 0,3$) ve su temas açısı da 90° (± 5) olarak ölçülmüştür.

PS fırça ile fonksiyonlandırılmış bu yüzey üzerine, 35.000 g/mol ağırlığında ve her iki ucu hidroksil fonksiyonlu PEG klorobenzenden döndürerek kaplama yoluyla biriktirilmiştir. Ardından aşağıda belirtilen farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtma işlemi uygulanarak, PEG’lerin

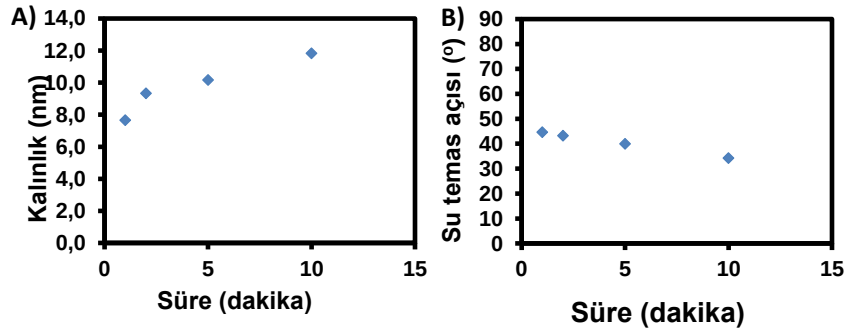
uçlarındaki hidroksil grubu vasıtasıyla yüzeye aşılması sağlanmıştır. Fazla ve reaksiyona girmemiş PEG ise kloroformda yıkama ile ortamdan uzaklaştırılmış ve yüzeyin kurutulması ile PS-PEG ikili fırça sistemi ile modifiye edilmiş yüzeyler elde edilmiştir. Bu yıkama işlemi sonrasında pürüzlüğü 1 nm (atomik kuvvet mikroskobu, AFM ile ölçülen) civarında oldukça düz bir yüzey elde edilmiştir.

Bu doğrultuda PEG fırçanın yüzeye aşılması için uygulanan sıcaklık 100 °C'den 200 °C'ye kadar bir aralıkta 20 °C'lik değişimler ile çalışılmıştır. Isıtma süresi 5 dakika olarak sabitlenmiştir. Elde edilen yüzeylerin kalınlığı elipsometre ile su temas açıları ise goniyometre ile karakterize edilmiştir. Şekil 10'da net bir şekilde görüldüğü gibi ısıtma sıcaklığındaki artış ile beraber yüzey üzerindeki film kalınlığı artmış, öte yandan su temas açısı ise azalma eğilimi göstermiştir. Kalınlıktaki artış sıcaklıktaki yükselme ile birlikte daha çok PEG molekülünün yüzeye bağlandığına işaret etmektedir. Daha önce homojen fırçalarla yapılan çalışmalarda da bilindiği üzere, sıcaklığın düşürülmesi polimerin yüzeye aşılma kinetiğini yavaşlatmaktadır. Bunun bir sonucu olarak düşük sıcaklıklarda PEG daha az miktarda yüzeye aşılabilmekte ve de su temas açıları daha yüksek olmaktadır. Isıtma sıcaklığındaki artış ile birlikte yüzey PEG fırçalar tarafından domine edilmekte ve su temas açıları 10° civarlarına düşmektedir.



Şekil 10. PS fırça üzerine farklı sıcaklıklarda yüzeye aşıl原因 PEG fırçaların kalınlıkları ve su temas açıları

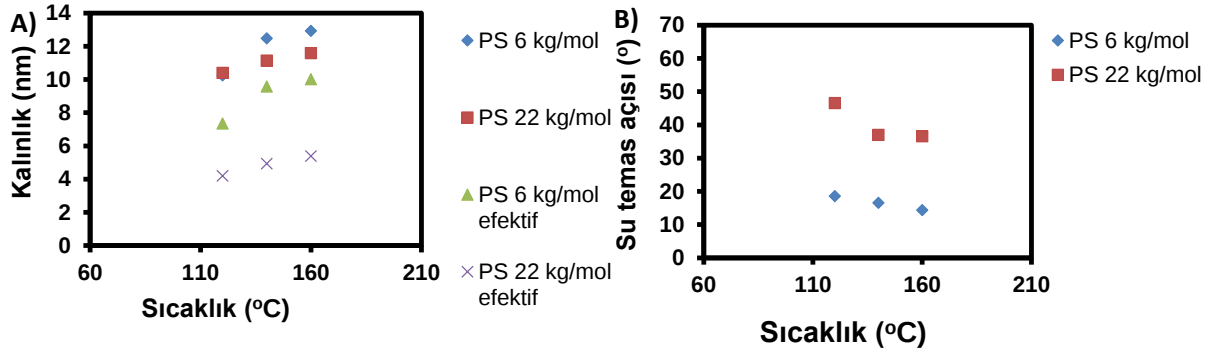
PEG fırçaların, mevcut PS fırçalarının üzerinden aşıl原因 kinetiğinin ısıtma süresi ile değişimi de incelenmiştir. Bu amaçla, PS fırça üzerinde PEG 120 °C'de farklı sürelerde ısıtılmıştır. Bunun sonucunda yapılan deneylerde, yüzey üzerindeki toplam fırça kalınlığının ısıtma süresiyle arttığı, su temas açısının da ısıtma süresiyle azaldığı görülmüştür (Şekil 11). Bu sonuç ikili fırça kompozisyonunun PEG fırça ısıtma süresiyle kontrol edilebildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 11. PS fırça üzerine farklı ısıtma sürelerinde aşıl原因 PEG fırçaların kalınlıkları ve su temas açıları.

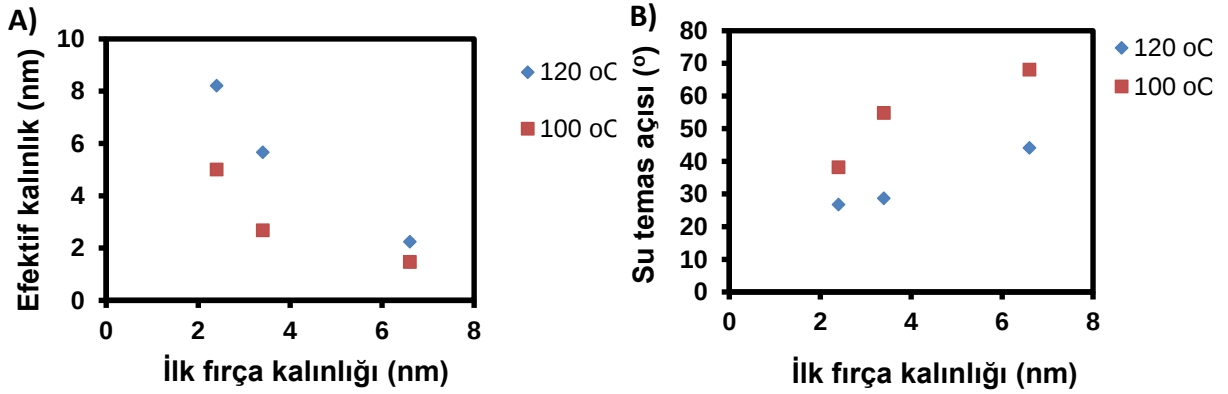
PEG fırçaların, farklı molekül ağırlıklarında PS fırça kaplı yüzeyler üzerinde aşıl原因masıyla ikili fırça üretimi

Bu başlık altında birinci fırça olarak yüzeyde bulunan PS'nin molekül ağırlığının ikili fırça oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla iki farklı molekül ağırlığında PS fırça hazırlanmıştır. 22.0 kg/mol ağırlığındaki PS'nin kalınlığı 6,2 nm iken 6,0 kg/mol ağırlığındaki PS'nin kalınlığı 2,9 nm olarak ölçülmüştür. Daha sonra ise her iki fırçanın üzerine 35,0 kg/mol ağırlığında ve her iki ucu hidroksil fonksiyonlu PEG yukarıda tarif edildiği şekilde yüzeye aşıl原因mıştır. Yüzeye aşıl原因ma için üç farklı sıcaklık (120, 140 ve 160 °C) kullanılmıştır. Şekil 12'de görüldüğü üzere, her iki molekül ağırlığındaki fırça için de ısıtma sıcaklığındaki artış ile film kalınlığı artmış, su temas açısı ise azalmıştır. İkili fırça kalınlıklarına bakıldığında, her iki molekül ağırlığında PS fırça için de benzer değerler görülmektedir. Fakat ikili fırça kalınlığı yüzey üzerindeki PS ve PEG dahil toplam kalınlığı verdiği için yanıltıcı olabilir. Bu nedenle ikili fırça kalınlık değerinden birinci PS fırçanın kalınlık değeri çıkartılarak efektif kalınlık değerleri hesaplanmıştır. Bu durumda, 6 kg/mol PS durumunda, 22 kg/mol PS'ye göre, PEG fırçanın yüzeye aşıl原因masıyla birlikte, çok daha fazla bir kalınlık artışı elde edildiği gözlemlenmiştir. Su temas açılarına bakıldığında da, 6 kg/mol PS durumunda, 22 kg/mol PS'ye göre, yüzeyin daha hidrofilik olduğu görülmektedir. Bütün bu sonuçlar PS'nin molekül ağırlığındaki düşüş ile birlikte ikinci fırçanın yüzeye daha kolay aşıl原因abildiği sonucunu vermektedir. Bu sonuç, birinci fırça molekül ağırlığının düşmesiyle, yüzey üzerindeki fiziksel bariyerin (kalınlığın) azalmasıyla açıklanabilir.



Şekil 12. Farklı molekül ağırlığındaki PS fırça üzerine farklı ısıtma sürelerinde aşılana PEG fırçaların kalınlıkları ve su temas açıları.

PS fırça molekül ağırlığının, ikili fırça oluşumuna etkisini daha iyi anlayabilmek için üç farklı molekül ağırlıkta PS ile ve farklı bir PEG ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlıkları ve kalınlıkları sırasıyla, 3,5 kg/mol, 6,0 kg/mol, 22,0 kg/mol ve 2,4 nm, 3,4 nm, 6,6 nm olan PS fırçalar hazırlanmıştır. Daha sonra ise her üç fırçanın üzerine 35,0 kg/mol ağırlığında ve tek ucu hidroksil fonksiyonlu PEG yukarıda tarif edildiği şekilde yüzeye aşılanaştır. Şekil 13'te verilen sonuçlara göre, ilk fırça kalınlığı azaldıkça, ikili fırçanın efektif kalınlığının arttığı, su temas açısının ise azaldığı görülmüştür. Aşılama sıcaklığının azaltılmasıyla, sonuçların benzer davranış gösterdiği ama efektif kalınlıkların düştüğü, su temas açılarının ise yükseldiği görülmüştür.



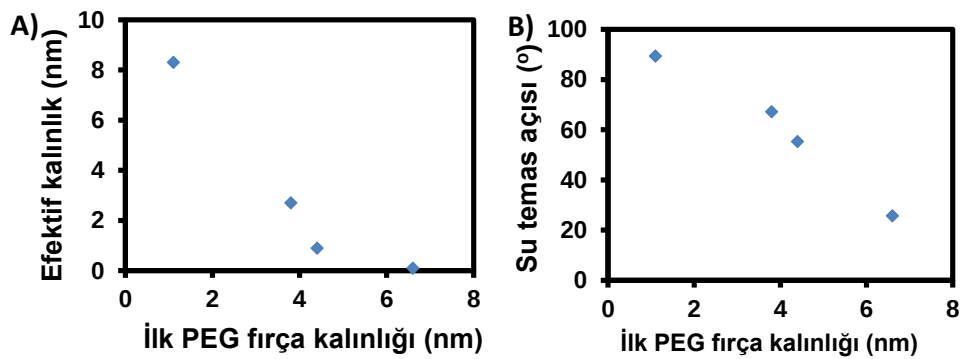
Şekil 13. Farklı molekül ağırlığındaki PS fırça üzerine farklı ısıtma sürelerinde aşılana PEG fırçaların efektif kalınlıkları ve su temas açıları.

Uç fonksiyonlu PS'nin PEG fırçalar üzerine biriktirilmesiyle ikili fırça üretimi

Bu kısımda, polimer fırça biriktirme sırası değiştirilerek, ikili polimer fırça üretimi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla üç farklı molekül ağırlıkta PEG birinci fırça olarak kullanılmıştır. Bu

PEG'lerin molekül ağırlıkları 9,5 kg/mol, 22,5 kg/mol ve 35,0 kgmol'dur. Bu PEG molekülleri 180 °C'de 5 dakika ısıtıldıklarında, kalınlıkları sırasıyla; 6,6 nm, 8,7 nm ve 12,5 nm olan fırçalar oluşturmuşlardır. Bu PEG fırçalar üzerine, 22,0 kg/mol ağırlığında PS fırçalar biriktirilip farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi gerçekleştirildiğinde, elde edilen yüzeylerin kalınlık ve temas açıları ciddi bir değişme meydana gelmediği görülmüştür. Bu da PS-PEG ikili fırçalarının oluşumu için uygun biriktirme sırasının önce PS, sonra ise PEG şeklinde olduğunu göstermiştir. PEG ve PS fırçalarının silisyum alttaşı ve hava ara yüzeyiyle olan etkileşimi göz önüne alındığında bu sonucun makul olduğu düşünülmektedir. PS polar olmayan bir bileşik olup hava ara yüzeyini PEG'e göre tercih etmektedir. PEG ise polar bir molekül olup silisyum ara yüzeyini PS'e göre tercih etmektedir. Bu nedenle, PS moleküllerinin PEG fırça içerisine penetre olup silisyum ara yüzeyine ulaşma şansları düşüktür.

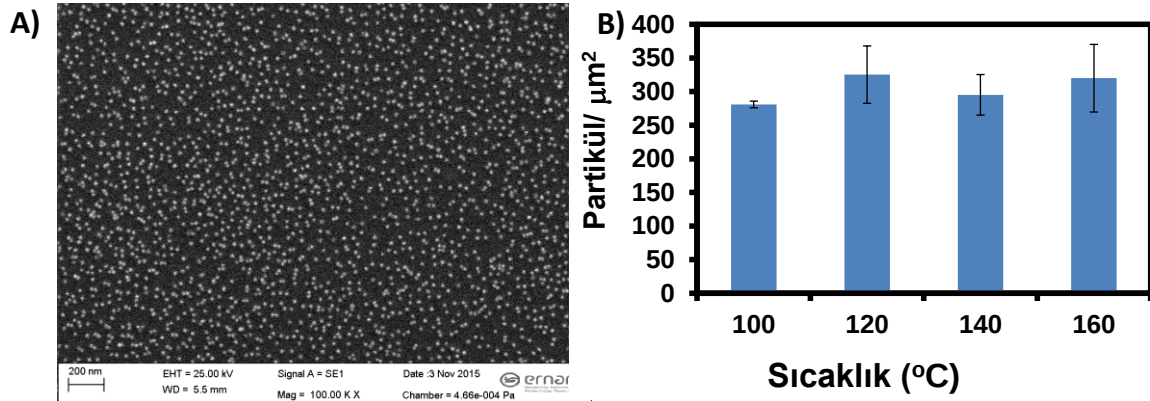
Bununla beraber, ikinci fırça olarak PS'nin PEG üzerinden aşılınması, düşük PEG kalınlıklarında gerçekleşebilmektedir. Bu amaçla, molekül ağırlığı 9,5 kg/mol olan PEG fırçalar farklı ısıtma sıcaklıklarında (180 °C, 120 °C, 110 °C ve 100 °C) hazırlanmıştır. Bu sıcaklıklarda aşılınan PEG fırçaların kalınlıkları ise sırasıyla, 6,6 nm, 4,4 nm, 3,8 nm ve 1,1 nm'dir. Daha sonra ise bu fırçaların üzerine 22,0 kg/mol ağırlığında hidroksil uç fonksiyonlu PS döndürerek kaplama ile biriktirilmiş ve 200 °C'de 5 dakika süreyle aşılınmıştır. Şekil 14'te verilen sonuçlara göre efektif kalınlığın ve su temas açısının PEG fırça kalınlığının artmasıyla düşüş gösterdiği görülmektedir. Öte yandan, Şekil 13'e göre kıyaslandığında, aynı ilk fırça kalınlığında efektif kalınlıktaki artışların, PEG fırça ilk biriktirildiğinde daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 14. PEG fırçanın ilk, PS fırçanın ikinci olarak yüzeye biriktirilmesi durumunda efektif kalınlık ve su temas açısı değerlerinin ilk PEG fırça kalınlığına bağlı olarak değişimi.

4.4. Altın nanopartiküllerin, polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırça sistemiyle modifiyeli yüzeyler üzerinde sabitleştirilmesi

Altın NPlerinin sabitleştirilmesi ilk olarak 22,0 kg/mol molekül ağırlığında PS üzerine, 35.000 g/mol ağırlığında ve her iki ucu hidroksil fonksiyonlu PEG'in farklı sıcaklıklarda aşılmasıyla elde edilen ikili fırçalar üzerinde çalışılmıştır. Şekil 15'de verilen sonuçlar, bu yüzeyler üzerinde altın NP yoğunluğunun, 100 °C ile 160 °C arasındaki bir aralıkta aşılma sıcaklığından bağımsız olduğunu göstermiştir. Şekil 11'de verilen deney sonuçlarına göre bu sıcaklık aralığında sıcaklıktaki düşüş ile birlikte ikili fırça toplam kalınlığı azalmakta, su temas açısı artmaktadır. Buna karşın, partikül yoğunluğunda kayda değer bir değişim olmaması, fırça yüzeyinin, hidrofobik özelliğinin artması ile NP PEG fırça etkileşim kinetiğinin artması ile açıklanabilir. Bu deneyin diğer bir ilginç bir sonucu ise ikili fırça yüzeyleri üzerinde sabitleştirilmiş partikül sayısının silisyum üzerine aşılınmış PEG fırça üzerine bağlanan partikül sayısı ile benzer değerlere sahip olmasıdır.



Şekil 15. 22,0 kg/mol molekül ağırlığında PS fırça üzerine farklı sıcaklıklarda yüzeye aşılınan PEG fırçaların üzerinde NP'lerin temsili SEM resmi ve birim alana düşen partikül sayısı grafiği.

4.5. Mikroakışkan esaslı bir yöntem ile polistiren-poli(etilen glikol) ikili polimer fırça sisteminin yüzey üzerinde desenlenmesi

Fotolitografi prosesiyle üretilen şablonların üzerine PDMS öncü maddesinin dökülmesi ve kür edilmesiyle içerisinde mikron mertebesinde kanallar bulunan kalıplar üretilmiştir (Şekil 16). İkili fırça üretiminde, PEG fırçaların, PS fırça üzerine biriktirilmesiyle başarılı sonuçlar

alındığı için, mikroakışkan kanallar ile sadece PEG fırçanın PS fırça üzerinde desenlenmesi çalışılmıştır.



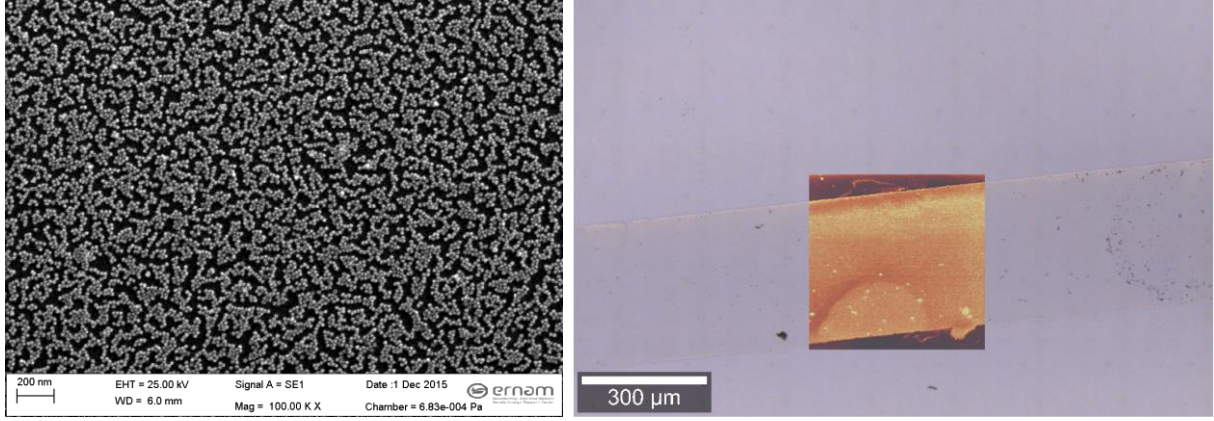
Şekil 16. Proje çerçevesinde üretilen ve mikron mertebesinde kanallar içeren kalıp.

İçerisinde PEG molekülleri bulunan çözeltinin kanalların açık ucuna damlatılmasıyla, çözelti kapiler etki ile kanal içerisine girmiştir. Farklı zamanlarda alınan optik mikroskop resimleri çözeltinin kanal içerisindeki ilerleyişini açıkça göstermektedir (Şekil 17).



Şekil 17. Kanal içerisinde çözeltinin ilerleyişi

Mikroakışkan kalıplar ile desenlenmiş PEG fırçalar bulunan yüzey üzerine altın NPLerinin sabitleştirilmesiyle, partiküller sadece kanalın genişliği ile aynı büyüklükteki bir çizgisel alan üzerine konumlanmıştır. Şekil 18’de kanal içerisinden alınan bir SEM resmi verilmektedir. Partiküllerin kanal içerisinde yüksek bir yoğunlukta yer aldığı, kanal dışında ise yüzeye bağlanmadığı tespit edilmiştir. Partiküllerin sadece kanal boyunca sabitleştirildiğini göstermek amacıyla, numune Raman spektroskopisinde model bir molekül damlatılarak incelenmiştir. Metalik nanoyapıların yüzey zenginleştirici bir etkiye sahip olduğu ve Raman spektroskopisinde sinyal şiddetlerini ciddi miktarlarda arttırdığı bilinmektedir. Numunenin Raman haritalanması (Şekil 18), sinyalin sadece kanal bölgesinde güçlü bir şekilde elde edildiğini ve altın partiküllerin bu bölgede yer aldığını göstermektedir.



Şekil 18. Mikroakışkan kalıpların kullanılmasıyla üretilen PEG fırça desenleri üzerine altın partiküllerinin bağlanması. Soldaki resim kanal bölgesine tekabül eden bir bölgeden alınan SEM resmini göstermektedir. Sağdaki resim ise desenli kısmın Raman spektroskopisi ile elde edilmiş bir haritasını göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu projede, yüzey özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi amacıyla yeni bir ikili polimer fırça sistemi geliştirilmiştir. Bu ikili fırçanın bileşenleri polistiren (PS) ve poli(etilen glikol) (PEG) oluşturmaktadır. PEG fırçalar ile çalışılmasının nedeni, altın nanopartiküllerinin yüzey üzerinde sabitleştirilmesi ve kompleks yapılar oluşturacak şekilde organizasyonundaki üstün özellikleridir. Öte yandan, PS fırça ise yüzeyin su ıslatma özelliğinin kontrol edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. PEG hidrofilik, PS ise hidrofobik özellikte olduğu için, ikili fırçaların kompozisyonundaki değişik ile su ıslatma özelliğinin ayarlanması hedeflenmiştir. Böylece hem yüzey üzerindeki partikül yoğunluğu ve organizasyonunun hem de partikül bağlanma süreçlerine yüzey su ıslatma özelliğinin etkisi incelenmiştir. Yine aynı yüzey üzerinde fırça kompozisyonunun değiştirilmesine imkan veren mikroakışkan kalıplama esaslı bir yöntemin geliştirilmesiyle, cihaz uygulamaları için temel teşkil edecek desenlenmiş nanopartikül dizilimleri elde edilmiştir.

Projeden elde edilen spesifik sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır.

1. PS ve PEG fırçaların aşılama süreçlerinin kinetiği detaylı bir şekilde çalışılmış ve aşılama yoğunluğunun kontrol edilmesi için koşullar tespit edilmiştir.

2. Farklı kompozisyonlarda PS-PEG ikili fırçaların üretimi için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir.
3. PS-PEG ikili fırça kompozisyonunun, yüzeye birincil olarak aşılana PS fırça kalınlığıyla kontrol edilebileceği gösterilmiştir.
4. PS-PEG ikili fırça kompozisyonunun, yüzeye ikincil olarak biriktirilen PEG fırçanın aşılama sıcaklığı ve süresi ile kontrol edilebileceği gösterilmiştir.
5. PS-PEG ikili fırçalarının başarılı bir şekilde oluşması için önce PS, sonra ise PEG fırçasının yüzeye aşılama gerektirdiği ortaya çıkarılmıştır.
6. İkili fırçanın üretiminde, birinci fırçanın yüzey üzerinde oluşturduğu fiziksel bariyerin ve fırçaların altta ve hava ara yüzeyi ile olan etkileşimlerinin kritik rol oynadığı gösterilmiştir.
7. Fırça kompozisyonunun değiştirilmesiyle yüzeyin su ıslatma özelliği hidrofilikten (su temas açısı $\sim 15^\circ$) hidrofobiğe (su temas açısı $\sim 85^\circ$) kadar hassas bir şekilde kontrol edilebilmiştir.
8. Üretilen PS-PEG ikili fırçaları üzerine sitrat ile stabilize edilmiş altın nanopartiküllerinin bağlanmasıyla, su ıslatma özelliğinin partikül bağlama süreçlerine etkileri ortaya çıkarılmıştır.
9. Mikroakışkan kalıplama yöntemiyle PEG fırçaların aşıldığı bölgeler mekânsal olarak kontrol edilebilmiş, böylece yüzey üzerinde partikül dizilimleri oluşturulabilmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P., Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chem Rev* 2011, 111, 3913-3961.
2. Grieve, K.; Mulvaney, P.; Grieser, F., Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Current opinion in colloid & interface science* 2000, 5, 168-172.
3. Goya, G.; Berquo, T.; Fonseca, F.; Morales, M., Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *J Appl Phys* 2003, 94, 3520-3528.
4. Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O.; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U., Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday discussions* 2004, 125, 357-377.
5. Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A. J.; Smyth, M. R., Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanal* 2006, 18, 319-326.
6. Qian, X.-M.; Nie, S., Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. *Chem Soc Rev* 2008, 37, 912-920.
7. Atwater, H. A.; Polman, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat Mater* 2010, 9, 205-213.
8. Ouyang, J.; Chu, C.-W.; Szmanda, C. R.; Ma, L.; Yang, Y., Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. *Nat Mater* 2004, 3, 918-922.
9. Segev-Bar, M.; Haick, H., Flexible Sensors based on Nanoparticles. *Acs Nano* 2013, 7, 8366-8378.
10. Wustholz, K. L.; Henry, A.-I.; McMahon, J. M.; Freeman, R. G.; Valley, N.; Piotti, M. E.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Duyne, R. P. V., Structure– Activity Relationships in Gold Nanoparticle Dimers and Trimers for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2010, 132, 10903-10910.
11. Zhou, W. P.; Lewera, A.; Larsen, R.; Masel, R. I.; Bagus, P. S.; Wieckowski, A., Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 13393-13398.
12. Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzan, L. M., Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *Acs Nano* 2010, 4, 3591-3605.
13. Faraday, M., The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1857, 145-181.
14. Kelly, K.; Coronado, E.; Zhao, L.; Schatz, G., The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 668-677.
15. El-Sayed, M., Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research* 2001, 257-264.

16. Oldenburg, S.; Averitt, R.; Westcott, S.; Halas, N., Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters* 1998, 243-247.
17. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, 60-103.
18. Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A., On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation. *Nano Lett* 2007, 7, 2080-2088.
19. Tan, S. J.; Campolongo, M. J.; Luo, D.; Cheng, W., Building plasmonic nanostructures with DNA. *Nat Nanotechnol* 2011, 6, 268-276.
20. Funston, A. M.; Novo, C.; Davis, T. J.; Mulvaney, P., Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries. *Nano Lett* 2009, 9, 1651-1658.
21. Lassiter, J. B.; Sobhani, H.; Knight, M. W.; Mielczarek, W. S.; Nordlander, P.; Halas, N. J., Designing and deconstructing the Fano lineshape in plasmonic nanoclusters. *Nano Lett* 2012, 12, 1058-1062.
22. Pasquale, A. J.; Reinhard, B. r. M.; Dal Negro, L., Engineering Photonic–Plasmonic Coupling in Metal Nanoparticle Necklaces. *Acs Nano* 2011, 5, 6578-6585.
23. Liu, N.; Tang, M. L.; Hentschel, M.; Giessen, H.; Alivisatos, A. P., Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nat Mater* 2011, 10, 631-636.
24. Yan, B.; Thubagere, A.; Premasiri, W. R.; Ziegler, L. D.; Dal Negro, L.; Reinhard, B. M., Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays. *Acs Nano* 2009, 3, 1190-1202.
25. Pillai, S.; Green, M., Plasmonics for photovoltaic applications. *Sol Energ Mat Sol C* 2010, 94, 1481-1486.
26. Hu, M.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Au, L.; Hartland, G. V.; Li, X.; Marquez, M.; Xia, Y., Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem Soc Rev* 2006, 35, 1084-1094.
27. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B., Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat Mater* 2011, 10, 911-921.
28. Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A.; Atwater, H. A., Plasmonics—a route to nanoscale optical devices. *Adv Mater* 2001, 13, 1501-1505.
29. Manandhar, P.; Akhadow, E.; Tracy, C.; Picraux, S., Integration of nanowire devices in out-of-plane geometry. *Nano Lett* 2010, 10, 2126-2132.
30. Nie, S.; Emory, S. R., Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* 1997, 275, 1102-1106.
31. Zhao, B.; Brittain, W. J., Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science* 2000, 25, 677-710.
32. Hucknall, A.; Rangarajan, S.; Chilkoti, A., In Pursuit of Zero: Polymer Brushes that Resist the Adsorption of Proteins. *Advanced Materials* 2009, 21, 2441-2446.

33. Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T.; Hawker, C., Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. *Science* 1997, 275, 1458-1460.
34. Onses, M.; Song, C.; Williamson, L.; Sutando, E.; Ferreira, P.; Alleyne, A.; Nealey, P.; Ahn, H.; Rogers, J., Hierarchical patterns of three-dimensional block-copolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly. *Nature Nanotechnology* 2013, 8, 667-675.
35. Chung, H.-J.; Kim, J.; Ohno, K.; Composto, R. J., Controlling the Location of Nanoparticles in Polymer Blends by Tuning the Length and End Group of Polymer Brushes. *Acs Macro Lett* 2011, 1, 252-256.
36. Luzinov, I.; Minko, S.; Tsukruk, V. V., Responsive brush layers: from tailored gradients to reversibly assembled nanoparticles. *Soft Matter* 2008, 4, 714-725.
37. Stuart, M. A. C.; Huck, W. T.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M., Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat Mater* 2010, 9, 101-113.
38. Bhat, R. R.; Genzer, J.; Chaney, B. N.; Sugg, H. W.; Liebmann-Vinson, A., Controlling the assembly of nanoparticles using surface grafted molecular and macromolecular gradients. *Nanotechnology* 2003, 14, 1145.
39. Diamanti, S.; Arifuzzaman, S.; Genzer, J.; Vaia, R. A., Tuning Gold Nanoparticle–Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Brush Interactions: From Reversible Swelling to Capture and Release. *Acs Nano* 2009, 3, 807-818.
40. Onses, M.; Nealey, P., Tunable Assembly of Gold Nanoparticles on Nanopatterned Poly(ethylene glycol) Brushes. *Small* 2013, 9, 4168-4174.
41. Uhlmann, P.; Ionov, L.; Houbenov, N.; Nitschke, M.; Grundke, K.; Motornov, M.; Minko, S.; Stamm, M., Surface functionalization by smart coatings: Stimuli-responsive binary polymer brushes. *Progress in Organic Coatings* 2006, 55, 168-174.
42. Hoy, O.; Zdyrko, B.; Lupitskyy, R.; Sheparovych, R.; Aulich, D.; Wang, J.; Bittrich, E.; Eichhorn, K.; Uhlmann, P.; Hinrichs, K.; Muller, M.; Stamm, M.; Minko, S.; Luzinov, I., Synthetic Hydrophilic Materials with Tunable Strength and a Range of Hydrophobic Interactions. *Advanced Functional Materials* 2010, 20, 2240-2247.
43. Draper, J.; Luzinov, I.; Minko, S.; Tokarev, I.; Stamm, M., Mixed polymer brushes by sequential polymer addition: Anchoring layer effect. *Langmuir* 2004, 20, 4064-4075.
44. Liu, G.; Ji, S.; Stuen, K.; Craig, G.; Nealey, P.; Himpsel, F., Modification of a polystyrene brush layer by insertion of poly(methyl methacrylate) molecules. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2009, 27, 3038-3042.
45. Onses, M.; Thode, C.; Liu, C.; Ji, S.; Cook, P.; Himpsel, F.; Nealey, P., Site-Specific Placement of Au Nanoparticles on Chemical Nanopatterns Prepared by Molecular Transfer Printing Using Block-Copolymer Films. *Advanced Functional Materials* 2011, 21, 3074-3082.
46. Sheparovych, R.; Motornov, M.; Minko, S., Adapting Low-Adhesive Thin Films from Mixed Polymer Brushes. *Langmuir* 2008, 24, 13828-13832.

47. Gu, W.; Hong, S.; Russell, T., Orienting Block Copolymer Microdomains with Block Copolymer Brushes. *Acs Nano* 2012, 6, 10250-10257.
48. Li, Z.; Li, P.; Huang, J., Synthesis of amphiphilic copolymer brushes: Poly(ethylene oxide)-graft-polystyrene. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* 2006, 44, 4361-4371.
49. Hook, A.; Voelcker, N.; Thissen, H., Patterned and switchable surfaces for biomolecular manipulation. *Acta Biomaterialia* 2009, 5, 2350-2370.
50. Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E., High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science* 2000, 290, 2123-2126.
51. Onses, M.; Liu, C.; Thode, C.; Nealey, P., Highly Selective Immobilization of Au Nanoparticles onto Isolated and Dense Nanopatterns of Poly(2-vinyl pyridine) Brushes down to Single-Particle Resolution. *Langmuir* 2012, 28, 7299-7307.
52. de Gans, B.; Duineveld, P.; Schubert, U., Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments. *Advanced Materials* 2004, 16, 203-213.
53. Park, J.; Hardy, M.; Kang, S.; Barton, K.; Adair, K.; Mukhopadhyay, D.; Lee, C.; Strano, M.; Alleyne, A.; Georgiadis, J.; Ferreira, P.; Rogers, J., High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nature Materials* 2007, 6, 782-789.
54. Onses, M.; Ramirez-Hernandez, A.; Hur, S.; Sutanto, E.; Williamson, L.; Alleyne, A.; Nealey, P.; de Pablo, J.; Rogers, J., Block Copolymer Assembly on Nanoscale Patterns of Polymer Brushes Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing. *Acs Nano* 2014, 8, 6606-6613.
55. Weibel, D.; DiLuzio, W.; Whitesides, G., Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews Microbiology* 2007, 5, 209-218.
56. Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G., Micromolding in capillaries: Applications in materials science. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118, 5722-5731.
57. Demko, M.; Brackbill, T.; Pisano, A., Simultaneous Patterning of Nanoparticles and Polymers Using an Evaporation Driven Flow in a Vapor Permeable Template. *Langmuir* 2012, 28, 9857-9863.
58. Stuenkel, K. O.; In, I.; Han, E.; Streifer, J. A.; Hamers, R. J.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. Imaging layers for the directed assembly of block copolymer films: Dependence of the physical and chemical properties of patterned polymer brushes on brush molecular weight. *J Vac Sci Technol B* 2007, 25, 1958-1962.
59. Zdyrko, B.; Varshney, S. K.; Luzinov, I. Effect of molecular weight on synthesis and surface morphology of high-density poly(ethylene glycol) grafted layers. *Langmuir* 2004, 20, 6727-6735.

7. EKLER

Projeden sağlanan destek ile aşağıdaki yayın alışmaları gerekleştirilmiştir.

1. M. Serdar nses, Lei Wan, Xiaoying Liu, N. Burak Kiremitler, Hatice Yılmaz, Paul Nealey, “Self-Assembled Nanoparticle Arrays on Chemical Nanopatterns Prepared Using Block Copolymer Lithography” *ACS Macro Letters*, 4, 1356-1361, **2015**.
2. Hatice Yılmaz, N. Burak Kiremitler, Sami Pekdemir, M. Serdar nses, “Fabrication of binary poly(ethylene glycol) and polystyrene brushes for the immobilization of gold nanoparticles” *Hazırlık aşamasında*