




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE FARKLI UYGULAMALAR İÇİN POLİMERİK MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Fatma SARIİPEK**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Nisan-2015**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Fatma SARIİPEK

Tarih:

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

## BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE FARKLI UYGULAMALAR İÇİN POLİMERİK MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Fatma SARIİPEK**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2015, 174 Sayfa**

**Jüri**
**Doç. Dr. Mustafa KARAMAN Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ Doç. Dr. Gülşin ARSLAN Yrd. Doç. Dr. Cem TOZLU**

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Poli(glisidil metakrilat-dietil amino etil metakrilat) (P(GMA-DEAEMA), poli(hidroksi etil metakrilat-glisidil metakrilat) (P(HEMA-GMA) ve poli(1H, 1H, 2H, 2H-perflorodesil akrilat) (PPFDA) homo ve kopolimer ince filmleri çeşitli yüzeyler üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. iCVD yönteminde başlatıcı kullanımının biriktirme hızını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. P(GMA-DEAEMA), P(HEMA-GMA) ve PPFDA ince filmler sırasıyla 50, 125 ve 5 nm/dk biriktirme hızlarında ve düşük filament sıcaklıklarında biriktirilmiştir. Biriktirilen filmlerin kimyasal yapıları FTIR ve XPS analizleri ile aydınlatılmış ve kaplama sonrasında monomerlerin fonksiyonel gruplarının önemli ölçüde korunduğu gözlemlenmiştir. Tamamen kuru ortamda ve düşük substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilen iCVD yöntemi son derece hassas ve narin yüzeyler üzerinde başarılı bir şekilde uygulanabilmiştir. Bu tezde; geleneksel yaklaşımlar ile başarmanın zor olduğu, yüzey modifikasyonunun gerekli düşünüldüğü üç farklı alanda (protein immobilizasyonu, ağır metal taşınımı ve yağ-su ayırımı) iCVD ile üretilen polimer ince film membranların uygulamaları üzerine odaklanılmıştır.

iCVD yöntemi ile hazırlanan tüm polimer ince film membran yüzey yapıları AFM, SEM ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. P(GMA-DEAEMA) ince film kompozit (TFC) membranlar ile Cr(VI)'nın kolaylaştırılmış secici transport çalışmaları gerçekleştirilmiş ve transport üzerine besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonu, besleme fazı pH'ı, (P(DEAEMA-co-GMA) film kalınlığı ve alıcı faz konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen TFC membran ile Cr(VI) %81.25 oranında uzaklaştırılmış, elektrokaplamacılık atık suyundan Cr(VI)'nın seçimli olarak uzaklaştırılması başarı ile uygulanmış ve %78.39 oranında geri kazanım sağlanmıştır. PVA/P(HEMA-GMA) ince film hidrojel (TFH) membran yüzeyleri üzerine insan serum albüminin immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve immobilizasyon üzerine biriktirilen kopolimer film kompozisyonunun ve kalınlığının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar maksimum HSA bağlanma miktarının (223 $\mu g\ cm^{-2}$) glisidil metakrilat monomer kompozisyonu en yüksek olan TFH membran yüzeyinde elde edildiğini göstermiştir. PPFDA kaplı süper-hidrofobik ve süper-oleofobik yapıda membran elekler ile ekstra bir güç ya da kimyasal aracı olmaksızın sadece sıvıların ağırlıkları kullanılarak etkili bir şekilde yağ-su ayırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Membran elek yüzeylerin su temas açıları üzerine eleklerin gözenek çapı ve polimer ince film kalınlığının etkisi incelenmiş ve sonuçlar membran elek yüzeylerin hidrofobik özelliğinin elek gözenek çapından ve kaplama kalınlığından etkilendiğini göstermiştir.

iCVD yönteminin konformal, fonksiyonel, tamamen kuru bir proses olması ve substratın fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebilecek yüksek sıcaklıklar, plazma ve ışın kaynağı gibi bozucu etkiler olmaksızın farklı yüzeylere kaplama yapabilme yeteneği; modifiye edilen membran yüzeylerini metal iyonlarının seçici transportu, yağ-su ayırma ve biyomoleküllerin immobilizasyonu gibi çeşitli uygulamalar için oldukça kullanışlı kılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme, polimer ince film membran, protein immobilizasyonu, seçici transport, yağ-su ayırımı, yüzey modifikasyonu.

# ABSTRACT

## Ph.D THESIS

## CHARACTERIZATION AND SYNTHESIS OF POLYMERIC MEMBRANES FOR DIFFERENT APPLICATIONS BY INITIATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

**Fatma SARİİPEK**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCEIN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2015, 174 Pages**

**Jury**
**Doç.Dr. Mustafa KARAMAN Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ Doç.Dr. Gülşin ARSLAN**
**Doç.Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ Yrd.Doç.Dr. Cem TOZLU**

Poly(glycidyl methacrylate-co-diethyl amino ethyl methacrylate) (P(GMA-DEAEMA), poly(hydroxy ethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) (P(HEMA-GMA) and poly(1H, 1H, 2H, 2H-perflorodecyl acrylate) (PPFDA) homo and copolymer thin films have been successfully deposited on different surfaces by using initiated chemical vapor deposition method. In iCVD method, the deposition rates were observed to increase significantly with use of the initiator. P(GMA-DEAEMA), P(HEMA-GMA) and PPFDA thin films were deposited with 50, 125 and 5 nm/min deposition rates, respectively at low filament temperatures. The chemical structures of as-deposited films were examined by FTIR and XPS analyses and functional groups of the monomers were observed to be significantly preserved after the iCVD coating. The iCVD method which carried out in all-dry conditions and low substrate temperatures could be applied successfully on extremely sensitive and delicate surfaces. In this thesis, it was focused on the application of iCVD synthesized polymer thin films as membranes in three different areas (protein immobilization of heavy metal transport and oil-water separation) where surface modifications are considered critical, but are difficult to achieve by traditional approaches.

All of the polymer thin film membranes prepared with iCVD method were characterized with AFM, SEM and contact angle measurements. Selectively facilitated transport of Cr(VI) was carried out with P(GMA-DEAEMA) thin film composite (TFC) membranes and the effects of Cr(VI) concentration (in feed phase), pH of feed phase, (P(DEAEMA-co-GMA) film thickness and HCl concentration (in stripping phase) on the transport were investigated. In conclusion, Cr(VI) was removed through TFC membrane with a separation value of %81.25. Besides, the removal of Cr(VI) from electroplating wastewater samples has been successfully acheived with a recovery factor of %78.39. The immobilization of human serum albumin onto PVA/P(HEMA-GMA) thin film hydrogel (TFH) membrane surfaces was carried out and the effects of as-deposited copolymer film composition and thickness on the immobilization were studied. The results showed that maximum amount of HSA binding (223 $\mu g\ cm^{-2}$) was obtained on TFC membrane surface with the highest GMA composition. Oil-water seperation studies were succesfully carried out with PPFDA coated membrane mesh which showed super-hydrophobic and super-oleophilic properties. The oil-water separation was acheived without using extra power or a chemical agent. The effects of mesh size and polymer thin film thickness on the water contact angles of membrane surfaces were investigated and the results showed that the hydrophobic property of the membrane mesh surfaces were affected by mesh pore size and coating thickness.

iCVD is a conformal, functional and all-dry process and has the ability to make coating on the various surfaces without degrading effects such as high temperatures and plasma. The unique features of iCVD method make the iCVD modified membrane surfaces useful for various applications such as selectively transport of metal ions, oil-water seperation and immobilization of biomolecules.

**Keywords:** Initiated chemical vapor deposition, polymer thin film membrane, protein immobilization, selectively transport, oil-water seperation, surface modification.

# ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım süresince danışmanlığımı yapan, tez çalışmalarım kapsamında beni yönlendiren ayrıca çalışmamın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkıları ile yetişme ve gelişmemde büyük emeği olan danışmanım sayın Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a,

Tezimin yürütme komitesinde üye bulunan kıymetli hocalarım sayın Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve sayın Doç. Dr. H. Bekir YILDIZ'a,

Doktora tez çalışmalarım süresince her türlü destek ve yardımı büyük bir özveri ile bana sunan sayın Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a ve sayın Arş. Gör. Dr. Esra MALTAŞ'a,

Aynı çalışma ortamını huzur ve güven içinde paylaştığım çalışma arkadaşlarım Emre ÇITAK'a, Emrah DEMİR'e, Emine SEVGİLİ'ye, Tuğba UÇAR'a ve Arş. Gör. Mehmet GÜRSOY'a,

Karakterizasyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi İLTEK Ar-Ge çalışanlarına,

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne ve

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatma SARİİPEK
KONYA-2015

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER ve KISALTMALAR** ..... **x**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

1.1 Membran Teknolojileri ..... 5
1.1.1 Membranın tanımı ..... 6
1.1.2 Membran materyalleri ..... 8
1.1.3 Membran morfolojisi ..... 12
1.1.4 Membranların yüzey modifikasyonu ..... 14
1.1.5 Membran üretim teknikleri ..... 17
1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme ..... 19
1.2.1 CVD prosesinde biriktirme mekanizması ..... 27
1.2.2 CVD polimerlerinin karakteristik özellikleri ..... 30
1.2.3 Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme ..... 34

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **41**

2.1 Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Başlatıcılı Kimyasal Buhar Birikimi ile İlgili Çalışmalar ..... 41
2.2 Cr (VI)'nın Seçici Taşınımı için iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar ..... 46
2.3. Protein İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksiethil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranların Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar ..... 52
2.4. Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile PPFDA İnce Film Kaplı Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Eleklerin Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar ..... 58

**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **65**

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 65
3.2. Kullanılan Cihazlar ..... 66
3.3. Deneysel Kurulum ..... 67
3.3.1 Reaktör…….. ..... 68
3.3.2 Vakum pompası ..... 68
3.3.3 Reaktant besleme sistemi ..... 69
3.3.4 Akış kontrol sistemi ..... 69
3.3.5 Sıcaklık kontrol sistemi ..... 70
3.3.6 Basınç kontrol sistemi ..... 71
3.3.7 Kalınlık kontrol sistemi ..... 71
3.3.8 Deneysel prosedür ..... 74
3.2.9 Elektro eğirme sistemi ..... 76

3.4 iCVD Yöntemi ile Sentezlenen Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Oda Sıcaklığında, Suda Biriktirme Sonrası Modifikasyon Çalışmaları ..... 77
3.5 Cr (VI)'nın Seçici Transportu İçin iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanma Çalışmaları ..... 79
3.5.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince film kompozit membranların hazırlanma çalışmaları……. ..... 79
3.5.2 TFC membranlar ile Cr(VI) transport çalışmaları ..... 79
3.5.3 P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin ve TFC membranların karakterizasyon çalışmaları…….. ..... 82
3.6 İnsan Serum Albüminin İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranları Hazırlama Çalışmaları ..... 83
3.6.1 Çapraz bağlı polivinil alkol tabakaların hazırlanması ..... 83
3.6.2 iCVD ile poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) ince film hidrojel membranları hazırlama çalışmaları ..... 83
3.6.3 Hazırlanan TFC membranlara uygulanan şişme deneyleri ..... 84
3.6.4 TFH membran üzerine insan serum albuminin immobilizasyon çalışmaları ..... 85
3.6.5 Biriktirilen homo ve kopolimer filmlerin ve TFH membranların karakterizasyon çalışmaları…… ..... 85
3.7 Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Elekleri Hazırlama Çalışmaları ..... 86
3.7.1 Poli(perflorodesil akrilat) filmlerinin iCVD yöntemi ile sentez çalışmaları ..... 86
3.7.3 Yağ-su ayırma çalışmaları ..... 87
3.7.4 Biriktirilen PPFDA ince filmlerin ve elde edilen membran eleklerin karakterizasyon çalışmaları……. ..... 87

**4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 89**

4.1 iCVD Yöntemi ile Sentezlenen Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Oda Sıcaklığında, Suda Biriktirme Sonrası Modifikasyonu ..... 89
4.1.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin sentezi ..... 89
4.2 Cr (VI)'nın Seçici Transportu için iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Üretilmesi ..... 104
4.2.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince film kompozit membranların hazırlanma çalışmaları……. ..... 104
4.2.2 TFC membranlar ile Cr(VI) transport çalışmaları ..... 108
4.3 İnsan Serum Albüminin İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranların Üretilmesi ..... 116
4.3.1 Çapraz bağlı polivinil alkol tabakaların sentezi ..... 116
4.3.2 iCVD yöntemi ile P(HEMA-GMA) ince filmlerin sentezi ..... 116
4.3.2 TFH membran üzerine insan serum albuminin immobilizasyonu çalışma sonuçları 126
4.4. Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile PFDA İnce Film Kaplı Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Eleklerin Sentezi ..... 132
4.4.1 Poli(perflorodesil akrilat) filmlerinin iCVD yöntemi ile sentezi ..... 132
4.4.2 iCVD ile hazırlanan Poli(perflorodesil akrilat) kaplı membran elekler ile yağ-su ayırma deneyleri. ..... 140

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 143**

5.1 Sonuçlar ..... 143
5.2 Öneriler ..... 145

**KAYNAKLAR** ..... **147**

**EKLER** ..... **168**

**ÖZGEÇMİŞ** ..... **173**

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

atm : Atmosfer

$^{o}C$ : Celcius

cm : Santimetre

d : Film kalınlığı

dk : Dakika

eV : Elektrovolt

Fr : Akış hızı

g : Gram

g/mol : Gram/mol

J : Akı ($mol/cm^2$ s)

K : Kelvin

kDa : Kilodalton

kJ/mol : Kilojoule/mol

kV : Kilovolt

L : Ligant

m : Metre

M : Molarite

mg : Miligram

mm : Milimetre

mL : Mililitre

mol $L^{-1}$ : Mol/litre

mol $cm^{-2}$ $s^{-1}$ : Mol/santimetrekare saniye

mtorr : Militorr

n : Kırılma indisi

nm : Nanometre

$n_1$ : Film üzerindeki ortamın kırılma indisi

$n_2$ : Kaplanan filmin kırılma indisi

P : Geçirgenlik katsayısı

$P_o$ : Mutlak basınç

Pm : Monomerin kısmi basıncı

ppm : miligram/litre

| | |
|---|---|
| $P_r$ | : Reaktör basıncı |
| Psat | : Doyma basıncı |
| psi | : Inch kareye pound cinsinden uygulanan kuvvet |
| RF | : Radyo frekansı |
| rpm | : Dakikadaki devir sayısı |
| $T_f$ | : Filament sıcaklığı |
| $T_s$ | : Substrat sıcaklığı |
| V | : Reaktör hacmi |
| W | : Watt |
| $\theta$ | : Açı |
| $\theta_1$ | : Gelen ışığın film yüzey normali ile yaptığı açı |
| $\theta_2$ | : Film içerisinde kırılan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı |
| $f_s$ | : Katı yüzey üzerindeki sürtünme katsayısı |
| $f_r$ | : Gaz yüzey üzerindeki sürtünme katsayısı |
| $\lambda$ | : Gelen ışığın dalga boyu |
| $\mu g\ cm^{-2}$ | : Mikro gram/ santimetrekare |
| $\mu m$ | : Mikrometre |
| $\mu L$ | : Mikrolitre |

**Kısaltmalar**

| | |
|---|---|
| AFM | : Atomik Kuvvet Mikroskobu |
| ATRP | : Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu |
| BE | : Bağlanma enerjisi |
| BIS | : N,N-metilen bisakrilamid |
| BSA | : Bovin serum albumin |
| CA | : Selüloz asetat |
| CNT | : Karbon nanotüpler |
| CTA | : Selüloz triasetat |
| CVD | : Kimyasal buhar biriktirme |
| DEAEMA | : Dietil amino etil metakrilat |
| EA | : Etil akrilat |
| EGDA | : Etilen glikol diakrilat |
| FTIR | : Fourier Transform İnfrared Spektroskopi |
| GA | : Glutaraldehid |
| GMA | : Glisidil metakrilat |
| HEMA | : 2- hidroksi etil metakrilat |
| HFCVD | : Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme |
| HUVEC | : İnsan göbek bağı damarı endotel hücreleri |
| HSA | : İnsan serum albümin |
| $I^{\bullet}$ | : Serbest radikal tür |
| $I_2$ | : Başlatıcı tür |
| iCVD | : Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme |
| M | : Monomer tür |
| Ma | : Maleik anhidrid |
| MF | : Mikrofiltrasyon |
| MFC | : Kütle akış kontrol edici |
| $M_n$ | : Ortalama molekül ağırlığı |
| PA | : Poliamid |
| PAN | : Poliakrilonitril |
| PCHMA | : Poli (siklohekzil metakrilat), |
| PDMAMS | : Poli (dimetilaminometil stiren) |
| PECVD | : Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme |

PEDOT : Poli (3,4-etilendioksitiyofen)

PES : Polietersülfon

PFDA : Perflorodesil akrilat

PFM : Pentaflorofenilmetakrilat

PFMA : Poli (furfuril metakrilat)

PGMA : Poli (glisidil metakrilat)

P(GMA-DEAEMA) : Poli (glisidil metakrilat-dietilaminoetilmetakrilat)

PHEMA : Poli (hidroksietil metakrilat)

P(HEMA-GMA) : Poli (hidroksietil metakrilat-glisidil metakrilat)

PID : Proportional integral derivative

piCVD : Fotobaşlatıcılı kimyasal buhar biriktirme

P(MA-alt-St) : Poli(maleik anhidrid-alt-stiren)

P(MAA-co-EA) : Poli(metakrilik asid-ko-etil akrilat)

PMMA : Poli(metil metakrilat)

PPFDA : Poli(perflorodesil akrilat)

PPFM : Poli(pentaflorofenil metakrilat)

P(PFM-co-EGDA) : Poli[(pentaflorofenil metakrilat-co-etilen glikol diakrilat)

PPMA : Poli(propargil metakrilat)

PPY : Poli(pirol)

Psf : Poli sülfon

PSMa : Poli(stiren-alt-maleik anhidrid)

PTAA : Poli(3-tiyofenasetik asid)

PTFE : Poli tetra floro etilen

$PV_3D_3$ : Poli(triviniltrimetilsiklotrisiloksan)

PVA : Poli vinil alkol

PVC : Poli vinil klorür

PVP : Poli(vinil pirrolidon)

R : Radikalik tür

RMS : Gerilim ortalama değeri karekökü

RO : Ters osmoz

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SIATRP : Yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyon

SS : Paslanmaz çelik elek

TBPO : Tersiyer-bütilperoksit

| | |
|---|---|
| TEA | : Trietilamin |
| TFC | : İnce film kompozit |
| TFH | : İnce film hidrojel |
| UF | : Ultra filtrasyon |
| XPS | : X-Ray fotoelektron spektroskopi |

# 1. GİRİŞ

Polimerik ince film kaplamalar birçok pratik uygulamaların önemli bileşenleridir. Yüzey kaplamaları, yüzey modifikasyonları, türlerin immobilizasyonu ve adsorpsiyonu, membran ayırmaları, biyouyumlu yüzeyler ve düşük yüzey enerjili arayüzler polimer ince filmleri kullanan yaygın pratik uygulamalardır. Son yıllarda fonksiyonel polimer ince filmler üzerine giderek artan ilgiye paralel olarak malzemelerin performansını geliştirmeye duyulan ihtiyaç yüksek kalitede yüzeyler ve arayüzler üretmenin kaçınılmaz gereksinimini de beraberinde getirmiştir. Polimerik materyal yüzeylerinin kimyasal kompozisyonu, yüzey enerjisi, yüzey morfolojisi ve topoğrafisi gibi özellikleri onun spesifik uygulamalar için uygun olup olmadığına karar veren anahtar özelliklerdir. Ancak, istenilen yığın özelliklerine (mekanik mukavemet, porozite, iletkenlik vs.) sahip malzemeler genelde ihtiyaç duyulan özellikleri taşımamaktadır. Böylelikle polimerik materyallerin yüzey modifikasyonu önemli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır. Bu sayede polimerik materyallerin tek başlarına sahip oldukları özelliklere istenilen özellikler katılarak gelişmiş özellikte yeni malzemeler elde etmek ve amaca yönelik üretimler yapabilmek mümkün hale getirilebilmiştir.

Bugüne kadar çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri birçok uygulama alanlarında polimerik malzemelerin uygulamalarını kolaylaştırmak için geliştirilmiştir. Başlıca bu teknikler iki yaklaşım ile kategorize edilebilir. Yüzeyler direkt olarak kimyasal ve fiziksel olarak modifiye edilebilir ve böylece yüzeydeki atom ya da moleküller yer değiştirebilir, uzaklaştırılabilir veya yeniden düzenlenebilir. Alternatif olarak yüzey üzerine ince film kaplama uygulanabilir ve böylece yeni yüzey kompozisyonu, morfolojisi ve fonksiyonelliği elde edilebilir. Birini yahut her iki yaklaşımı da içeren metodlar çeşitli istenilen özelliklere sahip akıllı yüzeyler elde etmek için uygulanmaktadır. Çeşitli kompozisyon ve yapılara sahip olan polimerler oldukça çok yüzey fonksiyonelliği sundukları için yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin yüksek şişme kabiliyetine sahip polimer ağına çapraz bağlanılan hidrojeller (PHEMA, PVA, vs) protein immobilizasyonu, uyarıya-cevap verme ve biyouyumluluğu başarmak için biyo arayüzleri modifiye etmede kullanılabilir (Akgöl ve ark., 2002; Arıca ve ark., 2010). Perflorodesilakrilat (PFDA) gibi düşük yüzey enerjileri ile iyi bilinen polimerler yüzeyin pürüzlülüğünün artırılmasına ve yapışmanın minimize edilmesine ihtiyaç duyulan süper hidrofobik yüzeyler hazırlamak için

modifikasyonda kullanılabilmektedirler (Gupta ve Gleason, 2006). Farklı fonksiyonelliklere dönüşebilen epoksi gruplarına ve yüksek mekanik dayanıma sahip poli glisidil metakrilat (PGMA), farklı kimyasal gruplara kovalent olarak bağlanabilme özelliği ile yüksek performansa sahip tekstil, membran ve biyolojik arayüzeylerin modifikasyonunu kapsayan farklı uygulamalarda kullanılabilmektedir (Lee ve ark., 1996; Dong ve ark., 2009).

Polimerler ile yüzey modifikasyonu; fiziksel adsorpsiyon, ince film kaplama ve polimer aşılama ile uygulanabilmektedir. Farklı yüzey fonksiyonellikleri ile polimer yüzeylere immobilize oldukları ve fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü bir şekilde substrata bağlanma kabiliyeti sundukları için ince film kaplama metodu biyomateryal yüzeylerin modifikasyonunda çok yönlü ve güçlü bir yöntemdir. Ayrıca yüzey aşılama kadar karmaşık çok basamaklı proseslere de ihtiyaç duymamaktadır. Son yıllarda polimerik ince film üretmek için kullanılan en yaygın kaplama yöntemleri; daldırarak kaplama (Wang ve ark., 2012; Browall ve Salemme, 1975), sol-jel (Brinker ve ark., 1992), arayüzey polimerizasyon (Yu ve ark., 2009; Wang ve ark., 2012; Cadotte, 1981), spin kaplama (Kang ve ark., 2007), elektron-demeti saçtırması (Roux ve Paul, 1992), yüzey başlatıcılı atom transfer radikalik polimerizasyon (Nasef ve ark., 2006), plazma-başlatıcılı polimerizasyon ve kimyasal buhar biriktirmedir (Tomer ve ark., 2009; Alf ve ark., 2010).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), substrat yüzeyinde kimyasal olarak iyi tanımlanmış polimer filmleri direkt olarak oluşturmak için buhar fazında monomer(ler)in dağıtımını kullanan bir ince film kaplama metodudur. Böylelikle polimerizasyon ve bir ince film oluşumu, tek aşamalarının tamamı bir proses ile gerçekleştirilebilmektedir. CVD polimerizasyonu, monomerlerin varlığında organik fonksiyonelliklerin güçlü yapısal korunumu gösteren yüzey modifikasyon tabakaları oluşturmakta ve bu fonksiyonel grup korunumu; ıslaklık, yapışma, kayganlık gibi yüzey özellikleri üzerinde sistematik kontrol sağlamaktadır. Bir vakum prosesi olan bu metod, makromoleküleri çözme ihtiyacını ortadan kaldırarak çözünmeyen polimerleri kaplamaya olanak sağlamakta ve substrata olan çözücü zararını önlemektedir. CVD; yüzey üniformitesi, düşük pürüzlülük, konformal kaplamalar sunmakta ve film kompozisyonu, yapısı ve kimyası üzerinde kontrol sağlamaktadır. CVD alternatifi; mikro ve nanoyapılı yüzeylerin ve parçacıkların varlığı, yüzey topolojisi üzerinde üniform kaplama isteği uyandırdığı için giderek dikkatleri daha da üzerine çekmiştir. Böylesi konformal kaplamalar; CVD polimerizasyonunu, ıslanmama ve yüzey gerilim etkilerinden

müzdarip geleneksel ıslak proseslerden ayıran bir karakteristik özelliğidir. Bu özelliği ile CVD polimerler, kompleks geometriye sahip neredeyse tüm substrat yüzeylerine (organik, inorganik, sert, esnek, düz, üç boyutlu, yoğun ve gözenekli) kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ayrıca CVD prosesi çözücü, zararlı ürünler ve diğer kirleticileri de içermediği için iyi bir çevre dostudur (Asatekin ve ark., 2010; Özaydin-İnce ve ark., 2012).

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi geleneksel CVD tekniği ile serbest radikal polimerizasyon prosesinin bir kombinasyonudur. iCVD yönteminde, kullanılan buhar fazındaki monomerleri reaksiyona sokmak için gerekli olan enerji sıcak filament tellerinden sağlanmaktadır. iCVD, polimerizasyon ve yüzey modifikasyonunun tek bir basamakta gerçekleşmesine izin vermektedir ve polimerizasyon mekanizmasının serbest radikalik polimerizasyon olduğu kanıtlanmıştır (Lau ve Gleason, 2006). Bir başlatıcının kullanımı çok düşük filament sıcaklıklarında gerçekleştirilebilecek polimerizasyona olanak sağlamaktadır [Mao ve Gleason, 2004; Chan ve Gleason, 2005; Gupta ve Gleason, 2006). Bu teknikte substrat, film büyümesi için türlerin adsorpsiyonunu desteklemek adına soğutulmaktadır ve bu yüzden kaplanılacak substrat, substratın fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebilecek ne yüksek sıcaklıklara ne de plazma ve ışın kaynağına maruz kalmaktadır. Biriktirme reaksiyonları monomerin bozulma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için monomerlerin fonksiyonel gruplarının önemli ölçüde korunumu gözlenmektedir (Karaman ve Çabuk, 2012; Wang ve ark., 2012).

Günümüzde hızla artan nüfuz, küresel ısınma ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak atıkların yönetimi ve çevreye duyarlı üretim teknikleri üzerinde araştırmalar hızlanmıştır. Kimya endüstrisinde hedeflenen kimyasalların eldesi kadar bunların üretim ortamından uzaklaştırılmaları ve saflaştırmaları büyük bir önem arz etmektedir. Bunun nedeni kimyasalların birçoğunun yan ürün ve safsızlıkları da içeren karışımlar halinde bulunmalarıdır. Bu durum ayırma ve saflaştırma işlemlerinin öneminin bir kat daha artmasına sebep olmuştur (Kaya, 2007). Endüstriyel boyutta yaygın olarak kullanılan geleneksel arıtım yöntemlerinde enerji tüketiminin fazla olması ve azeotropik karışımların ayrılmasında zorluklar yaşanması; bu klasik metodlara alternatif olarak yeni ve farklı yöntemler geliştirilmeye ve kullanılmaya başlanmasına sebep olmuştur. Membran teknolojisi enerji tasarrufu, yüksek seçicilik, modülerlik, hibrid ayırma proseslerine uyumu, özel koşullar gerektirmemesi ve kurulumunun basit oluşu gibi avantajlarıyla alternatif teknolojiler arasında

göze çarpmaktadır. Özellikle, birçok endüstriyel üretim prosesinde önemli miktarlarda oluşan organik-su karışımlarının ve proses atık sularındaki ağır metallerin ayrılmasında büyük enerji tasarrufu sağlayan membran prosesleri kullanılmaktadır. Son yıllarda her ne kadar seramik, metal ve likit membranlar büyük önem kazansa da membranların büyük bir bölümü katı polimerlerden yapılmaktadır. Genelde bunun ana sebebi polimer materyaller ile membran yapı ve özelliklerinin isteğe bağlı kolaylıkla dizayn edilebilmesidir.

Bu tezin amacı, bir buhar fazı polimer kaplama yöntemi olan iCVD tekniğinin farklı çevre ve biyomühendislik alanlarında karşılaşılan belirli problemleri çözmede uygulamalarını göstermektir. Bu tezde geleneksel yaklaşımlar ile başarmanın zor olduğu, yüzey modifikasyonunun gerekli düşünüldüğü üç farklı alanda (protein immobilizasyonu, ağır metal taşınımı ve yağ-su ayırımı) iCVD ile üretilen polimer ince film membranların uygulamaları üzerine odaklanılmıştır.

Tersiyer amin içeren glisidil metakrilat kopolimer ince filmler iCVD yöntemi ile biriktirilmiş ve biriktirme sonrası oda sıcaklığında, suda modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Poli glisidil metakrilat-co-dietilamino etil metakrilat P(GMA-DEAEMA) filmler iCVD yöntemi ile başlatıcı olarak tersiyer bütil peroksit (TBPO) kullanılarak silikon alttaş üzerinde biriktirilmiştir. iCVD metodu ile kopolimer içerisine katılan DEAEMA mol kesrinin kontrollü değişimi gerçekleştirilmiş ve epoksid ve tersiyer amin fonksiyonelliklerinin yapısal korunumu FTIR ve XPS sonuçları ile gösterilmiştir. Bu çalışmada kopolimer filmdeki tersiyer amin fonksiyonelliği katılımının, ılımlı koşullar altında epoksid grubunun nükleofilik halka-açılma reaksiyonlarının derecesi ve hızı üzerine etkisi incelenmiştir.

Ağır metal taşınımı uygulaması için gözenekli bir membran destek maddesi üzerinde fonksiyonel epoksid ve tersiyer amin içeren P(GMA-DEAEMA) kopolimer ince film kaplama; bir ince film kompozit (TFC) membran hazırlamak için iCVD tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Sonuçlanan TFC membran ile sulu ortamdan kromat iyonlarının transportu ve uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. P(GMA-DEAEMA) TFC membran ile gerçekleştirilen transport deneylerinde Cr(VI)'nın transportuna biriktirilen ince film kalınlığının, besleme fazı pH'ı ve konsantrasyonunun, alıcı faz konsantrasyonunun ve diğer iyonik türlerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çalışmanın uygulanabilirliği araştırılarak, bol miktarda Cr(VI) içeren atık su numunesindeki Cr(VI)'nın seçimli olarak geri kazanılması sağlanmıştır. Optimum

membran bileşiminde hazırlanan TFC membran ile kararlılık çalışması gerçekleştirilmiş, membranın yapısı SEM, FT-IR ve temas açısı ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Protein immobilizasyonu uygulamalarında, çapraz bağlanmış poli(vinilalkol) destek üzerinde fonksiyonel hidroksil ve epoksid içeren P(HEMA-GMA) kopolimer ince filmlerin iCVD ile PVA/(PHEMA-co-GMA) ince film hidrojel (TFH) membran sentezlenmiş ve elde edilen TFH membranlar üzerine insan serum albümin (HSA)'in immobilizasyonu katı faz ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. İmmobilizasyon üzerine biriktirilen kopolimer film kompozisyonunun ve kalınlığının etkisi incelenmiştir. Polimerik ince filmlerin oluşumu FTIR ve XPS ile karakterize edilirken üretilen TFH membranların yapısı SEM, temas açısı ölçümleri ve şişme deneyleri ile açıklanmıştır.

Yağ-su ayırımı uygulamalarında, ticari olarak elde edilebilir paslanmaz çelik elekler üzerinde poli perflorodesilakrilat (PPFDA) polimer ince filmlerin iCVD'i ile süper hidrofobik ve süper oleofobik yapıda membranlar elde edilmiş ve membran elek yüzeylerin su temas açıları üzerine eleklerin gözenek çapı ve polimer ince film kalınlığının etkisi incelenmiştir. Polimer ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR analizi ile açıklanırken; hazırlanan membran yüzeyleri SEM, temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop ile karakterize edilmiştir.

## 1.1 Membran Teknolojileri

Membranlar kimyasal teknolojide büyük bir önem kazanmıştır ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Kullanılan anahtar özellik, membran boyunca bir kimyasal türün geçirme hızını membranın kontrol etme yeteneğidir. Ayırma uygulamalarında hedef, bir karışım içerisindeki diğer bileşenlerin geçmesini engellerken bir bileşenin membrandan serbestçe geçmesine izin vermektir.

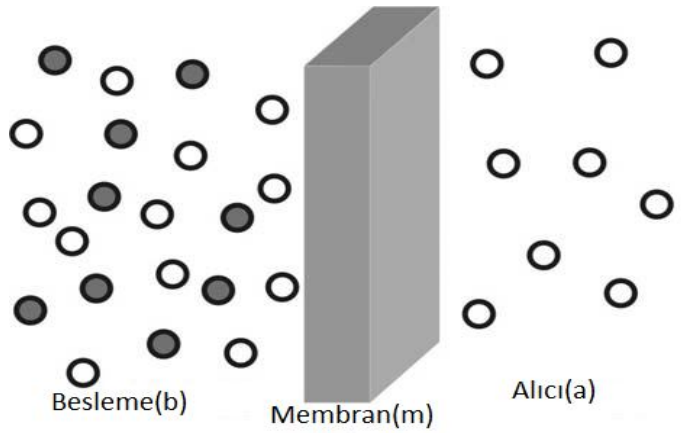
Kimya mühendisliğinde diğer geleneksel ayırma teknikleri ile karşılaştırıldığında membran teknolojisinin en büyük avantajı; membranın seçici taşıması, az enerji harcaması, ayırma işleminin sürekli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi, diğer ayırma prosesleri ile kolaylıkla kombine edilebilmeleri, membran özelliklerinin değişkenliği ve ayarlanabilirliği, katkı gerektirmemeleri ve kapasiteyi artırma kolaylığı gibi eşsiz ayırma prensiplerine sahip olmasıdır. Son yıllarda membran teknolojisinin gelişimine paralel olarak üstün özelliklere sahip membran materyallerinin üretimine ilişkin çalışmalar da oldukça önem kazanmıştır. Bir

membran hazırlanmak üzere gerekli materyal seçilirken dikkat edilmesi gereken en önemli kriter yüksek seçicilikken; diğer kriter (geçirgenlik, mekanik mukavemeti, sıcaklığa ve kimyasallara karşı dayanımı, proseslendirilebilirlik ve şekillendirilebilirlik) materyalin başarılı ve ticari olarak kullanabilir olmasıdır. Membran proseslerinde seçilen membran malzemesinin bu kriterlere uygun yapıda olması ana hedeftir. Bilhassa membran proseslerinde kullanılan membranların kısa ömürlü olması, membran yüzeyinde birikim olması ve düşük seçiciliğe sahip olmaları (Kaya, 2007) problem teşkil etmektedir. Çeşitli matriks ortamında türlerin ayrımının yapılabilmesi için; türe duyarlı ve seçici membranların hazırlanması ve yöntem geliştirilmesi oldukça önemli hale gelmiştir. Dolayısıyla üstün nitelikte yeni polimerik membranların üretimine dair araştırmalar giderek artmaktadır.

Günümüzde membranlar deniz suyundan içme suyu eldesi, endüstriyel atıkların temizlenmesi ve değerli bileşenlerin geri kazanılması, gıda ve ilaç endüstrisinde makromoleküler çözeltilerin konsantre edilmesi, suni böbrek makineleri, tekstil ve madencilik alanı, gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde başarı ile kullanılmaktadırlar (Seader ve Hendley, 2006).

### 1.1.1 Membranın tanımı

Pratik amaçlar için, membran iki bölme arasındaki maddelerin taşınımını düzenleyen, bir seçici bariyer olarak hareket eden iki komşu faz arasındaki ara faz olarak tanımlanabilir (Ulbricht, 2006). Genel bir ifade ile seçici bir bariyer ya da ince bir elek olarak da tanımlanmaktadır. Membranların bu seçiciliği membran tabakasının, alıcı ve besleme fazlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Mulder, 1996; Li, 2007; Kaya, 2007). Aslında membran ayırma prosesinde membranlar, basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetlerin etkisi ile seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği yarı geçirgen engellerdir (Aygun, 2008). Şematik olarak bir membranın gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir. Şayet karışımdaki bir bileşen membran kullanılarak diğer bileşenlerden daha hızlı bir şekilde taşınır ise ayırma işlemi gerçekleştirilmiş demektir (Mulder, 1998).




**Şekil 1.1.** Şematik olarak bir membranın gösterimi (Mulder, 1998)

Membran prosesinde membran üzerinden geçiş olabilmesi için ortamlar arasında kütle akışı olmalıdır. Bu kütle akışını sağlayan ise yürütücü kuvvettir. Membran proseslerini uygulanan yürütücü kuvvete (basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı) göre sınıflandırmak mümkündür. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, pervaporasyon ve gaz ayırma iken; konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri diyaliz, membran ekstraksiyonu; elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri elektrodiyaliz ve sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri de membran destilasyonudur (Nath, 2008). Ters osmoz, elektrodiyaliz, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gelişmiş sistemlerken; diğer prosesler ise halen gelişmekte olan sistemlerdir. Çizelge 1.1'de bazı membran türlerinin ayırma prosesleri, çalışma prensipleri ve uygulamaları verilmiştir.

**Çizelge 1.1**. Bazı membran türlerinin ayırma prosesleri, çalışma prensipleri ve uygulamaları (Dramur, 2002)

| Ayırma Prosesi | Membran Tipi | İtici Güç | Ayırma yöntemi | Uygulama alanları |
|---|---|---|---|---|
| **Mikrofiltrasyon** | 0.1-10 mikrometre gözenek çapına sahip simetrik mikro gözenekli membran | 0.1-1 bar hidrostatik basınç farkı | Gözenek çapı ve absorpsiyondan ileri gelen eleme mekanizması | Steril süzme, Berraklaştırma |
| **Ultrafiltrasyon** | 0.1-10 nanometre gözenek çapına sahip asimetrik mikro gözenekli membran | 0.5-5 bar hidrostatik basınç farkı | Eleme mekanizması | Makromoleküler çözeltilerin ayrılması |
| **Ters osmoz** | Asimetrik deri tipi membran | 20-100 bar hidrostatik basınç farkı | Çözelti difüzyon mekanizması | Çözeltilerden tuz ve Mikro çözünen maddelerin ayrılması |
| **Dializ** | 0.1-10 nanometre gözenek çapına sahip simetrik mikro gözenekli membran | Konsantrasyon Derecelenmesi | Serbest konveksiyon tabakasındaki difüzyon | Makromoleküler çözeltilerden tuz ve mikro çözünen maddelerin ayrılması |
| **Elektrodializ** | Katyon ve anyon değişim membranları | Elektiriksel potansiyel derecelenmesi | Taneciklerin elektriksel yükü ve boyutu | İyonik çözeltilerin tuzlardan ayrılması |
| **Gaz ayırma** | Homojen ve gözenekli polimer | Hidrostatik basınç,konsan trasyon derecelenmesi | Çözünürlük, difüzyon | Gaz karışımlarından ayırma |

## 1.1.2 Membran materyalleri

Bir membran; kalın veya ince ve yapısı homojen ve heterojen olabilir. Ayrıca kullanılan destek maddesine göre doğal ya da sentetik, nötral veya belirli bir yük ile yüklenmiş halde bulunabilir. Membranın doğal ya da sentetik olmasına göre yapılan sınıflandırma, yapılarına ve fonksiyonelliklerine göre tamamen farklı oldukları için mümkün olan en genel

sınıflandırmadır (Mulder,1996). Farklı üretim teknikleri ile üretilebilmeleri ve farklı kimyasal doğaya sahip olmaları sebebiyle sınıflandırılmaları pek kolay değildir. Membranları bir takım özelliklerine göre kendi içinde birkaç farklı yönden sınıflandırmak gerekirse;

- ✓ Membranlar destek maddesinin türüne göre;
    a) Doğal
    b) Sentetik
- ✓ Yapılarına göre
    a) Gözenekli
    b) Gözeneksiz
- ✓ Gözenek yapılarına göre
    a) İzotropik (asimetrik)
    b) Anizotropik (asimetrik)
- ✓ Uygulanma şekillerine göre;
    a) Gaz faz ayırma
    b) Gaz-sıvı ayırma
    c) Sıvı-sıvı ayırma
- ✓ Taşınım mekanizmalarına göre
    a) Adsorpsiyon
    b) Difüzyon olarak sıralanabilir (Cheryan, 1998).

Membranların belirli maddelere karşı seçicilik göstermesi sentetik membranların kullanılabilirliği konusunun gündeme gelmesine sebep olmuştur. Sentetik membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik, cam, metal) olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik materyaller organik materyallere kıyasla çok daha iyi termal ve kimyasal kararlılık

göstermektedir. Günümüzde inorganik membranlar oldukça önem kazanmalarına rağmen membranların büyük bir kısmı katı polimerlerden üretilmektedir. Membranların üretimi için birçok polimer madde kullanılabilmekte ancak membran ömrü ve proses şartları göz önünde bulundurulduğu zaman yaygın olarak kullanılan polimerik madde sayısı sınırlanmaktadır. Çizelge 1.2'de bazı ticari membranların üretildiği maddeler kullanıldığı alanlarla birlikte verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Membran üretiminde kullanılan malzemeler ve kullanıldığı alanlar (Kaya, 2007)

| **Malzeme** | **Uygulama Alanı** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Mikrofiltrasyon** | **Ultrafiltrasyon** | **Nanofiltrasyon** | **Ters Osmoz** |
| Alumina | + | | | |
| Selüloz Asetat | + | | | |
| Selüloz Nitrat | + | | | |
| Poliamid, alifatik (Naylon) | + | | | |
| Polikarbonat | + | | | |
| Polyester | + | | | |
| Polipropilen | + | | | |
| Politetrafloroetilen (PTFE) | + | | | |
| Polivinilklorür (PVC) | + | | | |
| Sinterlenmiş paslanmaz çelik | + | | | |
| Selüloz | + | + | | |
| Seramik bileşikleri | + | + | | |
| Poliakrilonitril (PAN) | + | + | | |
| Polivinil alkol (PVA) | + | + | | |
| Polisülfon (PS) | + | + | + | + |
| Polietersülfon (PES) | + | + | + | + |
| Selüloz asetat (CA) | + | + | + | + |
| Selüloztriasetat (CTA) | + | + | + | + |
| Poliamid (PA) | + | + | + | + |
| CA ve CTA karışımı | + | + | + | + |

Polimerik membranlar genellikle bir veya daha fazla farklı polimerik malzemelerin birkaç ayrı tabakadan oluşan kompozitleri olarak üretilmektedir. Genellikle bu membranlar: Bir makro gözenekli destek, bir veya iki mikro gözenekli ara tabaka ve bir mikro ya da nano

gözenekli (veya yoğun) üst tabakadan oluşur. Polimerik membranlar üretilirken kullanılacakları prosesteki ihtiyaca göre öne çıkan özellikleri değerlendirilerek seçimler yapılmaktadır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısıl kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Çok sayıda farklı kimyasal yapıya sahip polimer madde kullanımı istenilen özellikte kompozit membran üretimine olanak sağlamaktadır. Bu durumu birkaç polimer üzerinden örneklendirecek olursak;

PVA biyoaktif materyallerin immobilizasyonu için yaygın olarak kullanılan suda çözünebilen bir materyaldir (Carroll ve ark., 2002; Knoel ve ark., 1999) ve biyoaktif maddeye zarar vermediği için hidrofiliklik, reaktivite, film oluşumu, oksidasyona direnç ve iyi mekanik özellikleri ile oldukça cezbedicidir (Finch, 1992; Immelman ve ark., 1993).

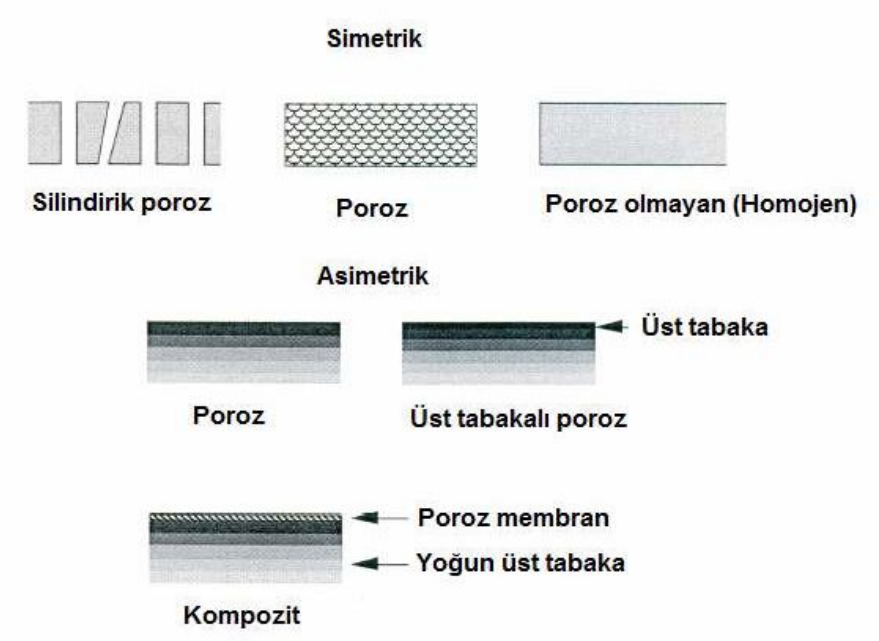
Polisülfon (Psf) membranlar termal kararlılık, mekanik dayanıklılık ve kimyasal inertlik gibi özellikleri ile popüler membran materyalleri arasındadır (Malchesky, 2004). 75 $^{0}$C'de işlem görebilen Psf membranlar geniş pH aralığında (1-10) kullanılabimektedir. Klor direnci diğer membranlara göre daha yüksektir. Sülfon grupları (-$SO_2$) membranların direncini artıran aromatik gruplarda tutulan elektronları sağlar. Bu membranlar istenilen gözenek çaplarında hazırlanabilecek MF, UF ve RO sistemlerinde sıklıkla tercih edilmektedir (Nath, 2008).

Poliselüloz asetat membranların hidrofilik yapısı ile kir tutmayan membranlar üretilebilmekte ve farklı gözenek çaplarında üretilebilmesi ile yüksek akışlar elde edilebilmektedir. Ancak dar bir işletim sıcaklığına (30-40$^{0}$C) ve düşük pH aralığına (3-6) sahip bu membranların klorlanmış türlerinin düşük kararlığa sahip oldukları gözlemlenmiştir (Nath, 2008). Poliamid yapıda membranlar ile de kirliliğe karşı direncinin yanı sıra yüksek verimlilik ve seçicilik performansına sahip organik çözücülere karşı dirençli membranlar elde edilebilmektedir (Tang ve ark., 2010). Kullanılacak membran malzemesi seçilirken dikkat edilmesi gereken değişkenleri sıralamak gerekirse; bunlar sıcaklığa, basınca ve pH'a dayanıklılık, kimyasal uygunluk ve mekanik kararlılıktır. İyi bir membranda özetle iyi seçicilik, yüksek geçirgenlik, kararlı işletme özelliği ve düşük maliyet aranmalıdır.

Membranları sınıflandırmanın diğer bir yolu da morfolojik yapılarına göre yapılan sınıflandırmadır. Böylesi bir sınıflandırma; ayırma mekanizmasını ve bu sebeple uygulamayı da belirlediği için oldukça açıklayıcı bir yoldur.

### 1.1.3 Membran morfolojisi

Kullanılan membran türüne göre membran proseslerinin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Membran morfolojisi ayırma ve geçiş şeklini etkilemektedir. Membranların temel morfolojileri, izotropik (yoğun veya gözenekli) ve oldukça gözenekli duvar yapısının olduğu sıkı yüzeyi ile anizotropiktir. Bu sıkı yüzey geleneksel ultrafiltrasyondaki gibi sadece geçirilen türün difüzyon taşınımına izin veren yoğun seçici bir zar veya viskoz akışına izin veren gözenekli bir zar olabilir. Membran ayırmaları bu temel morfolojilerin manipülasyonu ile başarılmaktadır. Şekil 1.2.'de katı haldeki sentetik membranların morfolojik yapılarının şematik sunumu verilmiştir.

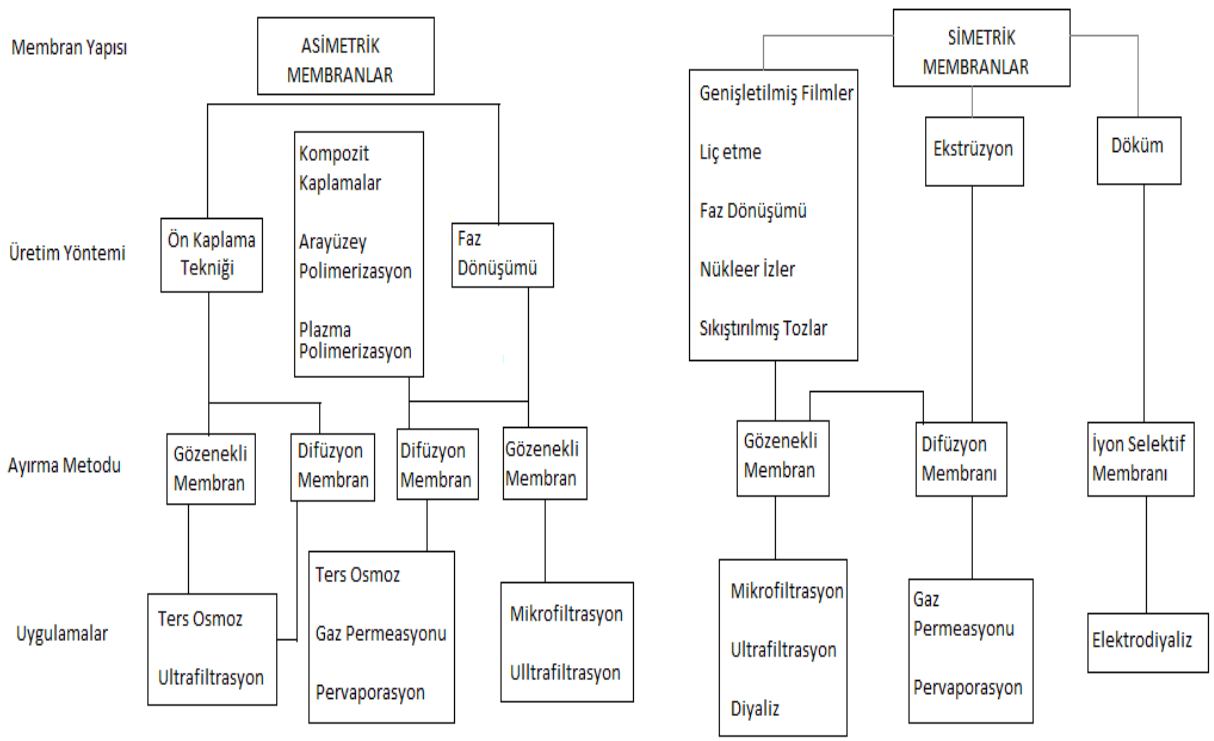



**Şekil 1.2.** Katı haldeki sentetik membranların yapılarına gore sınıflandırılması (Mulder, 1996)

1960'ların başlarında anizotropik (asimetrik) membranların gelişimi membran ayırma teknojosini hızlandırmıştır. Bu gelişim, yoğun bir membran boyunca taşıma hızının membran kalınlığı ile ters orantılı olduğu ve membran yarı-geçirgenliğinin kalınlıktan bağımsız olduğu gerçeği esası üzerine dayanmaktadır. Yüksek taşıma hızına izin veren böylesi membranlar henüz mükemmel bir ayırım sergileyememektedir. Ancak anizotropik morfolojilerin kullanımı, ultra-ince membranların ele alınması ile birlikte mekanik bütünlük problemlerini

ortadan kaldırmıştır. Mümkün olduğunca yüksek süzüntü akıları elde edebilmek için membranın esas seçici tabakasının mümkün olduğunca ince olması gerekir. Bugün ultra-ince membranların en iyileri asimetrik yapı sayesinde elde edilmektedir. Asimetrik membranların bu başarısı polimerik ince film kompozit (TFC) membranların gelişmesine neden olmuştur. TFC membranlar oldukça gözenekli bir substrat üzerinde ultra-ince seçici bir üst tabakadan oluşmaktadır. Gözenekli substrat gerekli mekanik dayanıklılığı verirken, ultra-ince aktif tabaka membranın esas ayırma özelliklerini kontrol eden anahtar bileşendir. Gözenekli alt tabaka membranın ayırma etkisi üzerinde rol oynamamakta, sadece aktif tabakayı taşımakta ve dayanıklı hale getirmektedir. TFC membranlarda aktif yüzey tabakası genellikle 0.1-1.0 µm kalınlığındadır.

Şekil 1.3'de membranın morfolojik yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamalarının şematik sunumu verilmiştir. Buna göre simetrik ve asimetrik membranların hangi yöntemlerle üretildikleri, ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesinde uygulama bulduğu görülmektedir (Sürücü, 2008).




**Şekil 1.3.** Membranın morfolojik yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamalarının şematik sunumu (Sürücü, 2008)

### 1.1.4 Membranların yüzey modifikasyonu

Bir membranın belirli maddelere karşı yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirme akısına sahip olması gerekir. Membranın seçicilik ve geçirgenliği yüzeyinin yapısal veya kimyasal modifikasyonu ile geliştirilebilmektedir. Bu, membran yüzeyini veya gözeneklerin iç kısmını kimyasal olarak modifiye ederek veya gözenek boyutlarını değiştirerek başarılabilmektedir. Ayrıca membranların kirlenmeye karşı direnci kirleticilerin adezyonuna engel olacak yüzeyleri modifiye ederek başarılabilir. Yüzey üzerinde herhangi bir spesifik işleme ihtiyaç duymayan reaktif kaplamalar adsorpsiyon veya adezyon ile yüzeye bağlanılır ve kimyasal fonksiyonelleşme yaygın olarak kullanılmaz. Bu yüzden delaminasyonu (tabaka ayırımını) engelemek için membran ve kaplama arasında güçlü adezyon olmalıdır. Ayrıca bu kaplamalar temel membranın geçirgenlik potansiyeline müdahale etmeyecek kadar yeterli inceliğe sahip olmalıdır. (Özaydın-İnce ve ark., 2012)

Kaplama tekniği kullanılarak gerçekleştirilen membranların yüzey modifikasyonu işlemleri; yüzeyin gözenek boyutu, yüzey kimyası ve fonksiyonelliği gibi özelliklerini değiştirmek için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Böylesi kaplamalar çözelti-temelli metodlar, yüzey reaksiyonları ve buhar temelli teknikleri içeren çeşitli yaklaşımlarla başarılabilmektedir. Bu yaklaşımlarda önemli bir parametre kaplamanın konformalliğidir. Konformallik düz olmayan substrat yüzeylerinde kaplama kalınlığının korunma derecesidir. Hedef, gözenek içleri de dahil olacak şekilde membran yüzeyinin tümünü kapsayan bir kaplama oluşturmaksa, istenen oldukça konformal bir kaplama üretmektir. Böylesi kaplamaları yüzey gerilim sınırlamaları yüzünden çözelti metodları kullanılarak oluşturmak zordur. Ultra ince, yoğun ve deliksiz örtü (battaniye) kaplamalar kompozit membran oluşturmak için mekanik olarak kuvvetli daha büyük gözeneklere sahip alt membranlar üzerinde istenmektedir (Baker, 2004; Nunes ve Peinemann, 2001; Stern ve Noble, 1995). Altlık mekanik destek sağlarken kaplama seçici tabaka olarak hareket eder. Aynı işletme koşulları altında daha ince kaplamalar membran boyunca daha yüksek akışa izin vermektedir. Çözelti metodları ile başarılabilen minimum kalınlık; yüzey gerilim etkileri ve kaplama ekipmanları ile sınırlanmaktadır. İlaveten membranlar üzerinde çözelti kaplamaları hava kabarcıkları, yüzey gerilim etkileri ve toz yüzünden hatalara yatkındır (Baker, 2004). Aksine buhar temelli tekniklerde minimum kalınlıkta konformal ve fonksiyonel kaplamalar elde

edilebilmekte ve bu durum son yıllarda buhar temelli teknikler üzerine çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır (Alf ve ark., 2010).

### 1.1.4.1 Membranların özelliklerini geliştirmek için polimerik yüzeye uygulanan modifikasyon işlemleri

#### 1.1.4.1.1 Çapraz bağlama

Membran teknolojisinde bir polimeri çapraz bağlama nedenlerinden ilki besleme karışımında çözünmeyen polimer elde etmek; ikincisi ise yapıya iyi seçicilik kazandırmak için polimerin şişme derecesini azaltmaktır. Çapraz bağlama üç şekilde yapılabilmektedir. Bunlar; iki polimer zincirini birleştirmek için bir bileşik kullanarak

- ✓ Kimyasal reaksiyon ile çapraz bağlama,
- ✓ Radyasyon ışınımı ile çapraz bağlama ve
- ✓ Fiziksel çapraz bağlamadır.

Bunun iyi bir örneği kimyasal olarak çapraz bağlanılan PHEMA temelli ince film hidrojellerdir. PHEMA suda çözülebilecek kadar yeterince hidrofilik olmamasına rağmen jel özelliklerinin kontrolü için polimerin çapraz bağlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin çapraz bağlama derecesinin; PHEMA temelli hidrojellerden ilaç salınımının hızı üzerine önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur (Hsiue ve ark., 2001; Blanco ve ark., 2000; Garcia ve ark., 1997; Garcia ve ark., 1994). Çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça şişme derecesinin azaldığı ve mekanik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir (Ferreira ve ark., 2000).

#### 1.1.4.1.2 Çözeltide karıştırma

İki polimerin kovalent bağlanma olmaksızın bir araya gelerek oluşturdukları karışım polimer karışımı olarak adlandırılmaktadır. Çözeltide karıştırma hidrofobik bir membrana hidrofilik karakter kazandırmanın en ideal yoludur. Optimum karışım oranı, farklı kompozisyonlarda hidrofobik polimer ile hidrofilik olanın karıştırılması ve geçirgenlik ve seçiciliklerinin ölçülmesi ile tespit edilmektedir. Homojen ve heterojen olmak üzere iki tip karışım vardır. Homojen karıştırmada her iki polimer de moleküler ölçüde karışabilir iken;

heterojen karıştırmada iki polimer tamamen karışamamaktadır. Köysüren ve ark. (2011) yaptığı bir çalışmada polivinil borat elektro eğirme yöntemi için elverişsiz bir polimer olduğu için polivinil alkol ile karışımı hazırlanmak suretiyle nanofiberler elde edilmiştir. Polivinil alkol ile polivinilboratın farklı konsantrasyonlardaki karışımları hazırlanmış ve en yüksek polivinil borat içeriğinin fiber morfolojisi üzerine önemli bir etkisi gözlenememişken; termal olarak kararlı nanofiber oluşumu için elverişli olduğu görülmüştür.

#### 1.1.4.1.3. Kopolimerizasyon

Kopolimerizasyon; membranın mekanik kararlılığını artırmayı sağlayacak iki polimer arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiği membran modifikasyon tekniğidir. Bu teknik ile aşılanmış, blok ve rastgele kopolimerler oluşturulabilmektedir. Kristallenme derecesi kopolimerizasyon üzerinde etkin bir rol oynamaktadır. Örneğin amorf yapıda olan rastgele kopolimerler ile üretilmiş membranlar pervoporasyon uygulamaları için pek elverişli değillerdir. Çünkü organik iki bileşenden birinin seçimli adsorpsiyon göstermesi için belirli kristallenme derecesine sahip olması şarttır. (Spitzen ve ark., 1988).

#### 1.1.4.1.4. Aşılama

Polimerleri modifiye etme yöntemlerinden biri olan aşılama yöntemi; membranın tamamen değişik özellikler kazanmasını sağlayacak farklı grupların polimer yapısına girmesine imkân sağlamaktadır. Bu yöntemde oligomerik zincirler yan zincir dalları olarak polimer ana zincirine bağlanmaktadır. Bu tekrar kimyasal reaksiyon yahut radyasyon ışınımı ile yapılabilmektedir. Şayet aşılanacak moleküller polimerin bir fonksiyonel grubu ile tepkimeye girebilen bir fonksiyonel grup içeriyorsa aşılama kimyasal reaksiyon ile oluyor demektir. Radyasyon ile olan aşılama ise çözünmez polimer filmlerin modifikasyonu için çok yönlü bir tekniktir. Ulbricht ve Belfort'un yapmış oldukları bir çalışmada polisülfon (Psf) membran yüzeyleri üzerine hidroksi etil metakrilat, akrilik asit ve metakrilik asit gibi hidrofilik monomerlerin aşılamak için radyasyon tekniğini kullanmışlar ve sonuçlanan membranların akışının arttığı ve modifiye edilmemiş Psf membranlardan daha yüksek BSA dönüşümü gösterdiği gözlenmiştir (Ulbricht ve Belfort, 1996). Higuchi ve arkadaşları ise

sülfonil ve hidroksil sonlu grupları Psf membran yüzeylerine kimyasal olarak graft etmiş ve indirgenmiş protein adsorpsiyonunu başarmışlardır (Higuchi ve ark., 1991).

### 1.1.5 Membran üretim teknikleri

Sentetik membranları hazırlamak için kullanılan birkaç temel üretim tekniği vardır. Bu yöntemler organik ve inorganik membranların her ikisinin üretiminde de kullanılmakla beraber daha yoğun olarak organik membranlarda kullanılmaktadır. Bu teknikler; sinterleme, gerdirme, iz-oluşturma, liçing, faz dönüşüm ve kaplama olarak sıralanabilirler (Mulder, 1996).

#### 1.1.5.1 Sinterleme

Sinterleme hem organik hem de inorganik materyallerden elde edilen gözenekli membranlara olanak sağlayan basit bir tekniktir. Katı toz halindeki maddelerin sıkıştırılarak membran haline getirildiği bu metodda polimer, metal, seramik, grafit ve cam tozları kullanılabilmektedir. Bu membranların gözenek boyutları ise yaklaşık 0.1 ila 10 μm arasında değişmektedir (Mulder, 1996).

#### 1.1.5.2 Gerdirme

Bu proses yarı kristalin polimerik malzemelerin (Polipropilen, polietilen vs.) kullanıldığı tek metottur. Gözenek boyutu mekanik stres ile kopmalar olduğunda 0.1 μm ila 3 μm olabilmektedir. Gerdirme ile elde edilen membranlar sinterleme ile elde edilen membranlara kıyasla çok daha fazla gözenekliliğe sahiptir (Mulder, 1996).

#### 1.1.5.3 İz oluşturma-aşındırma

İz oluşturma-aşındırma metodu, membranların en temel gözenek geometrisi olan üniform çapa sahip birbirine paralel silindirik şekilli gözeneklerin oluşmasına imkan vermektedir. Bu metotta maksimum %10 civarı olan düşük yüzey porozitesine sahip

0.02-10 μm aralığında gözenek boyutunda membranlar üretilebilmektedir. Polikarbonat membranlar üretimi için en yaygın kullanılan membran üretim tekniğidir (Mulder, 1996).

### 1.1.5.4 Liç Etme

Gözenekli membran üretme yöntemlerinden biri olan liç etme metodu gözenekli cam membranların üretilmesine imkan sağlamaktadır. Üç bileşenli bir sistemin homojen eriyiği, sistem fazlardan birinin çözülebilir bir diğerinin ise çözülemez olduğu iki bileşenli faza sistem ayrılıncaya kadar ısıtılır. Çözülebilen fazın asit veya baz ile liç etme işlemi gerçekleştirilir ve böylelikle geniş bir aralığa sahip gözenek boyutu elde edilebilmektedir. Gözeneklerin minimum boyutu yaklaşık 0.05 μm'dir (Mulder, 1996).

### 1.1.5.5 Faz Dönüşüm

Faz dönüşüm tekniği ticari membranın üretiminin en yoğun yapıldığı üretim tekniğidir. Oldukça çok amaca hitap eden bu metod çok farklı morfolojiye sahip membranların üretilmesinde kullanılabilmektedir. Sıvı fazdaki polimer malzemelerin kontrollü bir şekilde katılaştırılması ile membranların üretilidiği bu metod ile gözeneksiz membranlarda üretmek mümkündür (Mulder, 1996).

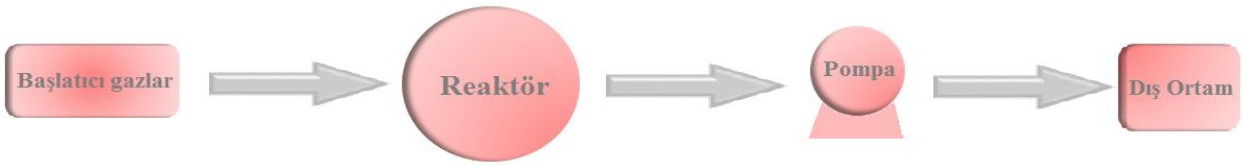
### 1.1.5.6 Kaplama

Günümüzde rekabetçi maliyetlerle geniş ölçüde kontrol edilebilen nanoyapıları ile ultra-ince (<1000 nm) kaplamalar geliştirmek büyük bir zorluktur. Nanometre boyutta hatasız ince filmler çeşitli ince film kaplama metodları ile üretilmekte ve basit, hızlı, pratik ve verimli ayırma düzenekleri elde etmek için geliştirilmektedir. Kaplama tekniğinde yoğun ama ince yapılı bir membran tabakası elde edilmektedir. Yoğun membranlarda akışın düşük olmasından dolayı membran kalınlığının azaltılması akışı artırmak için şarttır. Bu problemi ortadan kaldırmak için izlenecek yol kompozit membranlar hazırlamak olabilir. Kompozit membranlar gözenekli alt tabaka ile desteklenmiş ince yoğun üst tabakadan oluşan asimetrik yapıya sahip membranlardır. İki tabaka, farklı polimerik malzemelerden meydana gelmektedir. Bu tür

membranları üretmek için kullanılan birçok kaplama yöntemi olmakla birlikte en yaygın kullanılanları daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, sol-jel, arayüz polimerizasyon, plazma kaplama, yüzey başlatıcılı atom transfer radikalik polimerizasyon, plazma-başlatıcılı polimerizasyon ve kimyasal buhar biriktirmedir. Bu kaplama yöntemlerinden daldırarak ve döndürerek kaplama dışındaki diğer tüm tekniklerde ince tabakalar, polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilmektedir ve bahsi geçen tüm yöntemler çözelti fazı kaplamalar iken içlerindeki tek kuru proses kimyasal buhar biriktirme yöntemidir (Mulder, 1996).

## 1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) toz veya film şeklinde katı malzeme üretmek için gaz fazındaki reaktantların kimyasal reaksiyonunu kullanan bir ince film üretme yöntemidir (Pierson, 1992). Polimerizasyon ve kaplamayı tek bir basamakta kombine eden bir proses olan CVD yöntemi, üniform, konformal ve düşük pürüzlülüğe sahip yüzey kaplamalarını başarabilmekte ve film kompozisyonu, yapısı ve yüzey kimyasını kontrol edebilmektedir. Bu tümü kuru proses; geleneksel çözelti temelli yüzey kaplama tekniklerine kıyasla, üniform olmayan ıslanma etkileri ve yüzey gerilim problemleri olmadığı için mikro-nano boyutta kaplamalar oluşturma, elde edilen kaplamaların yüzey geometrisini tekrar edici nitelikte olması ve kaplama kalınlığının kolay kontrolü gibi avantajlar sunmaktadır. Kaplanacak yüzeyler organik, inorganik, sert, esnek, düzlemsel, yoğun ya da gözenekli yapıda olabilir (Asatekin ve ark., 2010). Ayrıca elde edilen kaplamanın çözelti fazından ayrılması gibi ekstra işlemler gerektirmemektedir. Böylelikle CVD tekniği istenilen malzemenin yüksek saflıkta elde edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Kaplama işlemleri genelde vakum ortamında gerçekleştirilmektedir ve bu durum kaplamaların temiz bir ortamda yapılmasına imkan tanımaktadır. Dolayısıyla elde edilen ince filmler oldukça saftır ve çözücü kullanımı içermediği için iyi bir çevre dostudur (Xu, 2011). CVD prosesinin şematik sunumu Şekil 1.4'de verilmiştir.

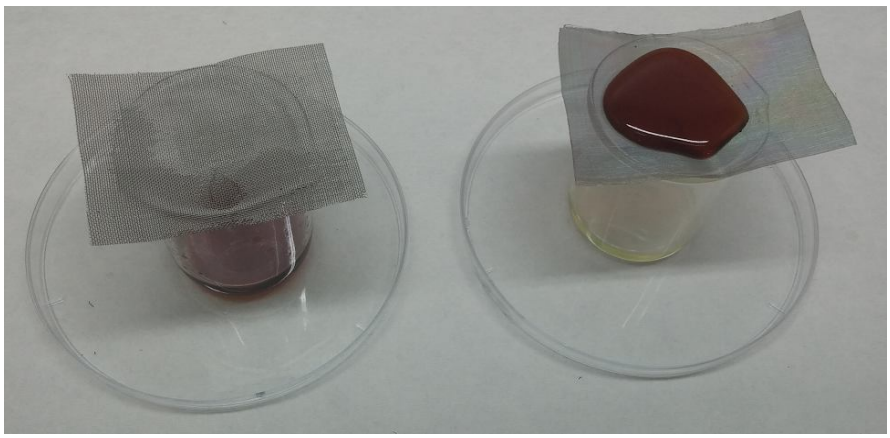



**Şekil 1.4.** CVD prosesinin şematik sunumu

Geleneksel olarak CVD biriktirme sistematik olarak ayarlanabilen özelliklere sahip konformal ve hatasız inorganik ince film kaplamaların üretiminde iyi yapılandırılmış bir tekniktir ve bu teknik yarı iletken ve metalürjik kaplamalar endüstrisinde; magnetik, elektronik, optik ve optoelektronik malzemelerin üretiminde, aşınmaya dirençli yüzeyler oluşturmada, optik malzemelerin üretimi ve malzemelerin korozyon özelliklerinin geliştirilmesine yönelik proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pierson, 1992). Polimerler; düşük maliyetleri, kimyasal ve fiziksel fonksiyonellikleri ve mekanik esnekliklerinden dolayı yüzey modifikasyonu için oldukça talep görmektedir. CVD öncelikle inorganik ince filmleri birikimi için kullanılmasına karşın gitgide artarak polimer ince filmlerin hazırlanmasına yönelik bir teknoloji olmaktadır. Polimer ince filmler; metal ve seramiklerin sağlayamadığı birçok özelliği sunabilmektedir ve böylesi özellikleri onları ince film teknolojisinde birçok uygulama için cazip kılmaktadır (Sperling, 2006; Odian, 2004). Aynı zamanda polimer filmlerin fiziksel özellikleri sıcaklık, nem ya da pH gibi dış uyarıcılara karşı cevabı değişebildiği için cevap verecek şekilde dizayn edilebilmektedirler (Rzaev ve ark., 2007; Mano, 2008). Polimerik materyallerin CVD ile sentezi halen araştırma altında olan yeni bir alandır ve polimerik ince filmler üretmek için geliştirilmektedir. Bu yüzden organik fonksiyonel ince film biriktirmek için reaktif türlerin aktive olduğu bir film büyüme prosesi olan bu metodu anlamak önemlidir.

CVD direkt olarak bir substratın yüzeyinde kimyasal olarak iyi tanımlanmış polimerik filmleri oluşturmak için buhar fazındaki monomerlerin dağıtımını kullanmaktadır. Böylece, polimerizasyon ve ince katı bir filmin oluşumu tek tümü kuru bir proses ile sağlanmaktadır. CVD polimerleri organik fonksiyonel grupların güçlü korunumunu sunan konformal yüzey modifikasyon tabakaları olarak talep görmektedir. CVD polimer tabakaları üzerinde organik fonksiyonel grupların bu korunumu biyoaktif moleküllerden inorganik nanopartiküllere uzanan parçaların yüzeye bağlanması için spesifik kimyasal yerler oluşturur. Fonksiyonel grup

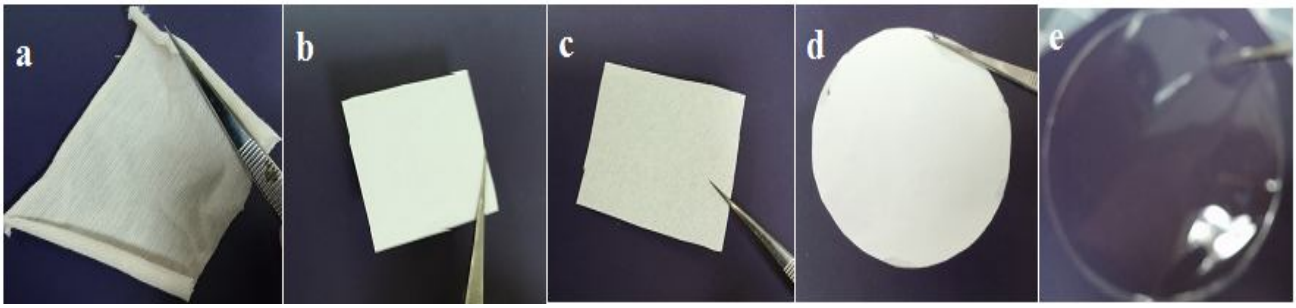
korunumu ıslanma, yağlanma ve yapışma gibi yüzey özellikleri üzerinde sistematik kontrol sağlar (Alf ve ark., 2010). İlaveten birtakım fonksiyonel gruplar belirli durumlarda dış uyarıcılara cevap verebilen yüzeyler oluşturma yeteneği kazandırmaktadır. Biriktirilen filmlerin yapısına bağlı olarak antimikrobiyal, hidrofobik, oleofilik vs. özelliklere sahip kaplamalar elde etmek mümkündür (Bakker ve ark., 2007). Şekil 1.5'de bu durum örneklendirilmiştir.



**Şekil 1.5.** (a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elek; (b) CVD tekniği ile polimer ince film kaplaması sonucu hidrofobik ve oleofilik özellik kazandırılmış paslanmaz çelik elek

Geleneksel ıslak-kimyasal zincir- ve basamak büyüme mekanizmaları yeni heterojen CVD polimerizasyon tekniklerinin gelişimine öncülük etmektedir. CVD polimerleri, mikrofabrikasyon teknikleri ile kimyasal, biyolojik ve nano partikül sistemlerini birleştirir. Seçici kimyayı sürdürmek için düşük enerji girdisi, oda sıcaklığında substratlar ve makul vakumu kullanan CVD polimerizasyonu kağıt, kumaş ve plastik gibi termal olarak hassas substratlar ile uyumludur. CVD yöntemleri özellikle çözücüler ile ilgili çevresel, sağlık ve güvenlik etkilerini azaltma potansiyeli yüzünden floropolimerler, elektriksel olarak iletken polimerler ve kontrol edilebilir çapraz bağlanmış ağların olduğu çözünmez ve erimez filmler için oldukça önemlidir. İlaveten belirli monomerler CVD metodu ile daha kolay bir şekilde polimerleştirilebilmektedir. Çözelti ortamında yan reaksiyonlar vermeye müsait fonksiyonel yapıya sahip homopolimerler buna bir örnektir (Chen ve ark., 2007). Ayrıca hidrofilik bir monomer ile eşleştirilmiş bir floromonomer gibi ortak bir çözücüye sahip olmayan monomerlerin olduğu kopolimerler de buna örnek verilebilir (O'Shaughnessy ve ark., 2007). CVD polimer filmleri, substrat üzerinde oluşturulduğu için biriktirilen film ve substrat

arasında adezyonun artmasına imkân vermektedir. Tümü kuru olan bu proses, sıvılara maruz kaldığında şişebilen, bozunabilen veya çözünebilen substratların yüzey modifikasyonu için oldukça caziptir. Şekil 1.6'da CVD yöntemi ile kaplanılabilen hassas yüzeyler örneklendirilmiştir.

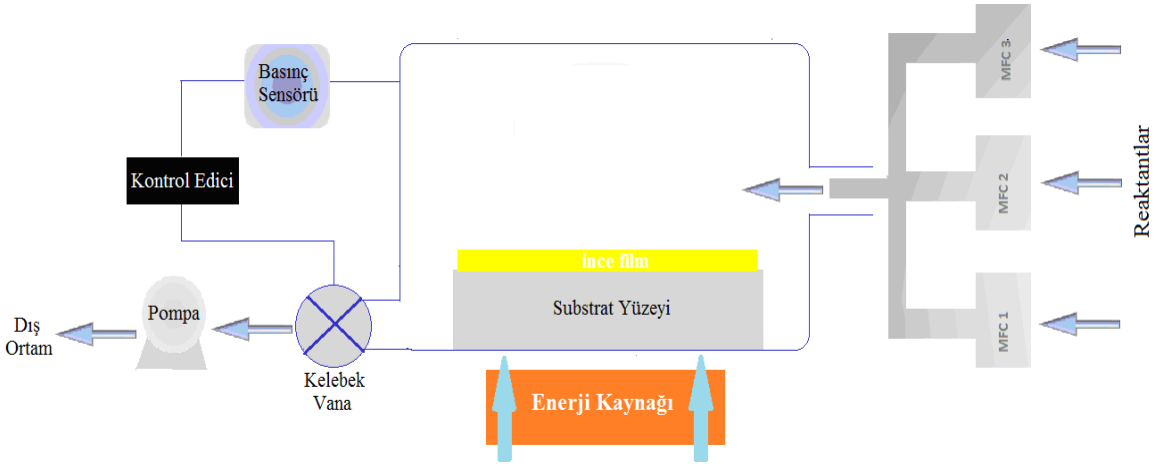



**Şekil 1.6.** CVD yöntemi ile kaplanılabilen (a) kumaş (b) kağıt; (c) peçete; (d) membran (poliester fiber yapıda destek membran); (e) polimer (çapraz bağlı polivinil alkol) yüzey örnekleri

CVD polimerizasyonu için geliştirilen birçok yöntem, monomer bileşiklerinin sıvı fazdaki polimerizasyonunun olduğu geleneksel polimer büyütme yöntemlerinin geniş bilgi birikiminden yararlanmaktadır (Odian, 2004; Young ve Lovell, 1991; Flory, 1953). Çözelti polimerizasyon reaksiyonları genellikle zincir veya basamak-büyüme polimerizasyonu olarak sınıflandırılmaktadır. Zincir polimerizasyonu için birçok monomer akrilat, metakrilat ve stirenleri kapsayan vinil gruplarını içermektedir. Anyonik ve katyonik sistemler aynı zamanda polidimetil siloksan ve polioksimetilen oluşturacak halkalı monomerlerin halka-açılma polimerizasyonuna neden olmaktadır. Basamak büyüme polimerizasyonunda, polimer zinciri herhangi iki moleküler tür arasında olabilen reaksiyonlar boyunca büyür. Bu, artan dönüşüm ile zincir uzunluğundaki yavaş ve istikrarlı bir büyüme ile sonuçlanır. Basamak-büyüme polimerizasyonu poliesterler, poliamidler ve poliimidlerden politiyofen gibi elektriksel olarak iletken maddelere uzanan polimerlerin oluşumuna öncülük etmektedir (Odian,2004; Young ve Lovell, 1991). Polimer sentezlendikten sonra film oluşumu daldırarak kaplama, döndürerek dökme, elektroeğirme, sprey ve fırınlama gibi ikinci bir basamak gerektirir ki hatta üçüncü bir kurutma basamağına da ihtiyaç duyulabilmektedir. Ancak CVD polimerleri için kullanılan en yaygın prosesler, tek bir basamakta monomerleri saf polimer filmlerine dönüştürebilmektedir. Sonradan gelişen birçok CVD polimer prosesleri, kullanılan substratları ortam sıcaklığında

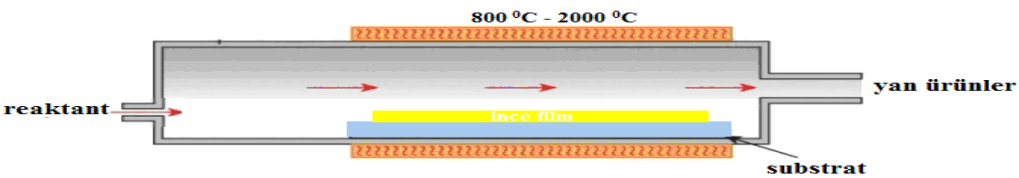
veya altında tutmaktadır. Böylelikle CVD polimer proseslerinin hızları substratların üzerindeki öncü maddelerin adsorpsiyon hızı ile sınırlanmıştır. Bu durumda film büyüme hızı, substrat sıcaklığı düştükçe artmaktadır (Chan ve Gleason, 2006; Lau ve Gleason, 2006). Düşük substrat sıcaklıkları kullanmak termal olarak hassas substratların kaplaması ile uyumludur. Düşük substrat sıcaklıklarının kullanımı; CVD polimerlerini kullanan CVD yöntemlerini inorganik CVD tekniklerinden ayırmaktadır. Yüksek sıcaklıklar veya yüksek enerji uyarımı başarılı bir şekilde inorganik öncü maddelerin parçalanması boyunca biriktirmede itici güç oynarken, böylesi agrasif koşullar istenmeyen organik fonksiyonelliklerin bozulmasına neden olmaktadır. Bu yüzden CVD polimerleri için düşük enerji ve düşük sıcaklık proseslerini başarmak için, seçici kimyasal stratejiler talep görmektedir. (Alf ve ark., 2010) Ayrıca CVD metotları diğer vakum prosesleri ile kolaylıkla entegre edilebilmektedir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen CVD uygulamaları ticari uygulamalara kolaylıkla uyarlanabilir (Karaman ve ark., 2006). CVD yöntemini diğer yöntemlerden üstün kılan bir diğer özellik de endüstriyel skalada ölçeklendirilebilir olmasıdır.

Şekil 1.7' de gösterildiği gibi genel bir ifade ile CVD, gaz ya da buhar haline getirilen reaktantların reaktör haznesine dağıtılması ve çeşitli enerji kaynaklarına (ısı, ışık, plazma) maruz kaldıktan sonra aktif hale getirilen bu reaktantların substrat üzerinde ince film büyütmek için kimyasal tepkimeye girmesi olarak tanımlanır. Polimer CVD teknikleri; polimerizasyon mekanizmasına (zincir-büyüme, basamak büyüme polimerleri), polimerizasyonu başlatmak için aktivasyon metoduna (sıcak filament destekli CVD, plazma destekli CVD, vs.), kullanılan prekürsorün tipine (atomik tabaka biriktirme, moleküler buhar birikimi) veya sistem parametrelerine (düşük basınç CVD, atmosferik basınç CVD, vs.) göre kategorize edilebilmektedir (Alf ve ark., 2010). Kimyasal bir sentez reaksiyonu olan CVD prosesinde kimyasal türleri aktive etmek için bir enerji girdisi gereklidir. CVD tekniklerini kendi aralarında birbirinden farklı kılan en önemli parametre sisteme gerekli enerjinin beslenme şeklidir. Sisteme beslenen enerji termal enerji olduğunda termal CVD, plazma güç kaynağı olduğunda plazma destekli CVD, fotokimyasal enerji olduğunda foto başlatıcılı CVD adını almaktadır.




**Şekil 1.7.** CVD reaktörünün şematik gösterimi

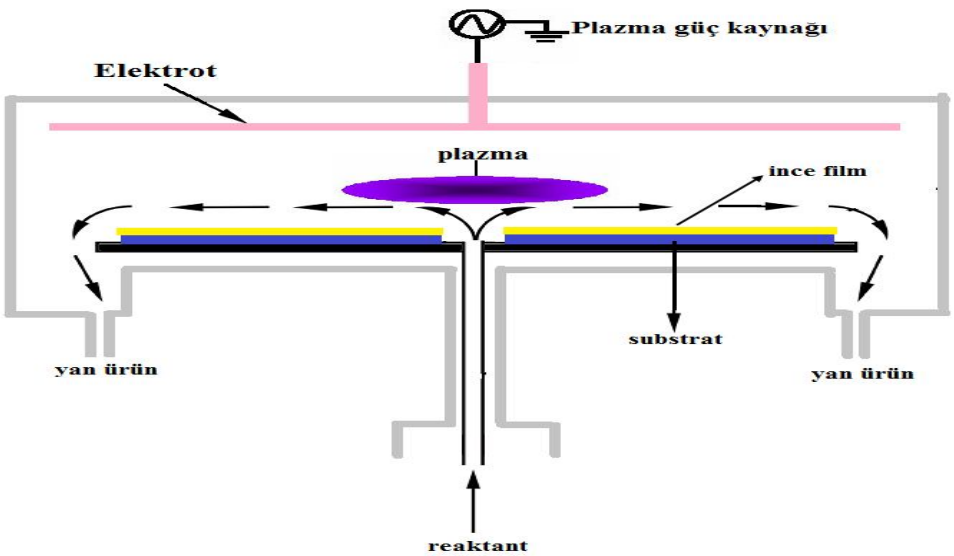
Enerji kaynağı olarak sıcaklık kullanılan sistemler termal CVD diye bilinmektedir. Termal CVD için rezistans ısıtma, radyan ısıtma veya yüksek frekanslı indüksiyon ısıtma vasıtasıyla elde edilebilen 800 $^0$C'den 2000 $^0$C'ye varan çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Termal CVD sıcak duvarlı ve soğuk duvarlı olmak üzere iki çeşittir. Sıcak duvarlı termal CVD prosesinde reaktör yüksek sıcaklığa maruz kalırken substrat üzerinde ince film kaplama oluşur. Bu sistemde reaktör Şekil 1.8 'de görüldüğü üzere borusal şekle sahiptir ve reaktörü çevreleyen rezistans ekipmanları ile sağlanan ısıtma işlemi tüm reaktör boyunca gerçekleşir. Soğuk duvarlı CVD sisteminde ise sadece alt tabaka ısıtılmakta ve bu da reaksiyonun sadece substrat üzerinde gerçekleşmesine neden olmaktadır (Ohring 1992).




**Şekil 1.8.** Sıcak duvarlı termal CVD

Plazma destekli CVD tekniği (PECVD) zincir-büyüme polimerizasyonuna dayanan bir CVD tekniğidir (D'Agostino ve ark., 2004; Shi, 1996). Termal CVD yönteminde çok yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için düşük sıcaklıklar gerektiren malzemeler PECVD yöntemi ile biriktirilmektedir. Polimerlerin PECVD'inde reaktif olabilen ya da olmayan bir gazın plazması

prosesin başlatıcısı olarak kullanılmaktadır (Foerch ve ark., 2007; Hiratsuka ve Karube, 2000). Monomer moleküllerinin bağları, monomer aktif yerlerinin oluşumuna ve bağlarının kırılmasına neden olan enerjik plazma elektronları ile bombardıman edilir. Monomer molekülleri bu aktif yerlere bağlanır ve radikal grubu zincir sonuna transfer edilir. Elektronlar ile monomer moleküllerinin parçalanması kontrol edilemeyen bir proses olduğu için kopma, aşırı çapraz bağlanma veya parçalanma gibi istenmeyen yan reaksiyonlar olabilmektedir. Bu yan reaksiyonlar boyunca monomerlerin fonksiyonel grupları zarar görebilmekte veya fonksiyonellik kaybıyla sonlanan bozunmalar olabilmektedir (Pierson, 1999; Choy, 2003). Organik ince filmler ilk olarak PECVD yöntemiyle elde edilmiştir. PECVD prosesinin ticari uygulamaları giderek gelişmektedir ve elektrokimyasal, algılayıcı, optik ve biyomedikal uygulamalarının yanısıra son zamanlarda yayılmakta olan esnek elektronikler, ayırma membranları (yarıgeçirgen polimer membranlar) ile mikroelektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Biederman ve Slavı'nska, 2000; Jacop ve ark., 2008; Yasuda, 1985; D'Agostino,1990). Şekil 1.9'de örnek bir PECVD sistemi verilmiştir.




**Şekil 1.9.** PECVD sistemi.

Fotobaşlatıcılı CVD (piCVD), monomer radikallerinin UV radyasyonu kullanarak başlatıldığı bir diğer CVD tekniğidir (Baxamusa ve ar., 2008). UV radyasyonunun doğası

yüzünden polimerizasyon hızları önemli ölçüde PECVD yönteminden daha düşüktür. Ancak PECVD yöntemine göre monomerlerin fonksiyonel gruplarının daha az zarar gördüğü bu yöntem daha ılımlı bir prosestir.

Polimerizasyon mekanizmasını başlatmak için monomeri parçalamada, fotonlar veya plazma yerine aynı zamanda sıcak filamentlerin termal enerjisi de kullanılabilmektedir. Örnek yüzey üzerinde bir dizi sıcak filament tel içeren sıcak-filament destekli CVD, hem lineer hem de halkalı bileşimlere sahip polimerleri oluşturmak için kullanılmaktadır. Tantal ve tungsten, paslanmaz çelik gibi erimeyen metal içeren çeşitli maddeler filament teli olarak kullanılabilmektedir. (Bakker ve ark., 2007). Substrat yüzeyi ayrı bir mekanizma ile istenilen sıcaklık değerinde tutulduğu için tellerin sıcaklığı substrat yüzeyini etkilememektedir. Buhar fazında reaktöre taşınan türler, tellerle temas ettiğinde gerekli aktivasyon sağlanmakta ve tepkime gerçekleşerek substrat yüzeyinde biriktirme başlamaktadır. Yaygın olarak teflon olarak bilinen politetrafloroetilen (PTFE), HFCVD yöntemi ile hekzafloropropilen oksidin termal parçalanması sonucu sentezlenmiştir (Lau ve ark., 2000).

Biriktirme hızlarını geliştirmek ve polimerizasyon kimyasının seçiciliğini artırmak için monomer moleküllerinden farklı olan başlatıcı türler, monomer türleri ile birlikte gaz fazında beslenebilmektedir. Başlatıcılı CVD (iCVD) prosesinde, sıcak filamentlere temas etmesi ile başlatıcı moleküllerin termal parçalanması sonucu serbest radikaller oluşmaktadır (Martin ve ark., 2007). Bu serbest radikaller soğutulmuş substrat üzerinde adsorbe edilen monomer moleküllerinin karbon-karbon çift (vinil) bağları ile tepkime verir ki bu da monomer radikallerini oluşturur. Daha sonra monomer molekülleri zincirin aktif yerlerine eklenir ve polimerizasyon ilerler. Bu polimerizasyon genelde bir zincirin aktif yerinin başka bir zincirin aktif yeri ile ya da başka bir serbest radikal ile tepkime vermesi ile sonlanmaktadır (Lau ve Gleason, 2006).

iCVD metodunda, başlatıcı türlerin beslenmesi biriktirme prosesindeki enerji girdisini önemli ölçüde düşürdüğü için stokiyometrik polimer filmler üretmede diğer CVD modlarına göre daha avantajlıdır. iCVD yönteminin PECVD polimerizasyon tekniğine göre önemli avantajları; reaktantların (başlatıcı, monomer ve çapraz bağlayıcı) akış kontrolü yapılabildiği için biriktirilen polimerlerin tam fonksiyonel korunumunun sağlanabilmesi ve polimer kimyasının kontrol edilebilmesidir. iCVD prosesindeki filament sıcaklıkları genellikle monomerlerin parçalanma sıcaklığından daha düşük olan 150-300$^{\circ}$C aralığındadır. Bu yüzden,

monomer moleküllerindeki fonksiyonel gruplar bozulmadan dururken sadece başlatıcı molekülleri parçalanmaktadır. Bu da sıcaklık duyarlı polimerler, pH cevaplı kopolimerler ya da hidrojeller gibi cevap veren polimerlerin birikimine imkan tanımaktadır (Alf ve ark., 2010). Substrat sirküle olan su ile soğutulmakta ve başlatıcıların parçalandığı sıcak filamentlerden uzak tutulduğu için substrat materyallerinin aşırı ısıya maruz kalması önlenmektedir. Düşük substrat sıcaklıkları yüzey üzerinde olabilecek yan reaksiyonlara engel olmaktadır ve sıcaklık duyarlı hassas substratların kaplamalarına olanak sağlamaktadır (Haller ve ark., 2011). Ayrıca substrat sıcaklıkları düştükçe biriktirme hızlarının da arttığı gözlenmiştir. Biriktirme hızları 200 nm/dk kadar yüksek olabilmektedir (Sreenivasan ve Gleason, 2009). Buhar fazı polimerizasyonu kompleks geometrilere sahip substratlar üzerinde konformal kaplamalar sağlarken interferometre sisteminin kullanımı kaplama kalınlığı kontrolüne izin vermektedir. Bu özellikleri yüzünden iCVD, iyi yapılandırılmış PECVD teknolojisinin bir tamamlayıcısı olarak kullanılabilmektedir. Bu proses, başlatıcı kullanımı daha düşük sıcaklıklar ile daha yüksek birikim hızı elde etmeye yardım ettiği için, geleneksel termal CVD ve HFCVD tekniklerinden daha iyi koşullar sunmaktadır (Karaman ve ark., 2008; O'Shaughnessy ve ark., 2007). iCVD prosesi son yıllarda böylesi ayrıcalıklı ve üstün özellikleri dolayısıyla birbirinden farklı hassas yüzeylerin modifiye işlemleri için birçok alanda oldukça ilgi çekici hale gelmiştir.

### 1.2.1 CVD prosesinde biriktirme mekanizması

Film özellikleri , biriktirme hızı ve kaplama kalitesi (konformallik ve adezyon) üzerinde iyi bir kontrol sağlamak için kompleks CVD prosesini ayrıntılı olarak anlamak önemlidir. Bunun için sistem kimyası, kütle ve enerji taşınımı ve reaktör dizaynı üzerinde detaylı çalışmalar yapmak gereklidir. Başlatıcıların etkin tüketimi ve endüstriyel uygulamalar için yüksek biriktirme hızında işletme son derece önemlidir. Yüksek biriktirme hızını başarmak reaktörde biriktirme mekanizmasını etkileyen faktörlerin bir analizini gerektirir. Birikirme hızı üzerine bu faktörlerin çeşitli etkileri spesifik prosesleme şartlarına dayanan hız-sınırlayıcı rejimler ile sonuçlanmaktadır. CVD polimerizasyonu substrat yüzeyinde gerçekleştiği için substrat sıcaklığı biriktirme hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Substrat sıcaklığı başlatıcıların adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmalarını ve yüzey reaksiyonlarının hızını

kontrol eder. Çoğu polimerlerin CVD'i için substrat sıcaklığı ve biriktirme hızı arasında ters bir ilişki vardır (Lau ve Gleason, 2006). Bu görünen negatif aktivasyon enerjisi, hız sınırlayıcı mekanizmanın reaktif türlerin yüzey adsorpsiyonu olduğunu göstermektedir. Bu adsorpsiyon sınırlayıcı rejimde, substrat sıcaklığı arttıkça daha düşük biriktirme hızlarına neden olan yüzey üzerine adsorpsiyon azalmaktadır (Kubono ve ark., 2002). İnorganik ve bazı polimer CVD proseslerininde biriktirme hızları substrat sıcaklığı arttıkça artmaktadır (Coclite ve ark., 2009). Bu tip bağlılık, hız-sınırlayıcı mekanizmanın termal olarak aktive edilen yüzey reaksiyonları olduğunda incelenmiştir. Artan substrat sıcaklığı bu yüzden artan biriktirme hızları ile sonuçlanan yüzey reaksiyonlarının kinetiklerini hızlandırmaktadır. Yeterince yüksek substrat sıcaklıklarının üstünde yüzey reaksiyon kinetikleri biriktirme hızını artık sınırlamaz ve böylece substrat sıcaklığı üzerine biriktirme hızının bağlılığı zayıflar. Bu yüksek substrat sıcaklıklarında sınırlayıcı tabaka boyunca yüzeye başlatıcı türlerin kütle taşınımı hız-sınırlayan mekanizma olur (Spear, 1982). Başlatıcı buharları substrat üzerine akarken kalınlığının sistemin gaz akış davranışına bağlı olduğu yüzeyin ve yığın gaz bölgesinin arasında ince bir sınırlayıcı tabaka oluşur. Kütle taşınımında çok yüksek biriktirme hızları rejimi sınırladığı için yüzeyde monomerlerin tüketimi uniform olmayan filmlere neden olur ki bu durum reaktif türlerin akış hızlarını artırarak engellenebilmektedir.

Yüzey üzerine monomer türünün adsorpsiyonunda iCVD prosesinde kullanılan substrat sıcaklığı genellikle biriktirme hızını sınırlayan faktördür. Çoğu iCVD polimer sistemlerinde artan substrat sıcaklıkları ile yüzeye monomer adsorpsiyonunda düşüş gözlenmiş ve biriktirme hızı ile sıcaklık arasında bir Arrhenius bağıntısı göstermiştir (Lau ve Gleason, 2006). Polimerizasyon boyunca yapılan kaplama çalışmaları biriktirme hızlarını artırmak için proses parametrelerini ayarlamaya yardımcı olur. Yüzey üzerinde istenilen ince film kaplamayı elde etmede, CVD prosesinde kontrol edilebilen monomer kısmi basıncının buhar basıncına oranı (Pm/Psat)'nın ayarlanması büyük rol oynamaktadır (Chan ve Gleason, 2006). Verilen bir basınç ve substrat sıcaklığı koşullarında belirli monomerler oldukça uçucudur ve böylelikle etkin polimerizasyon için yeterli yüzey konsantrasyonunu sağlayamamaktadır. Diğer monomerler ise işletme boyunca yoğuşan veya çembere dağıtmanın zor olduğu yetersiz uçuculuğa sahiptirler. Yapılan bir çalışmada etil akrilat (EA) için Pm/Psat değeri 0.42 iken tek tabakalı bir kaplama oluştuğu gözlenmiştir. 0.42 değerinin üzerinde çok tabakalı adsorpsiyon oluşurken bu değerin altında ise tek tabaka altında kaplama gözlenmiştir. Yüzey

konsantrasyonunun monomer kısmi basıncı ile doğrusal olduğu Henry'nin yasa sınırı; 0.3'den daha düşük Pm/Psat değerlerinde gözlemlenmiştir (Lau ve Gleason, 2006). Pm/Psat değeri ayarlanarak yüzeye monomer adsorpsiyonu kontrol edilebilmektedir. Yüksek Pm/Psat değerleri, gaz fazı konsantrasyonlarından daha yüksek olan yüzeye sıvı faz konsantrasyonlarına (yoğuşmalara) neden olmaktadır. Bu yüksek arayüz konsantrasyon değerleri belirli iCVD polimerlerinde gözlenilen yüksek birikim hızlarına neden olmaktadır. Yapılan bir çalışmada polimerin birikimi boyunca 1.5 μm $dk^{-1}$'dan daha yüksek birikim hızları elde edilmiştir (Bose ve Lau, 2010). Ayrıca bu yüksek birikim hızları ultra yüksek molekül ağırlıklarını da beraberinde getirmiştir. Ancak reaktörde olması istenmeyen monomer yoğuşmaları başlayabileceği için bu yüksek Pm/Psat değerlerine dikkat etmek gerekmektedir (Özaydin-İnce ve ark., 2012). Reaktörün soğuk kısımlarındaki yoğuşma ve pompa ayarından kaynaklanan dinamik basınç geçişleri genellikle Pm/Psat değeri 0.8'den daha büyük olduğunda gerçekleşmektedir. Bölgesel soğumanın bir sebebi de vakum çemberine reaktantları dağıtan besleme buharlarının genleşmesi ile ilişkili Joule–Thompson etkisidir. Doygunluk sınırına yaklaşan monomer yüzey konsantrasyonunu tahmin etmek iCVD prosesi için birikim hızını optimize etmeyi kolaylaştırır. iCVD polimerinin hem büyüme hızı hem de ortalama molekül ağırlığı miktarı Pm/Psat değerinin artışı ile artar (Lau ve Gleason, 2006). iCVD filmlerinin konformalitesi ise Pm/Psat değeri arttıkça düşer (Baxamusa ve gleason, 2008). Konformal iCVD filmlerinin birikimi yaklaşık 100 nm $min^{-1}$ hızlarda başarılabilmektedir (Alf ve ark., 2010).

İki monomer türü için yüzey konsantrasyonunun eş zamanlı kontrolü kopolimerizasyon için gereklidir (Tenhaeff ve Gleason, 2007; Montero ve ark., 2009; Lau ve Gleason, 2007). Rastgele (random) kopolimer kompozisyonları, heterojen polimerizasyon konseptinin neredeyse sıvı gibi adsorbe edilen yüzey tabakası olduğunu doğrulayan reaktivite oranlarının geleneksel analizini ve yüzey konsantrasyonlarını kullanarak tahmin edilir (Lau ve Gleason, 2008). CVD kopolimerizasyonu uygun ortak çözücüye sahip olmayan monomerlerin birikimi için oldukça uygundur. Örneğin fotobaşlatıcılı CVD kolaylıkla, oldukça hidrofilik ve hidrofobik komonomerlerin rastgele kopolimerlerinin pürüzsüz filmlerini başarıyla sentezleyebilmektedir (Montero ve ark., 2009; Baxamusa ve Gleason, 2009).

Başlatıcı moleküllerin termal parçalanması ile oluşan radikaller ile yüzeyde polimerizasyonun başlatıldığı CVD polimer proseslerinde filament sıcaklığındaki artış

başlatıcı oluşum hızındaki bir artış ile sonuçlanır ki bu da biriktirme hızının genellikle artmasına yol açar. iCVD'de yüzey polimerizasyonu; biriktirme hızı, radikaller yüzeye adsorplanmadığı için radikallerin gaz fazı konsantrasyonu ve monomerlerin yüzeye kaplanmasına dayandığı Eley-Rideal mekanizmasına uyar (Adamson, 1982). Bu yüzden biriktirme hızları filament sıcaklıklarına oldukça bağlıdır ve başlatıcının parçalanması ile radikal oluşumu hız-sınırlayıcı basamaktır. Daha yüksek filament sıcaklıklarında, yüzeye radikal türlerinin kütle taşınımı hız-sınırlayıcı basamak olduğu için filament sıcaklığı ve biriktirme hızı arasında zayıf bir bağlılık söz konusudur (Özaydin-İnce ve Gleason, 2009).

### 1.2.2 CVD polimerlerinin karakteristik özellikleri

İnorganik filmlerin CVD ile sentezi yarı iletken endüstrisinde yaygın olarak kullanılan gelişmiş bir teknolojidir. İnorganik ince filmler, kullanılan uygulamaya özgün cevap vermede yaşanılan problemlere rağmen gelişmiş mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Buhar fazı polimer ince film biriktirme tekniklerinin gelişimi ile fiziksel özelliklerine ilaveten cevabı ayarlayabilme yetisi, konformal ve fonksiyonel film birikimine imkân tanıması birçok uygulamalar için polimerleri daha cazip bir seçim kılmıştır. Film özelliklerinin kontrolü biriktirme mekanizmasını tamamen anlamayı gerektiren sistem parametrelerinin (monomerlerin akış hızları, plazma gücü veya filament sıcaklıkları gibi) ayarlamasını gerektirmektedir (Özaydın-İnce ve ark., 2012).

#### 1.2.2.1 Konformal

Konformallik kaplama kalınlığının düzlemsel olmayan substratlarda korunma derecesini tanımlar. Böylelikle kesişen eğriler arasındaki tüm açılarda değişmeden kalabilecek homojen kaplamaya olanak verir. Konformal olarak kaplanan üç boyutlu yapılar; endüstriyel, tüketici, medikal, eczacılıkla ilgili ve mikroakışkan uygulamalarında pratik kullanımı bulunan substratlara geleneksel yüzey fonksiyonelliklerinin kazanımını sağlar. Son yıllarda özellikle boyutları küçülen ve mimarileri daha karmaşık hale gelen yüksek en-boy oranına sahip yapılar üzerinde iyi bir konformallik elde etmek giderek zorlayıcı olmaktadır. Çözelti polimerizasyon teknikleri ile başarmanın zor olduğu iyi konformal yapıya sahip ince polimer filmlerin kaplamaları, çeşitli CVD teknikleri ile elde edilebilmektedir.

iCVD tekniği ile yüksek en-boy oranına sahip yapılar yüksek biriktirme hızlarında kaplanabilmektedir ve çeşitli iCVD polimerleri kullanarak biriktirilecek 100 nm ve üzerindeki kalınlıklarda konformal tabakaların oluşumu sağlanabilmektedir. Örneğin floresan belirleyiciler, iCVD ile biriktirilen konformal PGMA filmlerinin glisidil gruplarına bağlanabilmektedir (Lewis ve ark., 2001). piCVD tekniği ile mikroküreler üzerinde konformal PHEMA kaplamalar üretilebilmektedir (Haller ve ark., 2011).

#### 1.2.2.2 Fonksiyonel

Polimerlerin fonksiyonel gruplarının korunumu istenilen tepkiyi başarmak için oldukça önemlidir. CVD polimer filmlerdeki organik kısımların korunumu yüzeyde gösterilen fonksiyonel gruplar üzerinde sentetik kontrol sağlamaktadır. Bu kısımlar ıslanma, kayganlık, yapışma ve biyouyumluluk gibi yüzey özellikleri üzerinde sistematik kontrol sağlar. Ayrıca fonksiyonel gruplar yüzeye kimyasal ve biyolojik özgünlük katmaktadır. Klasik CVD polimerizasyon metodları, sadece radikalleri oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda fonksiyonel grupların yıkımına da sebep olan plazma vaya yüksek sıcaklık parçalanmasını kullanır. Bu yüzden sistem parametrelerinin optimizasyonu organik fonksiyonel grupları korumak için oldukça önemlidir. Polimerik ince filmler ile kaplanan yüzeyler esasen iki amaca hizmet eder. Bunlar spesifik uygulamalar için substratların yüzey özelliklerini değiştirmek ya da daha çok fonksiyonelleştirmek için bir platform oluşturmaktır. Islanma özelliklerinin gelişmesine neden olan yüzey enerji konrolü yüksek veya düşük yüzey enerji polimerleri ile yüzeyi modifiye ederek başarılabilmektedir. Örneğin düşük yüzey enerjili florlu polimerlerin ince bir tabakası, ıslanmama uygulamaları için yüzey pürüzlülüğü ile kombine edildiğinde hidrofobik yüzeyler elde etmede elverişlidir. HFCVD tekniği ile hekza floro propilen oksid (HFPO) monomerinin termal parçalanması ile poli tetra floroetilen (PTFE) filmlerinin birikimi -$CF_2$ fonksiyonel gruplarının korunduğu PTFE filmler ile sonuçlanmıştır (Lau ve ark., 2000). Biriktirme hızları iCVD ile perflorooktan sülfonil florid başlatıcısı kullanarak önemli ölçüde geliştirilmiştir (Lewis ve ark., 2001). Yüksek yüzey enerjili polimerlerin fonksiyonel korunumu da hidrofilik yüzeyler oluşturmak için önemlidir (Chan ve Gleason, 2005). P(HEMA)'ın kopolimerleri hidroksil gruplarının tam korunumu ile iCVD ve piCVD kullanılarak biriktirilmiştir. Anti-bakteriyel ve biyo-kirliliği önleyen yüzeyler

olarak kullanılan polimer ince filmler de iCVD birikimi boyunca fonksiyonel grupların tam korunumundan yararlanmaktadır (Chan ve ark., 2006; Martin ve ark., 2007). Çoklu fonksiyonel gruplara sahip polimer kaplamalar, farklı uygulamalar için yüzey özelliklerini artırmak veya daha fazla modifikasyon için bir platform olarak hareket eder. Yaygın olarak kullanılan fonksiyonel gruplar karboksilik asitler (–COOH), aminler ($–NH_2$), epoksi ($–C_2H_3O$), pentaflorofenil ester ($–OC_6F_5$) ve hidroksil gruplarıdır (–OH) [Alf ve ark., 2010]. Kir tutmama uygulamalarında çift yüklü yüzeyler veya biyomateryal uygulamaları için maleik anhidrid fonksiyonel gruplarına sahip yüzeyler iCVD ile hazırlanmıştır (Yang ve ark., 2011). CVD polimerlerin spesifik kimyasal yerlerinin floresan boyaların (İm ve ark., 2008)), biyoaktif moleküllerin (İm ve ark., 2008; O'Shaughnessy ve ark., 2007) ve inorganik nanoparçacıkların (İm ve ark., 2007; İm ve ark., 2008; Vaddiraju ve ark., 2008) yüzeyine tutunmasında elverişli olduğu bulunmuştur. Çoklu vinil gruplarına sahip monomerler ile CVD kopolimerizasyonu çözücü zararına direnen kontrollü olarak çapraz bağlı filmler ile sonuçlanmıştır (O'Shaughnessy ve ark., 2007; Lee ve Gleason, 2008). Çok fonksiyonel yüzeyler hem çok tabakalı CVD polimer yığınları üzerinde desenlendirme stratejileri ile hem de çoklu monomerlerin CVD kopolimerizasyonu ile dizayn edilmektedir (İm ve ark., 2008; Mari-Buye ve ark., 2009). Bunun yanısıra, hidrojeller gibi oldukça hidrofilik kaplamalar kirlenmeye dirençli ve biyouyumlu kaplamalar kadar ilgi çekicidir. iCVD ile biriktirilen poli(hidroksi etil metakrilat) (PHEMA) hidrojel ince filmler diğer kaplama metodları ile kolaylıkla zarar görebilecek sensörlerin kirliliğini önlemek için kullanılmıştır (Baxamusa ve ark., 2008). Moleküler ağırlık skalasında bileşimsel heterojenlik gösteren CVD hidrofilik/hidrofobik kopolimerler, Bovin Serum Albumin (BSA) proteinin adsorpsiyonunu engellemede başarılı olduğu kanıtlanmıştır (Baxamusa ve Gleason, 2009). İlaveten iCVD HEMA insan hücrelerinin büyümesi için sitotoksik olmayan yüzeyler olarak gösterilmiştir (Bose ve Lau, 2009).

#### 1.2.2.3 Tepki verebilme

Bir dış uyarıcı uygulandığında tepki veren polimerler, polimerin kimyasal doğasına dayanan fiziksel bir değişim gösterirler. Tepki veren polimerler bu yüzden sensör cihazlarının bileşenleri olarak yaygınca kullanılmaktadır (Hu ve Liu, 2010). En yaygın tepki veren

polimerlerin birkaçı hidrojeller, pH tepkili veya sıcaklık tepkili polimerler ve pizoelektrik polimerlerdir (Özaydın-İnce ve ark., 2012).

Sensör düzeneklerine tepki veren kopolimerlerin entegrasyonu bazı güçlüklere sahiptir. Sensör düzenekleri dahada küçüldüğü için yeni dizaynlar; ince ve konformal kaplı desenli yüzeyler olacak polimer filmleri gerektiren aynı gövde üzerinde tüm algılayıcı (polimer) ve sinyal verici (devre) bileşenlerini barındırır. Bu kısıtlamalar polimer film biriktirmek için kullanılabilen teknikleri sınırlamaktadır. Dahası, polimerlerin fonksiyonel grupları uyarıcıya tepki verecek polimer eldesi için bozulmamış olmalıdır. Cihazın performansı için önemli olan mekanik kararlılık gibi fiziksel özellikler polimeri çapraz bağlayarak geliştirilebilmektedir. Ancak çapraz bağlama, polimerin geçireceği fiziksel değişimi sınırladığı için yüksek derece çapraz bağlanmadan kaçınmak gerekir (Özaydın-İnce ve ark., 2012). P(HEMA) jel özelliklerini geliştirmek için genellikle çapraz bağlanılan en yaygın kullanıma sahip hidrojellerden biridir. Bir hidrojel olarak performansı ıslak halinin kuru haline (hacimce) oranı olan şişme oranı ile ölçülür (Chan ve Gleason, 2005).

Zayıf asidik ve bazik gruplara sahip hidrojeller, nötral hidrojellerden sıklıkla daha çok değişen pH-tepkili şişme gösterir. Bu özellik ilaç salınımı ve tepki veren membranları kapsayan bir çok uygulamada yarar sağlar (Asatekin ve ark., 2010). CVD polimerizasyonu çözelti metodları kullanmanın imkânsız olduğu çözülebilen ilaçların kaplamasında önemli bir avantaj sunar (Lau ve Gleason, 2007). CVD'nin çok ince, kusursuz kaplamalar üretme yeteneği; pH tepkili hidrojelleri kapsayan kompozit membranların seçici tabakalarının oluşumunda kullanım imkânı sunmaktadır (Tenhaeff ve Gleason, 2009). Tepki veren hidrojel tabakaların şişme ve sönmesinden doğan gerilmeler yüzünden böylesi kaplamaların dayanıklılığı ve adezyonu önemlidir. CVD filmleri kovalent bağlar boyunca yüzeye tutunmaktadır (Tenhaeff ve Gleason, 2009; Trujillo, 2009). Bu da ultrasonikasyonun da yanısıra 10 kat hacim değişimi olmasına rağmen katman ayrımı olmaksızın kaplamaları korur (Tenhaeff ve Gleason, 2009).

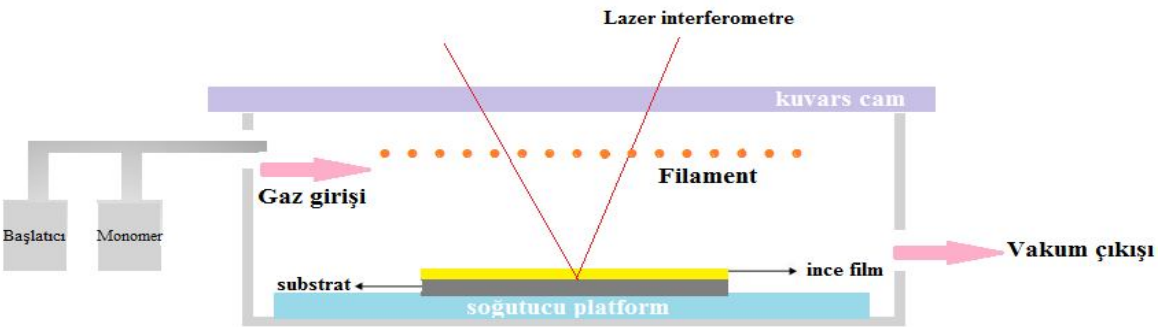
Sıcaklık ile harekete geçirilen konformal değişimlere sahip N-izopropilakrilamid (P(NIPAAm) polimeri yine oldukça yaygın kullanılan bir sıcaklık tepkili polimerdir. Hidrofilik polimer filmler, kritik çözelti sıcaklığının üstüne çıkarıldığında hidrofobik özellik göstermektedir. Hidrofilik/hidrofobik geçişler temas açısı ölçümleri ile gözlenmektedir. PECVD yöntemi ile P(NIPAAm) ince filmler biriktirlmiş ancak plazma yüzünden aşırı çapraz

bağlanma fonsiyonellik kaybına neden olmuştur (Cheng ve ark., 2005; Tamirisa ve Hess, 2006). Monomer fonksiyonelliklerininin korunması atımlı PECVD tekniği kullanarak geliştirilebilmektedir (Alf ve ark., 2010). Filmlerin tam fonksiyonellikleri ise iCVD ile başarılmıştır. Poli metil metakrilatın pH-tepkili polimerler gibi diğer uyarıcıya tepki veren polimerlerin ince filmleri veya maleik anhidritin değişken kopolimerleri başarılı bir şekilde iCVD ile biriktirilebilmektedir (Lau ve Gleason, 2000; Mari-Buye ve ark, 2009). Aynı zamanda kopolimerin kimyasal kompozisyonu ince filmin mekanik davranışları için belirleyici bir faktördür. Biçim bellekli polimerlerin bağımsız ince filmleri, çapraz bağlayıcının monomere oranı ayarlanarak üretilebilmektedir (Kramer ve ark., 2010).

### 1.2.3 Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme

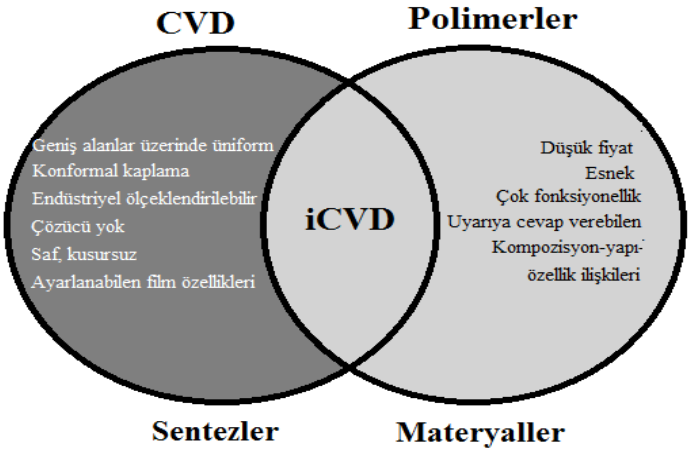
iCVD polimerik ince filmler üretmek için geliştirilen bir buhar fazı serbest radikal polimerizasyon prosesidir (Lau ve Gleason, 2006; Mao ve Gleason, 2004; Baxamusa ve ark., 2009;). Biriktirme prosesi sıcak filament civarında parçalanan ve ardından polimerizasyonu başlatan buhar moleküllerinin (ter-bütil peroksid gibi) girişimi yüzünden diğer CVD polimerizasyon metodlarından farklıdır. iCVD yöntemi ile polimer kaplama elde etmek için; reaktöre monomer yanında başlatıcı bir kimyasal tür beslenmekte ve bu tür biriktirme hızını artırmakta ve gerekli enerji miktarını düşürmektedir. Proses için gerekli sıcaklık başlatıcı kullanımı ile önemli ölçüde düşürüldüğü için istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali de minimum seviyeye getirilmiş olur. Böylece daha yüksek saflıkta ürünler elde edilebilmektedir (Chan ve Gleason, 2005). iCVD reaktör çemberindeki ısıtılmış filament teller substrat yüzeyinden birkaç santimetre yukarıda yerleştirilmiştir ve filamentlerin makul sıcaklıkları monomer parçalanması olmaksızın başlatıcıdan serbest radikallerin seçici oluşumuna imkân vermektedir. Filament tellerinin sıcaklığı ise serbest radikallerin başlatıcı türden seçici oluşumuna göre belirlenir. Başlatıcı türlerinin yokluğunda film büyümesi yok denilebilecek kadar azdır (Mao ve Gleason, 2006). Reaksiyon öncesi bir zincir büyüme monomeri ve bir başlatıcı türü eş zamanlı olarak buharlaştırılır ve sonra gazlar bir reaktöre dağıtılır. Başlatıcı 250°C civarındaki sıcaklıklarda parçalanır ve ardından oligomerleri üretmek için monomerlerle reaksiyona girer. Moleküller büyüdükçe substratlar üzerinde birikir ve serbest radikal yerler oluşur. Adsorpsiyon ve polimerizasyon, polimer kaplamaları

üretmek için soğutulmuş substrat üzerinde gerçekleşmektedir. Bu teknik tek bir basamakta tamamlanabilecek yüzey modifikasyonu ve polimerizasyona izin vermektedir (Alf ve ark., 2010). Katı polimer filmler uniform kalınlığa sahiptirler ve iCVD prosesi boyunca kalınlık kontrolü lazer interferometre sistemi ile eş zamanlı olarak yapılmaktadır (Pierson, 1999). Ayrıca iCVD yüzeyin boyutu ve morfolojisine bakılmaksızın materyaller üzerinde kullanılabilir (Ma ve ark., 2007). Böylelikle nanoboyutta yapılar iCVD yöntemi ile üretilebilmektedir. Şekil 1.10 'da iCVD sistemi şematik olarak verilmiştir.



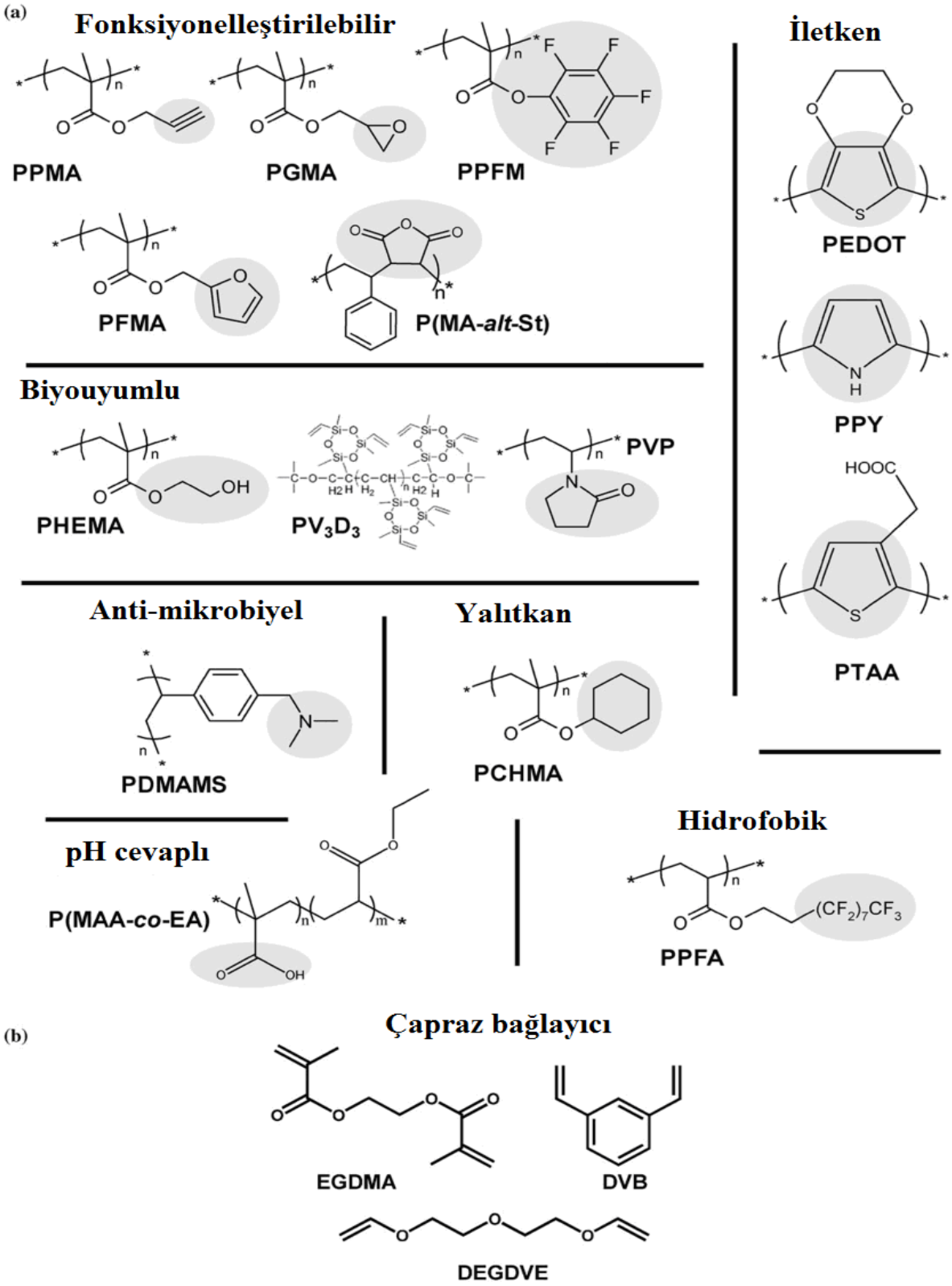

**Şekil 1.10.** iCVD sistemi

Bu teknik, homopolimerler, çapraz bağlı polimerler, rastgele kopolimerler ve değişken kopolimerlerin oluşumu için çeşitli uygulamalarda mikro ve nano parçacık içeren bir dizi substrat üzerine akrilik, metakrilik, stirenik ve diğer vinil monomerlerin yüksek kalitede polimer ince film kaplamalarını üretmek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Gupta ve ark., 2008; Martin ve ark., 2007; Tenhaeff ve Gleason, 2008). iCVD uygulamalarının bakış açısı ve motivasyonu; hidrofobik (Gupta ve ark., 2008), ultrahidrofobik (Ma ve ark., 2005), hidrofilik, ultrahidrofilik, amfilik, kimyasal inert (Baxamusa ve ark., 2008), mekanik mukavemet (Lee ve Gleason, 2008), pH duyarlı/dirençli (Lau ve Gleason, 2007), hidrojel (Chan ve Gleason, 2005), biomimetrik, antimikrobiyel (Martin ve ark., 2007; Chan ve Gleason, 2005), kir tutmayan (Baxamusa ve ark., 2008), biyouyumlu (O'Shaughnessy ve ark., 2007), ayırma, elektriksel (Lee ve Gleason, 2008) ve optik (Karaman ve ark., 2008) özelliklerini kapsayan kaplamalara polimerlerle verilen spesifik özelliklerinin gereksiniminden doğmaktadır.



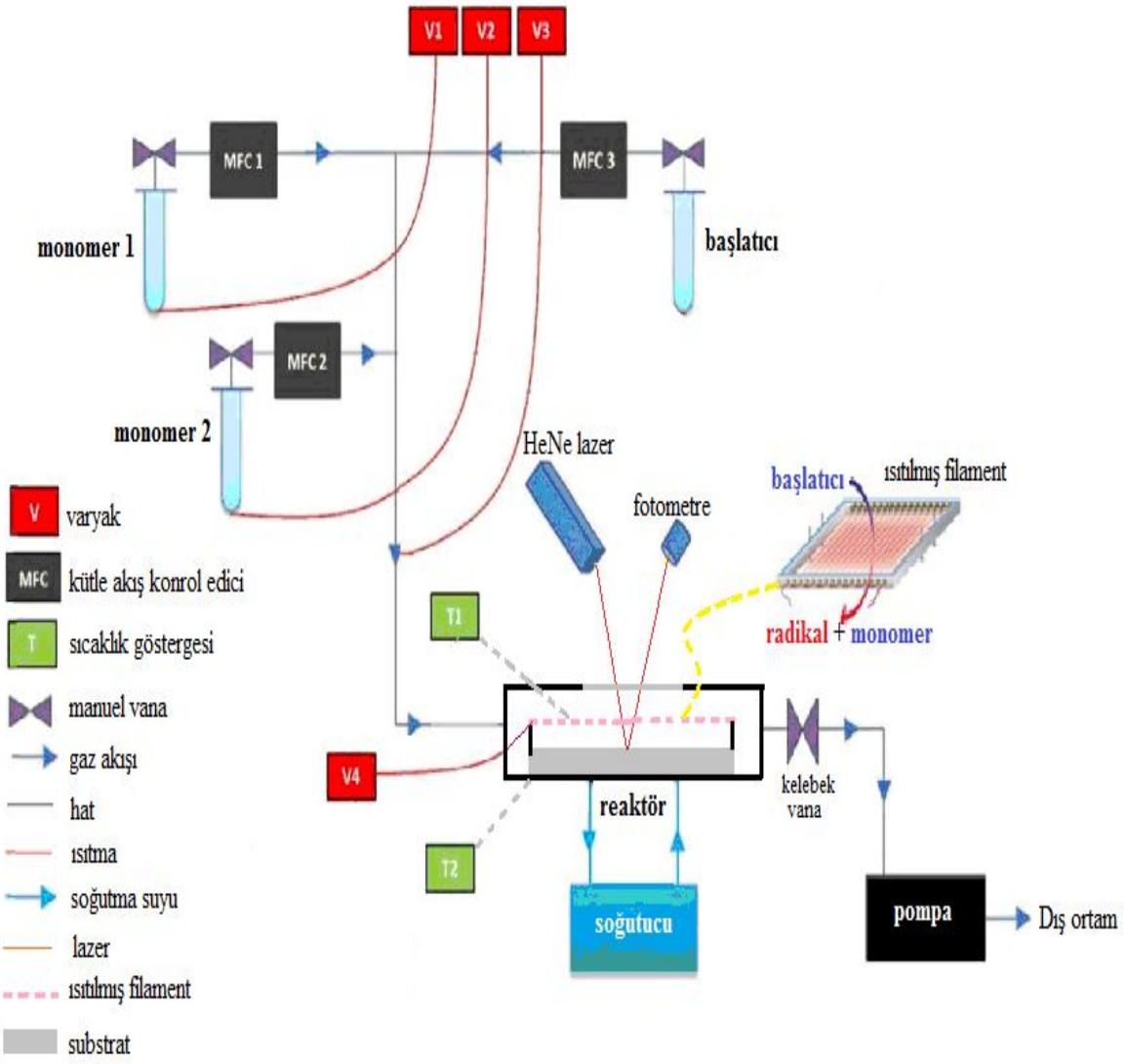

**Şekil 1.11.** CVD sentezleri ile polimerlerin materyal özelliklerinin avantajlarını birleştiren iCVD prosesi

Diğer CVD biriktirmelerinde de olduğu gibi iCVD ile biriktirilebilen bir dizi polimer yapılar, vakum çemberi içerisine ve substrat yüzeyine monomerlerin dağıtımıyla sınırlanmaktadır. Reaktöre makul ve sabit bir akış hızını sağlamak için monomer moleküllerinin yeterli yükseklikte bir buhar basıncına sahip olması gerekmektedir. Bu, yüksek molekül ağırlığına veya polariteye sahip başlatıcı ve monomerlerin kullanımını sınırlamaktadır. iCVD ile yüzeyler üzerinde polimerik ince film kaplamalar oluşturmak için kullanılan monomerlerin birçoğu ticari olarak temin edilebilirdir ve biyouyumlu, fonksiyonel ve biyofonksiyonel yüzeylerin hızla gelişimine neden olmaktadır. Şekil 1.12. (a) iCVD ile biriktirilen birkaç polimeri özetlemektedir. Şekil 1.12. (b) oldukça çapraz bağlı çözünmeyen filmler üretmek için homopolimerize edilebilen veya hazırlanan ince filmlerin termal kararlılığını ve solvent direncini artırmak için Şekil 1.12. (a) daki polimerler ile kopolimerize edilebilen divinil monomerleri göstermektedir.




**Şekil 1.12.** (a) iCVD ile sentezlenebilen belirli homo(co)-polimerlerinin kimyasal yapıları ve özellikleri; (b) iCVD prosesinde kullanılan çapraz bağlayıcı monomeri

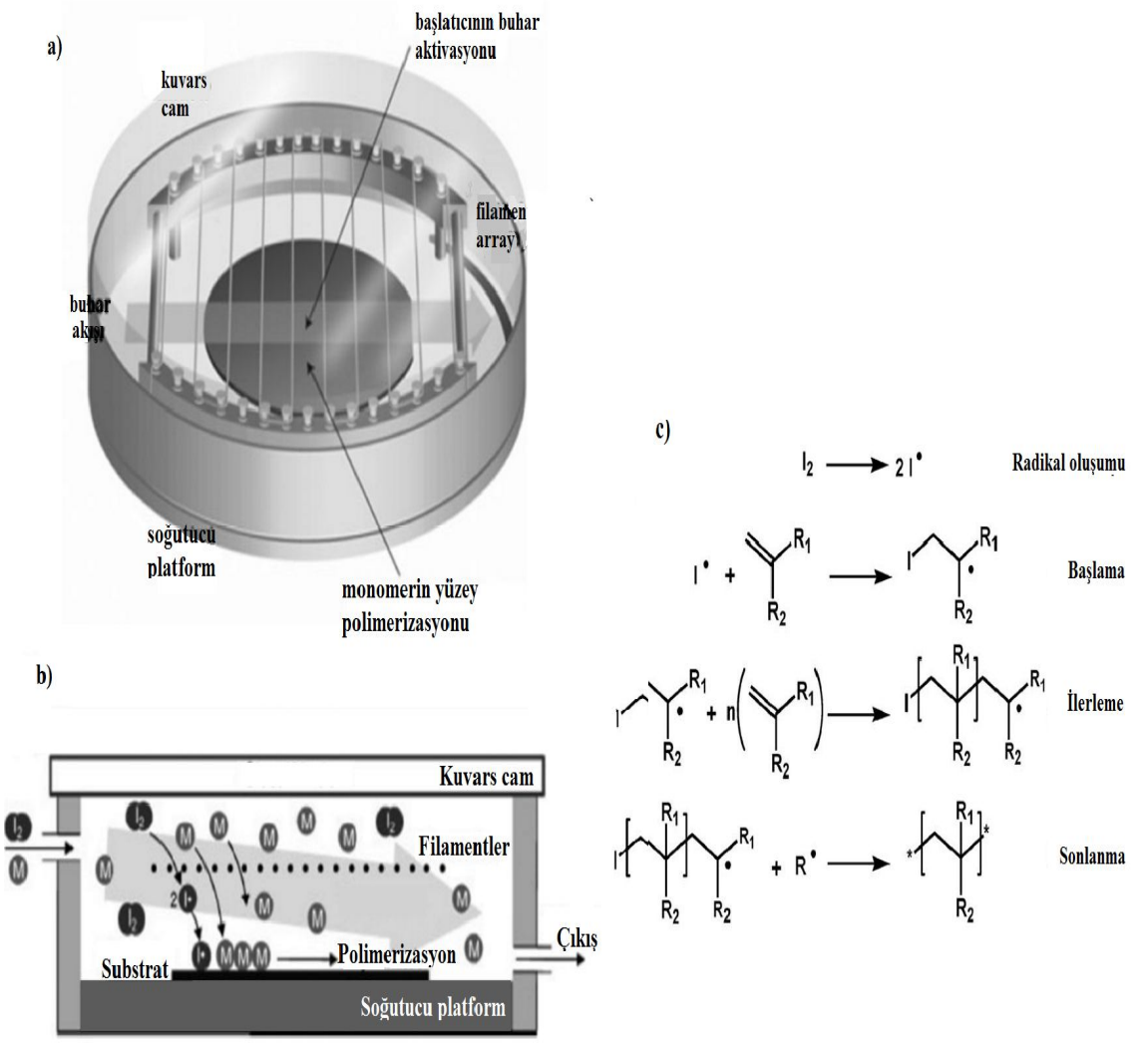
Birçok iCVD reaktörleri, monomerlerin buharlaştırıldığı ve kütle akış kontrol ediciler (MFC) veya iğne vanalar ile ölçüldüğü yassı (pancake) şeklindeki vakum çemberleridir (Tenhaeff ve Gleason, 2008). Dik varil tipi reaktörler ve daha geniş ölçüde rulodan-ruloya sistemler de kullanılan vakum çemberlerindendir (Gupta ve Gleason, 2006; Chen ve Anthamatten, 2008). Tüm durumlarda reaktörler üniform film kalınlığını başarmak için üniform gaz akışını sağlayacak şekilde dizayn edilmelidir. Reaktöre bir veya daha fazla monomer beslenebilir ve kopolimer, terpolimer ve kontrollü gradyan kimyaları oluşturmak için besleme hızları biriktirme prosesi boyunca değiştirilebilir (Montero ve ark., 2009; Tenhaeff ve Gleason, 2009). Monomer(ler)in ve başlatıcının akış hızları kütle akış kontrol ediciler (MFC) ile kontrol edilmektedir. Böylelikle komonomer akış oranları ayarlanarak kopolimer oranı ayarlanabilmektedir. Bir divinil veya trivinil monomer çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilmekte ve elde edilen çapraz bağlama derecesi, çapraz bağlayıcının akış hızının monomerin akış hızına olan oranı ayarlanarak kontrol edilebilmektedir (Sreenivasan ve Gleason, 2008). Reaktördeki toplam basınç, filament ve substrat sıcaklığı biriktirme prosesini optimize etmek ve ayarlamak için kullanılabilmektedir (Martin ve Gleason, 2006; Lau ve Gleason, 2006). iCVD reaktörleri biriktirme prosesini yerinde gözlemlemeye izin veren, biriktirme prosesi üzerinde iyi kontrol sunan ve yüksek hassasiyet ile çok çeşitli kalınlıklara sahip filmlerin birikimini mümkün kılan yapıları ile techizatlandırılmaktadır (Tenhaeff ve Gleason, 2008; Ozaydın-Ince ve Gleason, 2009). Şekil 1.13'de tipik bir iCVD kurulum düzeneği verilmiştir.




**Şekil 1.13.** Tipik bir iCVD kurulumu deneysel düzeneği.

iCVD'nin yığın halinde bir sıvı-fazın varlığı olmaksızın serbest radikal polimerizasyonu olduğuna inanılmaktadır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi iCVD; Şekil 1.14-c 'de gösterildiği gibi başlangıç, ilerleme ve sonlanma basamaklarından oluşan dört temel reaksiyon basamağı ile ilerlemektedir. Radikal oluşumu başlatıcı molekülünün radikallere parçalanma prosesidir. Bu radikaller monomer moleküllerinin vinil bağlarına saldırarak polimerizasyonu başlatır. İlerleme basamağında büyüyen radikal zincirlerine monomer moleküllerinin ardarda eklenmesi ile çok sayıda radikal monomer türleri oluşur. Sonlanma basamağında radikal monomer türleri bir araya gelerek ya da kimyasal tepkimeye girerek polimer madde oluşturur. Polimere eklenen her radikal monomer türle birlikte polimer zinciri büyür (Chan ve Gleason, 2006). İyi incelenmiş bir konu olan serbest radikal polimerizasyon ve iCVD aynı reaksiyon basamakları ile

ilerlemesine rağmen aralarında farklılıklar söz konusudur. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda temel reaksiyonlar tek bir sıcaklık ile belirlenen kinetikleri ile aynı fazda olur. Yığın termal polimerizasyonun aksine iCVD, polimerizasyon basamaklarının (başlama, ilerleme ve sonlanma) sıcaklıklarından başlatıcının parçalanması sıcaklığını etkin bir şekilde ayırmaktadır. Bu bağımsızlık, sonuçlanan kaplama özellikleri ve prosesleme üzerinde daha büyük derecede kontrole izin vermektedir. Aynı zamanda düşük substrat sıcaklıkları plastik, kumaş ve membran gibi sıcaklığa karşı hassas materyallerin kaplanmasına olanak sağladığı için daha iyi prosesleme esnekliği sağlamaktadır (Lau ve Gleason, 2006).




**Şekil 1.14.** (a) iCVD reaktörünün üç-boyutlu görüntüsü; (b) bir yan-bakış iCVD reaktörü üzerinde kütle transferi ve proses mekanizmasının görsel tanımı; (c) genel serbest-radikal polimerizasyon şeması ($I_2$: başlatıcı, M: monomer ve $I^{\bullet}$: serbest radikal türler)

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1 Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Başlatıcılı Kimyasal Buhar Birikimi ile İlgili Çalışmalar

PGMA farklı fonksiyonelliklere dönüşebilen epoksi grupları yüzünden çeşitli uygulamalar için kaplama materyali olarak talep görmektedir. Yüksek performansa sahip kumaşlar, membranlar ve biyolojik arayüzler için polimerik veya inorganik yüzeylerin modifikasyonunu kapsayan çeşitli uygulamalarda kullanılabilen PGMA'ın potansiyelini artıran birçok farklı kimyasal gruplar, halka açılma reaksiyonları boyunca PGMA'a kovalent olarak bağlanabilmektedir (Lee ve ark., 1996; Dong ve ark., 2009). Aşılanan PGMA ince filmler, çeşitli substratlar üzerinde belirli makromoleküllerin kovalent bağlanması için adsorblanmış reaktif tabakaların oluşumunda kullanılmaktadır (Zdyrko ve ark., 2003; Iyer ve ark., 2003). Epoksidlerin halka açılma reaksiyonları genellikle bir primer amin, sülfhidril veya hidroksil gruplarıyla bir nükleofilik saldırı ile gerçekleşmektedir. Böylesi reaksiyonlar oldukça çapraz bağlı ağlar veren ticari epoksi reçinelerinin birçoğu için sertleştirme mekanizması olarak da kullanılmaktadır. Halka açılma reaksiyonları, kullanılan nükleofilin tipine bağlı olarak yüksek ve uygun olabilmektedir (Lau ve Gleason, 2006; Jacobsen, 2000; Tarducci ve ark., 2000). Reaksiyon, organik veya sulu ortamların her ikisinde de gerçekleştirilebilmesine rağmen sudaki uzun reaksiyon süreleri genellikle prosesi imkansız hale getirmektedir.

Tersiyer aminler sudaki epoksidlerin nükleofilik halka açılımı için elverişli katalizörlerdir. Katalizör olarak %-1 mol'lük bir trietilamin kullanarak çeşitli aminler ve tiyoller ılımlı koşullar altında yüksek verimli çeşitli b-amino alkol ve b-aminotiyoeterleri hazırlamak için suda epoksidleri ile reaksiyona sokulmuştur (Wu ve Xia, 2005).

Barbey ve Klok, (2010) bir çalışmalarında yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyon (SIATRP) kullanarak GMA ile DEAEMA'ın kopolimerizasyon reaksiyonu boyunca tersiyer amin fonksiyonelliğini epoksi bir polimer olan PGMA'a doğrudan kazandırmışlardır. Tersiyer amin gruplarının polimere katılımının; primer aminler ile epoksid gruplarının halka açılma reaksiyonlarını hızlandırması ve fırçaların polimerizasyon sonrası su içeren oda sıcaklığındaki modifikasyonunu kolaylaştırması hususundaki etkileri incelenmiştir. DEAEMA gruplarının PGMA fırçalarına katılımı ile çeşitli aminler ile polimerizasyon sonrası modifikasyon reaksiyon hızının önemli ölçüde arttığı ve bu hız artışının da kopolimerdeki DEAEMA birimlerinin miktarına bağımlı olduğu görülmüştür.

Daha sonra GMA içerikli fırçalar protein (Bovin Serum Albumin) immobilizasyonu için kullanılmış ve PGMA homopolimer fırçaya kıyasla DEAEMA birimlerinin katılımının sadece protein immobilizasyon reaksiyon hızını artırmadığı aynı zamanda daha yüksek protein bağlanma kapasitesi sergilediği gözlemlenmiştir.

SI-ATRP polimerlerin akrilik ve metakrilik ince filmlerinin sentezlendiği ıslak bir prosestir. Ancak uzun üretim süreleri ve çözücü ve katalizörden kaynaklanan safsızlıklar prosesin temel dezavantajlarıdır. Benzer materyaller, polimer ince filmler üretmek için kuru bir alternatif olan iCVD ile hazırlanabilmektedir Kompleks geometrilere sahip substratlar geleneksel ıslak proseslerde gözlenilen çözücülerin verdiği zararlar olmaksızın iCVD ile yüksek üniformlulukta kaplanabilmektedir (Asatekin ve ark., 2010; Tenhaeff ve Gleason, 2008; Chan ve Gleason, 2005).

Asatekin ve ark, (2010) yapmış oldukları bir çalışmada, başlatıcılı ve oksidatif kimyasal buhar biriktirme polimerizasyon metodları ile sentezlenen polimerik ince film kaplamaların temelleri, diğer ince film kaplama metodlarına olan üstünlükleri ve uygulama alanları hakkında bilgi vermişlerdir. Yüzey modifikasyonunun gerekli görüldüğü uygulamalarda polimerik yüzeylerin dizayn edilebileceği iCVD yöntemi ile polimer ince film kaplamalar oluşturmak için kullanılabilecek monomer türleri, prosesin polimerleşme mekanizması ve elde edilen CVD polimerlerinin karakteristik özellikleri sunulmuştur. Bu bilgiler ışığında yeni bir fonksiyonel polimerik yüzey elde etmek için tercih edilecek monomer ve başlatıcı türlerinin ne gibi özelliklere sahip olması gerektiği kavranmıştır. CVD yöntemi ile sentezlenen polimer kaplamaların, ileri teknoloji ürünlerinde her geçen gün daha çok yer alacağı yapılan çalışmaların uygulama sahalarına bakılarak öngörülmüştür.

Polimer ince filmlerin sentezi; yığın yapısal özellikleri korunurken yüzeyi modifiye etme yeteneği, kullanılan materyalin azaltılan miktarı ve daha hızlı işleme tabi tutma zamanı yüzünden önemli avantajlara sahiptir. Özaydın-İnce ve ark, (2012) fonksiyonel polimer ince filmlerin kimyasal buhar birikimi ve sensörler, biyoteknoloji, mikroelektronikler/organik elektronikler, mikroakışkanlar, MEMS, kompozitler ve membranlardaki uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir. CVD reaktantlarının modifikasyonu ve reaktör dizaynı ile polimer ince film biriktirmelerinin düşük sıcaklık ve düşük enerji girdilerinde başarılabildiği farklı CVD teknikleri ve bu tekniklerin biriktirme mekanizmaları sunulmuştur. Oldukça çapraz bağlı, çözünmeyen polimerlerin, uyumsuz monomerlerin kopolimerlerinin ve iletken polimerlerin birikiminin CVD prosesleri ile kolaylıkla başarılabilmesi, bu tekniklerin istenilen cevabı verebilecek kopolimerlerin kimyasal kompozisyonlarının kullanılan

uygulamaya özgün ayarlamalarına izin vermesi ve davranışı belirleyen polimer ince filmlerin özellikleri verilen bilgiler sayesinde kavranmıştır.

Martin ve ark. (2007) yapmış oldukları çalışmalarında sıcak-tel CVD'e benzer bir proses olan ve tek farkının gerekli enerji girdisini düşürürken biriktirme hızını olukça arttırmak için kullanılan serbest radikal bir başlatıcı türünün kullanıldığı polimerlerin başlatıcılı kimyasal buhar birikimini (iCVD) incelemişlerdir. iCVD prosesinin çok çeşitli işlevselliklere sahip lineer polimer, kopolimer ve çapraz bağlı filmlerin birikimine izin verdiği ve böylelikle bu prosesin farklı yüzeyler üzerinde antimikrobiyel, süper-hidrofobik, süperhidrofilik ve diğer fonksiyonel ince polimer film ve kaplamaların üretilebileceği hususunda kapsamlı bilgi vermişlerdir.

Gupta ve Gleason (2006) bir çalışmalarında boyutsuz analiz kullanarak PGMA'ın iCVD prosesini ölçeklendirilmiştir. İlk aşamada PGMA geniş bir yerleşik substrat üzerinde biriktirilmiş ve 85 nm/dk kadar yüksek bir biriktirme hızı başarılmıştır. Filament sıcaklığı arttıkça daha yüksek biriktirme hızı elde edilirken substrat sıcaklığı arttıkça biriktirme hızı ve $M_n$'ın azaldığı gözlemlenmiştir. İkinci aşamada PGMA filmleri hareket eden bir substrat üzerinde biriktirilmiş ve biriktirme hızında bir fark olmadığını görülmüştür. FTIR analizi proses boyunca PGMA filmlerin epoksid fonksiyonelliğinin korunduğunu göstermiştir. Bu incelemeler ışığında farklı vinil monomerlerin iCVD polimerizasyonunda da benzer parametreler kullanılacağı için bu ölçeklendirmenin diğer vinil monomerler içinde uygulanabileceğini vurgulamışlardır.

Chan ve ark, (2006) iCVD metodu ile poli glisidil metakrilat ve poli siklohekzil metakrilat filmlerini başlatıcı olarak TBPO kullanarak biriktirmişler ve biriktirme hızları üzerine değişen denge monomer yüzey konsantrasyonunun ve ortalama molekül ağırlığının ($M_n$) etkisini çalışmışlardır. Farklı denge yüzey konsantrasyonlarına olan etkisini görmek için yüzey sıcaklığı ve monomer kısmi basıncı değiştirilmiş ve bir quartz-kristal mikrodenge kullanarak ölçülmüştür. Herbir durumda biriktirme hızları ve $M_n$'nın monomer denge yüzey konsantrasyonu ile doğrusal olduğu bulunmuştur. Bu güçlü bağlılıktan zincir ilerlemenin ağırlıklı olarak yüzeyde olduğu sonucu çıkarılmış ve yüzey konsantrasyonunun iCVD boyunca dengede olduğu ortaya konmuştur ki bundan da monomer adsorpsiyonunun polimerizasyonda hız sınırlayıcı basamak olmadığı görüşüne varılmıştır.

Başka bir çalışmada alkil akrilat polimerlerinin iCVD'inin deneysel bir çalışması ve kinetik bir modeli tanımlanmıştır. Monomer doyma basıncının 42.6 Torr'dan 0.584 Torr'a düşürüldüğünde biriktirme hızının ve moleküler ağırlığın eşit gaz basınçlarında sırasıyla 300 ve 60 kat arttığı görülmüştür. İncelenen akrilatlardan biri olan etil akrilat için substrat

sıcaklığı 29°C'den 17°C'e düşürüldüğünde biriktirme hızında üç kat artış gözlenmiştir. Bu eğilimler $P_M/P_{sat}$ değerindeki bir artışa veya düşük $P_M/P_{sat}$ değerlerinde Henry'nin yasa sınırındaki monomer yüzey konsantrasyonuna bağlanmaktadır. Yapılan deneysel çalışmaların temelinde prosesi yönlendirici ilkeler gelecek iCVD polimerizasyonunun yaklaşık olarak parametrelerini belirlemek için yapılmıştır. En ideal iCVD için 0.4 ila 0.7 aralığındaki $P_M/P_{sat}$ değerleri önerilmiştir (Lau ve Gleason, 2006).

Wyatt ve Gleason (2007) ilk kez almaşık kopolimer ince filmlerin başlatıcılı kimyasal buhar birikimini gerçekleştirmişlerdir. Maleik anhidrid (Ma) homopolimerleştirilmesi zor bir monomer olduğu için stiren ile kopolimeri biriktirilmiştir. Stiren ve Ma'in homopolimerleri için incelenilen biriktirme hızları sırasıyla 0 ve 5.5 nm/dk iken iki monomerin birleşimi ile sonuçlanan kopolimerin biriktirme hızı 75.4 nm/dk olarak ölçülmüştür. Monomerdeki fonksiyonel grupların bozulmasını önlerken başlatıcı moleküllerinden peroksi radikallerinin oluşumunu sağlayan düşük enerji girdisi (<30 W) kullanılmıştır. Poli(stiren-alt-maleik anhidrid) (PSMa) kopolimer filmlerinin iCVD ile istenmeyen yan reaksiyonların oluşumu önlenmiş ve Ma monomerinin anhidrit fonksiyonelliğinin tam dönüşümü gözlenmiştir. FTIR, XPS ve NMR analizleri tüm kopolimer filmlerinin %50 stiren ve %50 Ma içerdiğini göstermiştir. İki monomerin de değişen gaz besleme oranlarının biriktirme hızı (6.3-75.4) ve ortalama molekül ağırlığı (1380-4680 g/mol) üzerinde kontrol sağladığı görülmüştür.

Bir diğer çalışmada pH cevaplı kontrollü salınım tabakaları elde etmek için metakrilik asit kopolimerlerinin iCVD'i gerçekleştirilmiştir. Metakrilik asit ve etil akrilatın kopolimerleri; kopolimerdeki komonomer oranlarının değişimiyle karbonil bağ gerilme modundaki sistematik değişimle ve kopolimerizasyon kinetiklerini tanımlamak için Fineman–Ross kopolimerizasyon eşitliğini uygulama becerisiyle doğrulanmıştır. Metakrilik asit ve etilen dimetakrilatın kopolimerleri flöresin ve ibuprofenin enterik salınımına uygulanan pH-bağımlı şişme davranışı göstermiştir (Lau ve Gleason, 2007).

Xu ve ark. (2009) bir çalışmalarında iCVD yöntemi ile başlatıcı olarak tert-bütilperoksit kullanarak ilk kez amin kısımlarına kadar uzanan amin fonksiyonel gruplarını sunan poli(4-aminostiren) (PAS) ince filmlerini sentezlemişlerdir. Amin kimyasal fonksiyonellik korunumu FTIR ve XPS ile doğrulanmıştır. SEM görüntüleri de iCVD PAS kaplamaların düzlemsel yapılar üzerinde konformal olduğunu göstermiştir. Quantum dot fonksiyonelleştirilmiş yüzeylerin floresans mikroskobu ve fotolüminesansı; iCVD PAS'in yüzeyindeki reaktif amin fonksiyonel grupları yoğunluğunun, PECVD ile büyüyen filmlerinkinden daha büyük olduğunu doğrulamıştır. iCVD filmlerinin daha yüksek amin yoğunluğu, tamamlayıcı epoksi fonksiyonel grupları ile güçlü bir nano-adhezif (yapışkanın)

oluşumuna imkan sağlamaktadır. Örnek mikroakışkan yapılar düşük sıcaklık ve iCVD PAS amin grupları ve iCVD PGMA epoksi grupları arasındaki sıfır-gaz giderme reaksiyonu kullanarak üretilmiştir. 150 psi'den daha büyük basınçlara direnebilen bağlı cihazlar poli dimetilsiloksan ve çeşitli materyallerin (Si alttaş, polikarbonat, cam, polietilen, poliakrilat, vs.) birleşimi ile başarılmıştır. Ayrıca tüm iCVD nanoadhezif bağlama prosesi hidrolitik bozunmaya (2 hafta) karşı yüksek direnç göstermiştir ve bağlı cihazların kanalları içerisindeki epoksi ve amin gruplarının sonraki fonksiyonelleşme için kullanılabilir olarak kaldığı görülmüştür.

Diğer bir çalışmada PGMA ince filmlerin HFCVD tekniği ile birikimi gerçekleştirilmiş ve başlatıcı besleniminin düşük filament sıcaklıklarında (<200 °C) film biriktirimine izin verdiği ve film biriktirme hızının oldukça arttığı gözlemlenmiştir. Epoksi kimyasal fonksiyonelliğinin dönüşümü ve biriktirilen filmlerdeki lineer polimerik yapı FTIR ve XPS ile doğrulanmıştır. Filament sıcaklığını ve başlatıcının öncü maddeye akış oranını ayarlanarak PGMA filmlerin molekül ağırlığı sistematik olarak 16000'den 33000'e değiştirilmiştir. PGMA biriktirme kinetiklerinden (100.9 ( 9.6 kJ/mol) ve moleküler ağırlık ölçümlerinden gözlenen görünür aktivasyon enerjisinin (-54.8(2.0 kJ/mol); PGMA'in HFCVD'nde serbest radikal polimerizasyon mekanizma hipotezini destekleyen ortalama moleküler ağırlığı (-59.2 kJ/mol) ve polimerizasyon hızı (104.4 kJ/mol) için hesaplanılan tüm aktivasyon enerjilerine yakın olduğu görülmüştür (Mao ve Gleason, 2004).

Başka bir çalışmada poli metilmetakrilat ince filmler, başlatıcı olarak trietilamin (TEA) kullanarak iCVD yöntemi ile biriktirilmiştir. Başlatıcının kullanımı ile biriktirme hızında 20 kat artış gözlenmiştir. Bu çalışmada başlatıcı olarak TBPO yerine TEA'i kullanmayı tercih etmişlerdir. Çünkü yüksek filament sıcaklıkları başlatıcının parçalanmasının yanısıra monomerin esas ilerleme kinetikleri yüzünden gereklidir. Bu sebeple her nekadar düşük filament sıcaklıkları peroksid bağlarını kırmak için yeterli olsa da ilerleme reaksiyonu için değildir. Başlatıcının aşırı parçalanmasını önlemek için yüksek sıcaklıklarda parçalanan TEA kullanılmıştır. Vakum çemberi içerisindeki kalma süresi azaldıkça fonksiyonellik dönüşüm derecesinin arttığı ve tamamen çözülen filmlerin NMR spektroskopisi iCVD polimetil metakrilat (PMMA)'ın geleneksel radikal olarak polimerleştirilmiş PMMA'a oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu yapılan incelemeler iCVD PMMA için polimerizasyonunun serbest radikal mekanizma ile olduğu hipotezini desteklemektedir (Chan ve Gleason, 2005).

Alf ve ark. (2010) bir çalışmalarında organik fonksiyonel gruplarının güçlü dönüşümünü sergileyen ve belirli durumlarda çeşitli uyaranlara karşı cevap veren konformal

yüzey modifikasyon tabakaları olarak talep gören CVD polimerlerinin karakteristik özellikleri ve hangi tür monomerlerden elde edilebildikleri hakkında ayrıntılı bilgi vermişlerdir. iCVD yöntemi ile biriktirilen ince film kaplamaların kinetik çalışmaları ve polimerleşme reaksiyonlarının teorik çalışmaları detaylı bir şekilde sunulmuştur. Böylelikle iCVD prosesi ile üretilen polimerik kaplamalar için en elverişli koşullar belirlenebilmektedir.

O'Shaughnessy ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD yöntemi ile poli[(pentaflorofenil metakrilat-co-etilen glikol diakrilat) (P(PFM-co-EGDA)'ın kolaylıkla modifiye edilebilen ince filmleri sentezlenmiştir. PFM bir pentaflorofenil ester yan zincir kısmına sahiptir ve tek bir reaksiyon basamağı ile nükleofilik ligandların bağlanması için mükemmel bir ayırma grubudur. Etilen glikol diakrilat (EGDA) bir çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Tekrarlanan çözücü durulamalarından sonra immobilize olmuş olarak kalan etiketli aminlerin mikro-işlemci baskılama ile desenlendirilmiş yüzey modifikasyonunu göstermişler ve amino etoksietanol ile kopolimerin yığın modifikasyonunu su temas açısı değişimleri (yaklaşık 20° lik bir düşüş) ile teyit etmişlerdir.

## 2.2 Cr (VI)'nın Seçici Taşınımı için iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar

Son yıllarda nüfuzdaki hızlı artış ve endüstriyel aktiviteler çeşitli çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Yaşama standartları ve ekonomideki dikkate değer büyüme su ve atık su arıtma teknolojilerinin gelişimini hızlandırmaktadır. Ağır metaller ile su kaynaklarındaki kirlenme bitkilere, hayvanlara ve insanlara karşı bu ağır metallerin yüksek toksitesi yüzünden büyük bir çevresel problem teşkil etmektedir. Bu yüzden ağır metallerin su ve atık sulardan uzaklaştırılması, çevre ve insan sağlığı bakımından büyük öneme sahiptir (Ko ve ark., 2003). Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının esas nedeni toksitenin azaltılması, ve ekonomik değere sahip metallerin geri kazanımıdır (Akmil, 1999). Metalurji, tabaklama, kaplama ve metal yüzey işlemleri gibi endüstriyel uygulamalardaki yüksek kullanımının bir sonucu olarak krom, atıksu/katı atıkların uzaklaştırımı boyunca toprak ve suyu kirletmektedir. Krom doğada en çok Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunmaktadır. Bu iki oksidasyon halleri farklı kimyasal, biyolojik ve çevresel özelliklere sahiptir. Üç değerlikli formu kısmen daha zararsızdır ve bazik veya zayıf asidik koşullar altında $Cr(OH)_3$ olarak çökmektedir. Ancak $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve $CrO_4^{2-}$ gibi anyonik türler olarak bulunan altı değerlikli krom doğada zehirli, kanserojenik ve mutajeniktir ve toprak ve su ile ilgili sistemlerde oldukça hareketlidir (Wilbur, 2000). Bu yüzden toprağa ya da sulu ortamlara

sirayet etmeden önce endüstriyel atıklardan Cr(VI)'nın uzaklaştırımı oldukça önemli bir husustur. Sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırımı veya kazanımı için başlıca saflaştırma teknikleri; iyon değişimi (Pehlivan ve Çetin, 2008; Sengupta ve ark., 1988), adsorpsiyon (Benhammou ve ark., 2005; Ünlü ve Ersöz, 2006), çözücü ekstraksiyonu (Venkateswaran ve Palanivelu, 2004), indirgenme (Pattanapipitpaisal ve ark., 2002), kimyasal çöktürme (Visvanathan ve ark., 1989) ve membran temelli tekniklerdir. Membran temelli teknikler arasında nanofiltrasyon (Hafiane ve ark., 2000), ultrafiltrasyon (Gzara ve Dhahbi,, 2000; Paleologos ve ark., 2001), donnan diyaliz (Çengeloğlu ve ark., 2003), elektrodiyaliz (Tor ve ark., 2004; Valleyove ark., 2000), yığın sıvı membranlar boyunca basitleştirilmiş taşınım (BLM) (Yılmaz ve ark., 2008), destekli sıvı membran (SLM) (Venkateswaran ve Palanivelu, 2005), polimer içerikli membran (PIM) (Kozlowski ve Walkowiak, 2005; Saf ve ark., 2011), emulsiyon sıvı membran (ELM) (Salazar ve ark., 1992) ve aktive edilmiş kompozit membran (ACM) (Arslan ve ark., 2009; Melita ve Popescu, 2008) en yaygın kullanılanlarıdır.

Arslan ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada taşıyıcı olarak Cyanex 923 içeren yeni bir aktive edilmiş kompozit membran ile Cr(VI)'ın basitleştirilmiş taşınımı incelenmiştir. ACM, arayüzey polimerizasyonu yöntemi kullanılarak bir polisülfon destek üzerinde Cyanex 923'ün immobilizasyonu ile hazırlanmıştır. Cr(VI)'nın taşınımı üzerine besleme fazının kompozisyonu, taşıyıcı konsantrasyonu ve alıcı fazın kompozisyonunun etkisi incelenmiştir. Besleme fazı pH 1.0'de $1\times10^{-3}$ M Cr(VI) içerdiğinde alıcı faz olarak 1.0 M NaOH kullanarak ACM boyunca Cr(VI)'nın % 99 'unun taşındığı gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli metal iyonlarının (Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) ) varlığında Cr(VI)'nın tercihen taşındığı ve sülfat ve nitrat iyonlarının taşınım üzerine negatif bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar elde edilen ACM 'ın taşıma yeteneğinin tekrarlanabilir olduğunu ve destekli sıvı membranlar yerine uzun süreli ayırma proseslerinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Saf ve ark. (2011) 5(4-fenoksifenil)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amin (FFAT) içeren polimer içerikli membran (PIM) boyunca Cr(VI) iyonlarının taşınımını incelemişlerdir. Elde edilen PIM AFM, FTIR ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. PIM boyunca Cr(VI) taşıma verimliliği membran kompozisyonunun yanısıra besleme ve alıcı faz kompozisyoslarının bir fonksiyonu olarak optimize edilmiştir. Cr(VI)'nın taşıma verimi optimize edilmiş koşullar altında 10 saat içinde % 89.83 bulunmuştur. Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Al(III) ve Fe(III) ihtiva eden elektrokaplama atıksudan Cr(VI)'nın seçici uzaklaştırımı gerçekleştirilmiş ve % 43.29'luk kazanım elde edilmiştir. Taşıyıcı olarak FFAT içeren bu

yeni PIM'ın diğer ağır metaller arasında Cr(VI) iyonları için yüksek seçiciliğe ve mükemmel bir Cr(VI) taşıma özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Guo ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada üç ana bileşenden oluşan yeni bir tip PIM hazırlamış ve bu PIM boyunca Cr(VI)'nın taşınımını incelemişlerdir. Bu üç ana bileşen; destek olarak poli(vinilidenflorid), iyonik sıvı plastikleştirici (ILPs) olarak 1alkil-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfat veya tetrafloroborat ($[C_n mim][PF_6]$ or $[BF_4]$ (n=4.8)) ve taşıyıcı olarak fosfonyum IL trihekzil(tetradesil)fosfonyum bis(2,4,4trimetilpentil)fosfinattır (Cyphos IL 104). Cr(VI) taşınımı için membranın etkin yüzey alanı, ILPs kullanımı ile artan yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı yüzünden artırılmıştır. Aynı zamanda ILPS'ın kullanılmadığı duruma kıyasla geçirgenlik katsayısının (P) dört kat daha hızlı arttığı görülmüştür. Plastikleştirici olarak $[C_8mim][BF_4]$'ün maksimum P değerinin 19.64 $ms^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Cr(VI) akısının hem besleme fazındaki HCl konsantrasyonundan hem de alıcı fazdaki NaOH konsantrasyonundan etkilendiği görülmüştür. Taşıyıcı olarak Cyphos IL 104 kullanıldığında membranın P değeri Aliquat 336 kullanıldığından 13 kat daha hızlı olduğu gözlenmiştir. SLM'a ve diğer PIMs'a kıyasla daha uzun kullanılabilirliliğe ve daha büyük akıya sahip olduğu bulunmuştur.

Yılmaz ve ark. (2008) tarafından bir taşıyıcı olarak p-tert-butilkaliks(4)aren dioksaoctilamid içeren bir BLM boyunca sulu bir donör fazdan sulu bir alıcı faza kromat iyonlarının ($Cr_2O_7^{2-}$) taşınımının kinetik bir çalışması incelenmiştir. Donör ve alıcı fazların pH'ının ve kromat ve taşıyıcı konsantrasyonunun etkisi, çözücü tipi, karıştırma hızı ve sıcaklık araştırılmıştır. Kinetik parametreler iki ardışık, tersinmez birinci derece reaksiyonlar olarak varsayılan arayüz reaksiyonları için hesaplanmıştır. Aktivasyon enerji değeri ekstraksiyon ve yeniden extraksiyon için sırasıyla 16.89 ve 10.34 $kJmol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplanan aktivasyon enerjileri prosesin kromat iyonları ile difüzyonel olarak kontrol edildiğini göstermiştir. Tüm bu sonuçlar p-tert-butilkaliks(4)aren dioksaoktilamid'in sıvı membranlar boyunca Cr(VI)'nın taşınımı için iyi bir taşıyıcı olduğunu göstermiştir.

Kozlowski ve Walkowiak (2002) yaptıkları bir çalışmada klorür asidik sulu çözeltilerden Cr(VI) anyonlarının uzaklaştırımının seçici ve verimli bir metod olan PIMs boyunca taşınımını incelemişlerdir. En uygun PIM içeriği; destek olarak % 41'lik (wt) selüloz triasetat, iyonik taşıyıcı olarak % 23'lük (wt) tri-n-oktilamin ve plastikleştirici olarak % 36'lık (wt*)* o-nitrofenil pentil eter ihtiva etmektedir. Elde edilen sonuçlar kaynak faz pH'ının artması ile ilk akı değerlerinin ve geçirgenlik katsayısının doğrusal olarak düştüğünü göstermiştir. Cr(VI) konsantrasyonunun artması ile log-log skaladaki ilk akının doğrusal

düşüşü gözlenmiştir. Bu ilişkinin eğim değeri 0,96 bulunmuştur ve bu durum membran/sulu kaynak arayüzünde tri-n-oktilamin ile Cr(VI)'nın birinci derece bir reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Polimer içerikli membranlar (PIMs) boyunca Cr(VI)'ın taşınımı ile sulu kaynak fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunu 1.0 ppm'den 0.0028 ppm'e düşmüştür ki bu değer Polonyadaki içme suyunda izin verilen sınırın altında bir değerdir. Cr(VI), Cd(II), Zn (II) ve Fe (III)'ün PIMs boyunca asidik sulu çözeltiden yarışmalı taşınımı incelenmiş ve taşımanın Cr(VI) (%99) ve Cd(II) (%99) için oldukça etkin olduğu bulunmuştur.

Kırdı (2012) tarafından yapılan bir çalışmada taşıyıcı olarak kaliks[4]arenin Schiff bazı türevini içeren PIMs ve BLMs boyunca Cr(VI)'ın seçimli taşınımı incelenmiştir. PIM ile gerçekleştirilen taşıma çalışmaları sonucunda; taşıyıcı konsantrasyonunun artırılmasının (% 0.5'a kadar) Cr(VI) taşımasını artırdığı (% 75.00) ancak % 0.5'den daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonunda Cr(VI) taşımasının azaldığı görülmüştür. Gözlenilen bu durum taşıyıcının yüzeye birikimi ile açıklanmıştır. Besleme çözeltisinin Cr(VI) konsantrasyonu ($1x10^{-4}$ M) ve alıcı çözeltinin pH'ı (pH 4.80) arttıkça taşımanın arttığı ve Cr(VI)'nın taşınması sırasında Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'un etkili olmadığı görülmüştür. BLMs boyunca Cr(VI) taşıma deneylerinde besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu ($5x10^{-4}$ M) ve alıcı çözeltinin pH'sı (pH 5.13) arttıkça taşımada artış olduğu ve maksimum taşımanın besleme çözeltisi pH'sının 2.19 iken elde edildiği gözlenmiştir. Cr(VI)'nin taşınması sırasında Cu(II) iyonlarının etkili olmadığı ve Ni(II)'nin % 4.72 ve Cd(II)'nin % 5.33'nün taşındığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar; atık sudan Cr(VI) taşıma işlemlerinin PIMs ve BLMs boyunca verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Alternatif bir ayırma teknolojisi; oldukça gözenekli bir substrat üzerinde ultra ince seçici bir üst tabakadan oluşan polimerik ince film kompozit membran boyunca taşımadır. Günümüzde yarışmalı maliyetlerde büyük boyutlar üzerine kontrol edilen nanoyapılar ile ultra ince kaplamalar (<1000) geliştirmek büyük bir zorluktur. Nanometre boyutta kusursuz ince filmler çeşitli ince film kaplama metodları üretilmiş ve basit, hızlı, pratik ve verimli ayırma membran düzenekleri geliştirilmiştir. Membranlar olarak ince filmler üretmek için kullanılan en yaygın prosesler; daldırarak kaplama (Petersen, 1993; Browall ve Salemme, 1975), arayüz polimerizasyon (Yu ve ark., 2009; Wang ve ark., 2012; Cadotte, 1981), aşılama (Kang ve ark., 2007), döndürerek kaplama (Le Roux ve Paul, 1992), yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizasyon, plazma-başlatıcılı polimerizasyon ve kimyasal buhar biriktirmedir (Tmer ve ark., 2009; Alf ve ark., 2010).

Plazma destekli CVD, polimerik ince bir üst tabaka ve gözenekli destek tabaka ile kompozit membranlar üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kompozit

membranların ayırma performansı üst tabakanın kalınlığı ve yoğunluğu kontrol edilerek ayarlanabilmektedir. Plazma polimerleştirilmiş ters osmoz membran üretmek için bir selüloz ester yüzey üzerinde plazma polimerizasyon ile alilamin üst tabaka biriktirilmiştir. Plazma polimerleşme koşulları ile belirlenen ayırma performansının üst tabakanın oluşumuna bağlı olduğu görülmüştür. Polimer üst tabaka kalınlığının ve yoğunluğunun membran akışını etkilediği ve membranın tuz kazanım yetisinin çapraz bağlanma derecesine bağlı olduğu gözlemlenmiştir (Tran ve ark., 2009).

Bir çalışmada kompozit membranlar üretmek için gözenekli alümina asimetrik membranların üstünde örtü kaplamalar iCVD ile boyut-seçici tabakalar olarak biriktirilmiştir. Oldukça iyi şişebilen, pH-cevaplı poli(maleik anhidrid-co-metilakrilamid-co-dietilenglikol) divinil eter) (PMaDD) filmler, polimer öncü maddelerinin yüzey konsantrasyonları ayarlanarak minimal gözenek infiltrasyonu ile konformal olmaksızın biriktirilmiştir. Membran geçirgenliğinin, kalınlık ve kompozisyon değişimleri ile kontrol edilebildiğini göstermişlerdir (Tenhaeff ve Gleason, 2009).

Kompozit membranların diğer bir uygulaması taşınabilir akciğer destek cihazları hedefini başarmaktır. 0.5–3.0 μm kalınlıkta çapraz bağlı maleik anhidridin P(Ma) yoğun bir iCVD deri tabakası ile gözenekli PTFE destek membran (ultrafiltrasyon membranlar) kaplayarak kompozit membranları geliştirmişlerdir. Deri tabakanın amacı kan sızıntısını engelerken $O_2$ ve $CO_2$'in geçişine izin veren sıvı bir bariyer oluşturmaktır. Ma sistem, biyo medikal uygulamalar için biriktirme sonrası fonksiyonelleşmeye izin veren anhidrid fonksiyonel grubu yüzünden seçilmiştir. Elde edilen kompozit membranlar ile, serbest silikon membranlar karşılaştırıldığında 3 mm kalınlıkta deri tabaka için yaklaşık 30-50 kat ve 0,5 mm kalınlıktaki tabaka için ise 300 kat $CO_2$ akış hızlarında gelişmeler gözlenmiştir (Sreenivasan ve ark., 2011).

Gözenekli membranların iç duvarlarının fonksiyonelleştirimi ve gözenek boyut modifikasyonu membran seçiciliğinin tam kontrolüne olanak sağlamaktadır (Süzüntülerin kimyasal fonksiyonelliği ve boyutları bakımından). Bu, fonsiyonelleştirilmiş polimer ince filmler ile gözeneklerin ve yüzeyin konformal bir şekilde kaplanması ile başarılabilmektedir. Polimerik ince filmlerin konformal kaplamaları, MF membranların gözeneklerinde PECVD yöntemi kullanılarak başarılabilmektedir (Yasuda, 2005). Ancak hızlı biriktirme reaksiyonları yüzünden iz-oluşum membranların daha dar olan gözeneklerinin iç kısmında biriktirme gerçekleşirken konformalliği korumak sıkıntı olmuştur (Chapman ve ark., 2008; Losic ve ark., 2008).

Anodik alumina oksid (AAO) membranların yüksek en-boy oranına sahip gözeneklerinin iç kısımlarında konformal ince film kaplamalar biriktirmek için iCVD yöntemi başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Gözenek iç kısımlarında biriktirilen filmlerin kimyasal kompozisyonunun ve kaplama kalınlıklarının kontrolü ile protein adezyonu çalışmak için polimerik nano orman yapılar üretilmiştir (Özaydın-İnce ve ark., 2010).

Gupta ve ark. (2008) bir çalışmasında, hidrofobik P(PFDA)'ın ince bir tabakası kapiler gözenekli membranların gözeneklerinin iç kısmının yüzey özelliklerini modifiye etmede kullanılmıştır. iCVD ile 10 ve 150 nm arasındaki kalınlıklardaki fonksiyonel polimerik filmlerle yüksek en-boy oranına sahip (80:1) gözeneklere sahip yüzeylerin kaplanmaları başarılmıştır. Statik ve dinamik temas açısı ölçümleri, iCVD nanokaplamaların gözeneklerin yüzey özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir.

Asatekin ve Gleason (2010) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD ile hidrofobik-temelli ayırmalar için aşındırma-iz oluşturma polikarbonat membranların gözeneklerinin iç kısmında P(PFDA) tabakalar biriktirilmiştir. Hidrofobiklik ile küçük molekülleri ayırmak için gözeneklerin yüzey kimyası ve gözenek çapları; florinlenmiş oldukça hidrofobik gözeneklere sahip membranlar elde etmek için ayarlanabilmektedir. Farklı polariteye ancak benzer boyutlara sahip moleküller için 234'e kadar difüzyon seçiciliği elde edilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda; çok küçük moleküllerin ayırımına imkan sağlayan moleküllerin ayırımının, boyutlarından daha çok spesifik etkileşimlere dayandığı görülmüş ve bu teknolojinin spesifik etkileşimlere dayanan membran ayırmalarının yeni bir jenerasyona yol açacağı öngörülmüştür.

Özaydin-Ince ve ark. (2013) yüzeye protein bağlanmasını ve biyokirliliği önlemek için ticari ters osmoz (RO) membranlara poli (hidroksi etil metakrilat-co-perflorodesilakrilat) (P(HEMA-co-PFDA) ince filmler biriktirmek için iCVD yöntemini kullanmışlardır. Membran performansını etkilememek için RO membranlar üzerinde biriktirme gerçekleştirirken düşük sıcaklık ve düşük basınç kullanımı gerekmektedir. Maksimum protein direnci elde etmek için iCVD prosesinin; ayrı ayrı monomerlerin akış hızlarını değiştirerek filmlerin kimyasal kompozisyonunun kontrolüne izin verme yetisinden faydalanılmıştır. Yüzey üzerinde kararlı 20 nm kalınlığında bir kaplama elde edilmiş ve membranın geçirgenlik ve tuz kazanım performansı üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğunu gözlemlenmiştir. Kaplı ve kaplanmamış membran üzerindeki statik kirlenme çalışmaları ile kaplı membran üzerine protein bağlanmasının kapsız olana kıyasla önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

Yang ve ark. (2011) tarafından ticari RO membran üzerinde çift yüklü ultra-ince kirlenmeyen kaplamalar hazırlamak için poli (2-dimetilamino etil metakrilat-co-etilen glikol metakrilat) ince filmler iCVD kullanarak membranlar üzerinde biriktirilmiştir. Sonrasında çift yüklü yapının sağlanması için ince filmler 1,3 propan sülton ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 30 nm'lik kaplamalar ile sadece % 15'lik bir akı düşüşü olmuş ve kaplamasız membranın tuz kazanımını etkilememiştir. Kir tutmama performansı ise kaplamasız membrana kıyasla bakteri tutunmasının düşüşü ile gösterilmiştir.

## 2.3. Protein İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksiethil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranların Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar

Son yıllarda biyomedikal uygulamalar için biyomateryallerin gelişimi büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Biyomateryaller terimi genel olarak terapötik veya tanısal amaçlar için biyolojik sistemler ile etkileşime giren materyaller olarak ifade edilebilir (Nair ve Laurencin, 2007; Peppas ve Langer,1994). Biyomateryaller sentetik veya doğal materyallerdir. Sentetik polimerler biyomedikal uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarında kullanılan sentetik polimerlerin hemen hemen herbiri cerrahi ya da terapötik uygulamalarda incelenmiştir. Polimerler, nanoparçacıklar, nanokompozitler ve ince filmler gibi destekleyici materyallerin yüzey modifikasyonu son yıllarda biyolojik uygulamalarda büyük ilgi odağı olmuştur (Lin ve ark., 2008; Bibi ve ark., 2013; Tonga ve ark., 2011; Tangpasuthadol ve ark., 2003). Biyomedikal mühendisliğinindeki uygulamalarını genişletmek ve geliştirmek için polimer materyaller daha çok modifiye edilmektedirler (Dreifus ve Klenka, 1959; Dreifus ve ark., 1960; Liu, 2009). Biyomühendislikte yüzey ve ara yüzey önemli bir rol oynamaktadır. Biyomateryaller hem in-vivo hem de in-vitro arayüzeyleri boyunca çevreleyen ortamla etkileşime girmektedirler. Bu etkileşimi teşvik etmek ya da engellemek için yüzey enerjisi, morfolojisi ve topografisi gibi birçok yüzey özellikleri büyük önem taşımaktadır. İstenilen yığın özelliklere sahip materyaller genellikle ihtiyaç duyulan yüzey özelliklerine sahip değildir. Biyomateryallerin yüzey modifikasyonu bu yüzden önemli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır ve gitgide daha çok dikkatleri üzerine çekmektedir (Ye, 2004).

Günümüzde bir çok yüzey modifikasyon teknikleri yapının kimyasal kompozisyonunu değiştirmek için kullanılmaktadır ve yüzey özellikleri üzerine yeni fonksiyonel grupların girişimi biyomoleküller veya etrafındakiler ile yüzeyin etkileşimini gerçekleştirmek için

geliştirilmektedir. Polimer yüzeyler üzerine DNA, oligonükleotidler, proteinlerin farklı tipleri, antikorler ve enzimler gibi biyomoleküllerin adsorpsiyonu ve immobilizasyonu; kullanılan molekülün tipine ve amin, epoksi, hidroksil ve tiyol grupları gibi fonksiyonel gruplara bağlı olarak değiştirildiği bir çok çalışmalar rapor edilmiştir (Baş ve ark., 2014; Maltas ve ark, 2013). Son yıllarda kovalent bağların oluşumuna dayanan yöntemler ile proteinlerin polimer yüzeyler üzerine immobilizasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Protein immobilizasyonu için kovalent immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere iki temel olasılık sözkonusudur. Fiziksel adsorpsiyon proteinlerin yüzey üzerine çok sayıda zayıf etkileşimleri olarak tanımlanırken, kovalent immobilizasyon genel anlamda bağlayıcı gruplar ile katı matriks yüzeyi ve protein arasındaki elektronların paylaşımı olarak tanımlanmaktadır (Yin ve ark., 2011).

İmmobilizasyon çalışmalarından en sık kullanılan protein, kan plazmasında oldukça bol miktarda bulunan (% 60) bir protein olan albümindir. 66,5 kDa'lık bir molar kütleye sahip olan albümin; yağ asitleri, metaller, vitaminler ve ilaçların hedef dokuya taşınımından sorumludur (Tonga ve ark., 2011). Albüminin eşsiz özelliklerinden biri triptofan, tirosin ve fenilalanin gibi çeşitli amino asit kalıntılarından gelen floresans özelliğidir. Albümin uyarma ve yayma dalga boyları sırasıyla 280 nm ve 324 nm'de kendiliğinden floresan özellik gösterir (Buzoğlu ve ark., 2014). İnsan Serum Albümin (HSA) olağanüstü bağlanma kapasitesi gösteren ve birçok temel bileşiklerin taşımasında da destek sağlayan bir protein türüdür (Fanali ve ark., 2012). Primer yapısı iyi bilindiği için sıkça kullanılan bir serum albümin türüdür. Yüksek kararlılığının yanı sıra oldukça esnek yapısı bu proteini; endojen ve ekzojen ligandların biyomakro moleküllere bağlanma çalışmalarında model bir protein yapmaktadır (Hou ve ark., 2007; Wang ve ark., 2006)

Hidrojeller sulu ortama yerleştirildiklerinde suyu içine çekme eğilimine sahip suda şişen polimer matrislerdir. Biyolojik koşullar altında, bu şişme yeteneği hidrojelleri; proteinlerin, peptidlerin, enzimlerin ve diğer biyolojik bileşiklerin immobilizasyonunda ve ilaç salınımında kullanımı için ideal bir materyal yapar. Hidrojeller sudaki kuru ağırlıklarının %10-20'sinden (bir alt sınır olarak) binlerce katına kadar absorplayabilen hidrofilik polimer ağlardır. Yüksek su ihtiva etmelerinden dolayı bu jeller sentetik biyomateryallerin diğer tiplerinden daha çok doğal yaşam dokusuna benzerdir. Bu ağlar ya fiziksel ya da kimyasal olarak çapraz bağlı üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Bu çözünmez çapraz bağlı yapı aktif aracıların, biyomolekülerin immobilizasyonuna ve iyi tanımlanmış özel bir şekilde salınımına izin verir. Bu yüzden

biyouyumlu ve çapraz bağlı yapıları ile çeşitli uygulamalar için oldukça caziptir (Lin ve Metters, 2006).

Biyobozunur olmayan uygulamalar için taşıyıcı jel matrisin fiziksel bütünlük ve mekanik gücünün korunması elzemdir. Bu yüzden jelin mekanik kararlılığı terapötik bir sistem dizaynedildiğinde önemli bir husustur. Örneğin ilaçlar ve diğer moleküller gerekli olan bölgeye salınmadan önce yüksek pH ortamı gibi vücuttaki zararlı ortamlardan korunmalıdır. Materyalin gücü çapraz bağlama aracıları ile birleşimi ile, ko-monomerlerle ve çapraz bağlama derecesini artırarak artırılabilmektedir. Yüksek çapraz bağlama derecesi kırılganlığa ve düşük esnekliğe yol açacağı için ideal çapraz bağlama derecesini belirlemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Jelin elastikiyeti birleşen biyoaktif aracının hareketini kolaylaştırmak ve çapraz bağlı zincirlere esneklik kazandırmak için önemlidir. Bu yüzden mekanik güç ve esneklik arasındaki bir denge bu materyallerin uygun kullanımı için esastır (Lin ve Metters, 2006).

Kullanışlı bir biyomedikal polimer olarak kullanım için biyouyumluluk ve toksik olmaması (hidrojeller gibi) sentetik materyaller için önemli bir husustur. Biyomedikal uygulamalar için kullanılan çoğu polimerler sitotoksisite ve in vivo toksisite testlerini geçmek zorundadır. Uygulamalar boyunca reaksiyona girmeyen monomerler, oligomerler ve başlatıcılar yüzünden hidrojellerle ilgili birçok toksisite problemleri ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple daha yüksek dönüşüm hızlarını başarmak ve reaksiyona girmeyen monomerleri ve yan ürünleri engellemek için hidrojeller üzerine birçok çalışmalar yapılmakta ve yeni teknikler geliştirilmektedir (Lin ve Metters, 2006).

Çapraz bağlanmış HEMA hidrojeller üzerine Wichterle ve Lim'in 1960'da yapmış oldukları öncü çalışmalarından bu yana biyouyumlulukları, toksik olmamaları ve hidrofilik karakterleri yüzünden PHEMA ve PHEMA temelli hidrojeller birçok yıldır biyomateryal bilimlerinde büyük ilgi görmüştür (Wichterle ve Lim, 1960; Folkman ve Moscona, 1978; Ratner ve Hoffman, 1976; Hoffman ve ark., 1972; Park ve ark., 1993). PHEMA ve PHEMA temelli materyaller son yıllarda, proteinlerin ve enzimlerin immobilizasyonu (Zhang ve ark., 2013; Rafigul ve ark., 2013), ilaçların kontrollü salınımı (Lu ve Anseth, 1999; Teijon ve ark.,1997; Casimiro ve ark., 2007;), biyosensörler (Uzun ve ark., 2009; Bose ve Lau, 2009; Perez ve ark., 2006), moleküllerin ve hücrelerin ayırımı (Sağlam ve ark., 2001; Pradny ve ark., 2006) ve metal iyon adsorpsiyonunu (Çaykara ve ark., 2001) kapsayan çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. PHEMA temelli hidrojel ince filmler; UV başlatıcılı fotopolimerizasyon (Arıca ve Bayramoğlu, 2004; Schulz ve ark., 1999), yüzey başlatıcılı atom transfer radikal polimerizayon (Xu ve ark., 2006; Arıca ve ark., 2010), sol-jel yöntemi

(Hussaine ve ark., 2005), çözelti-fazı aşılama (Hirotsu ve Hirotsu, 1996), çözelti-fazı polimerizasyon (Chilkoti ve ark., 1993), plazma biriktirme (Tarducci ve ark., 2002; Lopez ve ark., 1993) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Chan ve Gleason, 2005; Bose ve Lau, 2011; Yang ve ark., 2012) gibi çeşitli yöntemler ile hazırlanabilmektedir.

PHEMA suda çözünebilecek yeterlilikte hidrofilik olmamasına rağmen polimeri çapraz bağlamak genelde jel özelliklerini kontrol etmek için gereklidir. Örneğin PHEMA temelli hidrojellerden ilaç salımının hızı üzerine çapraz bağlama derecesinin önemli bir etkiye sahip olduğu yapılan araştırmalarla görülmüştür (Blanco ve ark., 2000; Garcia ve ark., 1994; Garcia ve ark., 1997). Artan çapraz bağlama yoğunluğu ile şişme derecesinin azaldığı ve mekanik özelliklerin arttığı gözlenmiştir (Perera ve Shanks, 1995; Ferreira ve ark., 2000). İyi belirlenmiş çapraz bağlama yoğunluğuna sahip ince filmler üretme kabiliyeti bu yüzden önemlidir. Islak prosesler, polimerin bir çözücüde çözünmesi ve ardından çapraz bağları oluşturmak için sonraki bir işleme ihtiyaç duyulması yüzünden döküm gerektirmesi yahut bir dizi çözelti hazırlama basamakları ve sonrasında ince film hazırlamak için çözeltinin sınırlandırılması gibi bir takım işlemler gerektirmektedir. Bu teknikler hazırlanan çözelti ile yapılabilecek farklı çapraz bağlama yoğunluklarına izin vermesine karşın zaman alıcı ve zayıf kalınlık kontrolüne sahiplerdir. Islak tekniklerin aksine kuru proseslerle, ıslak proseslerde kullanılan çözücülerde çözünebilen materyaller (ilaç parçacıkları gibi) üzerinde ince film kaplamalar üretilebilmektedir (Chan ve Gleason, 2005).

Lopez ve ark. (1993) PHEMA'ın RF plazma birikimi ve eş zamanlı kondensasyonu ile PHEMA'ın ultra-ince filmlerini hazırlamışlar ve elde edilen PHEMA yüzeyler ile proteinlerin etkileşimini incelemişlerdir. Protein adsorpsiyonu ve bu materyallerin dönüşüm özelliklerini çalışmak için $^{125}$I-radyoaktif etiketlenmiş fibrinojen kullanılmıştır. Sonuçlar düşük substrat sıcaklıklarındaki substratlar üzerinde PHEMA'ın plazma birikiminin biyomedikal uygulamalarda ultra-ince hidrojel filmler hazırlamak için elverişli olduğunu göstermiştir.

Diğer bir çalışmada PHEMA biyouyumlu, biyobozunur polimer filmlerin plazma destekli kimyasal buhar birikimi (PECVD) hem tek başına hem de etilen glikol diakrilat (EGDA) ile çapraz bağlı olarak üretilmiştir. Çapraz bağlama derecesi, şişme miktarını ve zaman içinde sulu bir çözeltide filmlerin bozunma derecesini etkileyen EGDA akış hızının yönetimi ile kontrol edilmiştir. Çapraz bağlanmayan PHEMA filmlerin sulu bir ortamda 24 saat bekledikten sonra çapraz bağlı filmlerden %10 daha çok şiştiği görülmüştür. Film çapraz bağlama derecesi arttıkça zamanla bozunmanın azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak çapraz

bağlama özelliklerinin değişimiyle PECVD PHEMA filmlerin jel oluşumunun ve bozunma özelliklerinin ayarlanabildiği görülmüştür; ki bu biriktirilen filmleri biyolojik olarak önemli çeşitli uygulamalar için elverişli kılmaktadır (Pfluger ve ark., 2009).

Montero ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada foto başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (piCVD) tekniği ile tek bir basamakta hidrojel ince filmlere kademeli olarak fonksiyonel grupların katılımını başarmak için HEMA ile pentaflorofenilmetakrilat (PFM) kopolimerleştirilmiştir. PFM kolaylıkla amin grupları ile reaksiyon verdiği için PFM'ın katılması sonraki fonksiyonelleşme için bir platformla sonuçlanmaktadır. Kademeli kopolimer yüzey reaktivitesinden bağımsız olarak hidrojel film özelliklerinin kontrolüne izin veren yüzeye yakın bölgede (20 nm) PFM'ı sınırlandırmaktadır (tutmaktadır). Hidrojel matriksinde PFM'ın homojen katılımı şişmeyi önlemesine rağmen, saf HEMA'ın şişen su içeriği kademeli kopolimerde hemen hemen korunmaktadır. FTIR spektroskopisinde O,O-bis (2-aminoetil polietilen(PEG-diamin) ile fonksiyonelleşmesi sonrası kopolimerdeki florinlenmiş fenil halkasına ait absorpsiyon piki görülmüş ve bu sonuç PFM bağlarının neredeyse tam korunumu göstermiştir.

Bir diğer çalışmada piCVD yöntemi ile mikroparçacıklar konformal olarak hidrojel PHEMA'ın ultra-ince filmleri (100 nm) ile kaplanmıştır. Mikroparçacıklarda herhangi bir topaklanma görülmemiştir ki bu sonucu çözelti temelli kaplama metodlarında başarmak çok zordur. Biriktirilen filmler tampon çözeltisinde tersinir ve hızlı bir şekilde şişme göstermiştir ve şişme özellikleri biriktirme koşulları ile kontrol edilmiştir. Şişme veri analizleri hidrojelin elek boyutunun seçici geçirgen kaplama oluşturduğunu göstermiştir. Elek filmden geçecek kadar küçük moleküllü analitler için kâfi büyüklükte fakat proteinler gibi büyük moleküllerin taşınımını engelleyecek kadarda küçüklüktedir. piCVD PHEMA kaplı biyosensörler üzerinde protein kirliliğinin 8 kat azaldığı gözlenmiştir. Bu metod 5 μm kadar küçük çaplara sahip parçacıkları kaplamak için uygundur ve filmler solvent ya da plazma kullanılmadığı için cevap süresi veya algılamada azalma olmaksızın sensörler üzerinde doğrudan sentezlenebilmektedir (Baxamusa ve ark., 2008).

Marı-Buye ve ark. (2009) PHEMA temelli fonksiyonelleştirilebilen, şişen hidrojel ince filmlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bağımsız kontrolünü iCVD yöntemi ile başarmışlardır. Çapraz bağlama yoğunluğunda sistematik değişiklikler yaparak hidrojel filmlerin şişme kabiliyeti kontrol edilmiştir. Aktif ester pentaflorofenil metakrilatın kontroledilebilir konsantrasyonlarının katılımı ile biyoaktif peptidler gibi aminlenmiş biyoaktif motiflerin immobilizasyonu kolaylıkla gerçekleştirilmiştir. İnsan göbek bağı damarı endotel hücreleri (HUVEC) ile ilk hücre kültürü sonuçları, hidrojel tabakaları üzerine bir

hücre adezyon peptit motifini immobilize etmek için PFM kullanma stratejisinin uygun HUVEC büyümesini desteklediğini ve fenotipini arttırdığını göstermiştir.

Başka bir çalışmada PHEMA ince filmler bir çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol diakrilat kullanılarak piCVD yöntemiyle biriktirilmiştir. PHEMA ince filmlerde 24 saat sulu çözeltide bekledikten sonra düşük molekül ağırlığına sahip türlerin ekstraksiyonu yüzünden %40'a kadar kalınlık kaybı gözlenirken EGDA ile çapraz bağlı PHEMA ince filmlerin 21 güne kadar kararlı (%9.25–12.4) oldukları gözlenmiştir. Caco-2 hücre bağlanması ile piCVD HEMA kaplamaların çapraz bağlama aracılarının katkısı ve hazırlama metoduna dayanan ayarlanabilir özellikleri ile iyi bir hücre kültür materyali olduğu görülmüştür (McMahon ve ark., 2014).

Hubble, 2008 bir çalışmasında sıcak filment başlatıcılı CVD ile biyouyumlu PHEMA polimerleri, topografik biomimetik kültürleme şablonu üretmek amacıyla bağırsak dokuları üzerine ince kaplamalar biriktirmek için geliştirmiştir. Daha önce plazma CVD metodu kullanılarak gözlenilenden daha hızlı polimer bozunması elde edilmiştir. PHEMA'ın özellikleri, polimer filmin uzun ömürlülüğüne katkıda bulunan etkenler ve polimer yaşam beklentilerini uygun hale getirmek için metodlar üzerine bozunma ve spektroskopi çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar farklı biyomedikal uygulamalara yönelik polimerler üretmek için daha uzun ömür aralıklarına sahip özelleştirilmiş PHEMA polimerinin üretimi için umut verici olduğunu göstermiştir.

Tarducci ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmalarında atımlı plazma polimerizasyon yöntemi ile yapısal olarak iyi tanımlanmış PHEMA filmler biriktirilmiştir. Bu plazma polimer tabakalarının yüzey hidroksil yoğunluğu ve molekül ağırlığı elektriksel deşarj ve diğer plazma paramatreleri değiştirilerek kontrol edilmiştir. Elde edilen filmlerin hidrojel davranış sergilediği ve yüzey hidroksil gruplarının kolaylıkla dietilklorofosfofit ile reaksiyon verdiği görülmüştür. Bu yöntemin, katı yüzeylere katalitik rodyum komplekslerini koordine etmenin kullanışlı bir yolu olduğu görülmüştür.

Chan ve Gleason, (2005) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD yöntemi ile lineer ve çapraz bağlı PHEMA ince filmler tek bir basamakta çözücü kulanmaksızın HEMA, etilen glikol diakrilat (EGDA) ve tertbütilperoksid (TPBO) buharlarından sentezlenmiştir. Çapraz bağlama aracısı EGDA'nın kısmi basıncını ayarlamak suretiyle çapraz bağlama yoğunluğunun kontrolü sağlanmıştır. Biriktirilen filmlerin tam fonksiyonellik dönüşümü FTIR ve XPS analizleri ile açıklanmıştır. Filmlerdeki EGDA/HEMA oranı EGDA'ın kimsi basıncını artırmak suretiyle sistematik olarak 0,00'dan 0,46'ya kadar artırılmıştır. Çapraz bağlama yoğunluğu arttıkça temas açısı değerinin artmaktadır ve lineer filmlerde alınan en düşük

temas açısı değeri 17°'dir. Spektroskopik elipsometre kullanarak tayin edilen şişme deneyleri, EGDA'ın katılımı arttıkça şişme derecesinin azaldığını göstermiştir. Lineer filmin su içeriği % 35 iken çapraz bağlama sonucu filmlerin su içeriği % 10'a düşmüştür. Bu sonuçlar suda bekletildiğinde hidrojeller olarak işlevsellik gösteren PHEMA ince filmlerinin iCVD tekniği ile üretilebildiğini göstermiş ve hidrofilik gruplarının korunumu kanıtlamıştır.

Akgöl ve ark., (2002) bir başlatıcı olarak azobisizobütironitril varlığında HEMA ve GMA'ın UV başlatıcılı fotopolimerizasyonu ile poli(2-hidroksietil metakrilat-co-glisidil metakrilat) (P(HEMA-GMA) membran hazırlamışlardır. Kolesterol oksidaz membranın epoksid ve amin grupları arasında kovalent bağlar oluşturarak membran üzerinde doğrudan immobilize edilmiştir ve immobilize olan enzimin ortalama miktarı 53 $\mu g/cm^2$ olduğu ve bağlı enzimin başlangıç aktivitesininn % 67'sinin korunduğu bulunmuştur. İmmobilizasyon, sıcaklılık kararlılığı kadar enzimin pH kararlılığını da geliştirmiştir. Optimum sıcaklığın serbest enziminkinden 5° daha yüksek olduğu ve immobilize edilen enzim aktivitesinin tekrarlanan deneyler boyunca oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir.

Bayramoğlu ve ark. (2003) UV başlatıcılı fotopolimerizasyon yöntemi ile P(HEMA-GMA) filmler hazırlamışlar ve üzerine invertaz enzimininin immobilizasyonu için bir destek olarak kullanmışlardır. Filmlerin enzim immobilizasyon kapasitesinin film yapısındaki GMA oranının artırılması ile arttığı gözlenmiştir. Farklı HEMA ve GMA kompozisyonlarında hazırlanan filmler içinde en yüksek immobilize edilen enzim miktarı 32 $\mu g/cm^2$ olarak bulunmuştur. İmmobilize edilen enzimin optimum sıcaklığı 5°C artırdığı ve serbest ve immobilize olmuş emzimlerin en ideal pH değerinin 5 olduğu görülmüştür. İmmobilize olmuş invertazın alıkonma aktivitesi % 53 ila % 85 arasındadır. Enzim-film devamlı olarak sükrozun hidrolizi için kullanılmış ve 16 saat enzim reaktörde sürekli işletim boyunca başlangıç aktivitesinde %8'lik bir kayıp ile sonuçlanmıştır. P(HEMA-GMA) filmler kovalent olarak bağlı biyoaktif makromoleküllerde kullanılabilmiş ve immobilize edilen enzim ile, sükrozdan glikoz ve fruktozun üretimi sürekli bir sistemde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 2.4. Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile PPFDA İnce Film Kaplı Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Eleklerin Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar

Bol miktarda yahut eser miktarda yağ kirlilikleri içeren yağlı atık sular petrokimyasal, besin, tekstil, deri, metal ve çelik kaplama gibi endüstriyel proseslerle üretilmekte ve direk tahliyeleri ile çevreye ve insan sağlığına zarar vermektedirler (Patterson, 1985). Sıklıkla

yaşanılan deniz yağ sızıntısı kazaları yağ-su ayırımının hala dünya genelinde büyük bir sıkıntı olduğunu gözler önüne sermektedir. Çevresel ve ekonomik talepler yağ ve suyu verimli olarak ayırabilen fonksiyonel materyallerin gereksinimi teşvik etmektedir (Kota ve ark., 2012; Xue ve ark., 2011).

Yağ-su karışımlarından yağın uzaklaştırılması ya da toplanması için varolan metodlar zeolitler (Meininghuas ve Prins, 2000), organokiller (Alther, 1995), dokunmamış polipropilen (Teas ve ark., 2001) veya doğal fiberler (Annunciado, 2005) gibi absorban materyallerden yararlanmaktadır. Ancak bu materyallerin suyu absorplamaya olan eğilimleri verimliliklerini düşürmektedir (Zhu ve ark., 2011). Ayrıca sürekli akış sistemleri ile bu metodları oldukça uyumsuz kılan nokta; materyalden absorplanan yağın uzaklaştırımı için ekstra basamaklar gerektirmesidir (deniz araçlarının temizlenmesine ilişkin gibi). Aynı zamanda sıvı fazı geçirirken diğerlerinin geçmesine izin vermeyen ayırma membranları da mevcuttur. Bu tür membranlar yağın süzülmesine izin verirken suyun üzerinden akıp gitmesine neden olan hidrofobik ve oleofilik materyallerden üretilmiştir (Lee ve ark., 2011; Feng ve ark., 2004; Wang ve ark., 2010).

Katı yüzeylerin önemli bir özelliği olan ıslaklık yüzeylerin kimyasal kompozisyonu ve geometrik yapısı ile kontrol edilebilmektedir (Abbott ve ark., 1999; Hui ve Blunt, 2000; Lenz, 1999). Şimdilerde 150° den daha yüksek su temas açısına sahip süper hidrofobik yüzeylerin oluşumu hem temel araştırma hem de pratik uygulamalar için büyük ilgi uyandırmıştır. Damlacık ve katı yüzey arasında sıkışan hava temas alanını en aza indirdiği için yüzeyin hidrofobikliği özel boyutlara sahip yüzey pürüzlülüğü ile artırılabilmektedir (Nakajima ve ark., 1999; Nakajima ve ark., 2001; Herminghaus, 2000). Dolayısıyla çeşitli süper hidrofobik yüzeyler; yüzey kimyası ve yüzey pürüzlülüğünün kontrolü ile hazırlanmaktadır. Özel ıslaklığa sahip yapay yüzeyler iki yöntem ile üretilebilmektedir. Bunlardan ilki hidrofobik substratlara hiyerarşik pürüzlülük kazandırma, diğeri ise düşük yüzey enerjili moleküllere sahip nano/mikro yapıda yüzeyleri kaplamaktır. Bu şekilde, aşındırma tekniği (Zheng ve ark., 2010), katman-katman kendiliğinden oluşum, litografik desenleme (Fürstner ve ark., 2005), elektrobiriktirme (Badrea ve ark., 2008), polimer-faz ayırımı (Wei ve ark., 2010), sol–jel yöntemi (Wang ve ark., 2011;), kimyasal buhar biriktirme (Artus ve ark., 2006) ve diğer yöntemler spesifik ıslanma özelliklerine sahip suni materyaller ve düzenekler üretmek için kullanılmaktadır. Süperhidrofobiklik, süperoleofobiklik, süperhidrofiliklik ve süperoleofilikliği kapsayan dört temel ıslanma özelliğinn herhangi ikisinin birleşimi ile elde edilebildiği iyi bilinmektedir (Feng ve Jiang,

2006). Son yıllarda kalsiyum karbonat tozu (Arbatana ve ark., 2011), karbon nanotüp sünger (Gui ve ark., 2010), metal elek (Wu ve ark., 2012), gözenekli seramik (Sua ve ark., 2012), nanogözenekli polimerler (Zhang ve ark., 2009), ve serbest manganez oksid nanotel (Yuan ve ark., 2008) gibi hem süperhidrofobiklik ve süperoleofiliklik hem de süperhidrofiliklik ve süperoleofobikliğe sahip katı yüzeyler yağdan suyu ayırmak için temel araştırma ve potansiyel uygulama alanlarında büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmalar ile birçok kayda değer başarı elde edilmiştir ancak biyobozunurluk veya geri kazanım zorluluğu, toksisite potansiyeli, düşük tekrarlanabilirlik, zayıf mekanik kararlılık, düşük esneklik ve yüksek maliyet gibi sınırlamalar söz konusudur (Zhang ve ark., 2013).

Feng ve ark. (2004) sprey-ve-kurutma metodu ile politetrafloroetileni farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik elekler üzerine kaplayarak süperhidrofobik ve süperoleofilik özelliklere sahip yeni membran film kaplamalar hazırlamışlardır. Filmler üzerindeki temas açıları su için 150°'den yüksek, yağ için ise 8° olarak bulunmuştur. Mikroboyutta pürüzlü yüzey üzerinde nanoyapılı kratere benzer morfolojiye sahip filmler elde edilmiş ve bu filmlerin yağ-su ayırımları için verimli olarak kullanılabilirliği ve uygulanabilir bir alternatif olduğu öngörülmüştür.

Lee ve ark. (2011), $Al_2O_3$ filmlerin bir difüzyon engeli ile termal buhar biriktirme yöntemi kullanarak paslanmaz çelik elek (SS) üzerinde dik-hizalı çok duvarlı karbon nanotüpler (CNT) büyütmüşlerdir. Bu üç boyutlu gözenekli yapıların (SS-CNT) su temas açısı 145°-150° olarak ölçülürken yağın ise karbon nanotüp kaplı elekleri tamamen ıslattığı gözlenmiştir. Bu gözlemler elde edilen bu yapının süperhidrofobik ve süperoleofilik olduğunu göstermektedir. Yağ-su karışımlarınınn filtrasyon membranları olarak SS-CNT elekleri ile yapılan filtrasyon testleri % 80'den daha iyi verimlilik göstermiştir. Besleme karışımı ve filtrattaki yağ damlalarının çapları üzerine nicel analiz yapılmış ve filtrasyon veriminin besleme karışımındaki yağın ilk damla ölçüsüne dayandığı bulunmuştur. CNT'lerin grafen tabakaları ve yağ molekülleri arasındaki etkileşimler yüzünden CNT'lerin sudansa yağa olan daha yüksek yatkınlığı gerçeği sebebiyle su-yağ filtrasyonu için CNT'ler başarıyla kullanılmıştır.

Wang ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada toluende hidrofobik silika nanopartiküller ve polistiren çözeltisinin bir karışımı ile ticari olarak elde edilebilir filtre kağıdına işlem uygulanarak süperhidrofobik ve süperoleofilik filtre kağıdı hazırlanmıştır. Düşük yüzey gerilimleri ile sudan yağ ve etanol gibi sıvıların ayırımında filtre kağıdının uygulamaları detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen filtre kağıdından yağı kazanma

yeteneği değerlendirilmiş ve sonuçlar filtre kağıdının sulu karışımlarda veya bir su yüzeyinde yağın seçici olarak adsorplandığını göstermiştir.

Xue ve ark. (2011) yağ-su ayırımı için gözenekli paslanmaz çelik elekler üzerinde fotobaşlatıcılı radikal polimerizasyon ile pürüzlü nanoyapılı hidrojel kaplama içeren yağ-su-katı üç fazlı bir sistemde yeni bir süperhidrofobik ve su altında süperoleofilik hidrojel kaplı elek hazırlamışlardır. Kimyasal çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilen bisakrilamid (BIS) kullanarak 34-380 µm gözenek çaplarına sahip elekler üzerinde fotobaşlatıcılı radikal polimerizasyon ile hidrojel poliakrilamid kaplamalar hazırlanmış ve hazırlanan hidrojel kaplı eleklerle ekstra güç harcamaksızın bitkisel yağ, mazot, benzin, ham yağ/su karışımlarından suyun seçici ve verimli (>%99) bir şekilde ayrımı gerçekleştirilmiştir.

Zhang ve ark., (2013) tarafından yapılan bir çalışmada yağ-su ayırımı için damlatma kaplama metodu ile süperhidrofobik pamuk kumaşlar üretilmiştir. Modifiye edilmiş çinko oksid (ZnO) nanoparçacıklar ve polistiren içeren süperhidrofobik kompozit ince filmler tek bir basamakta pamuk kumaş yüzeyler üzerinde başarılı bir şekilde elde edilmiştir ve süper hidrofobik pamuk tekstiller yağ-su ayırımında mükemmel özellik göstermiştir. Süperhidrofobik pamuk örnek yüzeylerin su temas açıları $153^{o}$ ila $155^{o}$ arasında değişmektedir. Kaplı kumaşların korozif sıvılara ve yağa daldırma veya ortam havasına maruz bırakma sonrası hemen hemen aynı kaldığı gözlemlenmiş ve düşük maliyetli ve basit bir yöntemle üretilen süperhidrofobik kumaşların potansiyel uygulamalar için önemi vurgulanmıştır.

Yang ve ark. (2012) çeşitli substratlar üzerinde nanoparçacık/polimer süspansiyonların sprey dökümü ile süperhidrofobik nanokompozit kaplamalar üretmişlerdir. Polidiallil dimetil amonyumklorür-perflorooktanik asid/silisyumdioksid (PDDA-PFO/$SiO_2$) etanolde sonikasyon ile dağıtılmış ve elde edilen süspansiyon paslanmaz çelik elek, bakır ve cam substratlar üzerinde sprey kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplı film üzerinde su damlaları tamamen yayılırken yağ damlaları düşük eğim açılarında içine nüfuz etmeksizin kaplamadan yuvarlanmaktadır. Hidrofilik yapısı ile yağ-kirliliğinin üstesinden gelmesinin yanısıra paslanmaz çelik eleğe uygulanan süperhidrofilik ve süperoleofobik kaplama yağ-su ayırım işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Brown ve ark. (2014) tarafından yapılan bir diğer çalışmada hızlı oleofobik-hidrofilik anahtarlama davranışı kazandırmak için pürüzsüz kopolimer-floro yüzey aktif madde kompleks film yüzeyler üretilmiştir. Döndürerek kaplama yöntemi ile paslanmaz çelik elekler (0.16 mm tel çapı, 0.20 mm kare boşlukları) üzerinde polimer omurga yapısının rölünü incelemek için üç farklı maleik anhidrid kopolimeri kaplanmıştır. Yüzeyler üzerinde

yüksek yağ temas açısı (hekzadekan = 80°) ve düşük su temas açısı (<10°) değerlerinin dengelenmesi 10 s'lik damlacık etkimesi sonucu olmaktadır. Bu optik olarak transparan yüzeyler mükemmel buğulanmama ve kendi kendini temizleme özellikleri göstermektedir. Oleofobik-hidrofilik anahtarlama performansının büyüklüğü etkin bir yüksek seviyeye ulaştığı bir ölçüde yüzey kimyasal fonksiyonelliğinin ve pürüzlülüğünün katkısı ile daha da artırılabimektedir (su temas açısı <10° and hekzadekan temas açısı >110°). Yapılan deneyler sonucunda ultrahızlı anahtarlama hızlarında yağ-su karışım ayırma veriminin % 98'i aştığı gözlenmiştir.

Wang ve ark. (2007) yağ-su ayırımı için basit bir yöntem olan daldırarak kaplama ile paslanmaz çelik elekler üzerinde floro-içeren (perfloro alkiltrietoksisilan) ince filmleri kaplayarak oldukça hidrofobik ve oleofilik elekler üretmişlerdir. Hazırlanan eleklerin su temas açısı 150°'den büyük ve su temas açısı ise 8°'e yakın olarak ölçülmüştür. Bu eleklerin herhangi bir ekstra güç ya da kimyasal aracı kullanılmaksızın yağdan suyu etkin bir şekilde ayırdığı gözlenmiştir. Ayrıca değişmez su direnci, kimyasal erozyona ve sıcaklığa karşı dayanımı gibi eşsiz özelikler sergileyen bu elekler, endüstriyel uygulamalarda ve çevresel korumada yağ-su ayırımı için potansiyel adaylar olarak öngörülmüşlerdir.

Yao ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada hidrofobik yüzeylerin uygulama alanları ve hangi metotlarla hazırlandıkları üzerine detaylı bir çalışma yapılmıştır. Tartışılan hidrofobik yüzey üretim teknikleri içersinde değinilen CVD yöntemi diğer yöntemlere kıyasla kuru bir teknik olmasının yanısıra hassas yüzeyler üzerinde nano boyutta düşük yüzey enerjili materyallerin kolaylıkla kaplanabilmesi gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir.

Ma ve ark., (2005) elektro eğirme yöntemi ile elde edilen polikaprolakton (PCL) fiber matlar üzerine iCVD yöntemi ile poli perfloro alkiletil metakrilat (PPFEMA) filmler kaplamak suretiyle süperhidrofobik kumaşlar üretmişlerdir. PCL fiber matların hiyerarşik pürüzlü yüzeyi ve iCVD ile kaplanan tabakanın çok düşük serbest yüzey enerjisi; 175°'lik temas açısıyla sonuçlanan süper hidrofobiklik sağlamıştır. Süperhidrofobiklik üzerine fiber morfolojisinin sistematik etkisi 600 nm'den 2200 nm'ye varan çaplara sahip hem boncuklu hemde boncuksuz fiberleri kullanarak teorik ve deneysel olarak incelenmiştir.

Kumar ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada düşük basınçta indüktif olarak uyarılmış RF plazmada perflorodesil akrilatın PECVD ile düşük yüzey enerjili florokarbon polimer kaplamalar üretilmiştir. Yüzeyin ıslanabilirliği ve morfolojisi üzerine plazma modu, plazma gücü, biriktirme zamanı ve atım kullanım oranı gibi plazma parametrelerinin etkisi incelenmiş ve bu parametrelerin kaplı yüzeyin morfolojisi, ıslaklığı ve yüzey enerjisi üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Quartz kristal mikrodengeleme ile kirlenmeme özelikleri

incelen kaplı yüzeyin; fibrinojen, HSA ve oval albümin olmak üzere üç farklı proteini ittiği gözlenmiştir.

Gupta ve Gleason, (2006) tarafından yapılan bir çalışmada iCVD yöntemi ile düşük yüzey enerjili poli(1H,1H,2H,2H-perflorodesilakrilat) (PPFDA) ince filmler yüksek biriktirme hızlarında biriktirilmiştir. FTIR ve XPS analizleri ile florin kısımlarının tam korunumu doğrulanmıştır. Biriktirme hızı; substrat sıcaklığı ve monomerin kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak çalışılmış ve azalan substrat sıcaklığı ve artan monomer kısmi basıncı ile moleküler ağırlığın arttığı (2.27'lik polidispersite ile en yüksek MA; 177300) gözlenmiştir. Elde edilen PPFDA filmlerin su temas açısı $120.8^0$ olarak ölçülmüştür. Bu bir seri kinetik çalışmanın daha kompleks geometrilere sahip substratlar üzerinde PPFDA'ın iCVD biriktirme çalışmaları için kullanılabileceği öngörülmüştür.

Gupta ve Gleason, (2009) yaptıkları bir çalışmalarında ise iCVD yöntemi kullanarak poli(1H,1H,2H,2H-perflorodesil akrilat) ile (PPFDA) yüksek en-boy oranına sahip kapiler gözenekli membranların ve silikon hendeklerin iç yüzeylerini kaplamışlardır. Membranların gözenek duvarları boyunca floropolimer kaplama varlığını XPS, temas açısı ölçümleri ve elektron mikroprob analizleri ile doğrulamışlardır. Elde edilen sonuçlar iCVD prosesinin organik polimerlerle yüksek en-boy oranına sahip mikroyapıları konformal olarak kaplamada kullanılabileceğini göstermiştir.

Matin ve ark. (2014) yapılan bir çalışmada hidrofilik HEMA ve hidrofobik PFDA iCVD tekniği ile farklı substratlar üzerinde kopolimerleştirilmiştir. İki monomer gazlarının akış hızları ayarlanarak biriktirlen filmin kimyası ve kalınlığı kontrol edilmiştir. Homopolimerlerle (PHEMA VE PPFDA) kıyaslandığında amfifil kimyaya sahip kopolimerin önemli ölçüde daha az kirletici adsorpladığı görülmüştür. Filmler ticari ters osmoz (RO) membran üzerinde biriktirilmiş ve kaplı membranın bakteri tutma direnci test edilmiştir. Farklı film kimyaları arasında, yaklaşık % 40 PFDA içeren amfilik kimyaya sahip kopolimer filmler en az mikrobiyel bağlanma göstermiştir. Sonuçlar iCVD yöntemi ile membranların yüzey modifikasyonunun membran biyokirliliğinin kontrolü için potansiyel olarak etkin bir strateji olduğunu göstermiştir.

Lau ve ark. (2003) tarafında yapılan bir çalışmada silikon tabaka üzernde PECVD yöntemi ile karbon nano tüpler dikey pozisyonda büyütülmüştür. Sonuçlanan karbon nanotüp ormanı üzerine HFCVD yöntemi ile politetrafloroetilen (PTFE) biriktirilmiştir. Karbon nano tüplerin pürüzlü yüzeyi ve iCVD ile kaplanan tabakanın çok düşük serbest yüzey enerjisi kombinasyonu; doğadaki örneklerine benzer çok yüksek temas açılarına sahip süperhidrofobik yüzeyler eldesine imkan sağlamıştır.

Mao ve Gleason, (2006) yaptıkları bir çalışmalarında 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodekafloroheptil akrilat (DFHA) ve (perfloroalkil)etil metakrilat (PFEMA) ile GMA'ın kopolimer filmleri iCVD yöntemi kullanarak sentezlenmiştir. Proses boyunca monomer besleme oranları değiştirilerek P(GMA-co-DFHA) ve P(GMA-co-PFEMA) kopolimerlerindeki florinli akriliklerin mol yüzdesi sistematik olarak %19 ve %65 arasında değiştirilmiştir. Biriktirilen kopolimerlere uygulanan vakum tavlama ile GMA birimlerinin epoksi fonksiyonellikleri arasında çapraz bağlama sağlanmıştır. Kopolimerlerdeki artan GMA kesri ile mekanik özelliklerin arttığı ve tavlanan kopolimerlerin dispersif yüzey enerjisinin GMA kesrine sınırlı bir bağlılık gösterdiği gözlenmiştir. Düşük yüzey enerjileri, yüzey üzerinde florinlenmiş birimlerin artışı ile elde edilmiş ve XPS analizleri ile doğrulanmıştır. Florinlenmiş kopolimerler, 700 nm'lik kalınlıklara sahip filmler için görünür bölgede % 99'dan daha büyük optik geçiş göstermiştir. Sonuç olarak artan mekanik özelliği, düşük yüzey enerjisi ve optik berraklığı ile elde edilen yüzeylerin birçok uygulamada talep görüp kullanılabileceğini öngörmüşlerdir.

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

| **Kullanılan kimyasal maddeler** | **Alınan firma** | **Saflık derecesi** |
|---|---|---|
| Tersiyer bütil peroksit (TBPO) | Sigma Aldrich | %98 |
| Perflorodesilakrilat (PFDA) | Sigma Aldrich | %98 |
| Dietilamino etil metakrilat (DEAEMA) | Sigma Aldrich | %97 |
| Glisidil metakrilat (GMA) | Sigma Aldrich | %97 |
| Hidroksi etil metakrilat (HEMA) | Sigma Aldrich | %95 |
| Polivinil alkol (PVA) | Alfa Aesar (MA=88000-97000 g/mol) | %98-99 |
| Polimetil metakrilat (PMMA) | Alfa Easer (MA=120000) | %98-99 |
| Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) | Merck | Pure |
| Anilin | Merck | %99.5 |
| Glutaraldehid (GA) | Merck (25wt% suda) | %23-27 |
| Hidroklorik asid (HCl) | Sigma Aldrich | % 37 |
| İnsan Serum Albümin (HSA) | Sigma Aldrich | %97-99 |
| TRİS tampon çözeltisi (Trizma base) | Sigma Aldrich | %99.9 |
| Aseton | Sigma Aldrich | %98 |
| Etil alkol | Sigma Aldrich | %96 |
| İzopropil alkol | Sigma Aldrich | %95 |

## 3.2. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

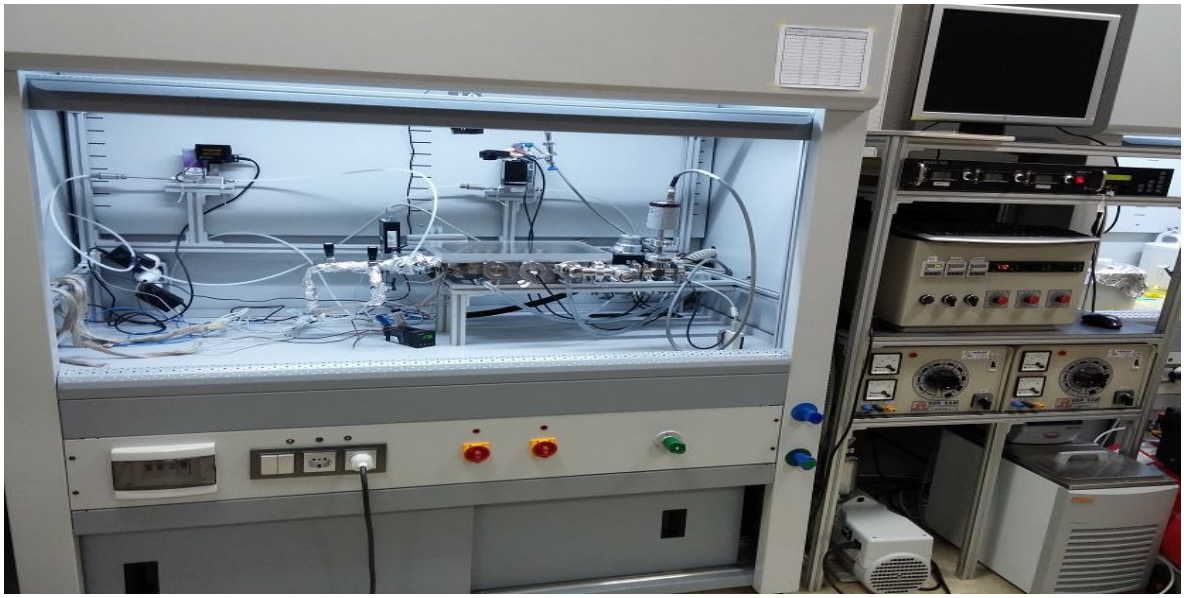
| **Adı / Modeli** | **Kullanım Amacı** |
|---|---|
| iCVD sistemi/Iconium nanocoater | Polimerik ince film kaplamalar üretmek için kullanılmıştır. |
| Elektroeğirme sistemi/ Ne-100 Inovenso | PMMA fiber matlar kaplamak için kullanılmıştır. |
| Vakumlu etüv/JSR-JVSO-301 | Çapraz bağlama işlemi için membranları fırınlamada kullanılmıştır |
| Ultrasonik Banyo/Sonorex Digital 10P) | Temizleme işlemleri için kullanılmıştır. |
| Manyetik karıştırıcı/ Lab Companion MS -51 M | Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır. |
| Analitik terazi / ANT marka | Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır. |
| Mikropipet / Brand marka | 100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır. |
| Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytic Jena | Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır. |
| Spektroflorometre/Perkin Elmer LS55 Luminescence Spectrometer | Membran üzerinde tutulan protein miktar analizi için kullanılmıştır. |
| Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) /NtMDt Nano solaris | AFM ile yüzeylerin morfolojik yapıları açıklanmıştır. |
| XPS/Specs EA 300 | XPS ile kaplamaların kimyasal yapısı aydınlatılmıştır. |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS EVO-LS10 (ZEISS) | SEM ile yüzeylerin morfolojik yapıları görüntülenmiştir. |
| Infrared Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR | FT-IR ile yüzeylerin kimyasal yapıları açıklanmıştır. |
| Yüzey temas açısı / Krüss Easy Drop | Yüzeylerin hidrofilik bir yüzeye sahip olup olmadıkları su ile temas açılarının ölçülmesi ile tespit edilmiştir. |
| pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot | Deneylerde kullanılan çözeltinin pH ölçümleri için kullanılmıştır. |
| Profilometre/ AES Nano 500 | Hazırlanan filmlerin kalınlıklarını ölçmek için kullanılmıştır. |

## 3.3. Deneysel Kurulum

iCVD sistemi genel olarak aşağıdaki ekipmanlardan oluşmaktadır:

- ✓ Reaktör
- ✓ Vakum pompası
- ✓ Reaktant besleme sistemi
- ✓ Akış kontrol sistemi
- ✓ Sıcaklık kontrol sistemi
- ✓ Basınç kontrol sistemi
- ✓ Kalınlık kontrol sistemi

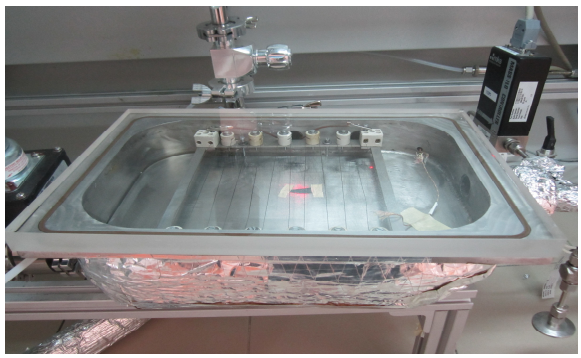
Şekil 3.1'de tüm ekipmanlarıyla iCVD sistemi verilmiştir.



**Şekil 3.1.** iCVD sistemi

### 3.3.1 Reaktör

Birçok kimyasala ve vakuma karşı dayanıklı, yüksek sıcaklıklarda çalışmaya imkân tanıyan paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş iCVD reaktörü reaksiyonların gerçekleştiği bölümdür. Reaktör haznesinin yan duvarlarında gaz giriş ve çıkışını, sıcaklık ve basınç kontrollerini sağlayan açıklıklar bulunmaktadır. Reaktör tabanına kaplanacak substrat ve beraberinde karakterizasyon ve kalınlık tayini çalışmaları için kullanılan silikon alttaş yerleştirilir. Ayrıca kaplanacak materyallerin istenilen sıcaklık değerinde tutulmasına olanak sağlayacak şekilde reaktör tabanı tasarlanmıştır. Reaktant besleme sistemi vasıtasıyla reaktör haznesine ulaşan gazları kimyasal olarak aktive etmek için 12 adet birbirine paralel olarak sıralı filamentten oluşan bir filament çerçeve, reaktör tabanının 22 mm yukarısında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Filament teller kopma ve kırılmalara karşı dayanıklı tungsten malzemeden yapılmıştır. Reaktörü üzerinde kapak görevi üstlenen 2 cm kalınlığında vakuma dayanıklı kırılmaz quartz cam ile reaktör kapatılarak sistem vakum altına alınmaktadır. Kaçakların önüne geçmek için reaktör ile quartz cam arasına oring yerleştirilmiştir. Şekil 3.2'de iCVD reaktörünün görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 3.2.** iCVD reaktörü

### 3.3.2 Vakum pompası

CVD prosesinde yüzey kaplamaları genellikle düşük basınç ortamında gerçekleştirilmektedir. CVD reaktörünü ve ona bağlı besleme sistemini vakum koşullarında tutmak amacıyla vakum pompası kullanılmakta ve bu sayede düşük basınç ortamı oluştuğu için oldukça saf kaplamalar sentezlenebilmektedir. iCVD sisteminde kullanılan vakum pompası Edwards 8 model bir vakum pompasıdır.

### 3.3.3 Reaktant besleme sistemi

iCVD sisteminde reaktant olarak sıvı fazında başlatıcı ve monomer(ler) türleri kullanılmaktadır. Bu türler ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılan besleme kaplarında sisteme gönderilmekte ve reaktör içerisine buhar fazında dağıtımı gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.3'de reaktant besleme sistemi görülmektedir.

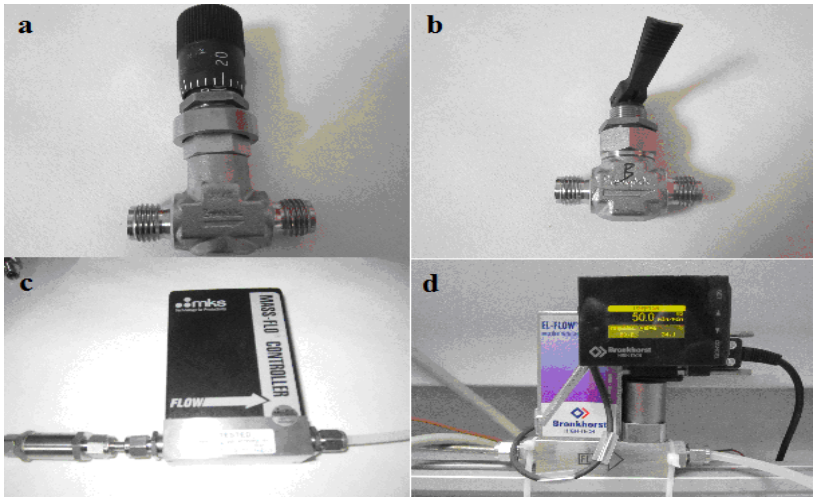


**Şekil 3.3.** Reaktant besleme sistemi

iCVD sisteminde akış, sıcaklık ve basınç kontrol edici sistemleri ve oluşan film kalınlığını ölçmek için lazer interferometre sistemi kullanılmaktadır. iCVD boyunca kullanılan kontrol ekipmanları kaplanacak materyalin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır.

### 3.3.4 Akış kontrol sistemi

CVD sisteminde hem reaktörün temizliğini sağlamak hemde vakumu kırmak için kullanılan azot gazının ve kullanılan reaktant türlerin akış hızlarının kontrolü için kullanılan ekipmanlar iğne vana, aç-kapa vana ve MKS marka kütle akış kontrol edici (MFC) cihazıdır. Monomerlerin akış kontrolü için aç-kapa ve iğne vana kullanılırken; başlatıcının akış kotrolü için aç-kapa vana ve MFC cihazı kullanılmıştır. Azot gazının akış kontrolü de MFC cihazı yardımıyla sağlanmıştır. Şekil 3.4'de akış kontrol sistemi elemanları verilmiştir.




**Şekil 3.4.** (a) iğne vana; (b) aç-kapa vana; (c) ve (d) MFC ile akış sistemi elemanları.

### 3.3.5 Sıcaklık kontrol sistemi

iCVD sisteminde sıcaklık kontrolü önemli bir husustur. Sistemde reaktöre beslenen reaktantların, besleme hattının, kaplanacak materyalin ve filament tellerinin sıcaklıkları isteğe bağlı olarak ayarlanabilmekte ve ölçülmektedir. Sıcaklık kontrol edici ekipmanı, ısıtıcı bantlar, termometre ve sıcaklık kontrol ediciden oluşmaktadır.

Monomer(ler) ve başlatıcı türler için ideal buhar basınç değerlerini elde etmek için ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılan monomer ve başlatıcı türlerin sıcaklık kontrolü, PID kontrol düzeneği ile sağlanmaktadır. Monomer ve başlatıcı türlerin istenilen buhar basınç değerleri ayarlansa da reaktöre ulaşması için takip ettikleri besleme hattında ısı farkından kaynaklı olabilecek yoğuşmalara engel olmak ve böylelikle reaktöre türlerin buhar fazında iletilebilmelerini sağlamak için besleme hattı da PID kontrol sistemi ile istenilen değerlere ayarlanmaktadır. Tüm çalışmalarda besleme hat sıcaklığı monomer sıcaklıklarının 10 °C altında olacak şekilde ayarlanmıştır. iCVD prosesi ile polimerik filmler üretebilmek için kaplanacak materyalin sıcaklığı önemli bir husustur. Kaplanacak substrat üzerinde olabilecek yoğuşmalara engel olmak için yüzeylerin belirli sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Bu yüzden reaktör tabanında yer alan soğutucu/ısıtıcı platform düzeneği kullanılarak istenilen sıcaklık sağlanır. Thermo (Neslap) markalı geri çevirmeli soğutucu kullanarak platform içerisinden su geçirmek suretiyle reaktör tabanı ve dolayısıyla kaplanacak substrat yüzeylerinin sıcaklıkları ayarlanmaktadır.

iCVD sisteminde reaktöre beslenen monomer ve başlatıcı türlerini aktive etmek için gerekli olan enerji girdisi ısı enerjisidir ve bu enerji de ısıtılan filament tellerinden (Alfa

Aesar) sağlanmaktadır. Filament telleri varyak yardımıyla ısıtılmakta ve tellerle temas halinde olan K tipi ısıl çift (Omega) yardımıyla sıcaklık değeri okunmaktadır. Okunan değere göre manuel olarak sıcaklık değeri ayarlanmaktadır.

### 3.3.6 Basınç kontrol sistemi

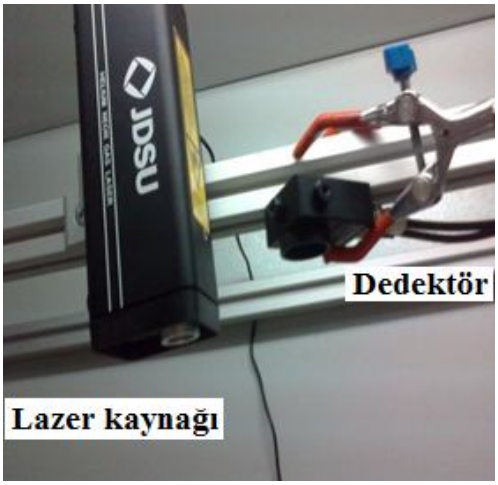
Şekil 3.5'de görüldüğü üzere basınç kontrol edici sistemi, kelebek vana, MKS baratron basınç sensörü ve MKS 500 basınç kontrol ediciden oluşmaktadır. Basınç kontrol edici sisteminde PID kontrol yapılmaktadır. Reaktör basıncı kaplama için gerekli uygun basınç değerine ayarlanılır ve basınç kontrol ediciden gelen bilgilere göre kelebek vana açılıp kapanmak suretiyle reaktör basıncı istenilen basınç değerinde tutulur.




**Şekil 3.5.** (a) Kelebek vana; (b) basınç sensörü ve (c) basınç kontrol ediciden oluşan basınç kontrol edici ekipmanları

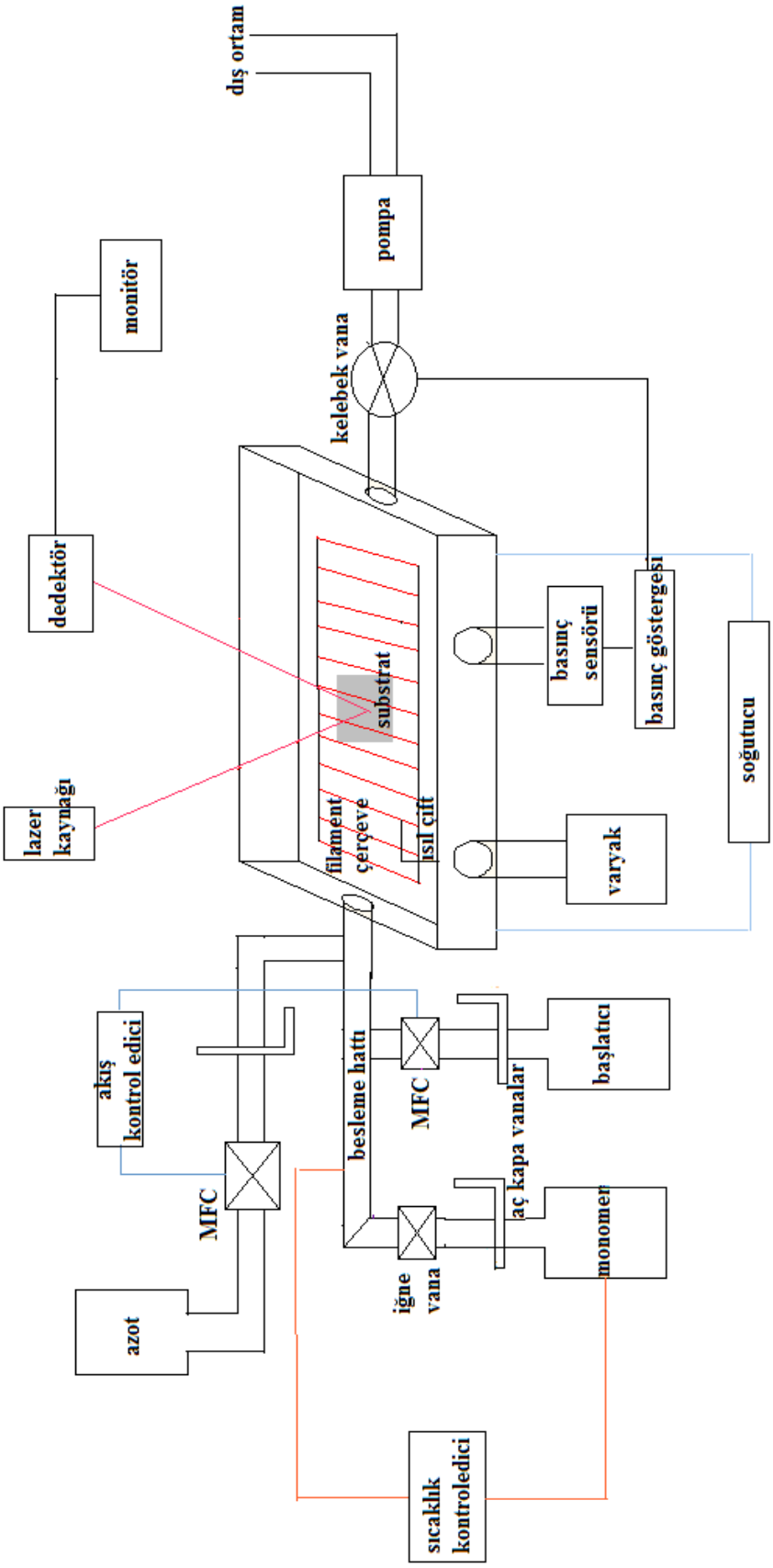
### 3.3.7 Kalınlık kontrol sistemi

iCVD sisteminde kaplanan filmin kalınlığı lazer interferometre sistemi kullanılarak eş zamanlı olarak ölçülebilmektedir. Bunun için reaktör tabanına kaplanacak substrat ile birlikte silikon alttaş yerleştirilir ve silikon alttaş yüzeyinden yansıyan lazer ışınının şiddeti, dedektör yardımıyla ölçülerek sistemle bağlantılı monitör üzerinden eş zamanlı olarak ölçülmektedir. Ölçülen ışının şiddetindeki değişime göre yüzey üzerinde biriken film kalınlığına ve dolayısıyla istenilen kalınlık değerine bağlı olarak da kaplama zamanına karar verilir. Kaplanan film kalınlıklarının deneysel ölçümü Ek-2'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kaplama kalınlığının eşzamanlı kontrolü diğer polimer kaplama yöntemlerine kıyasla daha hassas ve güvenilir olduğu için bu özelliği iCVD prosesini cazip kılmaktadır. Kalınlık kontrol sistemi Şekil 3.6'da verilmiştir.




**Şekil 3.6.** Kalınlık kontrol sistemi

Şekil 3.7'de iCVD sisteminin tüm ekipmaları ile şematik sunumu görülmektedir. Bu sistemde monomer kaplarında sıvı fazda bulunan monomerleri buhar fazında reaktör içerisine ulaştırmak için monomer kapları ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılmaktadır. Monomer kaplarının ki dolayısıyla monomerlerin sıcaklık ayarı sıcaklık kontrol edici ile sağlanmaktadır. Buhar haline getirilen monomer(ler) besleme hattını takip ederek reaktör haznesine ulaşmaktadır. Besleme hattında ya da reaktör içerisinde olabilecek yoğuşmaların önüne geçmek için besleme hattı da yine ısıtıcı bantlar ve sıcaklık kontrol edici ile istenilen sıcaklık ayarlarında tutulmaktadır. Reaktör içerisine dağıtılan gazların polimerleşme reaksiyonlarını başlatmak için substrat yüzeyinin 2-3 cm yukarısına yerleştirilen filament çerçeve; ısıl çift ve varyak sıcaklık kontrol sistemi aracılığı ile uygun sıcaklık değerinde tutulmaktadır. Kaplanacak substrat sıcaklıkları da çevirmeli geri soğutucu yardımı ile istenilen sıcaklık değerine ayarlanabilmektedir.




**Şekil 3.7.** iCVD sisteminin şematik sunumu

iCVD sisteminde saf ürün eldesi için düşük basınç ortamında (0.1-1.0 torr) çalışılmaktadır. Sistem pompa ile vakum altında tutulmakta ve kelebek vana ile reaktör basıncı istenilen değerlerde tutulabilmektedir. Basınç sensörü, reaktör içerisindeki basıncı ölçüp okuduğu değeri basınç kontrol ediciye gönderir ve basınç kontrol ediciden gelen sinyallere göre kelebek vana açılıp kapanmak suretiyle reaktör basıncı ayarlanan değerde tutulabilmektedir. Sistemde vakum ortamı oluşturmak için reaktör haznesi kuvars cam ile kapatılmaktadır. Kuvars cam kırılma indisi çok düşük ve ısıya dayanımı yüksek olduğu için çok düşük vakum koşullarında rahatlıkla kullanılabilmesinin yanısıra substrat yüzeyinden lazer interferometreye yansıyan ışınlar kırılmadan lazer dedektörüne iletilebilmektedir. Yüzeyde biriken film kalınlığının artmasıyla birlikte lazer ışınının kırılma indisindeki değişime göre interferometre aracılığıyla monitörde oluşan periyodik salınımlar film kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Böylelikle film gerçek birikim hızı eş zamanlı olarak takip edilebilmektedir.

iCVD sisteminde kullanılan başlatıcı türünün ve azot gazının akış hızları akış kontrol ediciler (MFC) ile kontrol edilirken; monomer buharının akış hızı iğne vana kullanılarak ayarlanır. Deneylerde kullanılan MFC ve iğne vanaların kalibrasyon eğrileri Ek-1'de verilmektedir.

### 3.3.8 Deneysel prosedür

iCVD sisteminde monomer(ler), başlatıcı ve azot akış hızları; monomer, besleme hattı, filament ve substrat sıcaklıkları; ve reaktör basıncı gibi sistem parametrelerini optimize etmek, yüzeyler üzerinde kontrollü ve başarılı bir şekilde film birikimi gerçekleştirmek için önemlidir. iCVD sisteminde her kaplama için uygulanan prosedür aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır:

1. İlk olarak pompa ile reaktör arasındaki vana kapalı pozisyona getirilerek reaktör pompadan izole edilir.
2. Yüksek akış hızlarında azot gazı akış kontrol edici aracılığı ile reaktör haznesine gönderilir. Azot gazı ile doldurulan reaktör, atmosfer basıncına ulaştığında açılır.
3. Lazer interferometre sistemi açılır ve lazerden gelen ışının reaktör tabanına değdiği nokta üzerine gelecek şekilde silikon alttaş ve substrat yerleştirilir. Kaplanacak substratın ve silikon alttaşın filament çerçeveden taşmayacak şekilde yerleştirilmesine dikkat gösterilir.

4. Silikon alttaş ve substrat reaktör tabanına yerleştirildikten sonra filament çerçeve varyağa bağlı kablolara tutturulur. Elektrik kaçağının yaşanmaması için filament çerçevenin reaktöre temas etmemesi sağlanır.
5. Isıl çift, filament teline tutturulur ve filament çerçeve kontrol edildikten sonra, reaktörün üzeri quartz cam ile kapatılır. Daha sonra kapalı pozisyonda olan pompa vanası yavaşça açılarak sistem vakum altına alınır.
6. Reaktör içerisine azot gazı gönderilirek sistem temizlenir.
7. Sıvı fazdaki monomer(ler) ve başlatıcı türleri besleme kaplarına kafi miktarda konularak sisteme bağlantıları yapılır ve uçucu safsızlıklardan arınması için sırasıyla kaplara bağlı vanaları açarak yaklaşık 5 dk azot gazı ile safsızlıkların giderilmesi sağlanır. Temizleme işlemi bitince vanalar eski pozisyonlarına geri getirilir.
8. Monomerleri ve besleme hattını ısıtmak için besleme kaplarına ve hatta ısıl çift bağlantısı yapılır. Isıtıcı bantlar ile besleme kabının ve hattının etrafı sarılarak sıcaklık kontrol sistemi ile istenen değerlere aşamalı olarak ısıtmak kaydıyla ısıtma işlemine başlanır. Soğutucu yardımıyla reaktör tabanı uygun sıcaklık değerine ayarlanır. Ayarlanan değerlerin uniform olması için belirli bir süre beklenir. Beklenen süre zarfında reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek sistemin temizlenmesi sağlanır.
9. Monomer ve hat sıcaklıkları kararlı hale geldikten sonra (yaklaşık yarım saat), optimum akış hızları monomerler için iğne vana kalibrasyonu ile ayarlanırken, başlatıcı için ise MFC ile ayarlanır (Ek-1).
10. Kalibrasyon işlemleri ardından monomere bağlı iğne vananın konumu ve başlatıcıya bağlı olan MFC'in ayarı optimum akış hızı değerine getirilir. Sistemden geçirilen azot gazı kesilir ve gerekli reaktör basıncı basınç ölçer kontrol sistemi ile ayarlanır. Monomer ve başlatıcı ayarlanan akış hızlarında reaktöre gönderilirken, varyak ile filament çerçeve ısıtılır ve filament teller istenilen değere ulaştığında reaksiyon başlar.
11. Kaplama ile eş zamanlı olarak dedektörden algılanan sinyaller bilgisayardan takip edilir ve istenilen film kalınlıklarına ulaşınca sırasıyla varyak kapatılır, basınç kontrol edici tam açık pozisyonuna getirilir ve monomer vanaları, monomer ısıtıcıları, alt tabaka soğutucusu kapatılır. Ardından sisteme belirli bir süre azot gazı gönderilerek içerisindeki atık gazların uzaklaşması sağlanır.
12. Reaktör temizlendikten sonra pompa vanası kapanarak sistem azot gazı ile doldurulur ve sistemin basıncı atmosfer basıncı ile eşitlendiğinde kuvars cam açılarak kaplanan substrat reaktörden alınır.

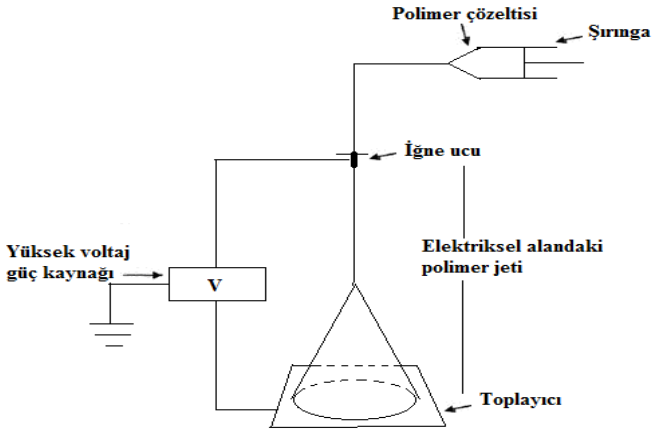
13. Reaktör haznesi ve quartz cam uygun bir çözücü (aseton, etanol, propanol) ile temizlenerek, tekrar kapatılır ve vakum altına alınarak iyice temizlenmesi için düşük hızlarda sistem gece boyu azot akışına bırakılır.

### 3.3.9 Elektro eğirme sistemi

Polimerlerin uygun çözücüleri içerisinde çözülerek elde edilen çözeltilerin yüksek elektrik yüklü bir alana, bir jet aracılığıyla aktarılarak yüzey üzerinde nano fiber üretme tekniğine elektro eğirme denilmektedir. Nano ve mikro boyutta pürüzlü yüzeyler üretmek için elektro eğirme tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.8'de elektro eğirme sisteminin şematik sunumu verilmiştir. Elektro eğirme sistemi başlıca polimer çözeltisinin yerleştirildiği bir boru (şırınga), kV skalasında bir DC voltaj güç kaynağı ve iki elektroddan oluşmaktadır. İğne ucuna gelen polimer çözelti yüksek elektrik akımı ile polimer jetine dönüşerek toplayıcıda fiber olarak kaplanmaktadır. Elektro eğirme sisteminde genel olarak kullanılan parametreler:

- ✓ Kullanılan polimerin molekül ağırlığı
- ✓ polimer çözeltisinin ağırlıkça yüzdesi
- ✓ polimer çözeltisinin akış hızı,
- ✓ toplayıcı ile şırınga arası mesafe ve
- ✓ uygulanan voltaj miktarı fiber çapını ve morfolojisini etkilemektedir.

Elektro eğirme sistemi olarak İnovenso marka bir elektro eğirme cihazı kullanılmıştır.




**Şekil 3.8.** Elektro eğirme sisteminin şematik sunumu

## 3.4 iCVD Yöntemi ile Sentezlenen Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Oda Sıcaklığında, Suda Biriktirme Sonrası Modifikasyon Çalışmaları

Poli glisidil metakrilat-co-dietilamino etil metakrilat P(GMA-DEAEMA) ince filmler iCVD yöntemi ile başlatıcı olarak tersiyer bütil peroksit (TBPO) kullanarak silikon alttaş üzerinde biriktirilmiştir. Bu çalışmada kopolimer filmdeki tersiyer amin fonksiyonelliği katılımının, ılımlı koşullar altında epoksit grubunun nükleofilik halka-açılma reaksiyonlarının derecesi ve hızı üzerine etkisi incelenmiştir. Monomerler (GMA ve DEAEMA) ve başlatıcı (TBPO) paslanmaz çelikten yapılmış besleme kaplarına konularak sistem bağlantıları yapılmıştır. Bölüm 3.3.8'de açıklanan deneysel prosedür uygulanarak silikon alttaş yüzeylerinde 1 µm kalınlığında olacak şekilde poli(glisidil metakrilat) (PGMA), poli(dietilaminoetilmetakrilat) (PDEAEMA) ve farklı GMA ve DEAEMA kompozisyonlarına sahip P(GMA-DEAEMA) ince filmler kaplanmıştır. Monomer sıcaklıkları sırasıyla GMA ve DEAEMA için $65^0$C ve $80^0$C'de PID sıcaklık kontrol edici ile sabit tutulmuştur. Başlatıcı gaz olan TBPO oda koşullarında tutulmuş ve reaktöre farklı bir hattan beslenmiştir. Tüm deneyler boyunca GMA ve TBPO'in akış hızları 1.0 sccm ve 0.6 sccm'de sabit tutulurken değişen kompozisyonlara sahip kopolimer filmler (CO-1, CO-2, CO-3 ve CO-4) sentezlemek için DEAEMA'ın akış hızı 0 ila 1.0 sccm arasında değiştirilmiştir. Çizelge 3.3'de kaplama için uygulanan deneysel parametreler verilmiştir.

**Çizelge 3.3**. TFC membran hazırlamak için iCVD yöntemi ile üretilen homo ve kopolimer filmlerin deneysel parametreleri

| örnek | Sıcaklık (°C) | | akış hızı (sccm) | | | reaktör basıncı (Torr) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | filament | substrat | GMA | DEAEMA | TBPO | |
| PGMA | 260 | 25 | 1 | 0 | 0,6 | 0,35 |
| CO-1 | 260 | 25 | 1 | 0,1 | 0,6 | 0,35 |
| CO-2 | 260 | 25 | 1 | 0,25 | 0,6 | 0,35 |
| CO-3 | 260 | 25 | 1 | 0,5 | 0,6 | 0,35 |
| CO-4 | 260 | 25 | 1 | 1 | 0,6 | 0,35 |
| PDEAEMA | 260 | 25 | 1 | 0 | 0,6 | 0,35 |

Epoksit grup dönüşümü boyunca P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin biriktirme sonrası modifikasyonları nükleofil olarak anilinin kullanarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon deneyleri için kaplı silikon alttaş üzerinde 200 nm kalınlığında biriktirilen filmler oda sıcaklığında 1,0 M anilinin sulu çözeltisine daldırılmıştır. Belirli bir süre beklendikten sonra substrat çözeltiden çıkarılmış ve birkaç kez üst üste distile su ile yıkanmıştır. Ardından sürekli bir azot gazı akışının olduğu vakum çemberine yerleştirilip kuruması sağlanmıştır. Kuruyan örnekler FTIR ile analiz edilmiş ve akabinde bir diğer süre çalışması için anilin çözeltisine yerleştirilmiştir. Aynı prosedür modifikasyon prosesinin kinetiğini incelemek için defalarca kez tekrar edilmiş ve böylelikle aynı kopolimer filmin farklı zamanlarda elde edilen FTIR spektrumları ile zamanın bir fonksiyonu olarak epoksid dönüşümü incelenmiştir.

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FTIR) (Bruker, Vertex 70) ve X ışınları foto elektron spektroskopi (XPS) (SPECS EA 300) ile yapılmıştır. FTIR spektrumu 800 ile 4000 $cm^{-1}$ arasında 4 $cm^{-1}$ çözünürlüğünde alınmıştır. Biriktirme boyunca film kalınlıkları lazer interferometre ile takip edilmiştir. Filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri statik temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Dropp) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır.

iCVD yönteminin hassas yüzeylerin yüzey morfolojisini bozmadığını, biriktirme sonrası yüzeyin doğasının zarar görmediğini ve konformalliğin korunduğunu göstermek için fiber mat yüzeyler iCVD ile kaplanmıştır. Bunun için alüminyum folyo substratlar üzerinde polimetil metakrilat fiber matlar elektroeğirme yöntemi ile Karaman ve Çabuk, (2012) tarafından yapılan çalışmada belirlenen optimum koşullarda sentezlenmiştir. Elde edilen PMMA fiber mat üzerinde iCVD ile 200 nm kalınlığında P(GMA-DEAEMA) kopolimer

ince film biriktirilmiş ve sonuçlanan filmin morfolojik analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Zeiss Evo LS-10) ile gerçekleştirilmiştir.

## 3.5 Cr (VI)'nın Seçici Transportu İçin iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanma Çalışmaları

### 3.5.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince film kompozit membranların hazırlanma çalışmaları

Bu çalışmada membran destek (Hollytex 3329) materyali üzerinde başlatıcı olarak TBPO kullanarak poli glisidil metkrilat-co-dietilamino etil metakrilat (P(GMA-DEAEMA) ince filmlerinin başlatıcılı kimyasal buhar birikimi ile yeni bir ince film kompozit (TFC) membran üretilmiştir. 3.3.8'de açıklanan deneysel prosedür uygulanarak substrat yüzeylerinde 1 μm kalınlığında olacak şekilde poliglisidil metakrilat (PGMA), polidietilaminoetilmetakrilat (PDEAEMA) ve P(GMA-DEAEMA) ince filmler kaplanmıştır. (P(GMA-DEAEMA) ince film birikimi sırasıyla 25 ve 280°C'lik substrat ve filament sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Reakör basıncı 0.35 Torr basınç değerinde sabit tutulmuştur. Ayrı ayrı paslanmaz çelik kaplara konulan GMA ve DEAEMA monomerleri ise sırasıyla 65 ve 80°C'e ısıtılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan TBPO farklı bir kapta oda sıcaklığında buharlaştırılmıştır ve bir kütle akış kontrol edici kullanarak farklı bir hattan reaktör haznesine gönderilmiştir. Deneyler boyunca TBPO, GMA ve DEAEMA'ın akış hızları sırasıyla 1.0 sccm, 0.50 sccm ve 0.25 sccm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Biriktirmeler boyunca karakterizasyon çalışmaları ve interferometrik kalınlık tayini için Hollytex destek materyali yanına Si alttaş yerleştirilmiştir. Biriktirme sonrasında elde edilen kopolimer ince film kaplı destek maddeleri 60°C'de 1 saat vakumlu etüvde fırınlanmıştır. Sonuçlanan TFC membran tabakaları sonraki transport deneyleri için 3.0 cm çapında dairesel diskler şeklinde kesilmiştir.

### 3.5.2 TFC membranlar ile Cr(VI) transport çalışmaları

Elde edilen TFC membran ile Cr(VI)'nın transport deneyleri gerçekleştirilmiş ve Cr(VI)'nın transportu üzerine besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun, alıcı fazdaki HCl konsantrasyonunun, besleme fazı pH'sının, P(GMA-DEAEMA) film kalınlığının ve diğer metal iyonlarının etkisi incelenmiştir. Her bir değişkenin etkisini incelemek için diğer

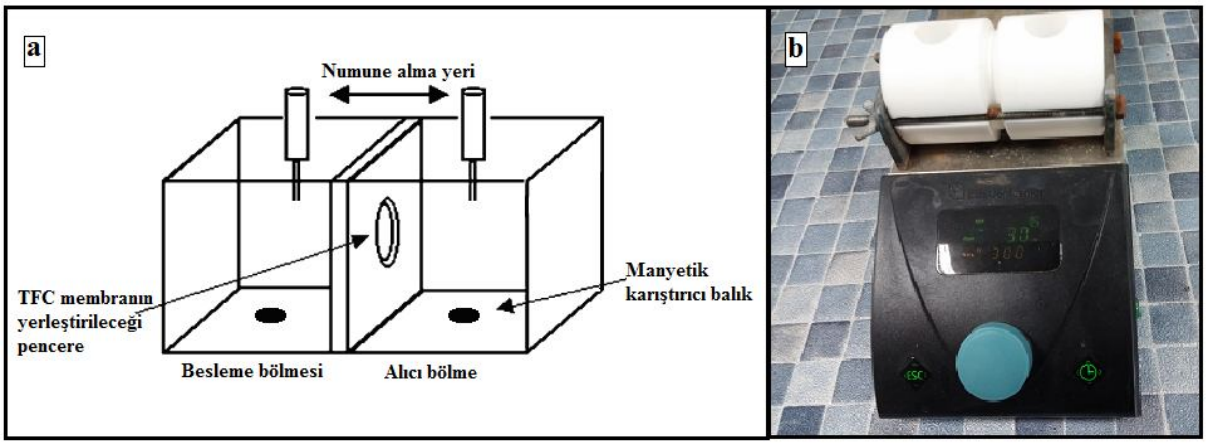
değişkenler sabit tutulup seçilen değişkende değişiklik yapılarak transport çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan deneysel parametreler aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır:

- ✓ Besleme çözeltisinin pH 1.0-5.0 aralığında değiştirilerek taşıma için en uygun pH belirlenmiştir.
- ✓ Besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonu $1x10^{-2}$-$1x10^{-4}$ M aralığında değiştirilmiş ve en ideal Cr(VI) konsantrasyonuna karar verilmiştir.
- ✓ TFC membranlar 0.2-2.0 μm kalınlık aralığında hazırlanmış ve optimum kalınlık tespit edilmiştir.
- ✓ Alıcı faz (HCl) konsantrasyonu 0.5-4.0 M aralığında çalışılmış ve en uygun HCl konsantrasyonu tayin edilmiştir.
- ✓ Besleme çözeltisi; Cr (VI) yanında As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) metal iyonlarının karışımını içerecek şekilde hazırlanmış ve bu metal iyonlarının Cr(VI) taşımasına olan etkileri incelenmiştir.

Taşıma deneylerinde kullanmak üzere Cr(VI) iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan Cr(VI) stok çözeltisi derişimi $1.10^{-2}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmış ve ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

Arslan ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada açıklanan bir düzenek TFC membran için Şekil 3.9.'daki gibi Cr(VI) taşıma deneylerinde kullanılmıştır. Teflondan imal edilen düzenek 40 mL kapasiteli birbirinden ayrılabilir-takılabilir iki bölmeden oluşmaktadır. Bölmelerden bir tanesi Cr(VI) çözeltisinin bulunduğu besleme bölmesi, diğeri ise Cr(VI)'ı membran yapısından çekecek çözeltinin (alıcı çözeltisi: metal taşımalarında genellikle farklı konsantrasyonlara sahip HCl çözeltisi kullanılmaktadır) bulunduğu alıcı faz bölmesidir. Düzenekte, besleme ve alıcı bölmeler arasına TFC membranın yerleştirildiği bir pencere bulunmaktadır. Hazırlanan membranların çapı gözönünde bulundurularak, pencerenin çapı ≈3 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. TFC membran uygun contalar yardımıyla iki bölme arasına yerleştirildikten sonra vidalar yardımıyla besleme ve alıcı bölmeleri birbirine tutturulmuş ve böylelikle sızdırmazlık sağlanmıştır. Düzenekte, her iki bölmenin üzerinde, numune alımı ve pH ölçüm yeri bulunmaktadır. Düzenek manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve TFC membran için; taşıma denemelerinde hem besleme çözeltisi hem de

alıcı çözelti 300 rpm sabit hızda karıştırılmıştır. Tüm deneyler 25 ±1°C sıcaklıkta gerçekleştirimiştir ve etkin membran alanı 7.07 $cm^2$'dir.




**Şekil 3.9.** Transport deneylerinde kullanılan düzeneğin (a) şematik ve (b) resim görüntüsü

Cr(VI) transportu üzerine çalışılan parametrelerin etkisi geçirgenlik katsayısı (*P*), transport yüzdesi ve akı (*J*) aracılığıyla değerlendirilmiştir (Gumi ve ark., 2000).

$$P = \frac{dC}{C} \cdot \frac{1}{dt} \cdot \frac{V}{A} \qquad \text{(Denklem 3.1)}$$

Denklem 3.1'in integrali alınarak Denklem 3.2 elde edilmiştir.

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \qquad \text{(Denklem 3.2)}$$

Burada, *P*, geçirgenlik katsayısı (m/s), $C_o$ ve $C_t$ başlangıçta ve *t* anında besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu, *A* membran yüzey alanı ($cm^2$), *V* ise çözelti hacmi (mL)'dir.

$$J = P.C_t \qquad \text{(Denklem 3.3)}$$

Burada *J*, akı değeri (mol/$cm^2$ s), *P*, geçirgenlik katsayısı (m/s) ve $C_t$ t süresinde alıcı fazdaki Cr(VI) konsantrasyonudur.

Cr(VI)'nın transport yüzdesi aşağıdaki denklem ile belirlenmektedir:

$$\text{Transport (\%)} = (C_s/C_0) \qquad \text{(Denklem 3.4)}$$

Burada, $C_o$ besleme çözeltisindeki Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonu ve $C_s$ t anında alıcı çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonudur.

Her 1 saatte hem besleme hem de alıcı çözeltilerinden 1 mL'lik numuneler periyodik olarak alınmış ve Contr AA 300 model (Analytikjena) atomik absorpsiyon spektrometresinde 357.9 nm'de Cr(VI) konsantrasyonunu belirlemek için ölçümler yapılmıştır. Yarışmalı taşıma denemeleri için As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) tayinleri yine aynı AAS sisteminde asetilen-hava alevinde sırasıyla 193.7, 196.0, 228.8 ve 217.6 nm dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

Elektrokaplamacılıkta kullanılan ve bol miktarda Cr(VI) içeren atık çözeltiden Cr(VI)'nın geri kazanılması transport çalışmasında ise besleme fazı olarak, atık su çözeltisinin 800 kat seyreltilmesinden elde edilen çözelti kullanılmıştır. pH ölçümleri için Orion model bir pH-metre kullanılmıştır.

### 3.5.3 P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin ve TFC membranların karakterizasyon çalışmaları

Biriktirilen seçici polimerik tabakaların fonksiyonel grup korunumu FTIR (Bruker, Vertex 70) ve X ışınları foto elektron spektroskopi (XPS) (SPECS EA 300) ile açıklanmıştır. FTIR spektrumu 800 ile 4000 $cm^{-1}$ arasında 4 $cm^{-1}$ çözünürlüğünde alınmıştır. Tüm FTIR spektralarında düzeltme yapılmış ve kalınlık normalize edilmiştir. Biriktirme boyunca film kalınlıkları lazer interferometre ile takip edilmiştir.

TFC membranların yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Evo LS-10) ile incelenmiş ve yüzey temas açısı ölçümleri statik temas açısı ölçer Gonyometre (Kruss Easy Dropp) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7.0 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır.

## 3.6 İnsan Serum Albüminin İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranları Hazırlama Çalışmaları

Bu çalışmada tert-bütil peroksid başlatıcısı varlığında çapraz bağlanmış polivinil alkol tabakalar üzerinde 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) ve glisidil metakrilatın (GMA) başlatıcılı kimyasal buhar birikimi ile yeni bir polivinil alkol/poli(2-hidroksietil metakrilat-co-glisidil metakrilat (PVA/P(HEMA-GMA) ince film hidrojel (TFH) membran üretilmiştir. Elde edilen TFH membran üzerine insan serum albuminin (HSA) immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir.

### 3.6.1 Çapraz bağlı polivinil alkol tabakaların hazırlanması

Polivinil alkol (PVA)'ün % 2.0'lik (w/w) homojen sulu çözeltisini hazırlamak için PVA distile suda 95 $^{o}$C sıcaklıkta 4 saat karıştırmak suretiyle çözünmüştür. Sonra hazırlanan çözelti oda sıcaklığında soğutulmuştur. Ardından ağırlıkça %25'lik glutaraldehit (GA)'in sudaki çözeltisi (Merck) çapraz bağlama reaksiyonunu başlatmak için [−OH]/[GA] oranı 4 olacak şekilde PVA çözeltisine ilave edilmiştir. PVA/GA çözeltisine 1,0 M hidroklorik asit damla damla eklenmek suretiyle pH yaklaşık 1.0'e ayarlanmış ve çözelti (4 mL) oldukça seri bir şekilde 6 cm çapındaki petri kaplarına aktarılmıştır. Hazırlanan PVA tabakalar 6 saat bir nemli çemberde tutulup sonra distile su ile yıkanmıştır.

### 3.6.2 iCVD ile poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) ince film hidrojel membranları hazırlama çalışmaları

Poli(2-hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) (P(HEMA-GMA) ince filmler çapraz bağlı polivinil alkol (PVA) tabakalar üzerinde başlatıcı olarak terbütil peroksid (TBPO) kullanarak iCVD yöntemi ile biriktirilmiştir. 3.8'de açıklanan deneysel prosedür uygulanarak substrat yüzeylerinde 0.5 μm kalınlığında olacak şekilde poliglisidil metakrilat (PGMA), polidietilaminoetilmetakrilat (PHEMA) ve P(HEMA-GMA) ince filmler kaplanmıştır. P(HEMA-GMA) ince film birikimi sırasıyla 27 and 280 °C'lik substrat ve filament sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Reakör basıncı 0.3 Torr basınç değerinde sabit tutulmuştur. Ayrı ayrı paslanmaz çelik kaplara konulan HEMA ve GMA monomerleri sırasıyla 67 ve 65°C'e ısıtılmıştır. Başlatıcı gaz olan TBPO oda koşullarında tutulmuş ve

reaktöre farklı bir hattan beslenmiştir. Tüm deneyler boyunca GMA ve TBPO'in akış hızları 2.0 sccm ve 1.0 sccm'de sabit tutulurken değişen kompozisyonlara sahip kopolimer filmler (F3, F4, F5 ve F6) sentezlemek için HEMA'ın akış hızı 0 ila 2.0 sccm arasında değiştirilmiştir. Biriktirmeler boyunca karakterizasyon çalışmaları ve interferometrik kalınlık tayini için çapraz bağlı PVA destek materyali yanına Si alttaş yerleştirilmiştir. Çizelge 3.4'de kaplama için uygulanan deneysel parametreler verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** TFH membran hazırlamak için iCVD yöntemi ile üretilen homo ve kopolimer filmler için uygulanan deneysel parametreler.

| örnek | sıcaklık (°C) | | akış hızı (sccm) | | | reaktör basıncı (Torr) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | filament | substrat | HEMA | GMA | TBPO | |
| F1 | 280 | 27 | 2 | 0 | 1 | 0,3 |
| F2 | 280 | 27 | 0 | 2 | 1 | 0,3 |
| F3 | 280 | 27 | 0,5 | 2 | 1 | 0,3 |
| F4 | 280 | 27 | 1 | 2 | 1 | 0,3 |
| F5 | 280 | 27 | 1,5 | 2 | 1 | 0,3 |
| F6 | 280 | 27 | 2 | 2 | 1 | 0,3 |
| F7 | 240 | 27 | 2 | 2 | 1 | 0,3 |
| F8 | 210 | 27 | 2 | 2 | 1 | 0,3 |

### 3.6.3 Hazırlanan TFC membranlara uygulanan şişme deneyleri

PVA tabakalar üzerinde iCVD ile biriktirilen filmlerin şişme oranını bulmak için kaplı tabakalar 24 saat distile su içerisinde bekletilmiş ve şişen tabakalar fazla su uzaklaştırıldıktan sonra tartılmıştır. Sonra tabakalar sabit bir ağırlığa ulaşıncaya kadar 60 $^{o}$C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Filmin şişme oranı aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Şişme oranı } \% = (W_s - W_d)/W_d \times 100$$

Burada $W_d$ and $W_s$ sırasıyla tabakaların kuru ve şişmiş ağırlıklarıdır.

### 3.6.4 TFH membran üzerine insan serum albuminin immobilizasyon çalışmaları

Çapraz bağlı PVA tabakalar üzerinde iCVD ile ince filmler biriktirildikten sonra hazırlanan TFH membranlar insan serum albumin proteininin immobilizasyon deneylerinde kullanımı için 0.6 cm çapında dairesel diskler şeklinde kesilmiştir.

İnsan serum albümin (HSA, 97-99 %, Sigma Aldrich)' nin TRİS tampon ile çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır. HSA proteininin immobilizasyonu katı faz ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. TFH membran yüzeylerinde proteinin bağlanma kapasitesi üzerine film kompozisyonu ve kalınlığının etkisi incelenmiştir.

TRİS tampon çözeltisi (Trizma baze, 99.9 %, Sigma Aldrich) su ile pH:7.4 olacak şekilde HCl asit ile hazırlanmıştır.

Tüplere yerleştirilen 0.5654 $cm^2$ yüzey alanına sahip TFH membranlar önce pH:7.4 olan 20 mM' lık TRİS tampon çözeltisi ile üç kez yıkanmış ve ardından HSA proteininden 0.1 mg alınıp 100 mL TRİS tampon (20 mM/mL, pH:7.4) içerisinde çözmek suretiyle hazırlanan çözeltiden 1000 µL miktarınca her bir tüpe ilave edilmiştir. Her bir karışım rotator-mixer ile oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmış ve daha sonra + 4 °C' de santrifüjlenmiştir. Yüzeyden alınan çözeltinin floresans şiddeti sırasıyla, 280 nm ve 342 nm'de eksitasyon ve emisyon dalga boylarında ölçülerek, yüzeye bağlanan protein miktarı HSA'nın konsantrasyonuna karşı fluoresans şiddetine ilişkin çizilen kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır (Maltas ve ark., 2013). Bağlanmamış protein konsantrasyonu kalibrasyon eğim eşitliğinden saptanmıştır (y=29050x+36.882, R=0.9943).

### 3.6.5 Biriktirilen homo ve kopolimer filmlerin ve TFH membranların karakterizasyon çalışmaları

Biriktirilen filmlerin ve TFH membranların kimyasal analizi Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR-ATR) (Bruker Vertex 70) ile gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumu 800 ile 4000 $cm^{-1}$ arasında 4 $cm^{-1}$ çözünürlüğünde alınmıştır. Tüm FTIR spektralarında düzeltme yapılmış ve kalınlık normalize edilmiştir. Ayrıca kopolimer filmlerin kimyasal yapıları XPS (Specs EA 300) ile aydınlatılmıştır. Biriktirme boyunca film kalınlıkları lazer interferometre ile takip edilmiştir. Hem interferometrenin doğruluğunu kontrol etmek hem de çapraz bağlı PVA tabakaların kalınlığını belirlemek için AES Nano 500 model bir profilometre kulanılmıştır. Kurutulmuş ince filmlerin yüzey morfolojileri

SEM (Jeol) ve AFM (NtMdt) kullanarak gösterilmiştir. Tüm floresans çalışmaları Perkin Elmer LS-55 model bir spektroflorometre kullanarak yapılmıştır. Kuru TFC membranların temas açıları ortam sıcaklığında ölçümleri statik temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Drop) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır. pH ölçümleri için Orion model bir pH-metre kullanılmıştır.

## 3.7 Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Elekleri Hazırlama Çalışmaları

Bu çalışmada paslanmaz çelik elek üzerinde iCVD yöntemi ile poli(perflorodesilakrilat) ince filmler biriktirilmiş ve yüzeyi PPFDA ile fonksiyonelleştirilmiş membran elekler yağ-su ayırımı için kullanılmıştır.

### 3.7.1 Poli(perflorodesil akrilat) filmlerinin iCVD yöntemi ile sentez çalışmaları

Ticari olarak elde edilebilir paslanmaz çelik elek substratlar (gözenek çapları: 34, 61, 106 ve 283 μm) pas kirini uzaklaştırmak için ovarak temizlenmiş, ultrosonik banyoda önce etanolde sonra aseton ve sonra tekrar etanolde yıkanıp kurutulmuştur. iCVD yöntemi ile farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik elekler üzerinde başlatıcı olarak terbütilperoksid (TBPO) kullanarak poli(perflorodesil akrilat) (PPFDA) ince filmleri biriktirilmiştir. 3.8'de açıklanan deneysel prosedür uygulanarak substrat yüzeylerinde farklı kalınlıklarda (0.1-1.0 μm) PPFDA ince filmler kaplanmıştır. Biriktirmeler boyunca karakterizasyon çalışmaları ve interferometrik kalınlık tayini için paslanmaz çelik eleklerin yanına Si alttaş yerleştirilmiştir. Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da kaplama için uygulanan deneysel parametreler verilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Deneysel sıcaklık parametreleri

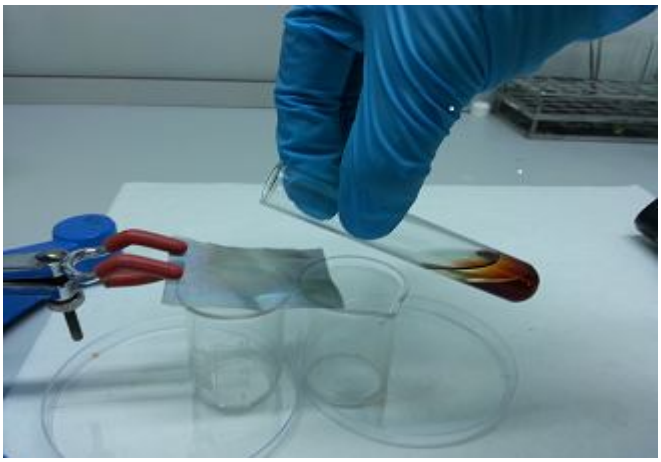
| | **Sıcaklık ($^{o}$C)** |
|---|---|
| Monomer (PFDA) | 80 |
| Başlatıcı (TBPO) | 25 |
| Substrat | 35 |
| Filament | 280 |

**Çizelge 3.6.** Diğer deneysel parametreler

| | |
|---|---|
| PFDA akış hızı (sccm) | 0.5 |
| TBPO akış hızı (sccm) | 1 |
| Reaktör basıncı (mtorr) | 150 |

### 3.7.3 Yağ-su ayırma çalışmaları

Yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş elekler ile ekstra bir güç ve kimyasal aracı kullanmaksızın basit bir deney düzeneği kurularak (Şekil 3.10) yağ-su karışımının ayırımı gerçekleştirilmiştir. Su ile yağ karışımının ayırımını net gözlemleyebilmek için su için meyve suyu kullanılırken yağ olarak dizel yağ kullanılmıştır. Elde edilen membran eleklerin su temas açısı değerleri üzerine elek boyutunun ve kaplama kalınlığının etkisi incelenmiştir.



**Şekil 3.10.** Yağ-su ayırımı için kullanılan deney düzeneği

### 3.7.4 Biriktirilen PPFDA ince filmlerin ve elde edilen membran eleklerin karakterizasyon çalışmaları

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyon analizleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FTIR) (Nicolet 380) ile yapılmıştır. PPFDA kaplı ve kapsız eleklerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss Evo LS-10) ile açıklanmıştır.

FTIR spektrumu 750 ile 3500 $cm^{-1}$ arasında 4 $cm^{-1}$ çözünürlüğünde alınmıştır. Monomerin FTIR analizi için sıvı fazdaki monomer, potasyum bromür disk arasına sıkıştırılmıştır. Filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri statik temas açısı ölçer gonyometre (Kruss Easy Dropp) ile yapılmıştır. Statik temas açısı ölçümlerinde pH değeri yaklaşık olarak 7 olan ve sıcaklığı oda koşullarında tutulan saf su kullanılmıştır. Su ve dizel yağ damlaları (4 µL) PPFDA kaplı membran eleklerin üzerine dikkatli bir şekilde damlatılmıştır.

# 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

## 4.1 iCVD Yöntemi ile Sentezlenen Tersiyer Amin İçeren Glisidil Metakrilat Kopolimer İnce Filmlerin Oda Sıcaklığında, Suda Biriktirme Sonrası Modifikasyonu

### 4.1.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin sentezi

Çizelge 3.3'deki deneysel parametreler uygulanarak P(GMA-DEAEMA) ince filmler, iCVD boyunca GMA ve DEAEMA monomerlerinin mol kesirleri ayarlanarak silikon alttaş üzerinde başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Homopolimerler ve kopolimerler için elde edilen biriktirme hızları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den de görüldüğü üzere maksimum biriktirme hızı 40 nm/dk'dır ki bu, literatürde rapor edilen kopolimerlerin atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Barbey ve Klok, 2010) ile elde edilen sadece dakikada birkaç nanometrelik biriktirme hızından oldukça yüksek bir değerdir (Çizelge 4.1'de CO-4). Sadece GMA ve DEAEMA monomerleri kullanıldığında PGMA ve PDEAEMA homopolimerlerinin oluşumu için biriktirme hızları sırasıyla 23 ve 25 nm/dk ile sonuçlanmıştır.

**Çizelge 4.1.** iCVD ile kaplanan homo ve kopolimer filmlerin biriktirme hızları

| Örnek Adı | PGMA | CO-1 | CO-2 | CO-3 | CO-4 | PDEAEMA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Biriktirme Hızı (nm/dk) | 23 | 27 | 33 | 37 | 40 | 25 |

Aynı deneysel şartlarda reaktöre başlatıcı gaz akışı olmadığı taktirde polimer büyümesi sağlanamamıştır. Gerçekleşen polimerizasyon mekanizması serbest radikal polimerizasyon kinetiklerinin ana esaslarını taşımakta olduğundan bu durum; iCVD için ileri sürülen mekanizma ile uyumludur. Proses boyunca reaktör haznesine gaz fazında aşırı miktarda başlatıcı beslenmesine rağmen monomerin buhar basıncı başlatıcının buhar basıncından daha düşük olduğu için yüzey fiziksel olarak adsorbe olan monomer türleri ile kaplanmaktadır. Tüm deneyler boyunca substrat sıcaklıkları sabit tutulup, biriktirme hızına monomer akış hızlarının etkisi incelenmiştir. Kopolimerleşme boyunca DEAEMA monomerinin artan akış hızı daha yüksek biriktirme hızlarına neden olmuştur (Çizelge 4.2). Bu artan biriktirme hızı

substrat yüzeyi üzerinde DEAEMA konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır ve bu durum serbest radikal-zincir polimerleşmeleri için beklenilen bir sonuçtur.

**Çizelge 4.2.** Biriktirilen polimer filmlerdeki karbon, oksijen ve azotun besleme kompozisyonları ve atomik konsantrasyonları

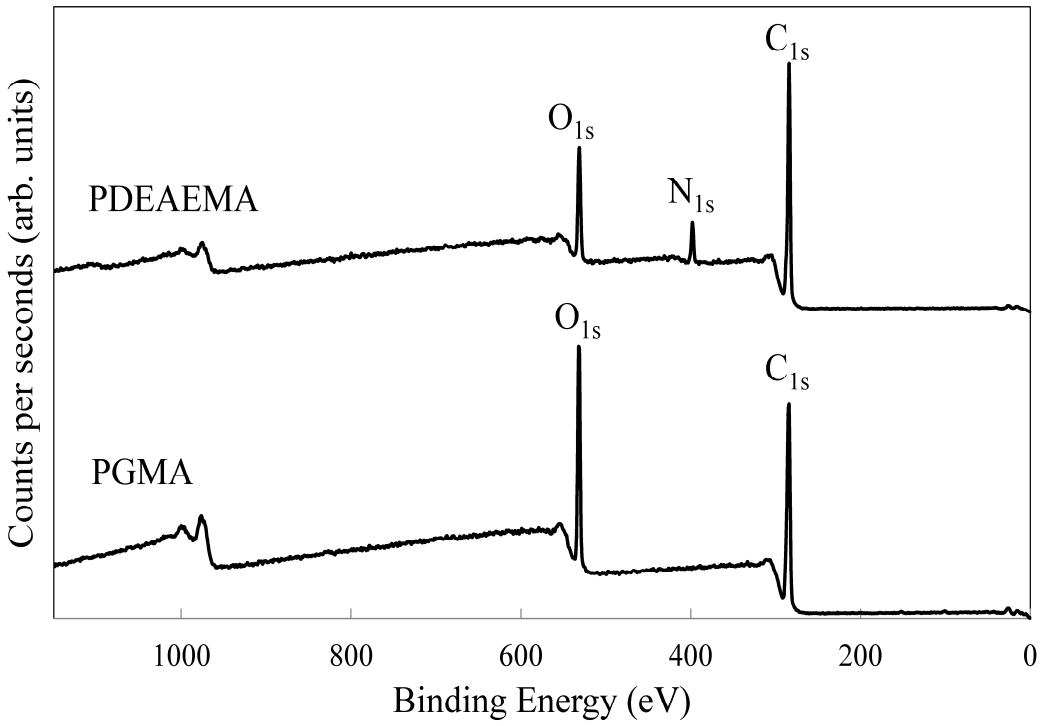
| Örnek İsmi | Besleme Kompozisyonları (GMA/DEAEMA) (sccm/sccm) | Yüzey Atomik Konsantrasyonları (%)[a] | | | Yüzey Kompozisyonu[b] (%) | | Bulk Kompoisyon[b] (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | O | N | PGMA | PDEAEMA | PGMA | PDEAEMA |
| PGMA | 1/0 | 69.9 | 29.7 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 |
| CO-1 | 1/0.1 | 72.5 | 27.2 | 0.35 | 96.6 | 3.4 | 98.0 | 2.0 |
| CO-2 | 1/0.25 | 72.3 | 25.4 | 2.3 | 76.4 | 23.6 | 79.3 | 20.7 |
| CO-3 | 1/0.5 | 72.5 | 23.7 | 3.8 | 56.5 | 43.5 | 61.6 | 38.4 |
| CO-4 | 1/1 | 72.9 | 21.9 | 5.2 | 36.5 | 63.5 | 49.5 | 50.5 |
| PDEAEMA | 0/1 | 74.9 | 17.4 | 7.7 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 100.0 |

### 4.1.1.1 Kaplanan P(GMA-DEAEMA) filmlerin XPS analizi

Silikon alttaş yüzeyine kaplanan homo ve kopolimer filmlerinin kimyasal yapısı X-ışınları Fotoelektron Spektroskopi (XPS) analizi (SPECS EA 300) ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan analizler sonucunda malzemeyi oluşturan atomların birbirlerine oranlarını veren genel tarama grafikleri ve kimyasal bağlanma enerji grafiklerini veren ham datalar elde edilmiştir.

Şekil 4.2'de biriktirilen PGMA ve PDEAEMA homopolimerlerinin XPS genel tarama spektrumları verilmiştir. GMA ($C_7H_{10}O_3$) ve DEAEMA ($C_{10}H_{19}NO_2$) monomerlerinin kimyasal formüllerinden beklenildiği gibi karbon ve oksijen pikleri her iki spektrumda da gözlenmiştir ve PDEAEMA'ın spektrumunda bir ilave azot piki görülmektedir. PGMA için yüzeydeki karbon/oksijen oranı yaklaşık 7:3 olarak bulunmuş olup, bu değer, PGMA'ın stokiyometrisine dayanan teorik oranla aynı değerdir. PDEAEMA için C/O/N oranı 10:2.3:1 olarak bulunmuştur. Bu oran ise DEAEMA'ın teorik atom oranları ile uyum içerisindedir. Yüzeyde oksijen artışı konsantrasyonu biriktirme sonrası sudan gelen nem ya da oksidasyondan kaynaklanan yüzey kirlilikleri yüzünden oldukça muhtemel bir durumdur. Görülen pikler malzemenin doğru bir şekilde kaplandığını kanıtlar niteliktedir. Kopolimer örneklerinin genel taramaları da yüzeylerdeki karbon/azot atom oranını tespit etmek için elde edilmiştir. Çizelge 4.2 karşılık gelen kaplama boyunca monomer besleme oranları ile birlikte XPS analizlerinden bulunan atomik oranı vermektedir. Bir kopolimer film kompozisyonunun

monomer besleme oranlarının değişimi ile ayarlanabildiği gözlenmiştir. GMA monomerinin akış hızı sabit tutulurken reaktör içerisindeki DEAEMA monomerinin artan akış hızı biriktirme boyunca GMA'a nazaran DEAEMA'ın kısmi basıncında artışa neden olur. DEAEMA'ın kismi basıncındaki bir artış biriktirme boyunca substrat yüzeyinde bu monomerin konsantrasyonundaki artışa da neden olduğundan daha çok DEAEMA monomerleri yüksek tersiyer amin içeriğine sahip polimer filmler oluşturacak şekilde GMA monomerleri ile reaksiyona girmektedir.




**Şekil 4.1.** PGMA ve PDEAEMA'ın XPS genel tarama spektrumu

Yüksek çözünürlüklü C1s, O1s ve N1s XPS taramaları da farklı kompozisyonlara sahip filmlerin kimyasal bağlanma durumlarını incelemek için alınmıştır. Genel taramada beklendiği üzere iCVD ile büyütülen PDEAEMA filminde oksijen, karbon ve azot elementleri görülürken; PGMA filminde oksijen ve karbon elementleri görülmektedir. PDEAEMA filminin N1s spektrumu 399.4 eV'luk bir bağlanma enerjisinde (BE) sadece tek bir pik bileşeni ile ifade edilebilmektedir. Bu pik PDEAEMA'ın tersiyer amin gruplarına atfedilmektedir (Xu ve ark., 2006; Beamson ve Briggs, 1992). Aynı pik her bir kopolimer film için aynı BE değerinde de gözlenmiştir. Bu durum PDEAEMA'ın hem homopolimer hem de kopolimer filmlerinde tersiyer amin fonksiyonelliğinin korunduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** Yüksek çözünürlüklü XPS tarama sonuçları

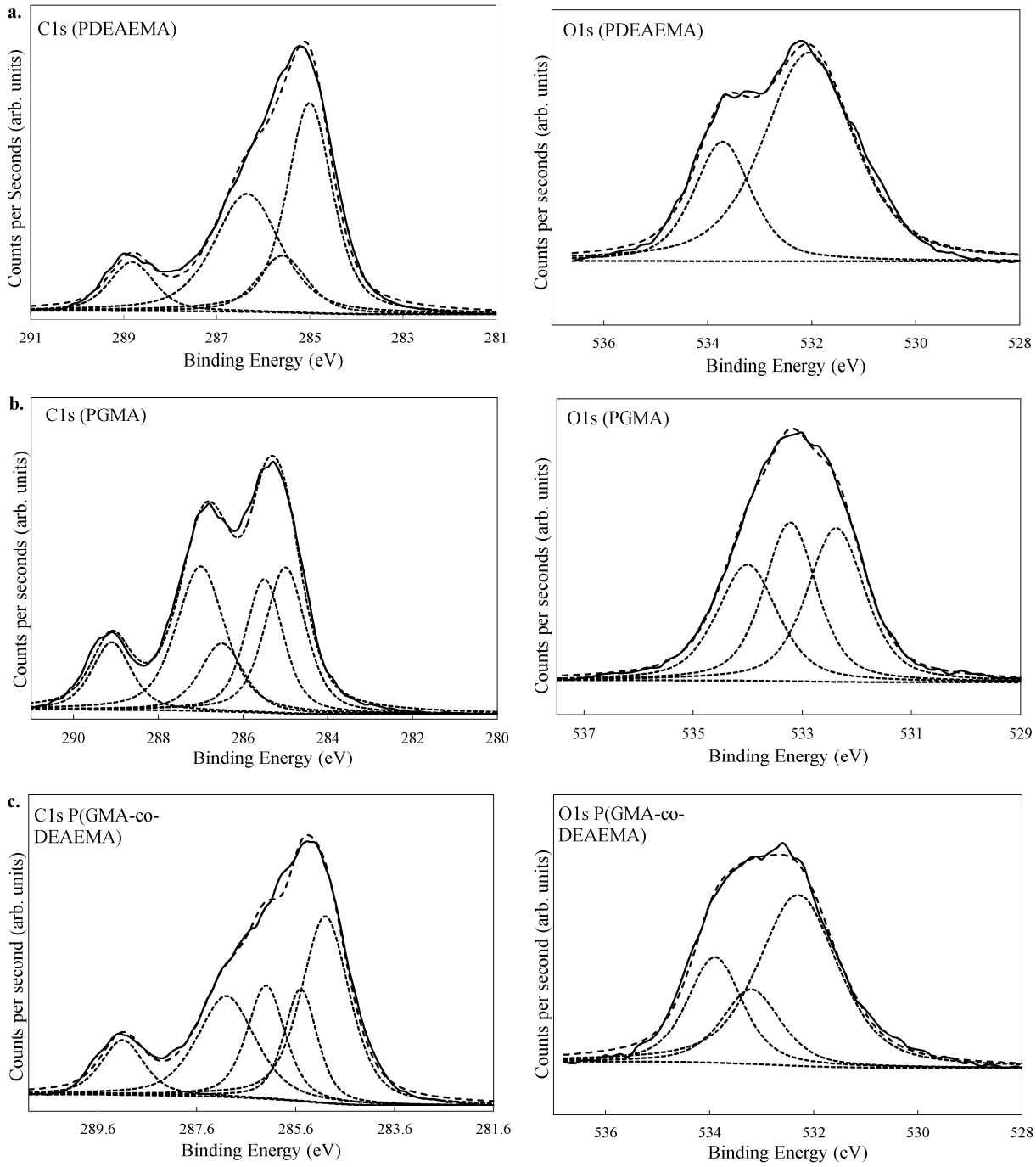
| Materyal | Çekirdek Seviyesi | Pik Numarası | Orijin | Bağlanma Enerjisi (eV) | Pik Alanı (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| PGMA | C1s | 1 | -$\underline{C}H_3$, -C-$\underline{C}H_2$-C- | 285 | 25 |
| | | 2 | -$\underline{C}$(CH3)-CO- | 285.5 | 21 |
| | | 3 | -O-$\underline{C}H_2$- | 286.7 | 13 |
| | | 4 | O-$\underline{C}$H-$\underline{C}H_2$-O | 287 | 29 |
| | | 5 | -$\underline{C}$=O | 289.1 | 11 |
| | O1s | 1 | O-C=$\underline{O}$ | 532.4 | 37 |
| | | 2 | $\underline{O}$-C=O | 533.9 | 29 |
| | | 3 | C-$\underline{O}$-C | 533.2 | 34 |
| PDEAEMA | C1s | 1 | -$\underline{C}H_3$, -C-$\underline{C}H_2$-C- | 285.3 | 43 |
| | | 2 | -$\underline{C}$(CH3)-CO- | 285.9 | 12 |
| | | 3 | -N-C, O-$CH_2$- | 286.6 | 35 |
| | | 4 | -$\underline{C}$=O | 289.1 | 10 |
| | O1s | 1 | O-C=$\underline{O}$ | 532.4 | 73 |
| | | 2 | $\underline{O}$-C=O | 533.9 | 27 |
| P(GMA-DEAEMA) | C1s | 1 | -$\underline{C}H_3$, -C-$\underline{C}H_2$-C- | 285 | 36 |
| | | 2 | -$\underline{C}$(CH3)-CO- | 285.5 | 15 |
| | | 3 | -O-$\underline{C}H_2$- | 286.2 | 17 |
| | | 4 | O-$\underline{C}$H-$\underline{C}H_2$-O | 287 | 23 |
| | | 5 | -$\underline{C}$=O | 289.1 | 9 |
| | O1s | 1 | O-C=$\underline{O}$ | 532.4 | 57 |
| | | 2 | $\underline{O}$-C=O | 533.9 | 24 |
| | | 3 | C-$\underline{O}$-C | 533.2 | 18 |

Şekil 4.3. spektrum çözümlemesi (dekonvolisyonu) ile birlikte PDEAEMA, PGMA ve PGMA-co-DEAEMA filmlerinin yüksek çözünürlüklü C1s ve O1s spektralarını vermektedir. Numuneler XPS çemberinde bir gece boyunca vakum altında tutularak safsızlıklarından arındırılmıştır. Her bir numune için ayrı ayrı ham XPS verileri elde edilmiş ve elde edilen veriler sonucu deneysel verileri en iyi karşılayan bağlanma enerjisi değerleri eğri uydurma yöntemi ile bulunmuştur.

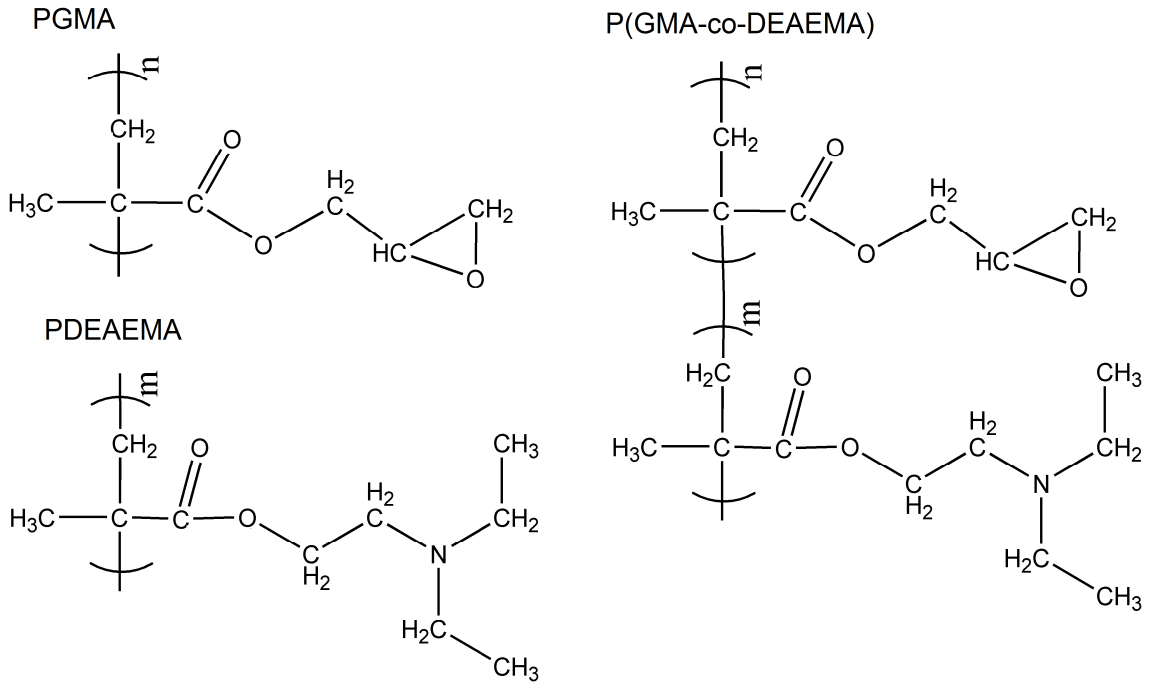
PGMA filminin yüksek çözünürlüklü C1s ve O1s XPS taramalarında beş farklı karbon türü ve 3 farklı oksijen türü görülmektedir (Beamson ve ark., 1992; NIST, 2003). Epoksid gruplarının yüzdesi PGMA için C1s diyagramındaki pik alan oranlarından hesaplanmış ve %29.5 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu oran PGMA'ın çözelti

polimerizasyonu için daha önce rapor edilmiş değerler ile uyum içersindedir (Beamson ve ark., 1992).

PDEAEMA fiminin C1s ve O1s XPS taramalarında sırasıyla dört farklı karbon türü ve iki farklı oksijen türü görülmüştür (Şekil 4.3). P(GMA-DEAEMA) filminin yüksek çözünürlüklü taramasının spektrum çözümlemesi PGMA'ınkine benzerdir. Fakat pik alanları PGMA için bulunan değerlerden farklılık göstermiştir. Kopolimer filmlerin kimyasal yapısından da beklenildiği üzere -N-C ve O-$CH_2$- sinyallerinin pik alanı PDEAEMA'a nazaran azalırken, epoksi halka karbonları PGMA'a kıyasla azalmıştır. PDEAEMA'ın yüksek çözünürlüklü C1s taramasında diğer sinyaller varken oksiran halka karbonlarının bir katkısı yoktur. Beklenildiği üzere P(GMA-DEAEMA)'ın O1s sinyalleri üç eğri ile uyarlanmıştır. PGMA ile kıyaslandığında kopolimerdeki C-O-C sinyalinin pik alanının kopolimerde daha düşük olduğu ve oksiran halka oksijenlerinin sinyalinin PDEAEMA'ın yüksek çözünürlüklü O1s taramasında olmadığı görülmüştür. Şekil 4.4'de PGMA, PDEAEMA ve P(GMA-DEAEMA)'ın kimyasal yapıları verilmiştir.




**Şekil 4.3.** (a) PDEAEMA; (b) PGMA; (c) P(GMA-DEAEMA)'ın spektrum çözümlemeleri ile birlikte yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları




**Şekil 4.4.** PGMA, PDEAEMA ve P(GMA-DEAEMA)'ın kimyasal yapıları

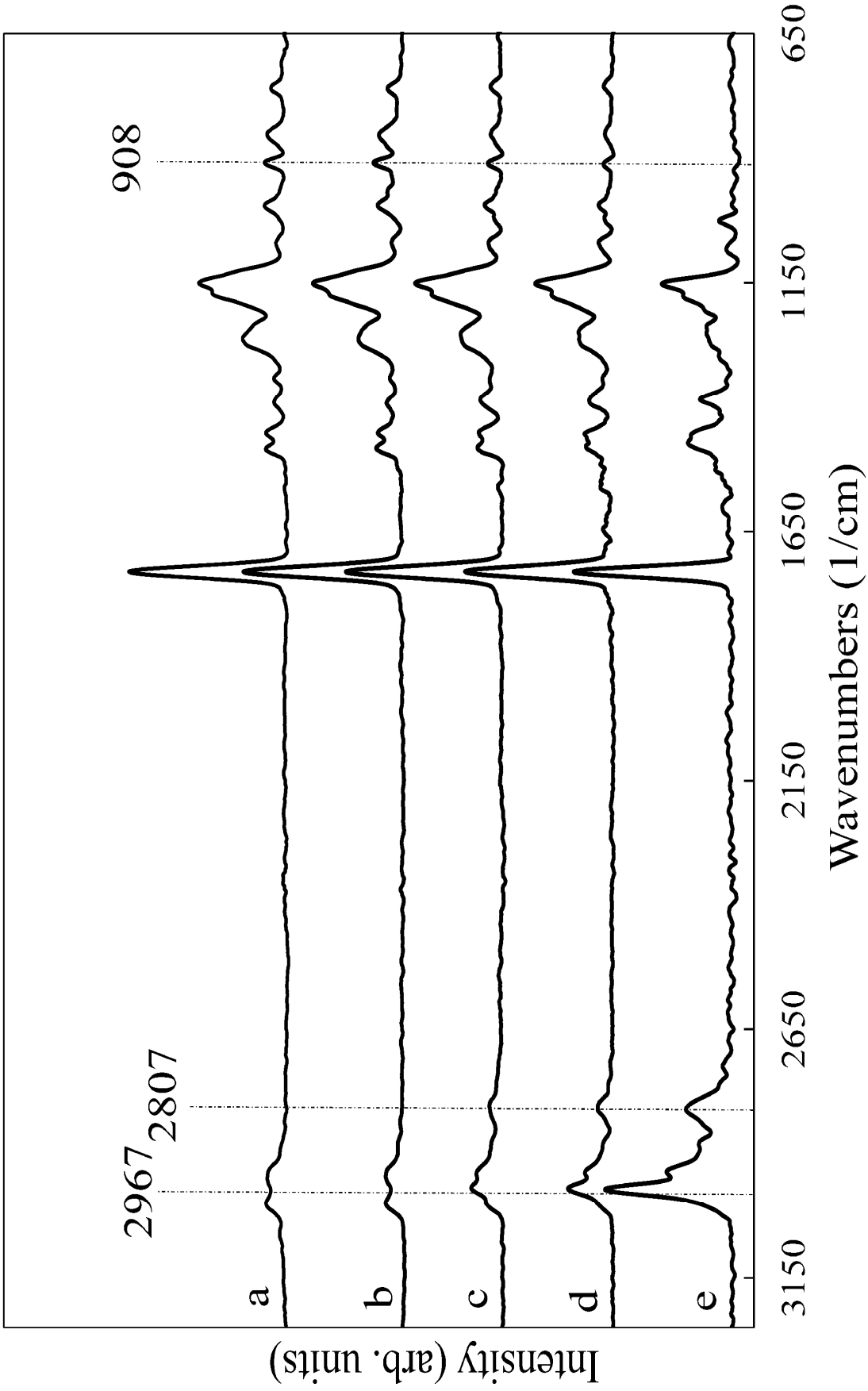
### 4.1.1.2 Kaplanan homo ve kopolimer ince filmlerin FTIR analizi

Kaplanan filmlerin kimyasal yapısı aynı zamanda FTIR spektrofotometre ile de açığa çıkarılmıştır. FTIR analizleri için silikon alttaş (1 μm kalınlık) üzerinde homopolimer (PGMA ve PDEAEMA) ve değişen kompozisyonlarda kopolimer filmler kaplanmıştır. Bu kalınlıkta film oluşumu için, Çizelge 3.3'deki deney koşulları kullanılarak kaplamalar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Silikon alttaş üzerindeki homo ve kopolimer ince filmlerin FTIR analizi için, alttaş doğrudan örnek haznesine konmuş ve transmisyon modunda analiz yapılmıştır. Şekil 4.5'de kaplanan homopolimerlerin ve farklı kompozisyonlara sahip P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Sentezlenen iCVD polimerlerinin spektrumları sadece monomer spektrumunda olan C=C çift bağlarına ait pikleri içermemektedir (Gunzler ve Gremlich, 2002; Karaman ve Çabuk, 2012). Bu doymamış C=C çift bağları üzerinden polimerizasyonun ilerlediğini kanıtlamaktadır. Tüm spektrumlarda metakrilatlara ait karakteristik absorbans pikleri gözlenmiştir:

- ✓ 3100-2800 $cm^{-1}$ arasında C-H gerilme bağı,
- ✓ 1730 $cm^{-1}$'de C=O bağı,
- ✓ 1500-1350 $cm^{-1}$'de C-H eğilme bağı ve

- ✓ 1240-1275 $cm^{-1}$'de C-O gerilme bağı gözlenmiştir (Gunzler ve Gremlich, 2002).

PGMA'ın spektrumunda 907, 848 ve 760 $cm^{-1}$'deki pikler karakteristik epoksid grup adsorpsiyon bandlarına ait piklerdir (Mao ve Gleason, 2004). Farklı C-H titreşimlerine ait 2967, 2949 ve 2807 $cm^{-1}$ 'deki pikler $-N(C_2H_5)_2$ fonksiyonel grubuna aittir. Kopolimer filmlerin spektrumları hem GMA hem de DEAEMA bileşenlerinin katılımını gösteren hem epoksi hem de tersiyer amin gruplarının karakteristik piklerini göstermektedir.




**Şekil 4.5.** (a) PGMA; (e) PDEAEMA; (b. CO-1, c.CO-3, d. CO-4) farklı kompozisyonlara sahip P(GMA-DEAEMA) filmlerinin FTIR absorbans spektrumları (Herbir film kalınlığı: 1 μm)

FTIR spektraları GMA ve DEAEMA bileşenlerinde aynı C=O bağı osilatör katsayısı varsayımı yapılarak Beer-Lambert eşitliği kullanımı ile filmlerin yığın kompozisyonlarını analiz etmek için de kullanılmıştır (Lin-Vien ve ark., 1991). Filmdeki DEAEMA'ın mol kesri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

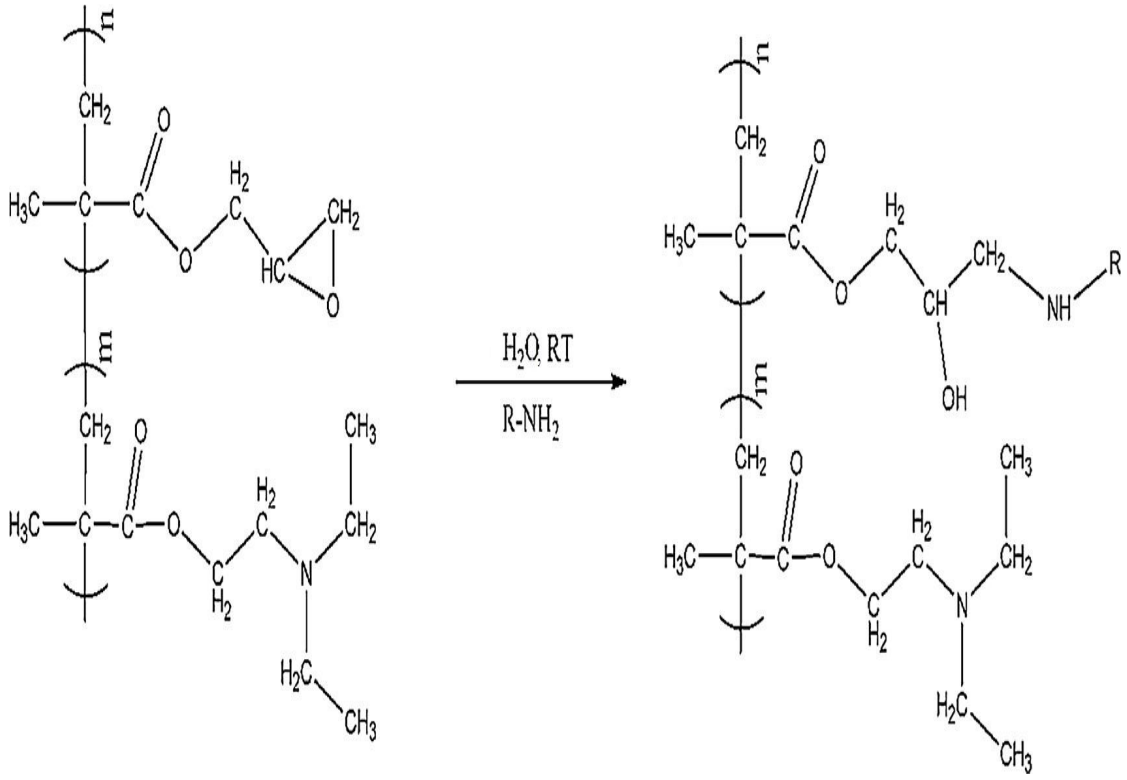
$$f_{PDEAEMA} = 1 - \left(\frac{A_{1730}}{A_{908}}\right)_{PGMA} \left(\frac{A_{908}}{A_{1730}}\right)_{P(GMA\text{-}DEAEMA)} \qquad \text{(Denklem 4.1)}$$

Bu denklemde $A$ epoksi (908 $cm^{-1}$) ve C=O (1730 $cm^{-1}$) absorpsiyon piklerinin altında kalan alandır. Sonuçların verildiği Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere FTIR spektrumu kullanarak Beer-Lambert eşitliğinden hesaplanan yüzeydeki PDEAEMA yüzdeleri, XPS sonuçları ile elde edilen yığındaki yüzdesinden daha yüksektir. Mao ve Gleason (2006) PGMA'ın florinlenmiş kopolimer filmlerinin iCVD birikimi için benzer bir durum gözlemlemişlerdir ve yüzeye florin yığılımını farklı XPS örnek derinliklerinden F/C oranının hesaplanması ile kanıtlamışlardır. Yığılım için itici gücün bir polimer karışımındaki bileşenlerin yüzey enerjileri arasındaki fark olduğu ve düşük yüzey enerjisine sahip bileşenin tüm sistemin toplam yüzey enerjisini düşürmek için yüzeye yığıldığı bilinmektedir (Affrossman ve ark., 1999). Düz silikon alttaş üzerinde PDEAEMA ve PGMA filmlerinin su temas açısıları sırasıyla $82\pm3^0$ ve $64\pm2^0$ olarak ölçülmüştür. Bu yüzden yüzeydeki PDEAEMA'ın yüksek konsantrasyonu polimer hava arayüzüne düşük yüzey enerjili amin türlerinin yığılımı ile açıklanabilir.

### 4.1.2 Kaplama sonrası modifikasyon deneyleri

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin epoksi grup dönüşümleri boyunca biriktirme sonrası modifikasyon deneyleri nükleofil olarak anilin kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon deneyleri için kaplı silikon alttaşlar (film kalınlıkları: 200 nm) oda sıcaklığında 1.0 M anilinin sulu çözeltisine daldırılmıştır. Epoksid gruplarının dönüşümü zamanın bir fonksiyonu olarak FTIR spektroskopisi ile gözlenmiştir. Şekil 4.7 aynı kopolimer filmin anilinle işleme tabi tutulması boyunca farklı sürelerde elde edilen spektraları ile birlikte biriktirilen bir kopolimer filmin FTIR spektrumunu göstermektedir.

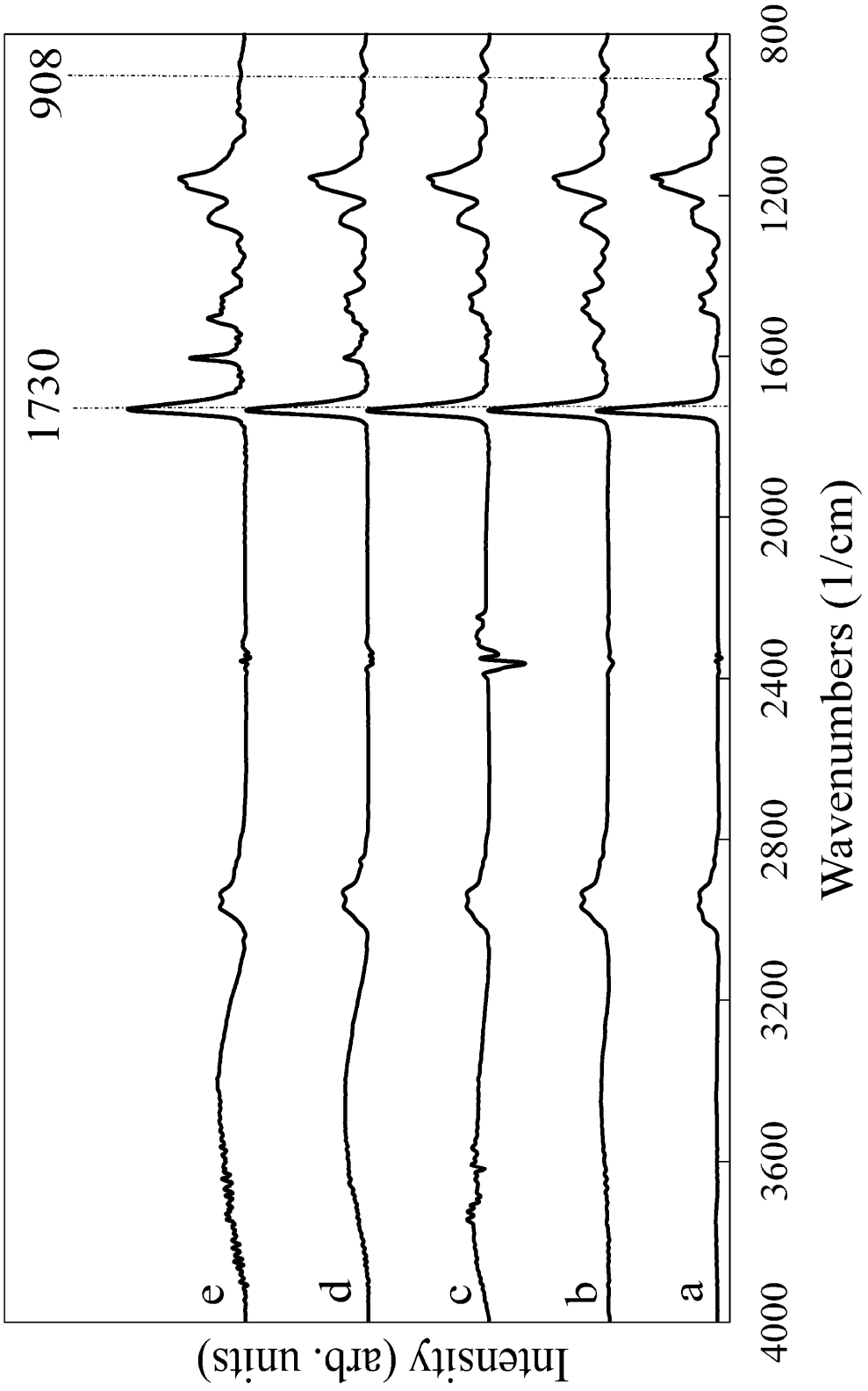



**Şekil 4.6.** P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmlerin biriktirme sonrası anilin ile modifikasyonu

FTIR spektrasından yığındaki biriktirilen filmin %10 DEAEMA birimi içerdiği tespit edilmiştir. 3200 ve 3700 $cm^{-1}$ arasındaki geniş hidroksil bağlarının varlığı ve 908 $cm^{-1}$'deki epoksi pikinin şiddetindeki düşüş oda sıcaklığında 30 dk kadar düşük reaksiyon süresinde halka açılma reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. 1648 ve 1603 $cm^{-1}$'de gözlenen absorpsiyon pikleri anilinin aromatik kısmındaki gerilmelere bağlanmaktadır. Aynı modifikasyon prosedürü PGMA homopolimer ince film (200 nm kalınlıkta) için uygulanmış ve 12 saate kadar süren reaksiyon süresi ile sadece % 5 civarı bir dönüşüm elde edilmiştir. Literatürde PGMA'ın benzer bir modifikasyon prosesi 60°C sıcaklıkta etanolde gerçekleştirilmiş ve 4 saatlik işlem süresi ile %52 epoksid gruplarının dönüşümü gözlenmiştir (Allmer ve ark., 1989). Bu çalışmada farklı reaksiyon sürelerindeki dönüşümler sırasıyla 908 $cm^{-1}$ and 1730 $cm^{-1}$'deki epoksid ve karbonil gruplarına ait karakteristik piklerin altındaki alan kullanılarak aşağıda verilen Denklem 4.2 'deki gibi hesaplanmıştır.

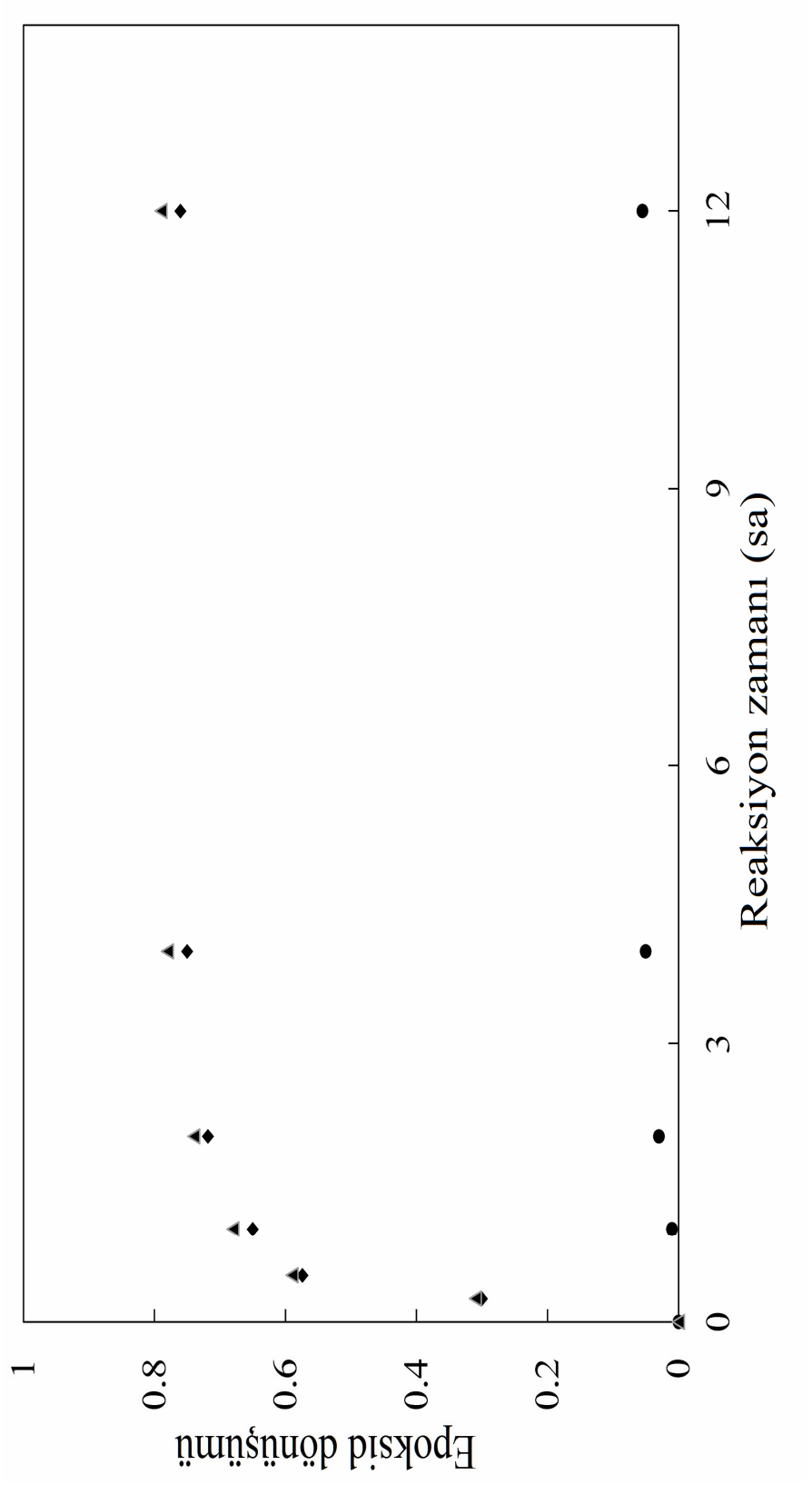
$$\text{Dönüşüm} = 1 - [(A_{1730} / A_{908})_{t0} (A_{908} / A_{1730})_t] \qquad \text{(Denklem 4.2)}$$

Burada $A$ epoksi (908 $cm^{-1}$) ve C=O (1730 $cm^{-1}$) absorpsiyon piklerinin altında kalan alandır.



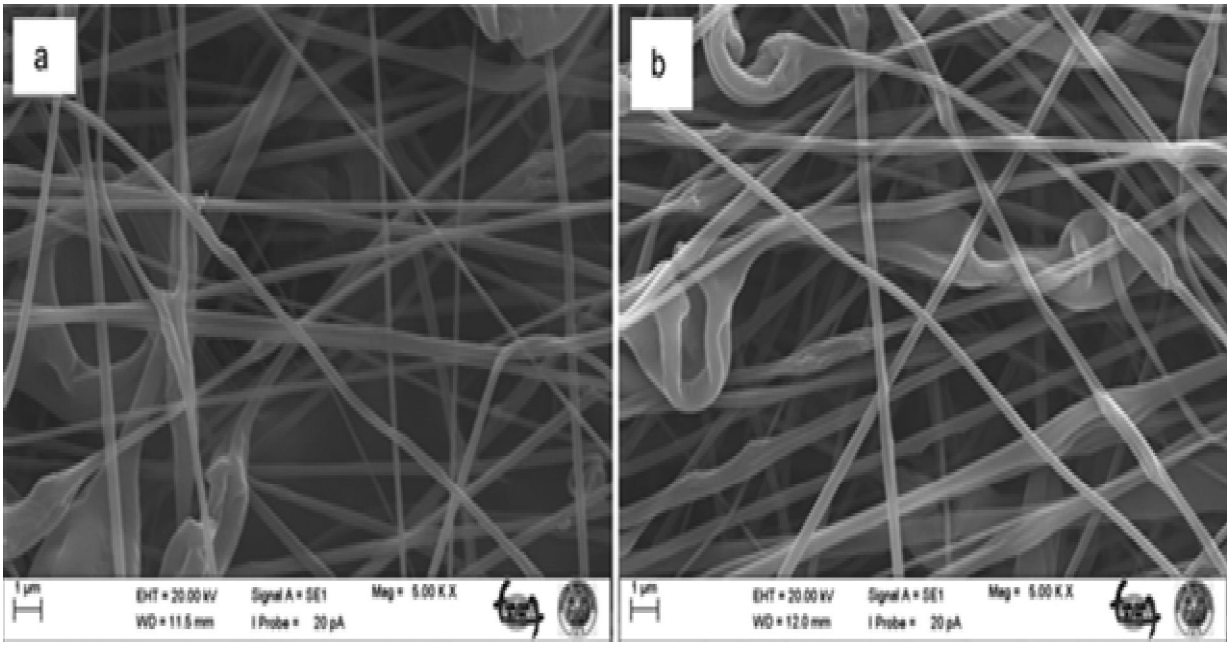

**Şekil 4.7.** P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmlerin (10% DEAEMA) (a) iCVD birikiminden sonra; (b) 30 dk işlemden sonra; (c) 1 saat işlemden sonra; (d) 2 saat işlemden sonra alınan FTIR absorbans spektrumları (herbir filmin kalınlığı: 200 nm)

Şekil 4.8 PGMA homopolimerlerinin ve P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmlerinin epoksid dönüşümünü göstermektedir. Kopolimer filmdeki tersiyer amin fonksiyonelliğinin varlığının modifikasyon reaksiyonlarının hız ve derecesini önemli ölçüde artırdığı Şekil 4.8'de açıkça görülmektedir. Modifikasyon prosesinin ilk iki saati içinde P(GMA-DEAEMA) filmlerinin epoksid gruplarının yaklaşık olarak %72'si nükleofil ile reaksiyon vermiştir ve reaksiyon hemen hemen %76'lık bir dönüşüm değeri ile 4 saat sonra tamamlanmıştır. Ayrıca yapılan deneylerde kalın filmler (1μm) için daha düşük dönüşüm değerleri gözlenmiştir. Halka açılma reaksiyonundan sonra yeni hidroksil gruplarının oluşumu nükleofil çözeltisinin biriktirilen filmler içine nüfuz etmesi gibi modifiye edilen filmin şişme davranışını geliştirmektedir. Daha kalın filmler için girişim derinliği film kalınlıklarından daha düşük olabilmekte ve bu epoksid dönüşümünün tamamlanamamasına neden olmaktadır. Ayrıca epoksid dönüşüm hızı ve derecesi kopolimer filmlerdeki DEAEMA birimlerinin artan miktarları ile çok az bir artış göstermektedir.




**Şekil 4.8.** 1,0 M anilin için oda sıcaklığında modifikasyon süresinin bir fonksiyonu olarak epoksid dönüşümü (● PGMA homopolimer, ▲10% DEAEMA içeren P(GMA-DEAEMA) kopolimer, ♦ 25% DEAEMA içeren P(GMA-DEAEMA) kopolimer, tüm filmlerin kalınlıkları: 200 nm)

iCVD metodu ile çözelti teknikleri ile gözlemlemenin zor olduğu çeşitli substratlar üzerinde konformal ince polimer filmlerin birikimi sağlanabilmektedir. Çözelti faz metodları ile kıyaslandığında iCVD kuru ve düşük sıcaklık prosedürü olduğu için kırılgan substratların yüzey morfolojisini bozmamaktadır. iCVD prosesinin konformalliğini ve zarar vermeyen doğasını gözlemlemek için P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmi elektroeğirme yöntemi ile aluminyum folyo üzerine kaplanmış PMMA fiber mat yüzey üzerine biriktirilmiştir. Fiber yüzeylerin biriktirmeden önceki ve sonraki taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Biriktirilen filmlerin kırılgan fiberlerin yapısında bir değişime neden olmadığı ve kaplamanın oldukça konformal olduğu açıkça görülmektedir.




**Şekil 4.9.** (a) PMMA fiber matların; (b) iCVD ile P(GMA-DEAEMA) kaplı PMMA fiber matların SEM görüntüleri

## 4.2 Cr (VI)'nın Seçici Transportu için iCVD ile P(GMA-DEAEMA) İnce Film Kompozit Membranların Üretilmesi

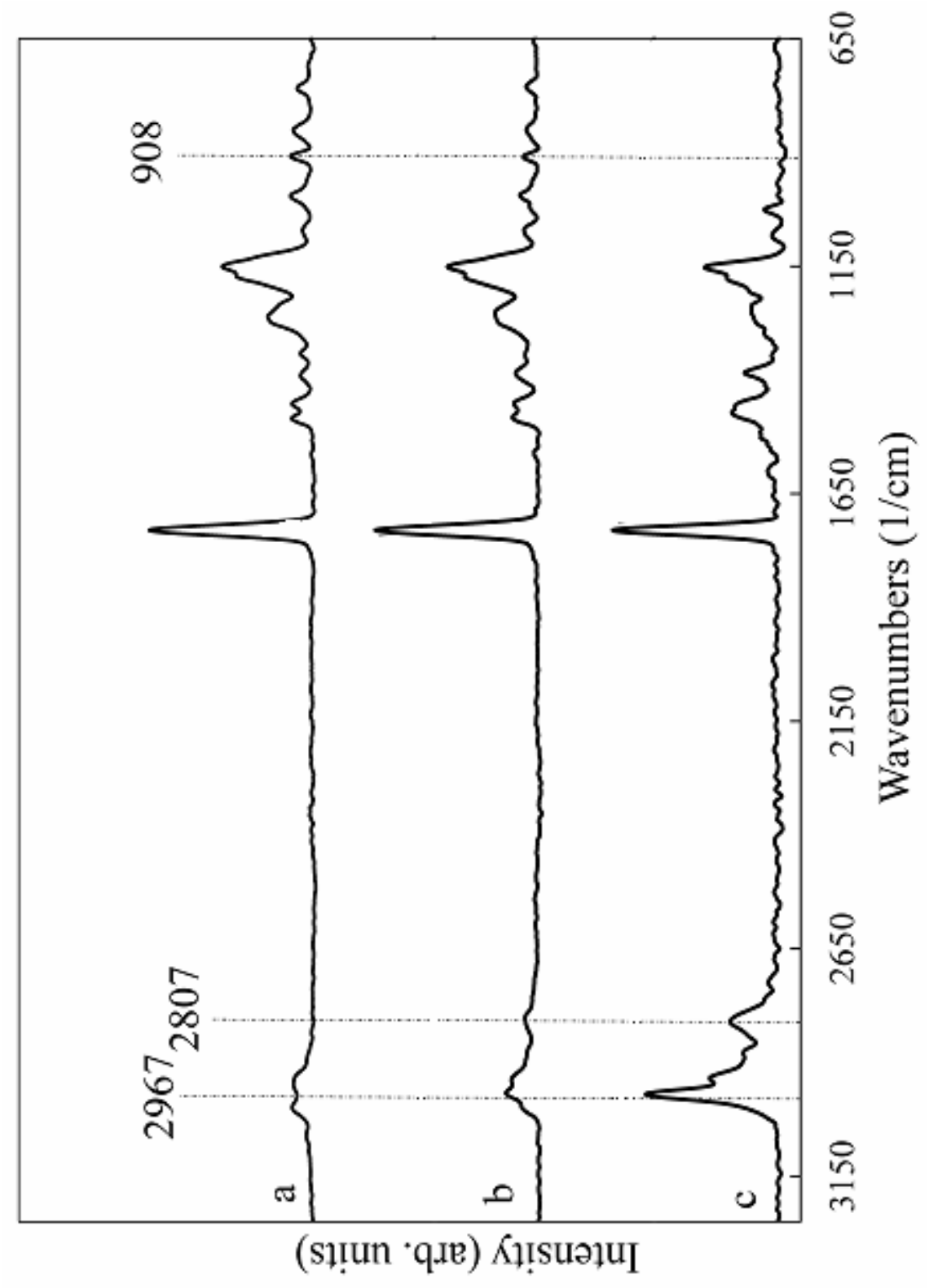
### 4.2.1 iCVD yöntemi ile P(GMA-DEAEMA) ince film kompozit membranların hazırlanması

P(GMA-DEAEMA) TFC membranlar hazırlamak için homopolimerler (PGMA, PDEAEMA) ve P(GMA-DEAEMA) kopolimer ince filmler, iCVD metodu ile GMA ve DEAEMA monomerlerinin mol kesirleri ayarlanarak silikon alttaş ve hollytex destek maddesi üzerinde 1 µm kalınlığında başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmler sentezlemek için uygulanan optimum parametreler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Lazer interferometre ile fim kalınlıklarının gerçek zamanlı ölçümü biriktirme hızının 50 nm/dk olduğunu göstermiştir.

**Çizelge 4.4.** P(GMA-DEAEMA) kopolimer filmler biriktirmek için uygulanan optimum deneysel parametreler

| Reaktör basıncı (Torr) | Sıcaklık ($^oC$) | | Akış hızı (sccm) | | | Biriktirme hızı (nm/dk) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | filament | substrat | GMA | DEAEMA | TBPO | |
| 0.35 | 280 | 25 | 0.5 | 0.25 | 1.0 | 50 |

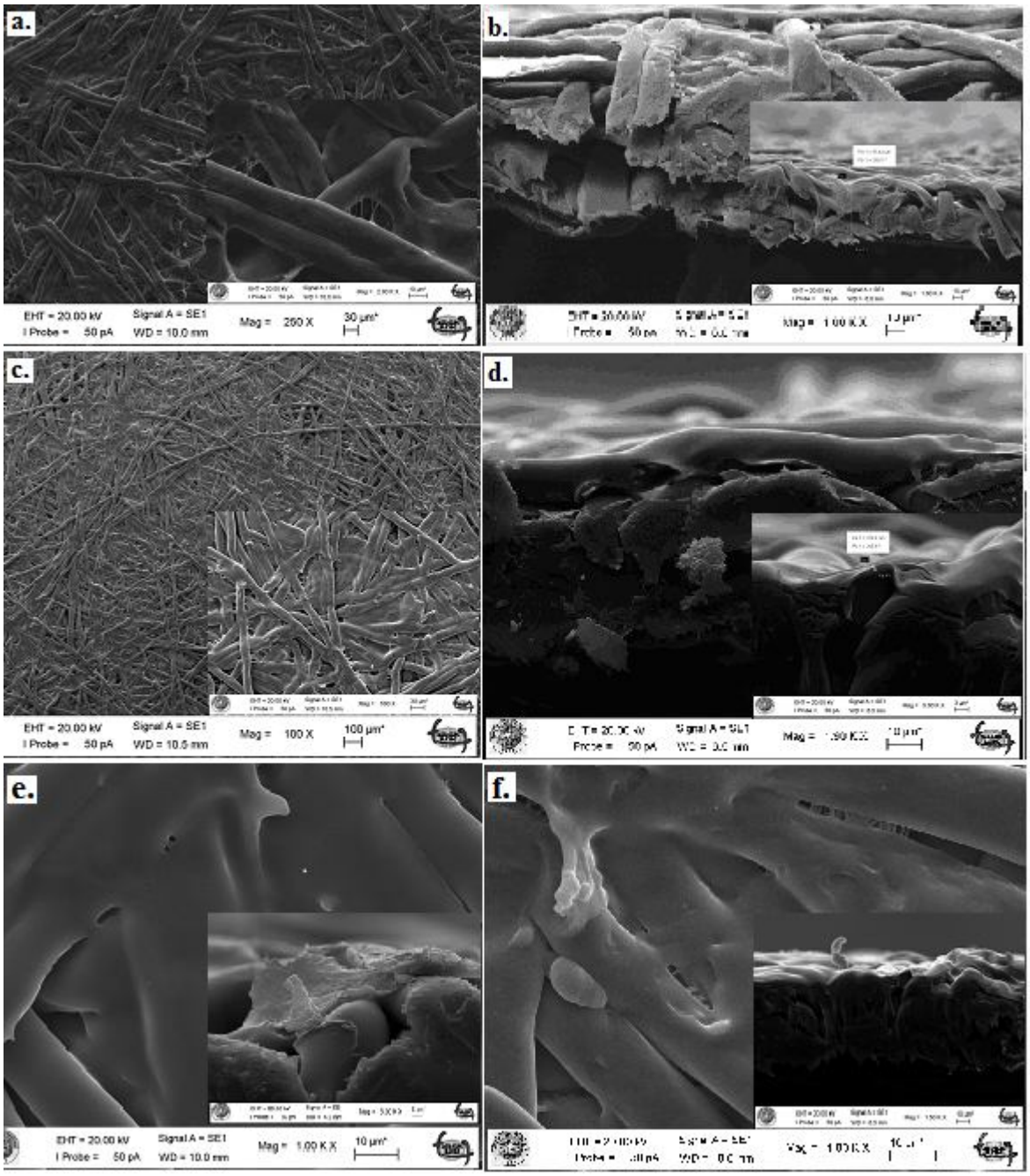
Biriktirilen homo ve kopolimer ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR spektrofotometresi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.10 homopolimer ve kopolimer filmlerin FTIR spektrasını göstermektedir. iCVD ile sentezlenen polimer filmlerin spektraları sadece monomer spektrumunda varolan C=C bağlarına ilişkin pikleri içermemektedir. Bu durum polimerleşmenin doymamış C=C bağları üzerinden ilerlediğinin bir ispatıdır (Gunzler ve Gremlich, 2002). Tüm spektralarda metakrilatlara ait karakteristik absorbans pikleri gözlenmektedir. 3100-2800 $cm^{-1}$ arasında C-H gerilme bağı, 1730 $cm^{-1}$ arasında C=O bağı, 1500-1350$cm^{-1}$ arasında C-H eğilme bağı ve 1240 and 1275 $cm^{-1}$arasında C-O gerilme bağı görülmektedir (Barbey ve Klok, 2010). 907, 848 ve 760 $cm^{-1}$'deki pikler karakteristik epoksid grup adsorpsiyon bantlarına bağlanmaktadır (Mao ve Gleason, 2004). Farklı C-H titreşimlerine ait 2967, 2949 and 2807 $cm^{-1}$'deki pikler $–N(C_2H_5)_2$ gruplarının varlığına dayandırılmaktadır. Kopolimer filmin spektrası; GMA ve DEAEMA bileşenlerinin katılımını gösteren hem tersiyer amin gruplarının hem de epoksi gruplarının karakteristik piklerini taşımaktadır.




**Şekil 4.10.** iCVD ile hazırlanan (a) PGMA; (b) P(GMA-DEAEMA); (c) PDEAEMA ince filmlerin FTIR spektrumları

FTIR spektraları GMA ve DEAEMA bileşenlerinde aynı C=O bağı osilatör katsayısı varsayımı yapılarak Beer-Lambert eşitliği kullanımı ile filmlerin yığın kompozisyonlarını analiz etmek için de kullanılmıştır. Filmdeki DEAEMA ve GMA'ın yığın kompozisyonları (%) Denklem 4.1. kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla 43.5 ve 56.5 olarak bulunmuştur. GMA'ın mol kesri DEAEMA'ın mol kesrinin yaklaşık 1.3 katı değerinde olduğu görülmüştür.

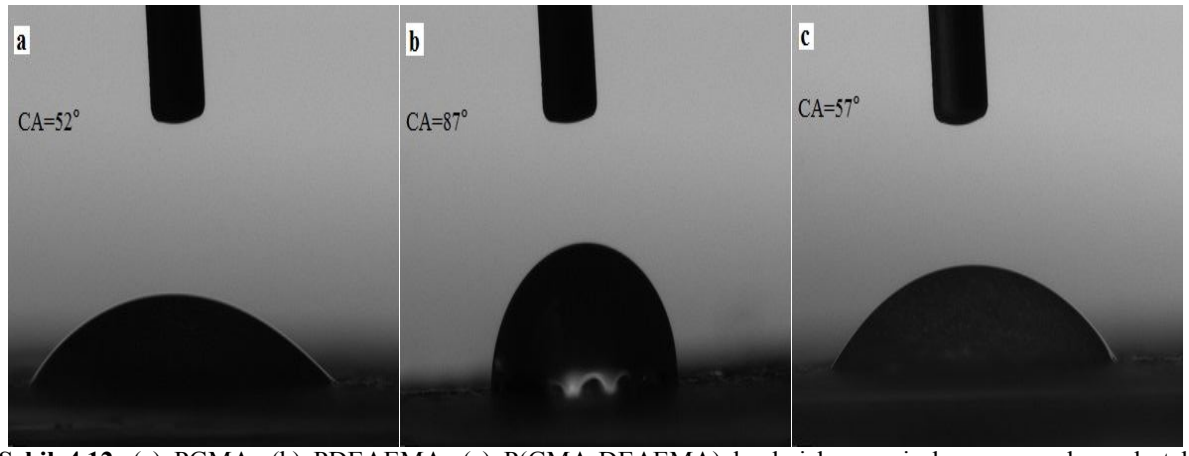
Şekil 4.11 homo ve kopolimer ince film ile kaplı ve kaplanmamış membran desteklerin yüzey ve kesitsel SEM görüntülerini sunmaktadır. TFC membran yüzeyleri incelendiğinde destek membran üzerine P(GMA-DEAEMA)'ın katılımı ile daha aralıksız ve yoğun olduğu görülmektedir. Kaplanmamış membran destek malzemesindeki fiberlerin gözenek içlerinin dolduğu devamlı bir film gözlenmiştir (Şekil 4.11-a,c). Benzer durum PGMA ve PDEAEMA kaplı membran destek maddesi yüzeyinde de gözlenmektedir (Şekil 4.11-e,f)).




**Şekil 4.11.** Ticari olarak elde edilebilir membran destek yüzeyinin (a) üst-bakış; (b) yan-kesit; (c) P(GMA-DEAEMA) kaplı membran destek yüzeyinin (c) üst-bakış; (d) yan-kesit; (e) PGMA kaplı membran destek yüzeyin ve (f) PDEAEMA kaplı membran destek yüzeyin SEM görüntüsü

Temas açısı ölçümleri iCVD kaplama prosesi sonrasında kaplı membran desteklerin yüzeyinin kimyasal yapısının belirlendiği başka bir yoldur. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere substrat yüzeylerdeki kimyasal türlerin serbest enerjilerine göre yüzeylerin su temas açısı değerleri önemli ölçüde değişmektedir. Membran destekler üzerinde PGMA ve PDEAEMA homopolimer kaplamalarda sırasıyla $52^{o}$ ve $87^{o}$ 'lik temas açısı değerleri ölçülürken kopolimer kaplama için bu iki değer arasında bir temas açısı değeri ölçülmüştür.

Gözlenen temas açısı değerleri substrat yüzeyinde amin türlerinin artması ile artış göstermiştir. Benzer bulgular Arslan ve ark., 2009 yılında yapmış oldukları bir çalışmada da gözlenmiştir.




**Şekil 4.12.** (a) PGMA; (b) PDEAEMA; (c) P(GMA-DEAEMA) kaplı işlenmemiş kumaş membran destek üzerinde su damlacıklarının (4 µL) görüntüleri

### 4.2.2 TFC membranlar ile Cr(VI) transport çalışmaları

Çalışmada kromat iyonunun transportu üzerine besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun, membran kalınlığının, alıcı fazdaki HCl konsantrasyonunun ve besleme fazı pH'sının etkileri araştırılmıştır. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutularak seçilen değişkenin transport üzerine etkisi incelenmiştir. Bütün çalışmalar 25$^{o}$C ve 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca membranın As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) metallerine karşı seçiciliği araştırılarak kararlılık çalışması yapılmıştır. Son olarak çalışmanın uygulanabilirliği araştırılmış ve bunun için elektrokaplamacılıkta kullanılan ve bol miktarda Cr(VI) içeren atık çözeltideki Cr(VI)'nın geri kazanılması çalışması yapılmıştır.

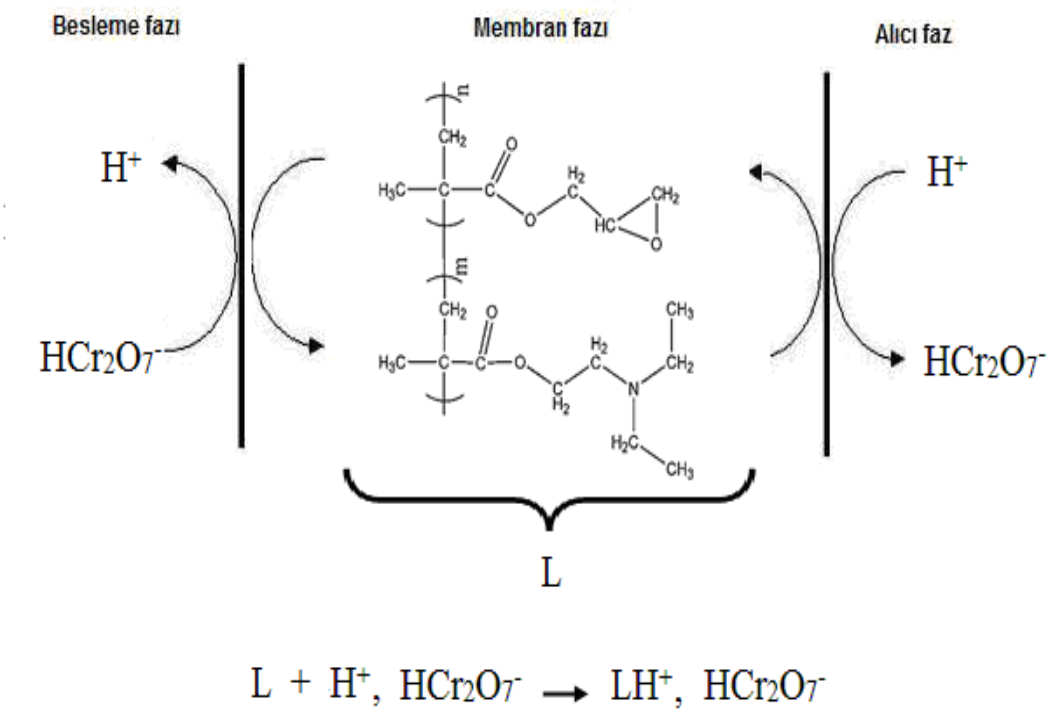
#### 4.2.2.1 Besleme fazı pH'ının etkisi

Cr(VI)'nın transportu üzerine besleme fazının pH'sının etkisini incelemek amacıyla amacıyla pH değeri, 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 ve 5.0'e ayarlanarak taşıma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

Sonuçlar maksimum Cr(VI) iyonları transportunun pH 2.0'de olduğunu göstermektedir. P(GMA-DEAEMA) TFC membran kullanarak tahmin edilen taşıma mekanizması Şekil 4.13'de verilmiştir. Taşıma mekanizması başlıca üç temel aşamadan oluşmaktadır:

- ✓ Besleme çözeltisi membran ara yüzeyinde Cr(VI)-P(GMA-DEAEMA) kompleks oluşumu,
- ✓ Cr(VI)-P(GMA-DEAEMA) kompleksinin membran içinde difüzyonu ve
- ✓ Kompleksin membran-alıcı çözelti ara yüzeyinde bozulması (de-kompleks oluşumu) ve Cr(VI)'un alıcı faza geçmesidir (Mulder, 1996).

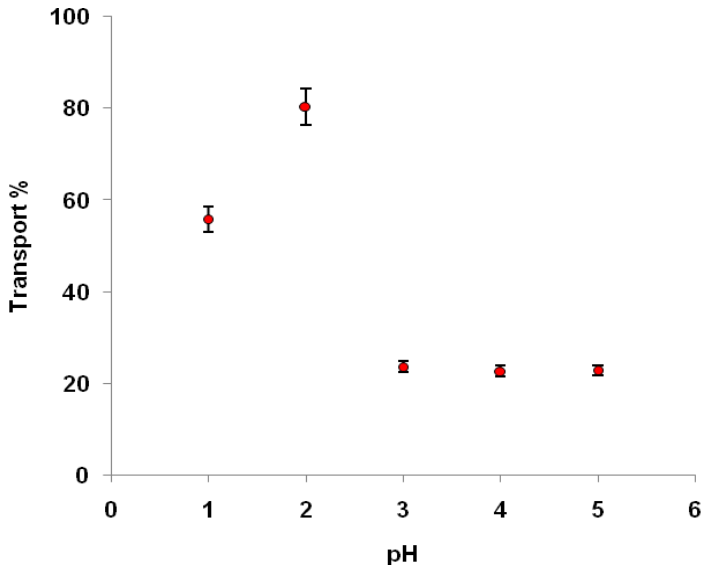
Yukarıda açıklanan taşıma mekanizması, "kolaylaştırılmış taşıma" olarak adlandırılmaktadır. Taşımada itici kuvvet besleme ve alıcı çözeltilerindeki $H_3O^+$ konsantrasyonu farkıdır (Gardner ve ark., 2004; Alpoğuz ve ark., 2010).




**Şekil 4.13.** P(GMA-DEAEMA) TFC membran ile Cr(VI)'nın tahmin edilen transport mekanizması

Cr(VI)'nın maksimum transportu için besleme çözeltisi pH'sı 2.0'dir. Şekil 4.13'de Cr(VI)'nın transportu için önerilen mekanizmada asidik ortamda P(GMA-DEAEMA)'ın epoksi ve amin grupları üzerinden Cr(VI) kolaylıkla alıcı faza transfer edilmektedir. Asidik

ortamda P(GMA-DEAEMA)'ın amin ve epoksi grupları deprotonlanarak pozitif yüklü yapıyı oluştururlar. Böylece Cr(VI) iyonik forma geçerek P(GMA-DEAEMA)-Cr(VI) kompleksi oluşur. Cr(VI) bu kompleks oluşumu ile çekip alınmıştır. Burada Cr(VI) iyonlarının difüzyonu için itici güç alıcı ve besleme pH'ları arasındaki farktır. Besleme fazının pH'sı 2.0 iken P(GMA-DEAEMA) arayüzeyinde en iyi kompleks oluşumu gerçekleşmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada Cr(VI) iyonlarının etkin transportu alıcı fazın pH'sının besleme fazın pH'sından daha yüksek olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir (Tor ve ark., 2009). Ancak TFC membran ile Cr(VI)'nın etkin transportu alıcı fazın pH'sının besleme fazının pH'sından daha düşük olduğu durumda gözlenmiştir. Bölüm 4.2.1'de açıklandığı üzere film yüzeyindeki GMA'ın kompozisyonu DEAEMA'ınkinin yaklaşık 1.3 katı değerindedir. Hem asidik ortamda gerçekleşen epoksi açılımı ile hem de yapıda bol miktarda bulunan karbonil gruplarından ötürü membran yüzeyi asidik karaktere sahiptir. Bu yüzden alıcı fazın pH'sının besleme fazına göre düşük olması membran yapısı asidik karakterde olduğu için Cr(VI)'nın alıcı faza çekip çıkarılmasında herhangi bir engel teşkil etmemiştir.

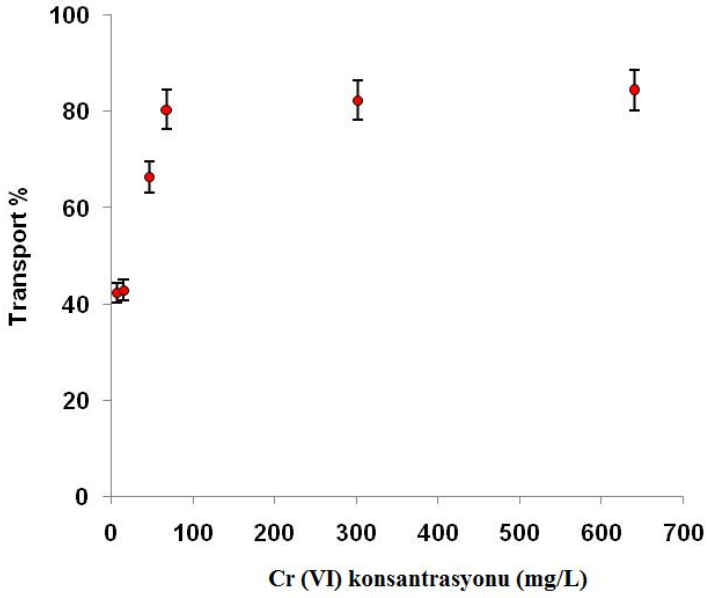



**Şekil 4.14.** TFC membranın boyunca Cr(VI) transportu üzerine besleme fazının başlangıç pH'sının etkisi (besleme fazı: $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ Cr(VI), alıcı faz: 3.0 mol $L^{-1}$ HCl, membran kalınlığı:1000 nm)

### 4.2.2.2 Besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi

Taşıma üzerine Cr(VI)'ın konsantrasyonunun etkisini incelemek için sırasıyla $1x10^{-2}$, $5x10^{-3}$, $1x10^{-3}$, $5x10^{-4}$, $2x10^{-4}$ ve $1x10^{-4}$ mol $L^{-1}$ aralığındaki konsantrasyonlarında Cr(VI),

besleme çözeltisi olarak alınmış ve taşıma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.'de gösterilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça taşımanın ve geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça besleme fazı-TFC arayüzeyindeki kompleks oluşum hızı azalır ve buna bağlı olarak TFC-alıcı faz arayüzeyindeki kompleks bozunma hızı düşer. Buna bağlı olarak, alıcı çözeltiye taşınacak olan Cr(VI)'nin de artması beklenmektedir. Şekil 4.15.'de görüldüğü üzere maksimum taşıma miktarına ulaşıncaya kadar Cr(VI)'nın konsantrasyonu kademeli bir şekilde $1.10^{-4}$ mol $L^{-1}$'den $1.10^{-2}$ mol $L^{-1}$'e kadar artırılmış ve artan Cr(VI) konsantrasyonu ile taşıma miktarı değişmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ iken 24 saat sonunda TFC membranın maksimum taşıma miktarı yaklaşık %81,25 ve En iyi akı değeri ise $3.84.10^{-5}$ mol $cm^{-2}$ $s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

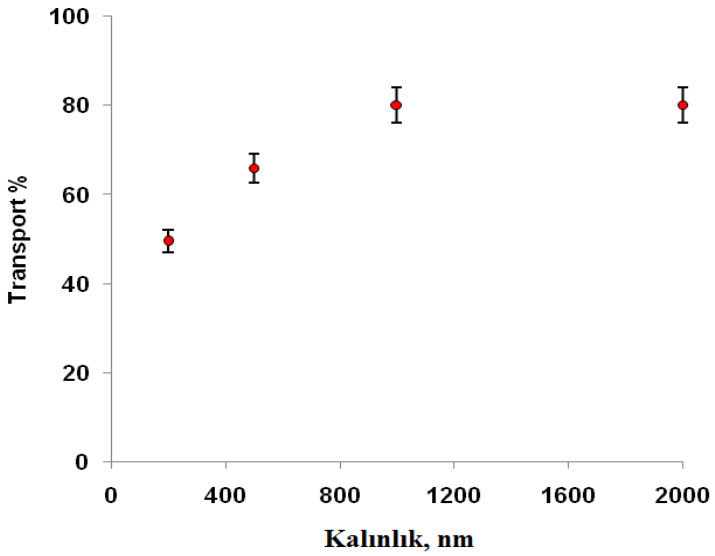



**Şekil 4.15.** TFC membranlar boyunca Cr(VI)'ın transportu üzerine besleme fazındaki Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi. (besleme fazı: pH: 2, alıcı faz: 3.0 mol $L^{-1}$ HCl ve membran kalınlığı: 1000 nm)

### 4.2.2.3 P(GMA-DEAEMA) film kalınlığının etkisi

P(GMA-DEAEMA) film kalınlıkları (200, 500, 1000 ve 2000 nm) ile Cr(VI) transportundaki değişim Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. En iyi akı değeri $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ Cr(VI) konsantrasyonu için $3.84.10^{-5}$ mol $cm^{-2}$ $s^{-1}$ 'dir. Cr(VI)-P(GMA-DEAEMA) kompleksinin taşınması membran kalınlığı boyunca membrandaki konsantrasyon değişimini artırır. Seçici üst tabaka olan P(GMA-DEAEMA) ince filmlerinin kalınlığı değiştirilerek membran

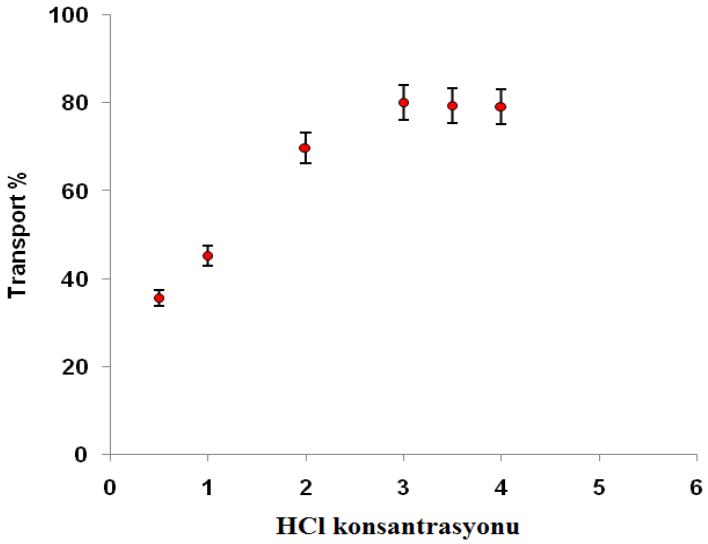
kalınlığı değiştirilmiştir. Fick'in difüzyon yasasına göre membran kalınlığı akıyla ters orantılı olduğundan kalınlık azaldıkça akının artması beklenir. Şekil 4.16'de görüldüğü gibi en iyi transport yüzdesi seçici üst tabakanın 1 µm kalınlığında olduğu TFC membranda gözlenmiştir. Bundan dolayı çalışmamızda optimum film kalınlığı 1 µm olarak seçilmiştir. Membran kalınlığı arttıkça akı değerlerinin düştüğüne dair literatürde çalışmalar mevcuttur (Paugam ve Buffle, 1998; Schow ve ark., 1996).




**Şekil 4.16.** TFC membranlar boyunca Cr(VI)'nın transportu üzerine membran kalınlığının etkisi. (besleme fazı: $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ Cr(VI) ve pH:2, alıcı faz: 3.0 mol $L^{-1}$ HCl)

### 4.2.2.4 Alıcı fazın konsantrasyonunun etkisi

Metallerin seçici transportunda literatüre göre alıcı çözelti olarak genellikle HCl kullanılmıştır (Gumi ve ark., 2000). Cr(VI) transportuna alıcı faz (HCl) konsantrasyonunun etkisini incelemek için deneyler 0.5-4.0 mol $L^{-1}$ aralığındaki HCl konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Alıcı çözeltisinin Cr(VI) taşımasına konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'de de görüldüğü üzere alıcı çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça Cr(VI) transportu artmaktadır. Besleme fazındaki $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ konsantrasyondaki Cr(VI) çözeltisinin pH'sı 2 iken baskın olan Cr(VI) türü $HCrO_4^-$ 'dür ve bu koşullarda maksimum transportun elde edildiği HCl konsantrasyonu 3.0 mol $L^{-1}$'dir.

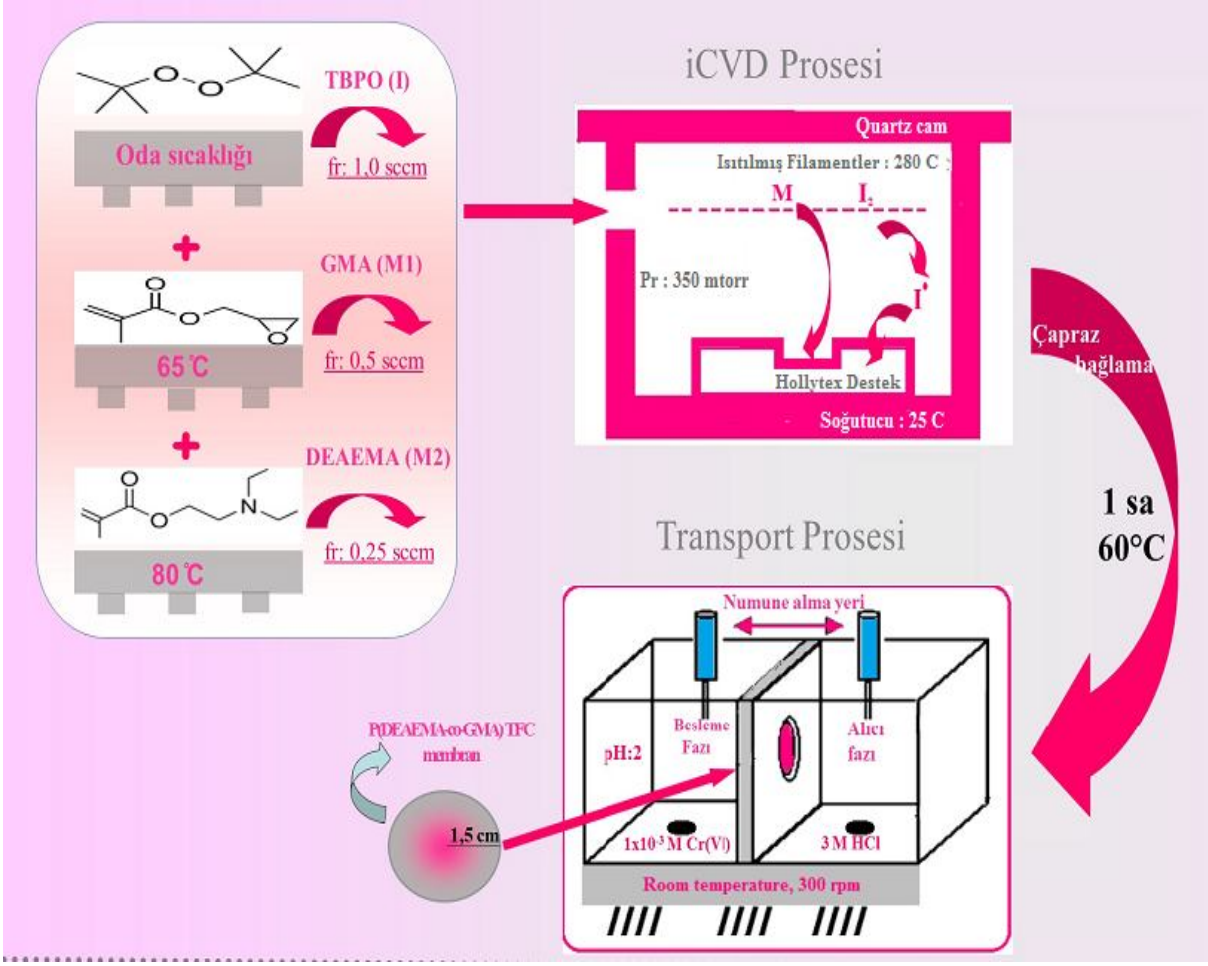



**Şekil 4.17.** TFC membranlar boyunca Cr(VI)'ın transportu üzerine alıcı faz konsantrasyonunun etkisi (besleme fazı: $1.10^{-3}$ mol $L^{-1}$ Cr(VI), membran kalınlığı 1000 nm)

### 4.2.2.5 Cr(VI) transportu üzerine iyonik türlerin etkisi

TFC membranlar boyunca Cr(VI)'nın transportu üzerine As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II)'i kapsayan diğer metal iyonlarının etkisini incelemek için As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) çözeltileri ($1x10^{-3}$ M, pH 2.0) besleme çözeltisi olarak ilave edilmiştir. Besleme çözeltisinde metal iyonlarının karışımı 24 saat sonunda alınan ölçümler ile As(V), Se(II) ve Sb(II) iyonları için taşımanın olmadığı görülmüştür. Bu iyonların varlığında Cd(II)'un taşıma yüzdesi %10.26 olarak bulunmuştur. Bu gözlem TFC membran boyunca Cr(VI)'nın taşıması üzerine tuzu şeklinde çökmesi olarak açıklanabilir (Arslan ve ark., 2009).

Şekil 4.18'de TFC membranın iCVD prosesi ile hazırlanması ve hazırlanan membranlar ile Cr(VI)'nın etkin transport çalışmalarını gösteren şematik bir sunum verilmiştir.




**Şekil 4.18.** iCVD yöntemi ile TFC membranların hazırlanması ve elde edilen TFC membran ile Cr(VI)'nın etkin transport çalışmalarının şematik sunumu (M: Monomer, I: Başlatıcı ve $I^{\bullet}$: Radikal)

### 4.2.2.6 TFC membranın kararlılığı ve yeniden üretilebilirliği

Hazırlanan TFC membranların kararlılığını incelemek için, deney düzeneğindeki membran değiştirilmeden, optimum deney koşulları altında, yalnızca besleme ve alıcı çözeltileri değiştirilerek taşıma denemeleri devam ettirilmiştir. 3 deneme sonucunda (her deneme 24 saattir) hazırlanan TFC membranların taşıma yüzdelerinin (%80.95; 80.01; 80.32) sabit kaldığı bulunmuştur. Bu sonuç hazırlanan TFC membranların uzun süreli ayırma proseslerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

### 4.2.2.7 Elektrokaplama Atık Suyuna Uygulanması

Hazırlanan TFC membranların gerçek su numunelerinde uygulanıp uygulanmadığı araştırmak amacıyla; endüstriyel elektrokaplamacılık atık suyu numune olarak alınmıştır.

Endüstriyel atık suyun içeriği Çizelge 4.5'de verilmiştir. Hem kararlılık çalışması hem de As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) taşınmasına ait çalışmalar, TFC membranların atık su için kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan çalışmada Cr(VI)'nın % 78.39'unun taşındığı gözlenmiştir (Cr (VI) miktarı: 7542.00 mg $L^{-1}$).

**Çizelge 4.5.** Yerel endüstriyel elektrokaplamacılık atık suyunun içeriği

| **Ölçülen metal** | **Metal içeriği, mg/L** |
|---|---|
| Ni | 1.55 |
| Cd | 0.19 |
| Cu | 76.00 |
| Cr | 7542.00 |

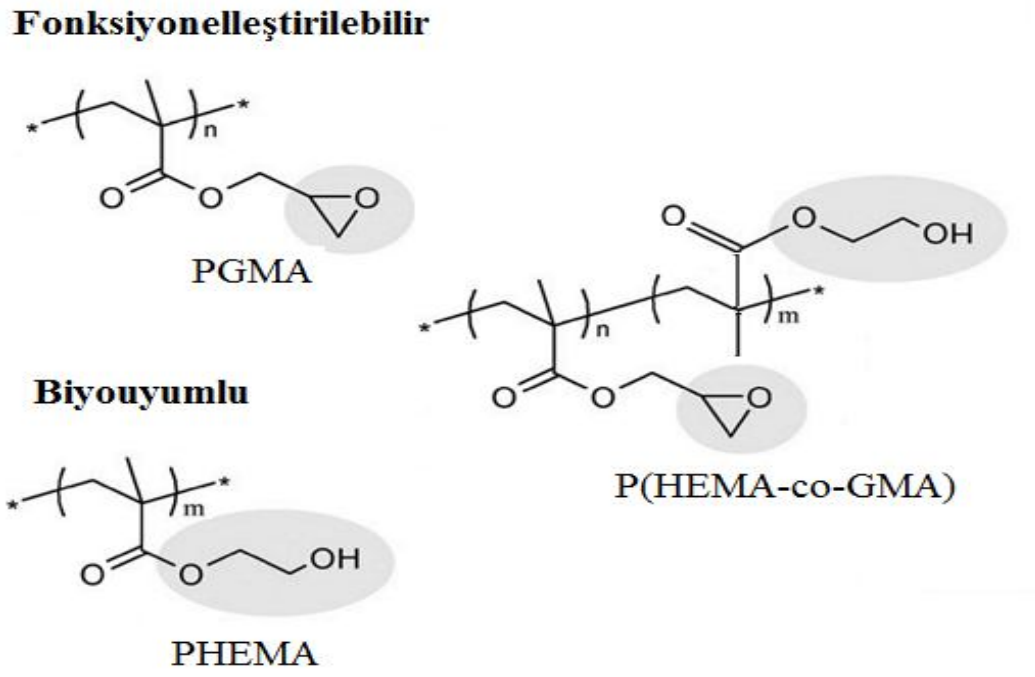
## 4.3 İnsan Serum Albüminin İmmobilizasyonu için iCVD ile Poli(hidroksi etil metakrilat-co-glisidil metakrilat) İnce Film Hidrojel Membranların Üretilmesi

### 4.3.1 Çapraz bağlı polivinil alkol tabakaların sentezi

3.6.1'de açıklanan deney koşullarında üretilen PVA tabakalar döküldükleri petri kaplarından alınmış ve sudaki davranışları incelenmiştir. Elde edilen tabakaların suda şiştiği ancak çözünmediği gözlenmiştir. Kuru yapısını incelemek için 24 saat beklenmiş ve PVA tabakaların yapısının bozulmadığı gözlenmiştir ki bu PVA'ün çapraz bağlandığını göstermektedir. Elde edilen çapraz bağlı PVA tabakaların kalınlığı profilometre ile 20 µm olarak ölçülmüştür.

### 4.3.2 iCVD yöntemi ile P(HEMA-GMA) ince filmlerin sentezi

Çizelge 3.4'de verilen deneysel koşullarda iCVD ile homopolimerler (PGMA ve PHEMA) ve farklı monomer kompozisyonlarına sahip P(HEMA-GMA) kopolimer ince filmler çapraz bağlı PVA tabakalar ve Si alttaş üzerinde başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Şekil 4.19'de elde edilen homo ve kopolimerlerin kimyasal yapısı verilmiştir.



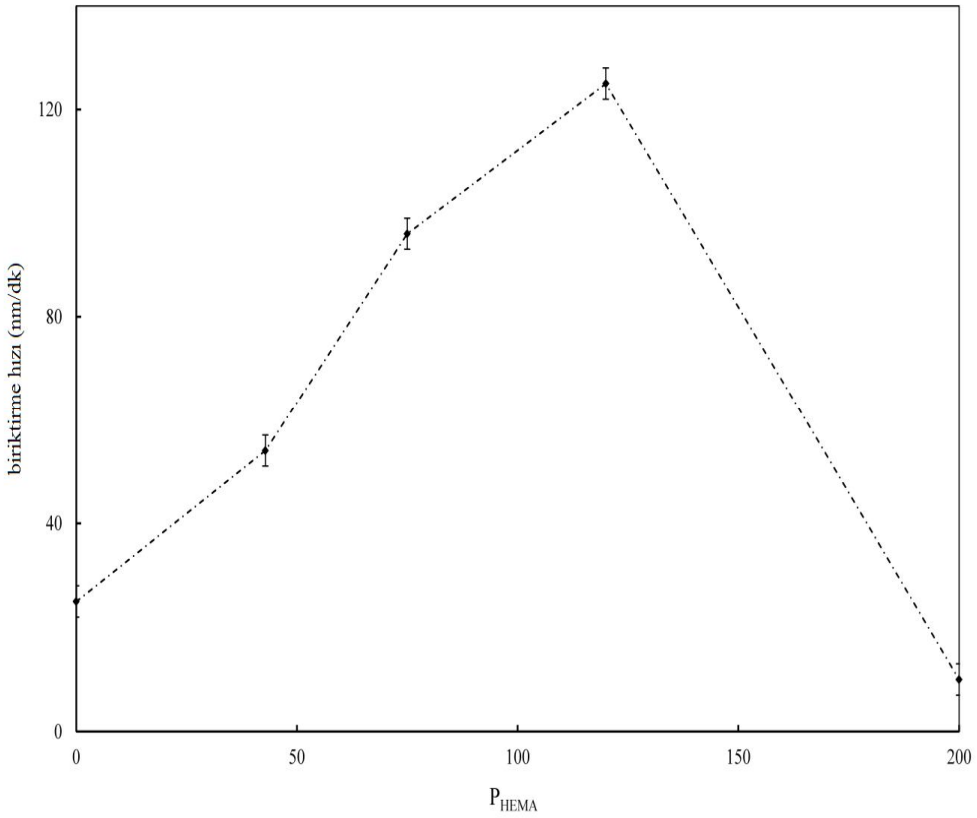

**Şekil 4.19.** PGMA, PHEMA, ve P(HEMA-GMA)'ın kimyasal yapıları

Biriktirlen PGMA, PHEMA ve P(HEMA-GMA) kopolimer (F3-F7) filmler için gözlenen biriktirme hızları Çizelge 4.6'da verilmiştir. iCVD prosesi için polimerizasyon mekanizmasının çözelti fazı serbest radikal polimerizasyona çok benzer olduğuna ve polimerizasyon kinetiğinin türlerin yüzey konsantrasyonuna bağlı olduğuna daha önce değinilmişti. Monomerin kısmi basıncının (Pm) onun doyma basıncına (Psat) oranı (doygunluk oranı) biriktirme hızlarını belirlemek için önemli bir faktördür. Çizelge 3.4'de verilen substrat sıcaklığı ve reaktör basıncında Pm/Psat değeri GMA ve HEMA için sırasıyla 0.33 ve 0.8'dir. Böylesi yüksek doygunluk oranı değerinde bile PHEMA'ın gözlenen daha düşük biriktirme hızı verilen filament sıcaklığındaki düşük reaktivitesine bağlanmaktadır. Ancak her iki monomer de reaktör içerisine eşzamanlı olarak beslendiğinde biriktirme hızları, aynı koşullarda homopolimer biriktirme hızları ile kıyaslandığında önemli ölçüde artış göstermiştir. Kopolimer için maksimum biriktirme hızı 125 nm/dk'dır ki bu değer sadece PHEMA polimerinin biriktirme hızından 12.5 kat daha yüksek bir değerdir. Biriktirme hızlarında gözlenen bu artış daha önceki bir çalışmada serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonlarında gözlenen farklı polaritelere sahip monomerler arasındaki etkileşimden kaynaklanabilmektedir (Tenhaeff ve Gleason, 2007).

**Çizelge 4.6.** Elde edilen homo(ko)polimer filmlerin biriktirme hızları

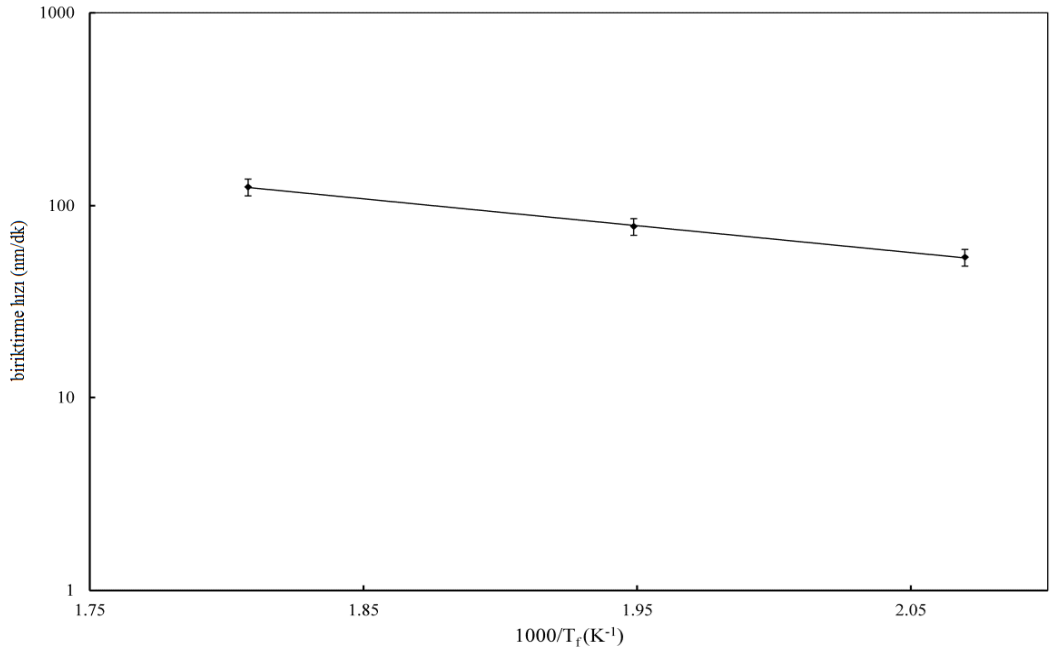
| Örnek Adı | PHEMA | PGMA | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Biriktirme Hızı (nm/dk) | 10 | 25 | 54 | 96 | 125 | 78 | 54 |

Şekil 4.20'den de görüldüğü üzere HEMA'ın akış hızındaki artış daha yüksek biriktirme hızları ile sonuçlanmıştır. Bu bağlılık serbest radikal polimerizasyonu ile uyumlu bir sonuçtur.




**Şekil 4.20.** HEMA'ın kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak biriktirme hızı ($T_f$=280 $^oC$, P=300 mtorr, $T_s$=27 $^oC$)

iCVD kaplama deneylerinde diğer değişkenler sabit tutularak biriktirme hızına filament sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Şekil 4.21'de 210-280 °C sıcaklık aralığında Arrhenius formunda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak biriktirme hızı grafiği verilmiştir. 26.7 kJ/mol'lük görünür aktivasyon enerjisi; doğru uydurma yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu, görünür aktivasyon enerjisini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Lewis ve ark., 2001; Pierson, 1999). Bu hesaplamada reaktördeki monomer konsantrasyonunun sabit olduğu kabullenmesi yapılmıştır. Gözlenen aktivasyon enerjisi Mao ve Gleason (2004) tarafından PGMA'ın iCVD birikimi ile gözlenen aktivasyon enerjisi değerinden yaklaşık dört kat daha düşüktür. Bu durum kopolimer birikiminin filament sıcaklıklarına önemli ölçüde daha az duyarlı olduğunun bir göstergesidir.



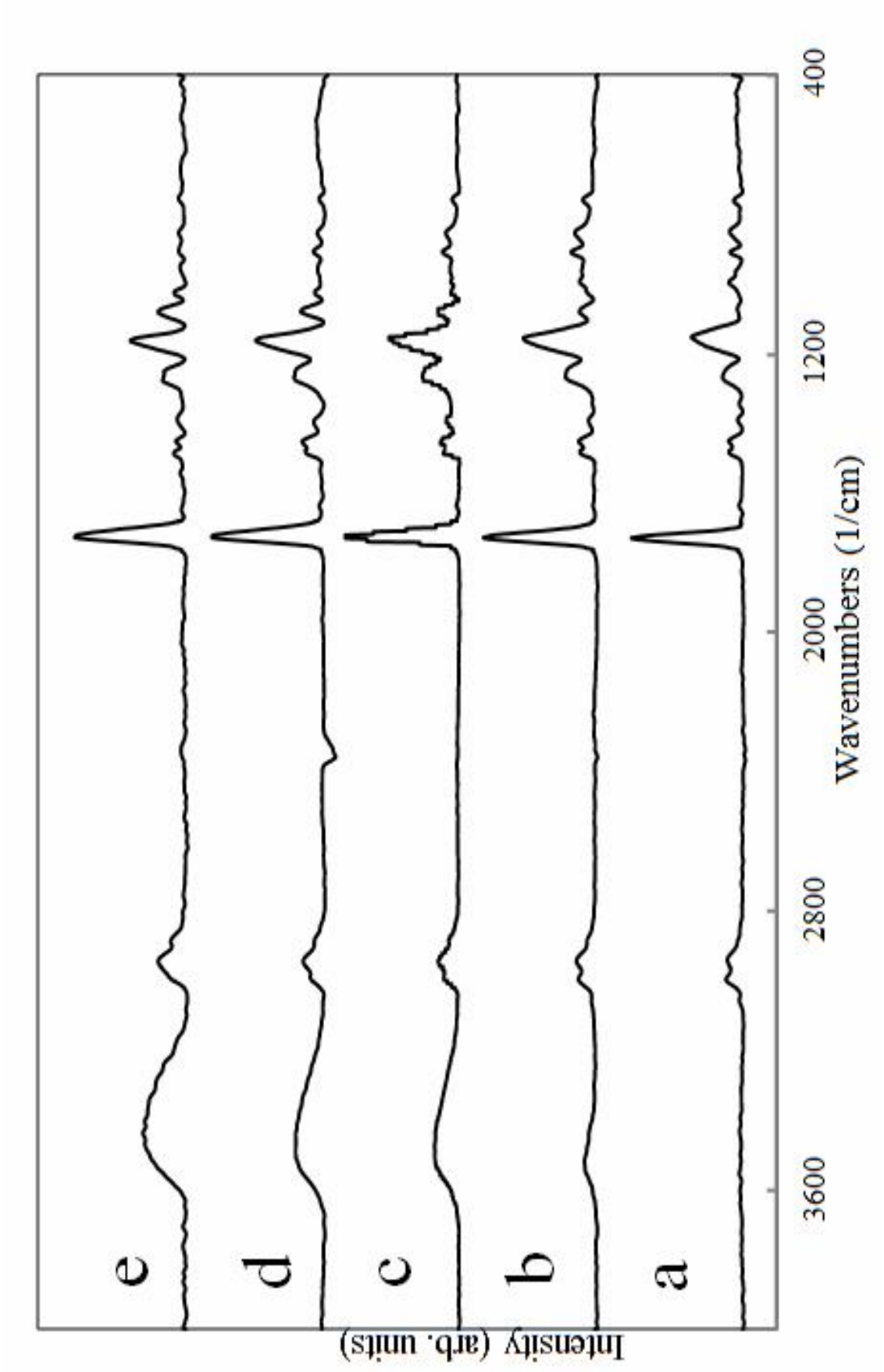

**Şekil 4.21.** Filament sıcaklığının bir fonksiyonu olarak biriktirme hızı (P=300 mtorr, $T_s$=27 $^oC$)

Biriktirilen ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR spektrofotometresi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.22 homopolimerler ve değişen kompozisyonlara sahip kopolimer filmlerin FTIR spektrumunu göstermektedir. Sentezlenen iCVD polimerlerinin spektraları sadece monomer spektrumunda varolan C=C bağlarına ilişkin pikleri içermemektedir. Bu durum polimerleşmenin doymamış C=C bağları üzerinden ilerlediğini göstermektedir (Gunzler ve Gremlich, 2002). PHEMA'ın spektrumunda (Şekil 4.21-e) 3700 ve 3050 $cm^{-1}$ arasındaki geniş pik -OH grubunun karakteristik gerilme titreşimlerine aittir. Diğer ana titreşimsel modlar ise:

- ✓ C-H gerilme (3050-2700 $cm^{-1}$),
- ✓ C=O gerilme (1750-1690 $cm^{-1}$),
- ✓ C-H eğilme (1500-1350 $cm^{-1}$) ve
- ✓ C-O gerilme (1300-1200 $cm^{-1}$)'dir. -OH ve karbonil piklerinin varlığı iCVD prosesi boyunca HEMA'ın kimyasal fonksiyonelliğinin korunduğunu göstermektedir.

PGMA'ın spektrumunda (Şekil 4.21-a) 907, 848 ve 760 $cm^{-1}$'deki pikler karakteristik epoksid grup adsorpsiyon bantlarına aittir. Kopolimer filmlere ait spektralarda (Şekil 4.22-b,c,d) ise bir kopolimer film kompozisyonunun monomer akış hızlarının oranı ile

ayarlanabildiği gözlenmiştir. Reaktör içerisinde HEMA'ın akış hızı artırıldığında geniş hidroksil pikinin şiddeti artarken epoksid piklerinin şiddeti ise düşmektedir. Biriktirmeler boyunca GMA akış hızı sabit tutularak HEMA'ın akış hızının artırılması GMA'a göre HEMA'ın kısmi basıncının artmasına neden olmuştur. Bu yüzden substrat yüzeyinde HEMA monomerinin konsantrasyonu daha yüksek olmaktadır. Bu durum, daha çok HEMA monomerlerinin GMA monomerleri ile tepkime vermesi ve bu yüzden daha yüksek hidroksil fonksiyonelliklerine sahip polimer filmler oluşması ile açıklanabilir.

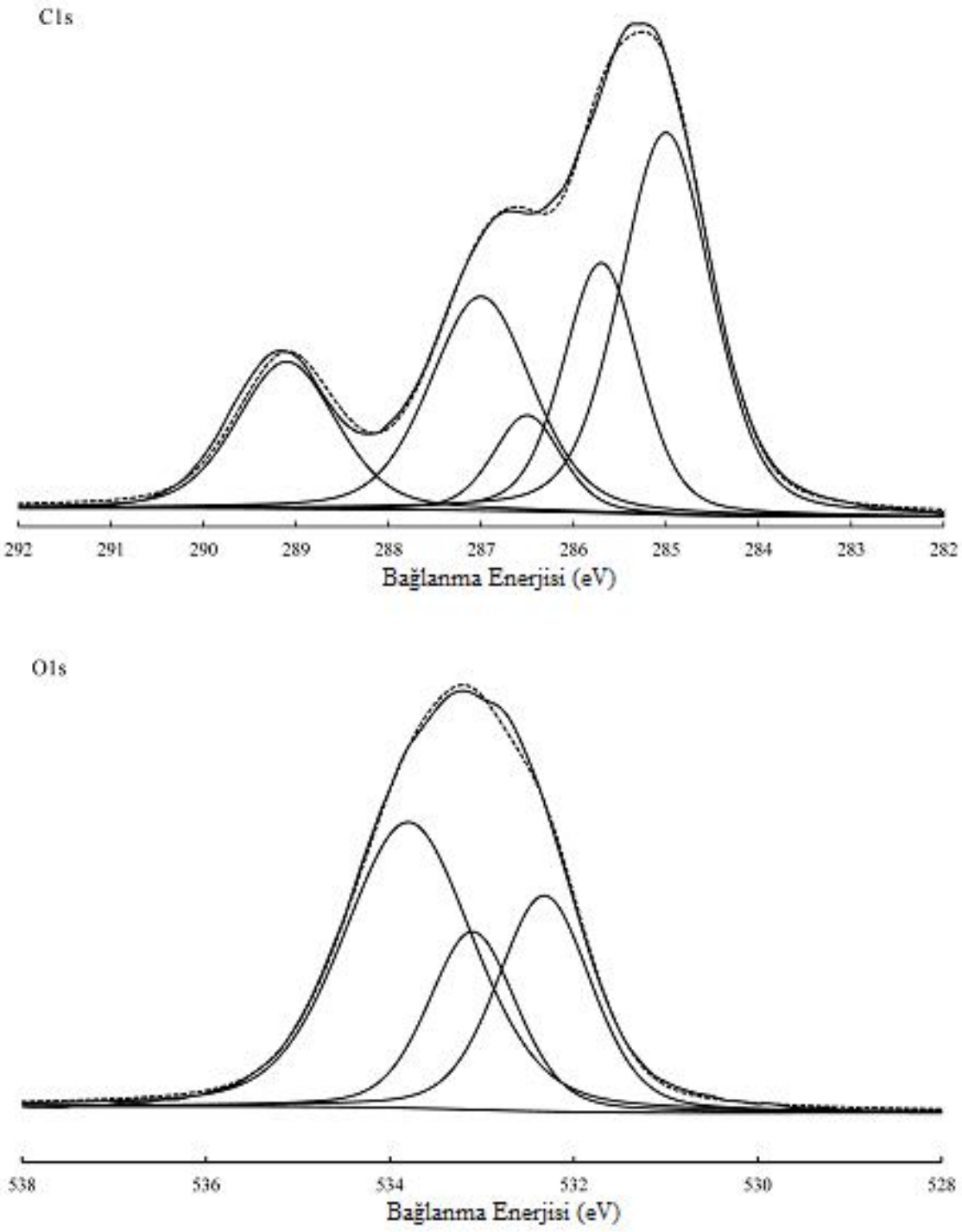



**Şekil 4.22.** (a) PGMA; (e) PHEMA; ((b) F3; (c) F4; (d) F5) farklı kompozisyonlara sahip P(HEMA-GMA) filmlerin FTIR absorbans spektrumları

Kopolimer filmlerin kimyasal yapısı aynı zamanda XPS analizleri ile de aydınlatılmıştır. Şekil 4.22-d 'de FTIR spektrumu verilen kopolimer filmin XPS genel taramasına göre karbon/oksijen atomik oranı; PGMA (2.33) ve PHEMA (2.00)'da bulunan C/O atomik oranlarının arasında bir değer olan 2.25 olarak bulunmuştur.

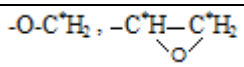
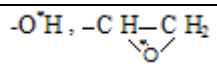
Yüksek çözünürlüklü C1s XPS taraması kopolimer filmin kimyasal bağlanma durumunu incelemek için alınmıştır. Şekil 4.23 P(GMA-HEMA) filmleri için spektrum çözümlemeleri ile birlikte yüksek çözünürlüklü C1s ve O1s spektralarını göstermektedir.

Her iki spektrada da uydurulmuş eğriler ile yüksek doğrulukta deneysel spektra yeniden oluşturulmuştur. Yüksek çözünürlüklü C1s ve O1s spektraları Çizelge 4.7'de verilen bağlanma enerji değerlerinde sırasıyla beş ve üç pik ile eğri uydurulmuştur. Pik pozisyonları daha önce sentezlenen PGMA ve PHEMA filmleri ile uyum içerisindedir (Tarducci ve ark., 2002; Mao ve Gleason, 2004). Ancak her iki monomerden gelen fonksiyonel grupları içeren kopolimer filmler ile tahmin edilebilen; tek başına PHEMA ve PGMA homopolimerlerinden pik alanları bakımından farklılık göstermiştir. Hem XPS hem de FTIR analizleri iCVD'nin hidroksid ve epoksid fonksiyonelliğinin yüksek oranda korunduğu kopolimer ince filmlerin üretildiğini doğrulamaktadır.




**Şekil 4.23.** iCVD ile PVA tabakalar üzerinde biriktirilen P(HEMA-GMA) filmlerin yüksek çözünürlüklü C1s and O1s XPS taramaları

**Çizelge 4.7.** P(HEMA-GMA)'ın yüksek çözünürlüklü XPS tarama verileri

| Çekirdek seviyesi | BE (eV) | Orijin |
|---|---|---|
| C1s | 285.0 | -C*H$_3$ , -C*H$_2$- |
| | 285.7 | -C*-(CH$_3$)-CO- |
| | 286.5 | -C*H$_2$-OH, -O-C*H$_2$ |
| | 287.0 |  |
| | 289.1 | -C*=O |
| O1s | 532.3 | -C=O* |
| | 533.1 |  |
| | 533.8 | -CO-O*-CH$_2$- |

FTIR spektraları filmlerin yığın kompozisyonlarını analiz etmek için GMA ve HEMA bileşenlerinde aynı C=O bağı osilatör katsayısı varsayımı ile Beer-Lambert eşitliğinden yararlanarak kullanılmıştır (Lin-Vien ve ark., 1991). Filmdeki HEMA'ın mol kesri Denklem 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$f_{HEMA} = 1 - \left(\frac{A_{1730}}{A_{908}}\right)_{PGMA} \left(\frac{A_{908}}{A_{1730}}\right)_{P(GMA-co-HEMA)} \qquad \text{(Denklem 4.3)}$$

*A* epoksi (908 cm$^{-1}$) ve C=O (1730 cm$^{-1}$) absorpsiyon piklerinin altında kalan alandır. Sonuçların verildiği Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere biriktirmeler boyuca HEMA ve GMA monomerlerinin kısmi basıncına dayalı olarak kopolimer kompozisyonları başarılı bir şekilde ayarlanabilmektedir.

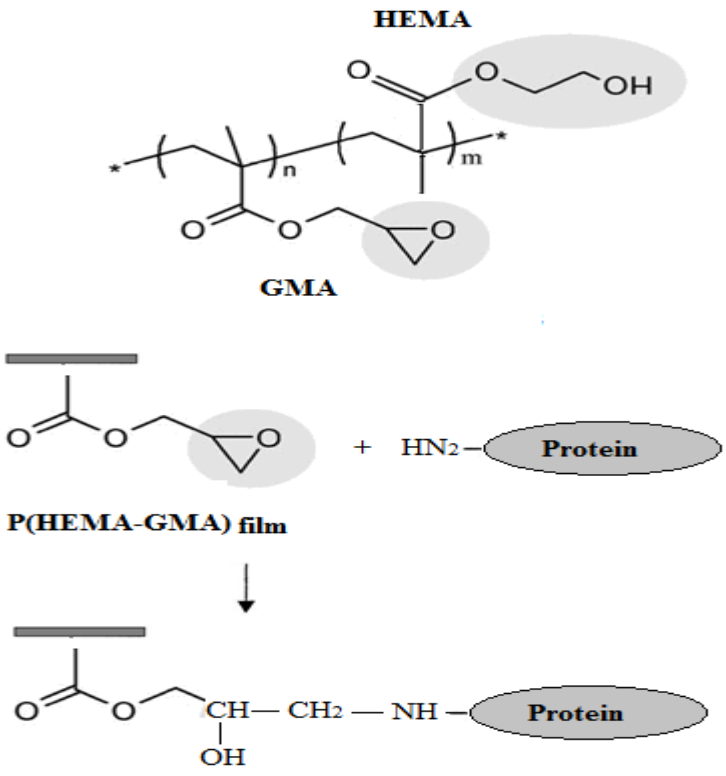
**Çizelge 4.8.** P(HEMA-GMA) filmlerin kompozisyonları ve bu film kompozisyonları ile immobilize olan HSA miktarları

| Film tipi | Biriktirilen filmlerin kalınlığı (µm) | mol kesri | | şişme oranı (%) | Temas açısı değeri | | İmmobilize protein miktarı (µg $cm^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HEMA | GMA | | immobilizasyon öncesi | immobilizasyon sonrası | |
| PVA/P(HEMA-GMA)-1 | 0.5 | 0.397 | 0.603 | 58 | 34 ° | 41 ° | 193 |
| PVA/P(HEMA-GMA)-2 | 0.5 | 0.2842 | 0.7158 | 51 | 30 ° | 44 ° | 223 |
| PVA/P(HEMA-GMA)-3 | 0.5 | 0.1204 | 0.8796 | 47 | 24 ° | 80 ° | 219 |
| PVA/P(HEMA-GMA)-4 | 0.2 | 0.2842 | 0.7158 | 48 | 28 ° | 37 ° | 215 |
| PVA/P(HEMA-GMA)-5 | 0.1 | 0.2842 | 0.7158 | 47 | 32 ° | 45 ° | 221 |
| PVA/PGMA | 0.5 | 0 | 1 | 21 | 45 ° | 62 ° | 219 |
| PVA/PHEMA | 0.5 | 1 | 0 | 67 | 15 ° | 37 ° | 198 |
| PVA | 20 | 0 | 0 | 31 | 81 ° | 49 ° | 209 |

Çapraz bağlı PVA tabakalar üzerinde biriktirilen homo ve kopolimer ince filmlerin şişme oranı (%) Çizelge 4.8'de verilmiştir. Maksimum şişme oranı %67 ile PVA/PHEMA ince filmde gözlenmiştir. Biriktirilen kopolimerdeki HEMA'ın mol kesri azaldıkça -OH gruplarının miktarının azalmasına bağlı olarak şişme oranı da azalmaktadır. Çapraz bağlı PVA tabakaların şişme oranı % 31'dir ki bu değer PVA/PHEMA ve farklı kompozisyonlarına sahip PVA/P(HEMA-GMA) filmlerinden daha düşüktür. Bu her iki polimerin hidrofilik özelliklerindeki farklılığına bağlanmaktadır. iCVD ile sentezlenen ince filmlerin yüzey yapılarını test etmek için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerik ince filmler hidrofilik karakterlerine göre farklı temas açılarına sahiplerdir. Kaplanmamış ve PGMA kaplı PVA tabakalar ile PHEMA ve P(HEMA-GMA) kaplı PVA tabakaların temas açısı değerleri kıyaslandığında -OH fonksyonelliğinin yüksek hidrofilik karakter yüzünden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Temas açısı ölçümleri boyunca yerleşen su damlaları ile lineer PHEMA filminin giderek çözünmesi; 15°"lik temas açısı değeri gözlenen PVA/PHEMA filminin kararlı olmadığını göstermiştir. Ancak kopolimer filmlerde böylesi bir durum gözlenmemiş ve filmlerin kararlı bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Sonuçlar temas açısı değerlerinin HEMA'ın mol kesrinin artışı ile düştüğünü ve artan hidrofilik karakter ile şişme oranının arttığını göstermiştir.

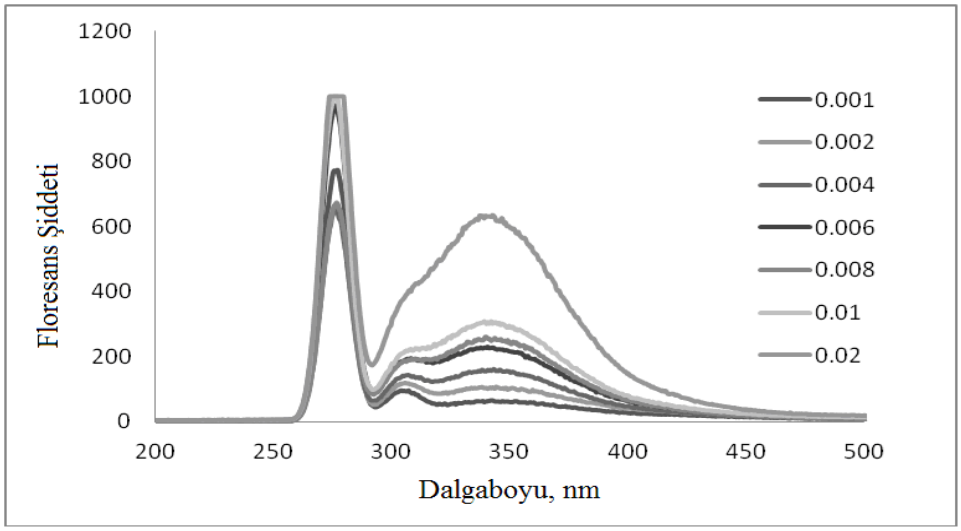
### 4.3.2 TFH membran üzerine insan serum albuminin immobilizasyonu çalışma sonuçları

Destek materyallerin yüzeylerindeki epoksi, amin ve tiyol grupları oksijen ve aminin elektron verici karakteri yüzünden protein immoblizasyonu için etkili fonksiyonel gruplardır (Maltas ve ark., 2013; Maltas ve Ertekin, 2015). İmmobilizasyon mekanizması hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı gibi non-kovalent ya da kovalent olabilmektedir. Kovalent bağ aracılığıyla herhangi bir modifikasyon yapılmaksızın matriks üzerinde reaktif epoksi gruplarının katılımının protein immobilizasyonunda etkin olduğu daha önce yapılan çalışmalarla teyid edilmiştir (Maltas ve ark, 2012; Bayramoğlu ve ark., 2003). Epoksi grubu nötral ve bazik koşullarda proteinlerin amin gruplarıyla birleşerek kovalent bağ yapmaktadır (Bayramoğlu ve ark., 2002). Şekil 4.24'de PVA/P(HEMA-GMA) filmler üzerine protein immobilizasyonu mekanizması verilmiştir. Bu çalışmada protein bağlanması üzerine fonksiyonel grupların etkisi incelenmiştir.



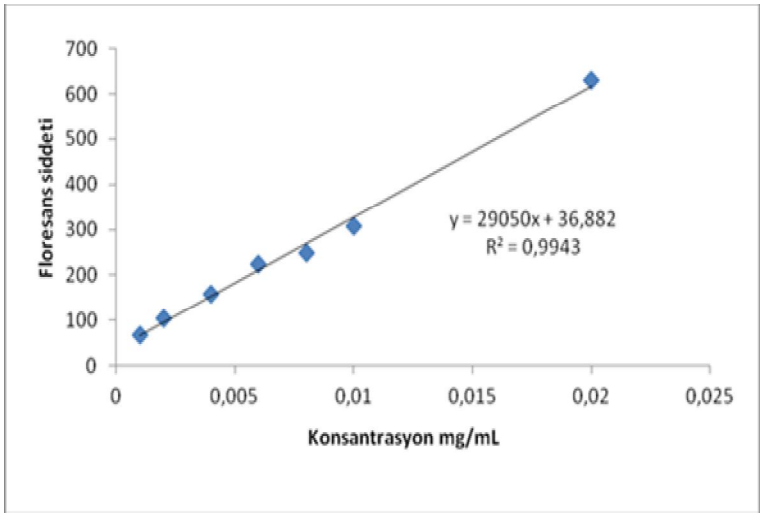

**Şekil 4.24.** PVA/P(HEMA-GMA) filmler üzerine protein immobilizasyonu mekanizması

Bölüm 3.6.4'de anlatılan işlem uygulandıktan sonra analizler spektroflorometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. HSA proteinin yapısında bulunan fluoresans özelliğe sahip aminoasitlerden dolayı protein 280 nm'de uyarıldığında, 342 nm'de eksitasyonu görülmektedir. Şekil 4.25' de HSA proteinine ait floresans şiddetinin konsantrasyona bağlı değişimini gösteren grafik görülmektedir.



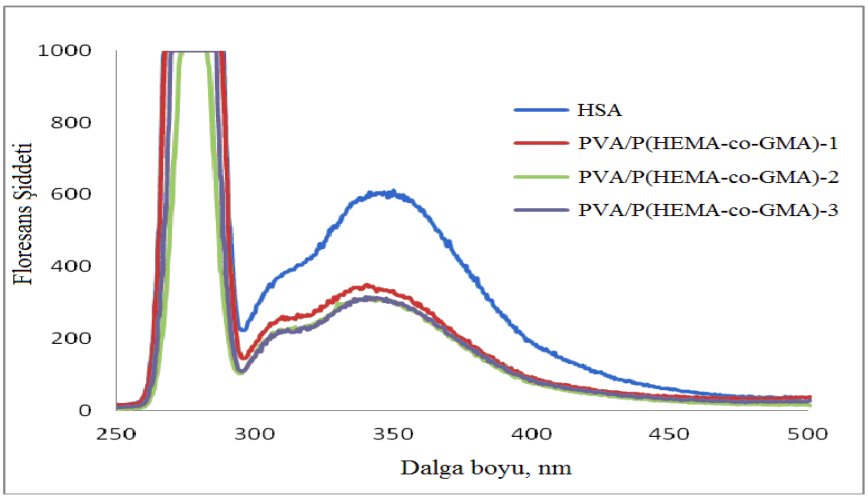

**Şekil 4.25.** 0.001-0.02 µg $mL^{-1}$ konsantrasyon aralığında HSA'in floresans spektrumu

Şekil 4.26'da protein konsantrasyonuna karşı fluoresans şiddetinin değişmesiyle HSA proteini için kalibrasyon grafiği verilmiştir. Bağlanan HSA miktarının hesaplanabilmesi için çözeltide bağlanmadan kalan HSA proteininin fluoresans şiddetini ölçmek suretiyle hesaplamalar yapılmıştır.




**Şekil 4.26.** HSA proteinine ait kalibrasyon grafiği

Farklı kompozisyonlara sahip tüm P(HEMA-GMA) kopolimer ve homopolimer filmler ile kaplı çapraz bağlı PVA tabakalar üzerine HSA'ın bağlanma miktarını belirlemek için yüzey alanı 0.5654 $cm^2$ olacak şekilde kesilen yüzeyler üzerine 0.1 mg/mL HSA içeren 1000 µL çözelti ilave edilip 2 saat karıştırıldıktan sonra spektroflorometre ile bağlanan HSA miktarları Çizelge 4.8' de verildiği gibi hesaplanmıştır.




**Şekil 4.27.** 280 ve 342 emisyon dalga boylarında (PVA/P(HEMA-GMA) TFH membran yüzeyine bağlandıktan sonra elde edilen HSA'in floresans spektrumu

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.27'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeydeki epoksi grup miktarı arttıkça yüzeye bağlanan protein miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem daha önce Bayramoğlu ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışma ile uyum içerisindedir.

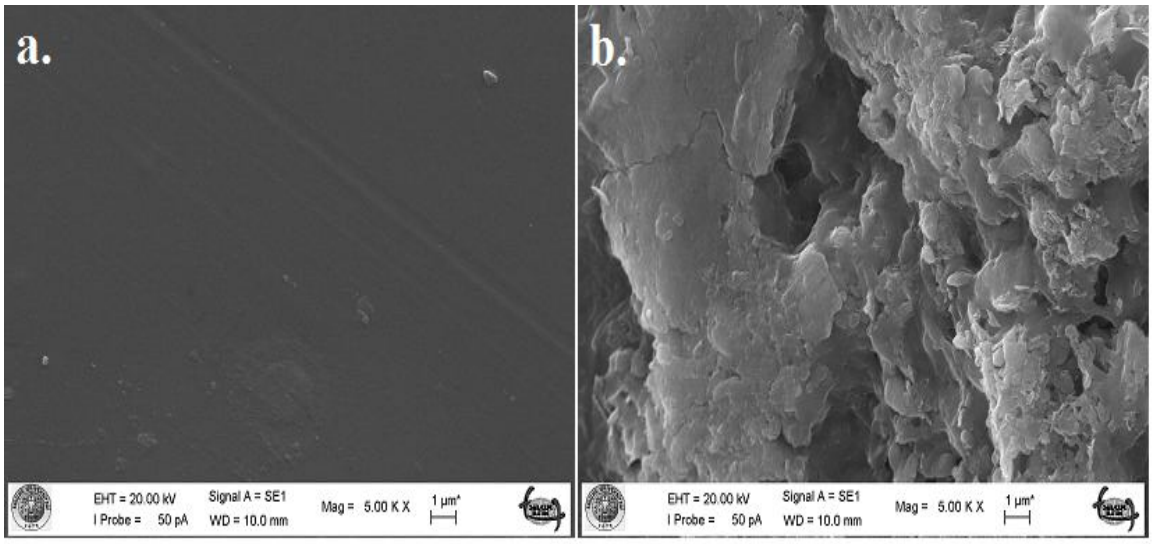
Çapraz bağlı PVA tabakalar üzerinde biriktirilen kopolimer filmlerin kalınlıklarının (0.1-0.5 µm) protein taşımasına olan etkisini incelemek için yapılan çalışma sonucu elde edilen veriler farklı kopolimer film kalınlıklarına sahip yüzeylere HSA bağlanma miktarlarında (223, 215, 221 µg $cm^{-2}$) önemli ölçüde bir farklılık olmadığını göstermiştir (Çizelge 4.8).

PVA/PHEMA (198 µg $cm^{-2}$) ve PVA (208 µg $cm^{-2}$) tabakalarına bağlanan protein miktarı arasında önemli ölçüde farklılık olmaması HEMA ve PVA'ün benzer fonksiyonel gruplara sahip olmalarına bağlanmıştır. Ancak PVA/PGMA'ın protein bağlama kapasitesinin (219 µg $cm^{-2}$) her ikisinden de daha etkili olması yüzeydeki epoksi fonksiyonelliği katılımına bağlanmıştır. PVA/PGMA ve PVA/P(HEMA-GMA) tabakaların protein immobilizasyon miktarları birbirine çok yakın bulunmuştur (Çizelge 4.8). Bu sonuç aynı fonksiyonel gruplara

sahip yüzeylerin kopolimerin fonksiyonel grupları ile protein arasındaki kompleks oluşumunun stokiyometrik oranı yüzünden polimer oranının artması ile bağlanma kapasitesinin artmayacağını göstermiştir. Bu durum protein afinitesinin polimer filmi oluşturan molekül yapılarından ziyade polimer yüzeyi üzerindeki fonksiyonel kısımların değişimine dayandığının bir göstergesidir.

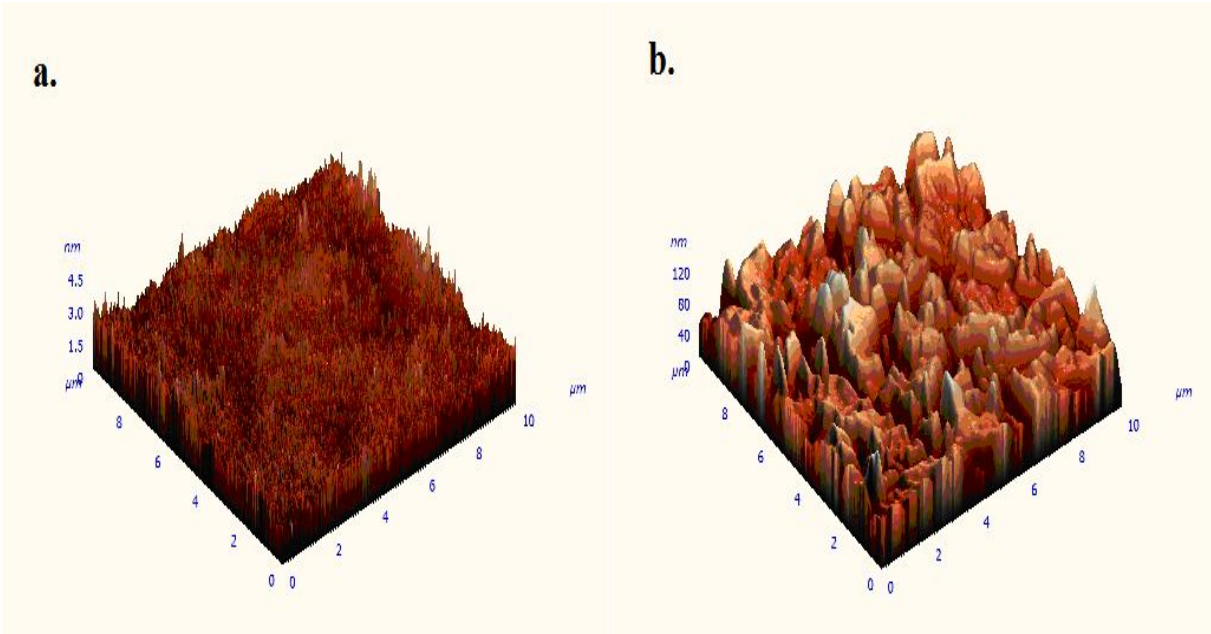
Çizelge 4.8'de temas açısı değerleri incelendiğinde kopolimer film kaplı PVA tabakaların temas açısı değerleri 24°-34° aralığında bulunmuş olup bu değerler PVA/PGMA (45°) ve PVA (81°) yüzeyleri için gözlemlenen temas açısı değerleri arasındadır. HSA'in immobilizasyonu sonrası tüm yüzeylerde alınan temas açısı değerlerinde ise triptofan, valin, lösin ve izolösin gibi amino asitlerin hidrofobik yan zincirleri yüzünden artış görülmektedir.

TFH membran yüzeyine HSA proteininin bağlanıp bağlanmadığını görmek için, PVA/P(HEMA-GMA)-2 yüzeyinin bağlanmadan önce ve sonra olmak üzere SEM görüntüleri alınmıştır. Yüzeyine HSA bağlı TFH membran örneği önce saf su ile yıkanıp, sonra fırında kurutularak SEM analizine hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.28'de görüldüğü üzere immobilizasyon öncesi düz ve pürüzsüz olan yüzeylerin işlem boyunca oldukça gözenekli bir yapı kazandığı görülmektedir. Bu gözenekli yapı ile kazanılan yüksek iç yüzey alanı sayesinde protein hem PVA/P(HEMA-GMA) filminin dış yüzeyine hem de yüzeye yakın gözenek boşlukları içerisine bağlanabilmektedir. Bu yüzden bu geniş yüzey alanı immobilize olan protein ile TFH membranın reaksiyonuna katkı sağlamaktadır (Bayramoğlu ve ark., 2003). Ayrıca Şekil 4.28-b'de görüldüğü üzere proteinin küresel yapısı yüzey üzerinde açıkça görülmektedir.



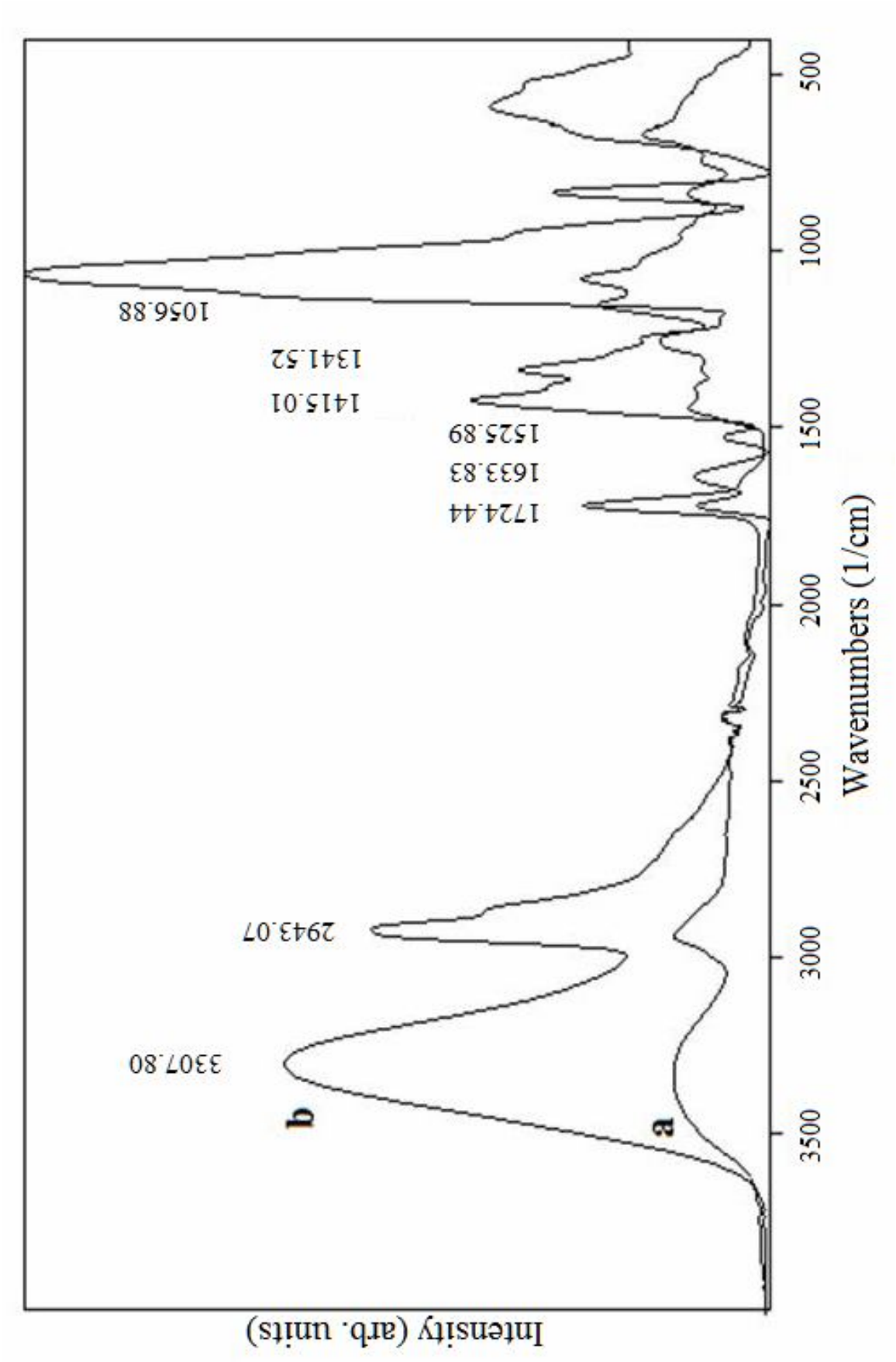

**Şekil 4.28.** PVA/P(HEMA-GMA) TFH membranın (a) HSA bağlanmadan önceki; (b) HSA bağlandıktan sonraki SEM görüntüleri

PVA/P(HEMA-GMA)-2 yüzeyine HSA proteininin bağlanıp bağlanmadığını görmek için, SEM analizlerinin yanında AFM analizi de yapılmış ve Şekil 4.29'da verilmiştir. PVA/P(HEMA-GMA)-2 yüzeyine HSA immobilizasyonu sonrası membran yüzey pürüzlülüğündeki artış protein moleküllerinin membran yüzeyine bağlandığını doğrular niteliktedir. RMS pürüzlülük değeri TFH membran için 0.42 nm iken; bu değer HSA immobilize olduktan sonra (18.33 nm) önemli ölçüde artış göstermiştir.




**Şekil 4.29.** PVA/P(HEMA-GMA)-2 THF membran yüzeyinin (a) HSA bağlamadan önce; (b) HSA bağladıktan sonra alınan AFM görüntüsü

Elde edilen TFH membranlar üzerine HSA'in bağlanma mekanizması FTIR-ATR spektrofotometresi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.30 PVA/P(HEMA-GMA)-2 filminin FTIR spektrasını göstermektedir. TFH membranda 1724.44 $cm^{-1}$ civarında hem HEMA hem de GMA'ın ester konfigürasyonlarına ait karakteristik gerilme titreşim bandı gözlenirken membran yüzeyine HSA bağlanması sonrası bu pik kaybolmuş ve 1633.83 $cm^{-1}$ 'de Amid I'e ve 1525.89 cm-1'de Amid II'e ait yeni gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Amid I titreşimi 1650 $cm^{-1}$'deki C=O titeşiminden gelirken; amid II titreşimi NH ve CN titreşimlerinin kombinasyonundan gelmektedir. 1415.01 $cm^{-1}$ 1341.52 $cm^{-1}$ ve 1056.88 $cm^{-1}$'deki pik genişlemesi proteinin primer yapısındaki prolin ve triptofandan gelmektedir (Kong ve Yu, 2007). Sonuçlar, TFH membrandaki epoksi gruplarının HSA proteinindeki amin gruplarıyla birleşerek kovalent bağ yaptığını kanıtlamaktadır.



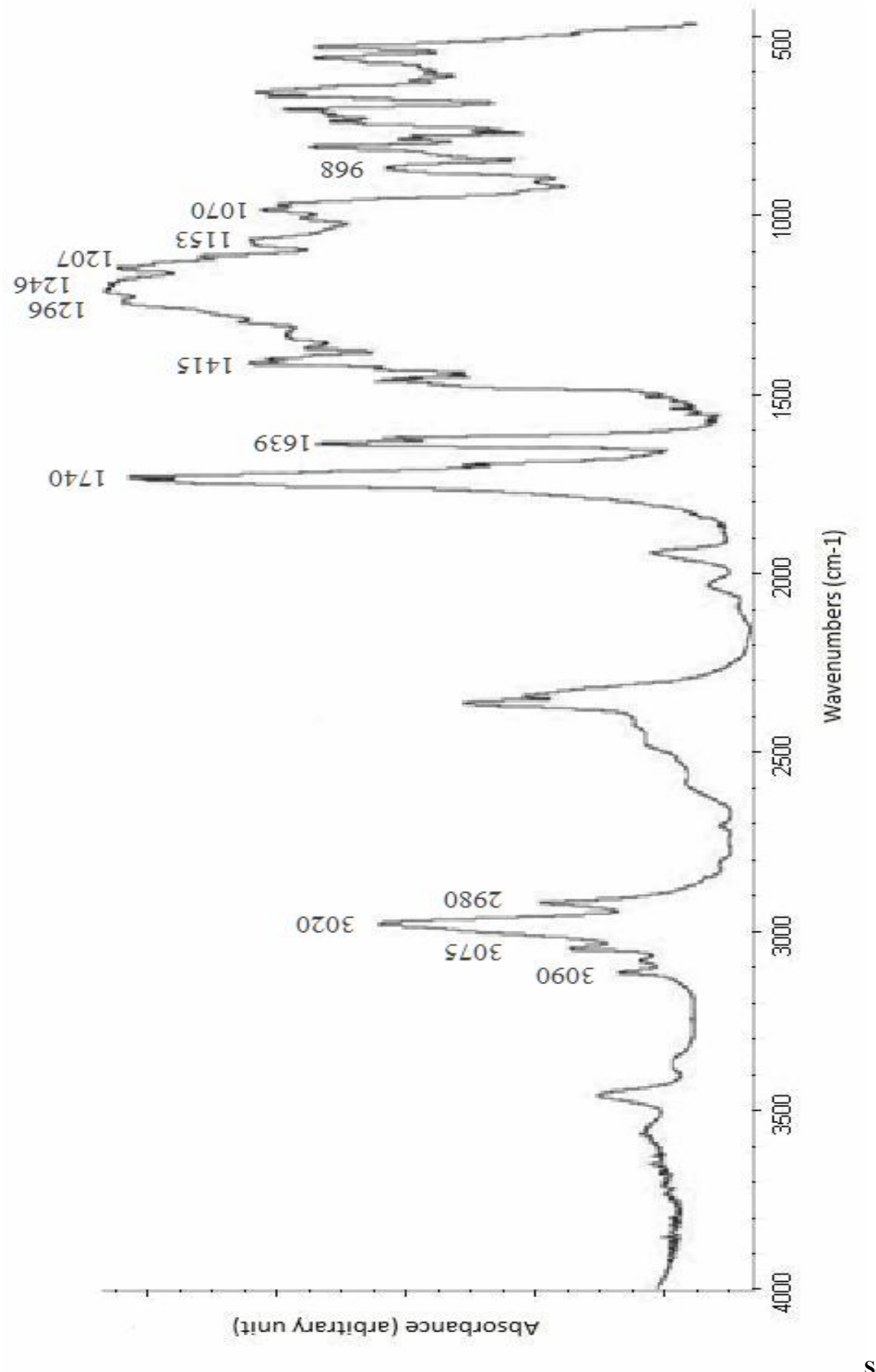

**Şekil 4.30.** PVA/P(HEMA-GMA)-2 THF membran yüzeyine (a) HSA bağlanmadan önce; (b) HSA bağlandıktan sonra alınan FTIR absorbans spektrumları

## 4.4. Yağ-su Ayırımı İçin iCVD Yöntemi ile PFDA İnce Film Kaplı Süperhidrofobik ve Süperoleofilik Membran Eleklerin Sentezi

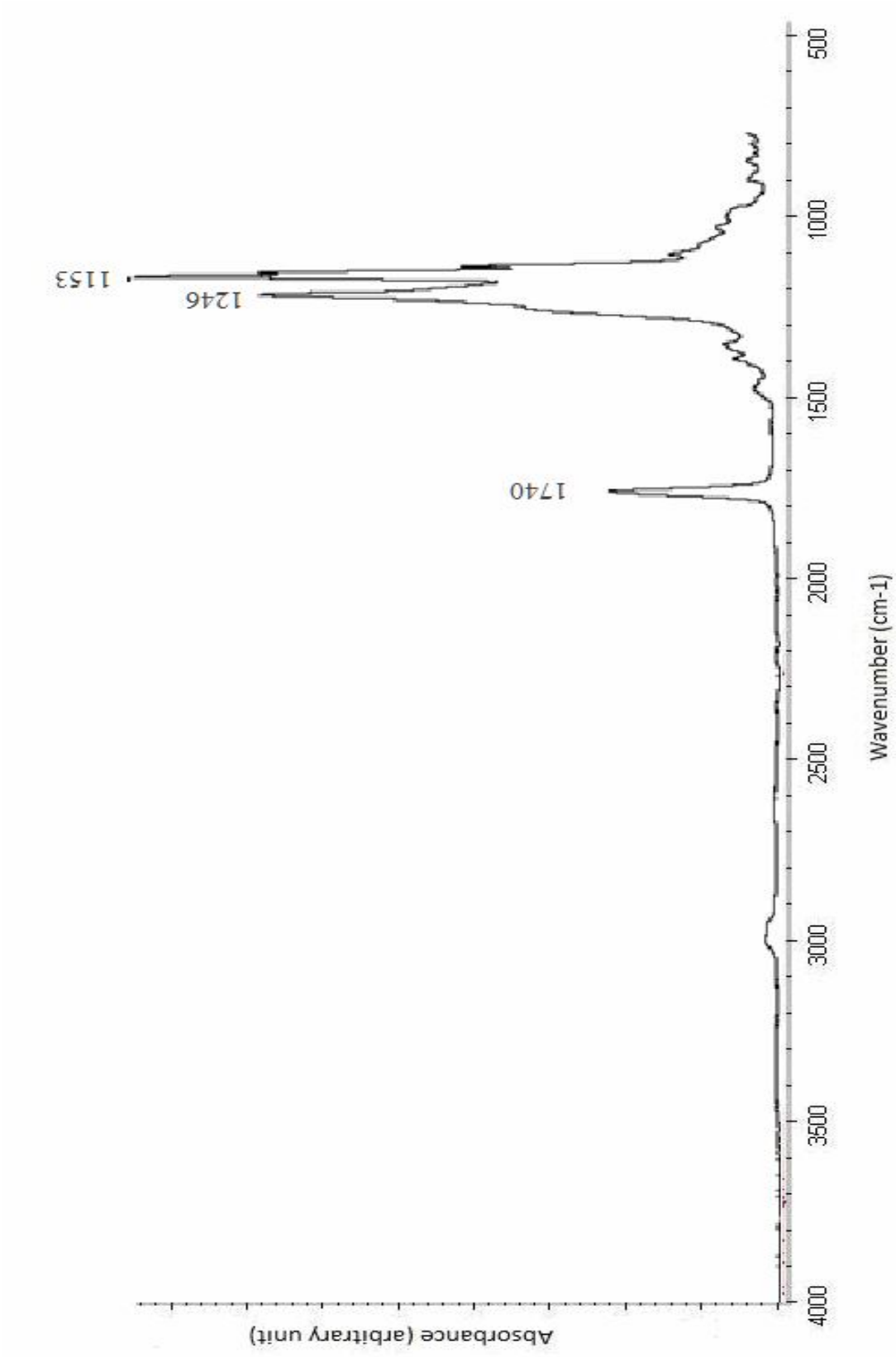
### 4.4.1 Poli(perflorodesil akrilat) filmlerinin iCVD yöntemi ile sentezi

Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da verilen deneysel koşullarda iCVD yöntemi ile üretilen PPFDA filmleri 5 nm/dk oluşum hızında silikon alttaş ve farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik elekler üzerine farklı kalınlıklarda homojen bir şekilde başarı ile biriktirilmiştir.

Biriktirilen ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR spektrofotometresi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.31 PFDA monomerinin ve Şekil 4.32 PPFDA polimerlerin FTIR spektrasını göstermektedir. Sentezlenen iCVD polimerinin spektrası sadece monomer spektrumunda varolan C=C bağlarına ilişkin pikleri (1639 $cm^{-1}$, 1415 $cm^{-1}$, 1296 $cm^{-1}$, 1070 $cm^{-1}$, 968 $cm^{-1}$) içermemektedir. Bu durum polimerleşmenin doymamış C=C bağları üzerinden ilerlediğini göstermektedir (Gunzler ve Gremlich, 2002). Hem monomer hem de polimer spektrumunda gözlenen 1246 $cm^{-1}$ ve 1207 $cm^{-1}$ pikleri sırasıyla asimetrik ve simetrik -$CF_2$- gruplarının gerilmesini ve 1153 $cm^{-1}$ 'deki pik ise –$CF_2$-$CF_3$- gruplarının gerilmesini göstermektedir (Lin-Vien ve ark., 1991). Flor gruplarına ait bu piklerin polimer ve monomer spektralarının her ikisinde de gözlenmesi PFDA'daki fonksiyonel -$CF_2$- ve –$CF_2$-$CF_3$- gruplarının iCVD yöntemi ile bozunma olmaksızın polimerleşerek yüzeyde biriktirilebildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca monomer spektrasında görülen ve polimerde gözlenmeyen 3090 $cm^{-1,}$ 3075 $cm^{-1}$, 3020 $cm^{-1}$ ve 2980 $cm^{-1}$ pikleri C = C çift bağına ait piklerdir (Syzmanski ve Ericson, 1970). PPFDA'ın spektrasında oldukça düşük şiddetli 2969 $cm^{-1}$ ve 2965 $cm^{-1}$ arasında gözlenen pikler C-H gerilmesine ve $CH_2$ titreşimlerine aittir (Lin-Vien ve ark., 1991).

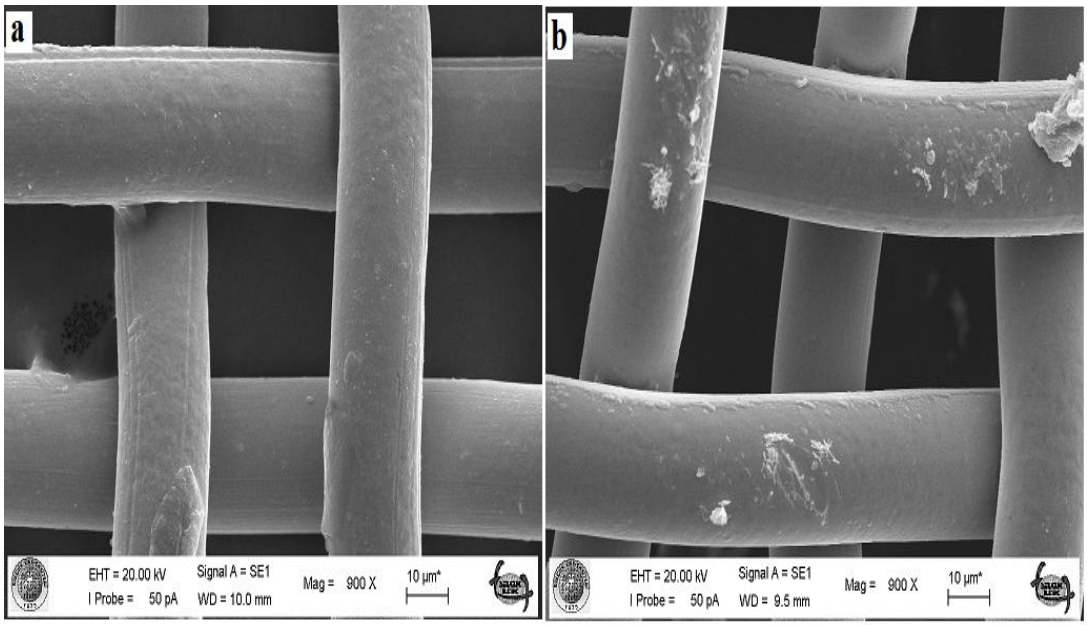



**Şekil 4.31.** PFDA monomerinin FTIR spektrumu



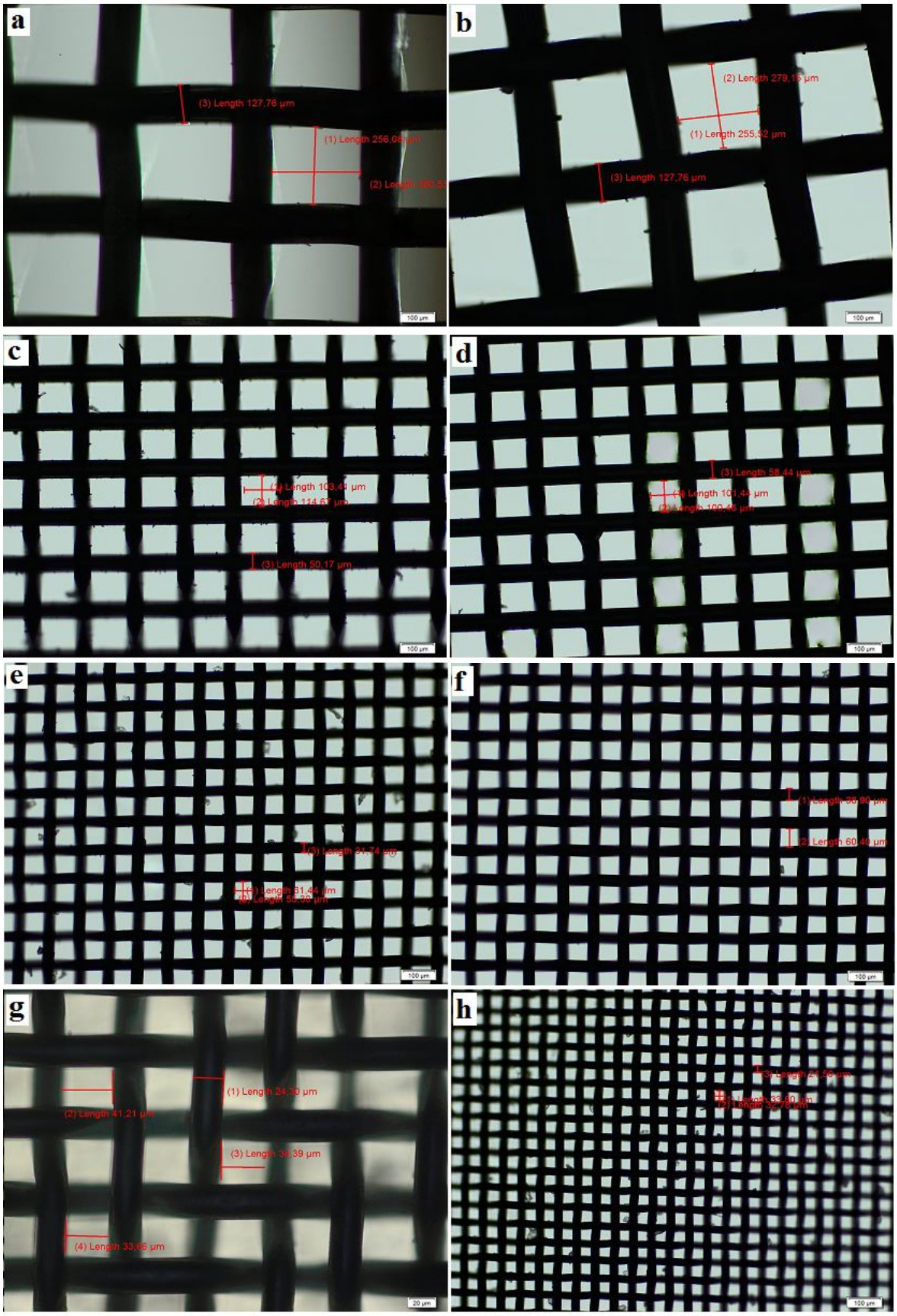

**Şekil 4.32.** PPFDA polimer FTIR spektrumu

Şekil 4.33'de 500 nm kaplı PPFDA kaplı ve kaplanmamış paslamaz çelik eleklerin (34 µm gözenek çapına sahip) SEM görüntüleri verilmiştir. PPFDA kaplı ve kaplanmamış yüzeyler karşılaştırıldığında paslanmaz çelik eleğin yüzey geometrisinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu da elek yüzeyinin iCVD yöntemi ile kaplanırken yüzeye herhangi bir zarar vermediğinin ve yüzey geometrisini tekrar edici nitelikte olduğunun bir kanıtıdır. Burada amaç yüzey geometrisini değil yüzeyin kimyasını değiştirmek olduğu için bu arzu edilen bir sonuçtur. Şekil 4.33'de görüldüğü üzere kaplı ve kapsız eleğin boyutlarında önemli ölçüde bir değişim gözlenmemesi yüzeyde biriktirilen PPFDA film kalınlığının (0.5 µm) elek boyutuna (elek boru çapı: 24-30 µm) kıyasla çok küçük değerde olmasına bağlanmıştır.




**Şekil 4.33.** (a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elek; (b) iCVD ile 500 nm PPFDA kaplı paslanmaz çelik eleğin (34 µm gözenek çapına sahip) SEM görüntüleri

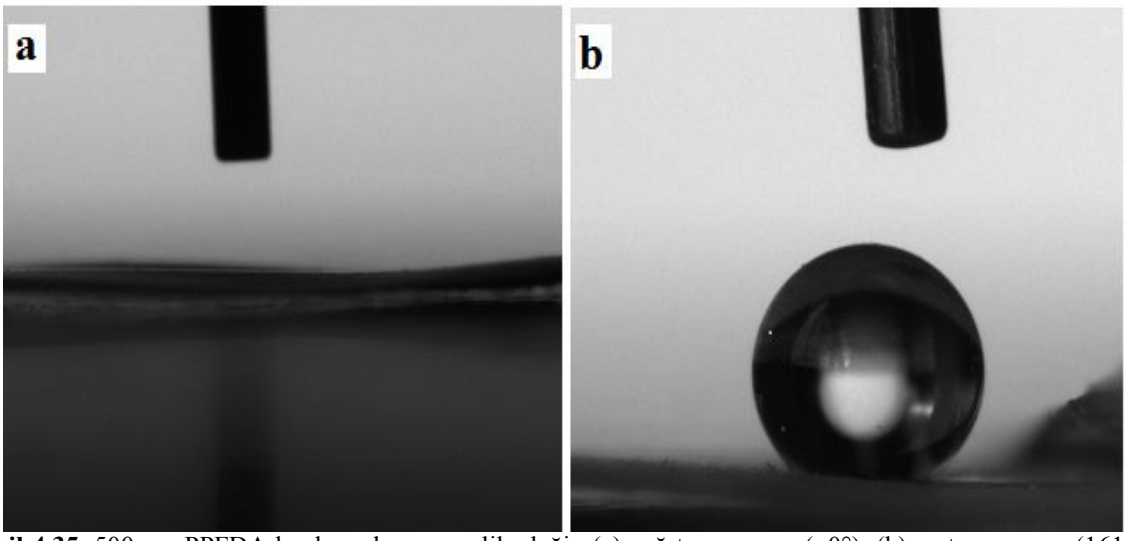
iCVD ile PPFDA (0.5 µm) kaplamadan önce ve sonraki farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik eleklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.34'de verilmiştir. Burada ticari olarak satın alınmış farklı gözenek çaplarına sahip eleklerin kaplama öncesi ve sonrası elek boyutları incelenmiş ve ticari eleklerin gözenek ve boru çaplarında önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. SEM görüntülerinde de gözlenilen benzer sonuç optik mikroskop ile de doğrulanmıştır.




**Şekil 4.34.** (a) 34 µm; (c) 61 µm; (e) 106 µm; (g) 283 µm gözenek çapına sahip elek; 500 nm PPFDA kaplı (b) 34 µm; (d) 61 µm; (f) 106 µm; (h) 283 µm gözenek çapına sahip eleklerin optik mikroskop görüntüleri

Düz yüzeylere (Si alttaş) iCVD yöntemi ile biriktirilen PPFDA ince film kaplamaları kendiliğinden oluşan, pürüzlülük sağlayan granüllü yapılar sayesinde $127^0$ gibi çok yüksek su temas açısı göstermiştir. Ticari olarak satın alınmış paslanmaz çelik eleklerin yüzeyleri iCVD yöntemi ile PPFDA ince filmleri ile kaplanmış ve elek yüzeyler, iCVD yöntemi ile nano pürüzlülükte düşük yüzey enerjili PPFDA filmleri ile kaplandığı zaman süper hidrofobik ve süper oleofilik yüzeyler haline gelmişlerdir. Kaplı elek yüzeylerinin süper hidrofobik özellik göstermesi, eleklerin PPFDA ince filmi ile kaplandığını göstermektedir.

Şekil 4.35'de gösterilen paslanmaz çelik elek yüzeyi 500 nm PPFDA polimeri ile kaplandığı zaman yağ temas açısı $0^0$ 'ye yakın iken; su temas açısı $161.9^0$ olup, kaplı elek süperhidrofobik ve süper oleofilik özellik göstermektedir.

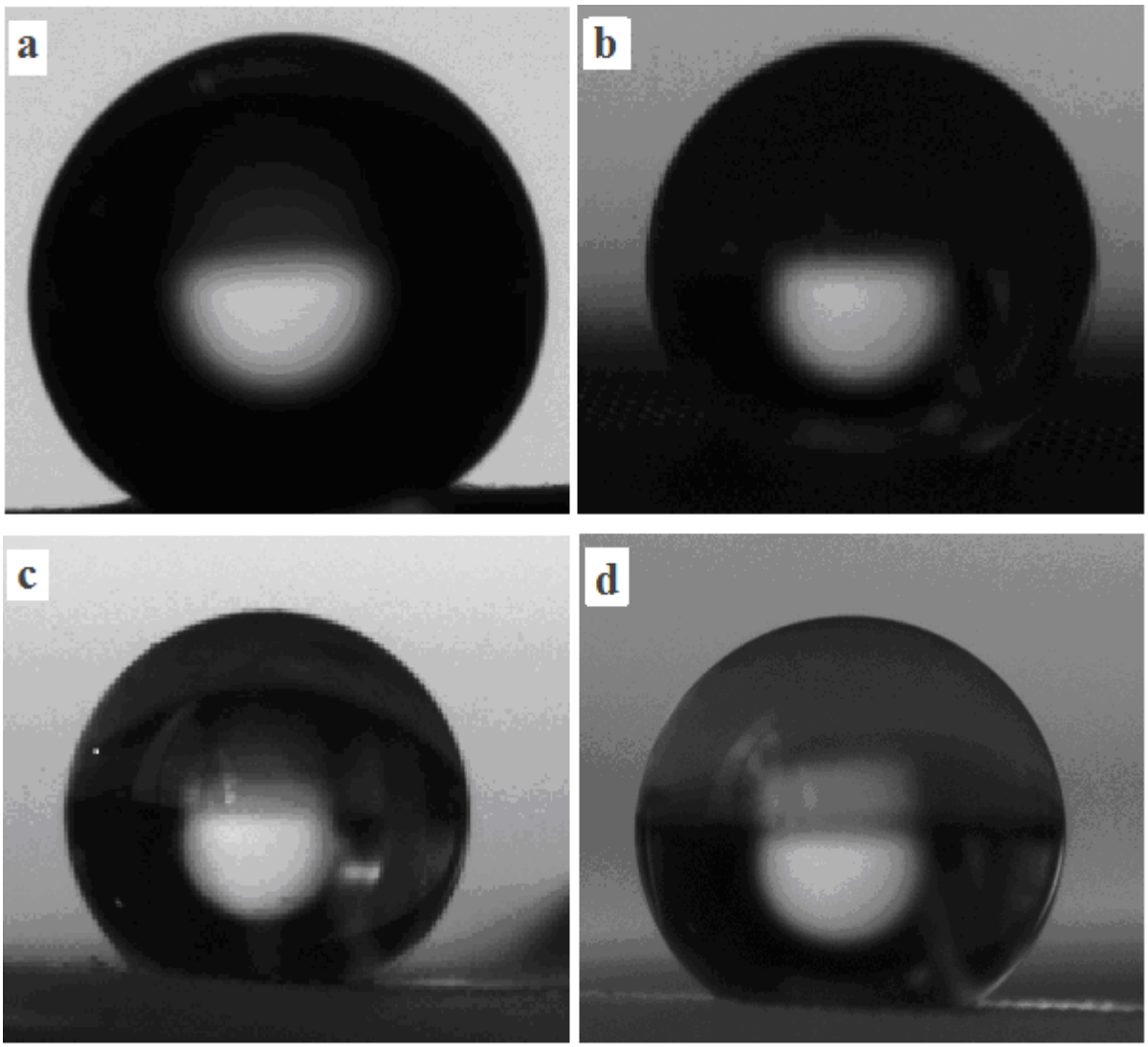



**Şekil 4.35.** 500 nm PPFDA kaplı paslanmaz çelik eleğin (a) yağ temas açısı (~0°); (b) su temas açısı (161.9°) görüntüleri

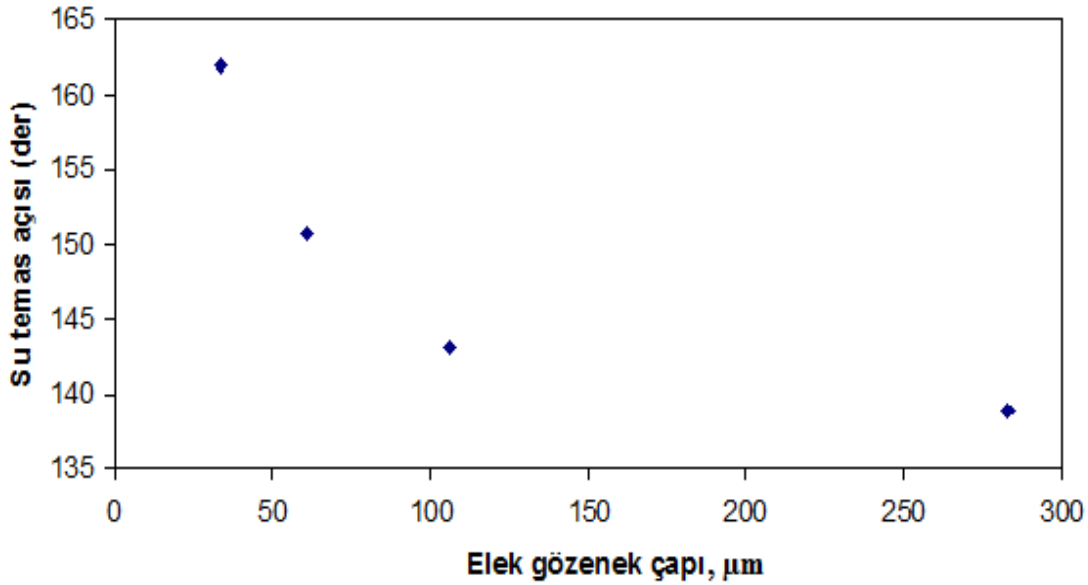
Farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik elek yüzeyleri üzerine iCVD ile PPFDA kaplanmış ve kaplı yüzeylerin su temas açısı üzerine elek gözenek boyutunun etkisi incelenmiştir (Çizelge 4.9). Şekil 4.35'te PPFDA kaplı farklı gözenek çapına sahip paslanmaz çelik eleklerin su temas açısı görüntüleri ve Şekil 4.37'de elek gözenek boyutuna karşı su temas açısı grafiği verilmiştir. Gözenek boyutu arttıkça su temas açısının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç kaplanan elek filmlerin hidrofobik özelliğinin elek gözenek çapından etkilendiğini göstermektedir.

**Çizelge 4.9.** PPFDA kaplı farklı gözenek çaplarına sahip elek yüzeylerinin su temas açısı değerleri

| Elek gözenek çapı (nm) | 34 | 61 | 106 | 283 |
|---|---|---|---|---|
| Su temas açısı (der) | 161.9 | 150.7 | 143.1 | 138.8 |




**Şekil 4.36.** 500 nm PPFDA kaplı (a) 34 µm (161.9°); (c) 61 µm (150.7°); (e) 106 µm (143.1°); (g) 283 µm 138.8°) gözenek çapına sahip paslanmaz çelik eleklerin su temas açısı görüntüleri

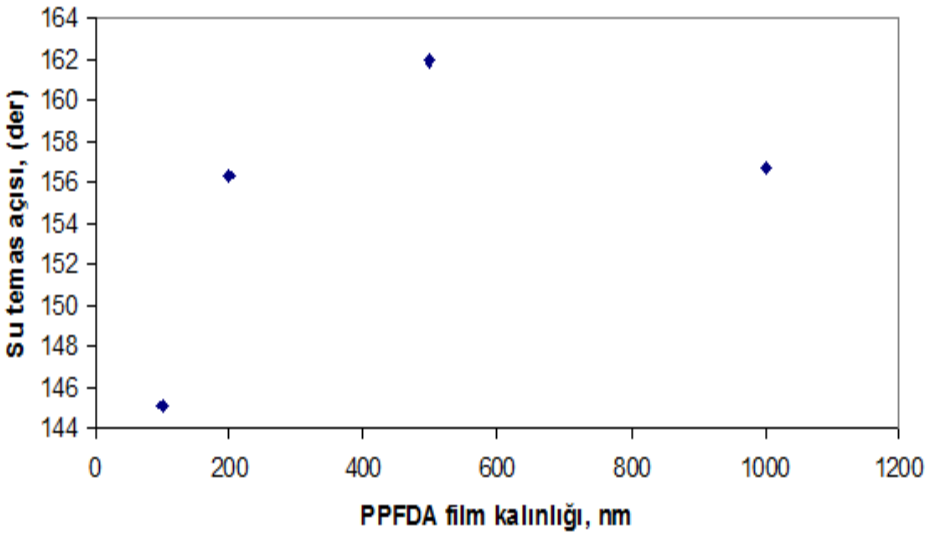



**Şekil 4.37.** PPFDA kaplı paslanmaz çelik elek yüzeyin su temas açısı üzerine elek gözenek çapının etkisi

34 µm gözenek çapında paslanmaz çelik elek yüzeyler üzerine iCVD ile farklı kalınlıklarda PPFDA kaplanmış ve kaplı yüzeylerin su temas açısı üzerine PPFDA film kalınlığının etkisi incelenmiştir (Çizelge 4.10). Şekil 4.38'de PPFDA film kalınlığına karşı su temas açısı grafiği verilmiştir. Film kalınlığı artıkça yüzeyin su temas açısının arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç kaplanan elek filmlerin hidrofobik özelliğinin PPFDA film kalınlığından etkilendiğini göstermektedir.

**Çizelge 4.10.** iCVD ile farklı kalınlıklarda biriktirilen PPFDA kaplı elek yüzeylerinin su temas açısı değerleri

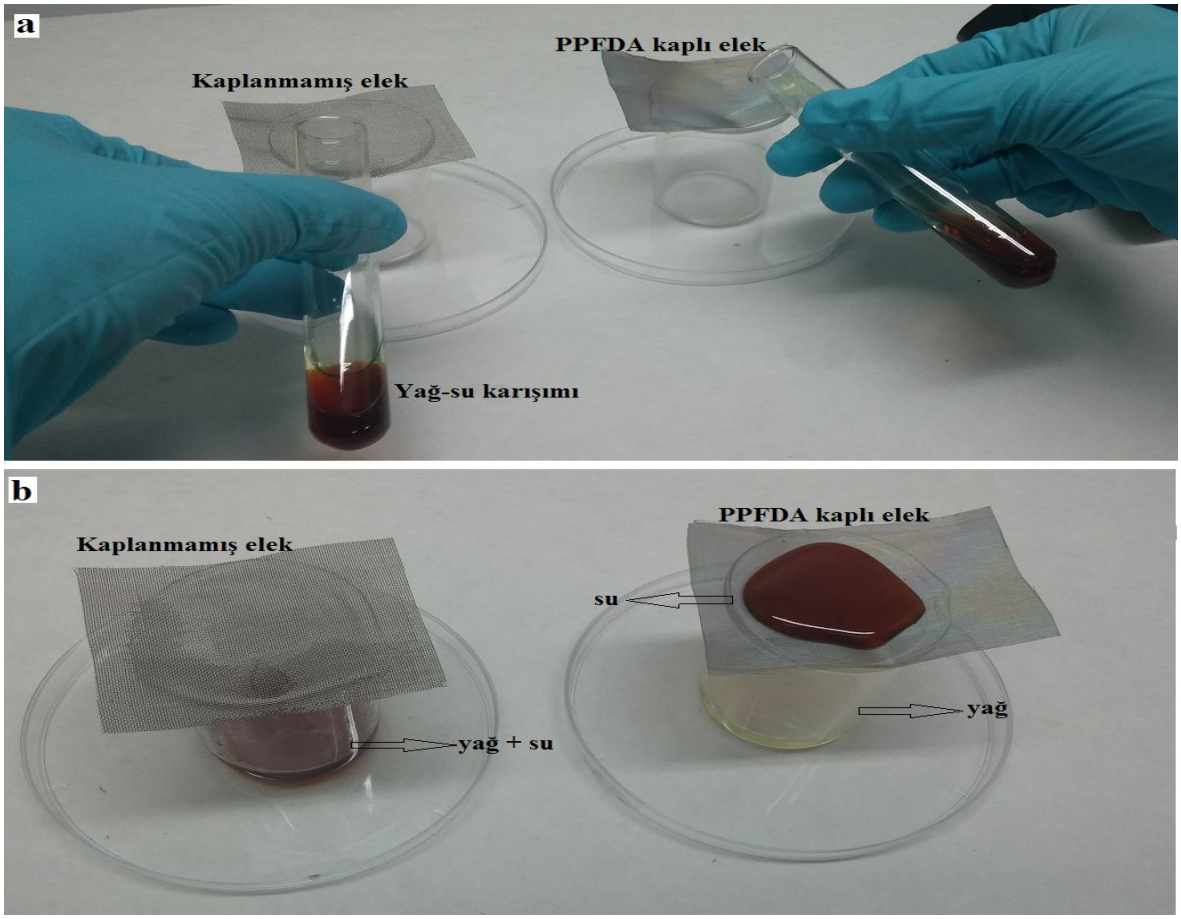
| PPFDA film kalınlığı (nm) | 100 | 200 | 500 | 1000 |
|---|---|---|---|---|
| Su temas açısı (der) | 145.1 | 156.3 | 161.9 | 156.7 |



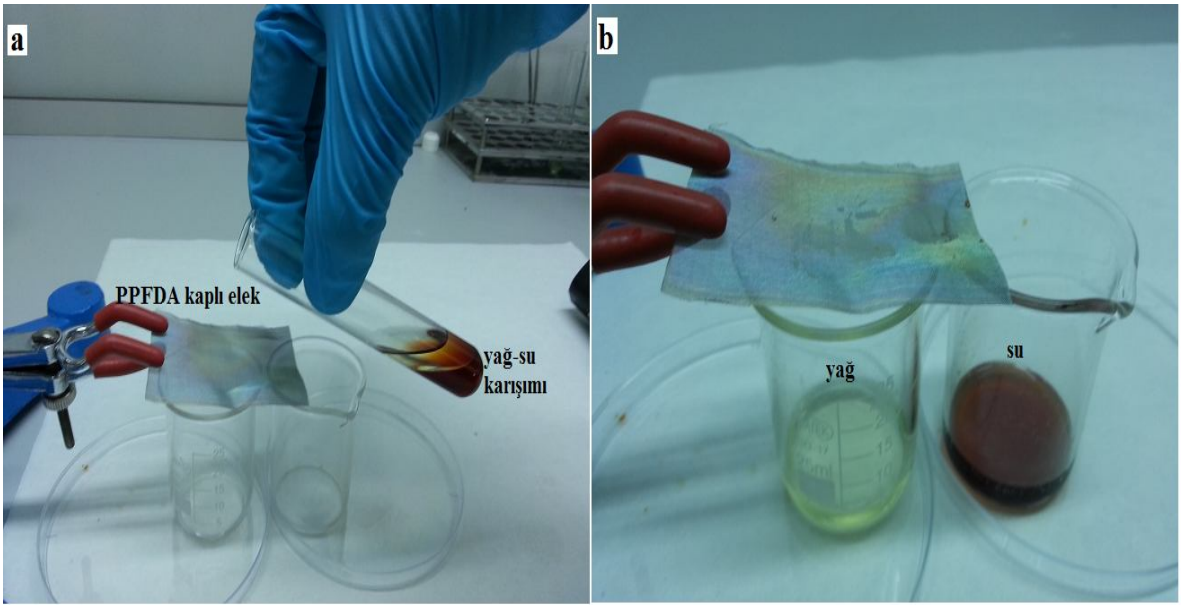

**Şekil 4.38.** PPFDA kaplı paslanmaz çelik elek yüzeyin su temas açısı üzerine film kalınlığının (100, 200, 500, 1000 nm) etkisi

### 4.4.2 iCVD ile hazırlanan Poli(perflorodesil akrilat) kaplı membran elekler ile yağ-su ayırma deneyleri

iCVD yöntemi ile elde edilen süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikteki elekler ile yağ-su ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için Şekil 4.41'de görüldüğü gibi basit bir deney düzeneği kurulmuştur. İlk olarak eşit miktarda ticari dizel yağ ve su (meyve suyu) alınarak oluşturulan yağ-su karışımı Şekil 4.40'da görüldüğü üzere kaplanmamış ve PPFDA kaplı elek (34 µm elek gözenek çapı, 500 nm PPFDA ince film kalınlığı) üzerine dökülmüştür. Kaplanmamış elek hem yağı hem de suyu geçirirken; yüzeyi PPFDA ile fonksiyonelleştirilmiş elek suyu geçirmezken yağı geçirmiştir. Yağ ve su karışımını ayrı kaplarda elde etmek için kaplı elek hafif eğim ile spora tutturulmuştur ve yağ kaplı eleğin altındaki beherde birikirken su eleğin üzerinden akıp geçerek diğer beherde biriktirilmiştir. Böylelikle basit bir düzenek ile sadece sıvıların ağırlıklarını kullanarak, ekstra bir güç ya da kimyasal aracı olmaksızın etkili bir şekilde yağ su ayırımı gerçekleştirilmiştir.

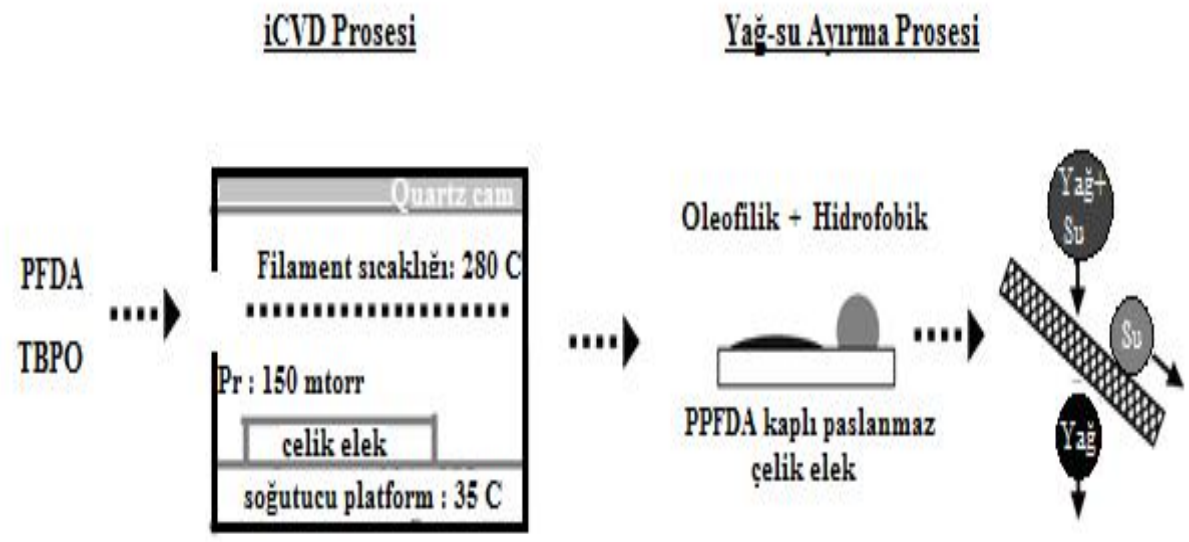



**Şekil 4.40.** PPFDA kaplı ve kaplanmamış elekler üzerinde yağ-su karışımı ayırma (a) öncesi; (b) sonrası deney görüntüleri




**Şekil 4.41.** Süperhidrofobik ve süperoleofilik membran elekler ile ayırma düzeneğinin yağ-su karışımını ayırma (a) öncesi; (b) sonrası görüntüleri

Şekil 4.42'de süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikte PPFDA kaplı membran eleklerin iCVD prosesi ile hazırlanması ve elde edilen membran elekler ile gerçekleştirilen yağ-su ayırımının şematik sunumu verilmiştir.




**Şekil 4.42.** Süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikte PPFDA kaplı eleklerin iCVD prosesi ile hazırlanması ve elde edilen membran elekler ile gerçekleştirilen yağ-su ayırımının şematik sunumu

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 5.1 Sonuçlar

Polimerik ince filmler başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile başarılı bir şekilde farklı yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Kaplamalarda başlatıcı kullanımının kaplama hızını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir. Düşük filament ve substrat sıcaklıklarında ve tamamen kuru ortamda gerçekleştirilen iCVD yöntemi son derece hassas ve narin yüzeylerde başarı ile uygulanabilmiştir. Sentezlenen homo ve kopolimer ince filmlerin kimyasal analizi için FTIR ve XPS analizleri yapılmış ve fonksiyonel grupların önemli ölçüde korunduğu doğrulanmıştır. Hazırlanan membranların yüzey özellikleri ise SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

iCVD ile P(GMA-DEAEMA) ince filmler başlatıcı olarak TBPO kullanılarak iCVD yöntemi ile biriktirilmiştir. Başlatıcının kullanımı ile $280^0$C'lik filament sıcaklığında 40 nm/dk'lık biriktirme hızı elde edilmiştir. iCVD metodu ile kopolimer içerisine katılan DEAEMA mol kesrinin kontrollü değişimi gerçekleştirilmiş ve epoksid ve tersiyer amin fonksiyonelliklerinin mükemmel yapısal korunumu FTIR ve XPS sonuçları ile açıkça gösterilmiştir. PGMA film içerisine katılan tersiyer amin fonksiyonel grubu, epoksidin nükleofilik halka açılma reaksiyonu için bir katalizör olarak hareket etmiştir. iCVD ile biriktirilen kopolimer ince filmler oda sıcaklığında anilinin sulu çözeltileri ile gelişmiş reaktivite sergilemiştir. Sadece PGMA filmleri için hemen hemen hiç dönüşüm gözlenmezken; kopolimer filmler için 2 saaatlik işlem sonrası epoksi grubunun %72'sinin dönüştüğü gözlenmiştir. Epoksid açılma reaksiyonlarının hem derecesinin hem de hızının filmdeki DEAEMA içeriğinin artışı ile çok az arttığı görülmüştür. iCVD prosesinin konformalliğini ve zarar vermeyen doğasını gözlemlemek için PMMA fiber mat yüzeyler üzerinde P(GMA-DEAEMA) ince filmlerin birikimi gerçekleştirilmiş ve fiberlerin yapısında herhangi bir değişimin olmadığı görülmüştür. iCVD tamamen kuru ve kaplanılacak materyalin sıcaklığının ayarlanmasına imkan tanıyan bir proses olduğu için membran ve diğer esnek organik yüzeyleri kapsayan kırılgan ve çözülebilir materyalleri bu yöntem ile kaplamak mümkündür.

P(GMA-DEAEMA) TFC membranlar hazırlamak için P(GMA-DEAEMA) ince filmler, iCVD boyunca GMA ve DEAEMA monomerlerini kullanılarak silikon alttaş ve Hollytex membran destek maddesi üzerinde 50 nm/dk biriktirme hızlarında başarılı bir şekilde kaplanmıştır. İlk olarak elde edilen TFC membran FTIR, SEM ve temas açısı

ölçümleri ile karakterize edilmiş ve sonra TFC membranlar ile Cr(VI)'nın kolaylaştırılmış seçici transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. P(GMA-DEAEMA) TFC membranlar ile Cr(VI) taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

*i.* Besleme çözeltisi Cr(VI) konsantrasyonu ($1x10^{-3}$ M) ve alıcı çözeltinin konsantrasyonu (3.0 M) arttıkça taşıma artmaktadır.

*ii.* Maksimum Cr(VI) taşıması (%81.25) besleme çözeltisi pH'sının 2.0±0.1 olduğu ve TFC membranın seçici tabaka kalınlığının 1µm olduğu durumda elde edilmiştir.

*iii.* Optimum transport şartları belirlendikten sonra, membranın kararlılığı ve seçiciliği ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiş; bu çalışmalarda membranın 3 gün boyunca Cr(VI) transport yüzdesinin sabit olduğu (%80.95; 80.01; 80.32) dolayısıyla TFC membranın kararlı olduğu belirlenmiştir.

*iv.* Çalışmamızın uygulamaya dönük olarak kullanılabilirliği ile ilgili elektrokaplamacılıkta kullanılan ve içerisinde bol miktarda Cr(VI) ile farklı metal iyonlarının bulunduğu çözelti kullanılarak transport deneyleri gerçekleştirilmiş ve sanayiden temin edilen numunedeki kromatın %78.39'unun seçimli olarak geri kazanımı sağlanmıştr. Ayrıca ortamda bulunan As(V), Se(II), Cd(II) ve Sb(II) iyonlarının Cr(VI)'nin transportu sırasında etkili olmadığı dolayısıyla TFC membranın sadece kromata karşı seçici olduğu belirlenmiştir.

*v.* Elde edilen sonuçlar hazırlanan TFC membranın etkin transportunun yeniden tekrarlanabilir olduğunu ve uzun süreli ayırma işlemlerinde verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

P(HEMA-GMA) TFH membran hazırlamak için iCVD metodu ile homopolimer (PGMA ve PDEAEMA) ve farklı monomer kompozisyonlarına sahip P(HEMA-GMA) kopolimer ince filmler çapraz bağlı PVA tabakalar ve Si alttaş üzerinde başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Başlatıcı olarak TBPO'in kullanımı düşük filament sıcaklıklarında yüksek biriktirme hızlarının (125 nm/dk) elde edilmesine olanak sağlamıştır. Elde edilen kopolimer filmler FTIR, XPS ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan TFH membranlar ile insan serum albüminin immobilizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir ve protein immobilizasyonu üzerine fonksiyonel grupların etkisi ile TFH membran kalınlığının etkisi incelenmiştir. 0.5654 $cm^2$ yüzey alanına sahip dairesel şekilde kesilen TFH membranlar TRİS tampon çözeltisi ile yıkanarak 2 saat boyunca HSA proteini ile TRİS tampon çözeltisi içinde etkileştirilmiştir. HSA immobilizasyon miktarları albümin proteininin içinde bulunan triptofan ve tirozin aminoasitlerinden kaynaklı eksitasyon ve emisyon dalga boylarındaki

şiddet değişimine karşı çizilen kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak spektroflorometre cihazı ile hesaplanmıştır.

Proteinin immobilizasyon mekanizması olarak glisidil metakrilatın epoksi ucu ile proteinin amin ucunun reaksiyona girdiği düşünülmüştür. TFH membranlar içinde en yüksek bağlanmanın (223 μg $cm^{-2}$) diğer kopolimerlere göre yapısında daha fazla GMA kompozisyonu dolayısıyla epoksi grubu bulunduran PVA/P(HEMA-GMA)-2 TFH membranda gerçekleştiği görülmüştür. Monomer kompozisyonunun aynı ancak P(HEMA-GMA) film kalınlığının değiştiği TFH membranlar üzerine immobilize olan HSA miktarları karşılaştırıldığında film kalınlığı ile önemli ölçüde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. HSA immobilizasyonu aynı zamanda FTIR, AFM, SEM ve temas açısı ölçümleri ile de açıklanmıştır. Ilımlı immobilizasyon koşulları, kolay ve hızlı membran hazırlama, yüksek seviyelerde tek basamakta protein bağlama ve membranın tekrar kullanılabilirliği; iCVD ile biriktirilen P(HEMA-GMA) filmleri biyomoleküllerin immobilizasyonu ve çeşitli biyomedikal prosesleri için oldukça kullanışlı kılmaktadır.

PPFDA ince filmler başlatıcı olarak TBPO kullanarak iCVD yöntemi ile 5 nm/dk oluşum hızında silikon alttaş ve farklı gözenek çaplarına sahip paslanmaz çelik elekler üzerine farklı kalınlıklarda homojen bir şekilde başarı ile biriktirilmiştir. PPFDA ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR analizi ile aydınlatılırken; PPFDA kaplı membran elek yüzeylerinin yapısı SEM, optik mikroskopi ve temas açısı ölçümleri ile açıklanmıştır. iCVD ile PPFDA polimeri ile kaplanan elek yüzeyinin yağ temas açısı $0^0$ 'ye yakın iken; su temas açısı $161.9^0$ olup, kaplı membran elek süperhidrofobik ve süper oleofilik özellik göstermiştir. Kaplı yüzeylerinin su temas açısı üzerine elek gözenek boyutunun ve PPFDA ince film kalınlığının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar kaplı membran elek yüzeylerin hidrofobik özelliğinin elek gözenek çapından ve kaplama kalınlığından etkilendiğini göstermektedir.

Elde edilen süperhidrofobik ve süperoleofilik özellikteki elekler ile yağ-su ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış elek hem yağı hem de suyu geçirirken; yüzeyi PPFDA ile fonksiyonelleştirilmiş membran elek suyu geçirmezken yağı geçirmiştir. Ayırma çalışmaları için basit bir düzenek kurulmuş ve sadece sıvıların ağırlıklarını kullanarak, ekstra bir güç ya da kimyasal aracı olmaksızın etkili bir şekilde yağ su ayırımı gerçekleştirilmiştir.

## 5.2 Öneriler

Yapılan detaylı deneysel çalışmalar neticesinde endüstriyel öneme sahip farklı özellikte polimer kaplamalar laboratuvar ölçekli bir CVD reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel

bulgular ışığında endüstriyel uygulamalar için pilot ölçekli bir reaktör tasarımı gerçekleştirilebilir. Bunun için detaylı ölçeklendirme çalışmaları yapılmalıdır.

iCVD prosesi ile sentezlenen ince film kaplamalarda kullanılan monomerlerin akış hızlarını ayarlamada yaşanılan güçlüklerin önüne geçmek için bir akış ölçer cihazı kullanılabilir.

iCVD yöntemi ile elde edilen P(GMA-DEAEMA) kopolimer ince filmlerin değişik fonksiyonel gruplara (amin, sülfon, flor, vs.) sahip kimyasal bileşikler ile modifikasyonu gerçekleştirilebilir ve böylelikle bu grupların epoksi gruplarına bağlanması ile farklı özelliklere sahip yeni yüzeyler tasarlanabilir. Elde edilen bu yüzeyler farklı uygulamalar için kullanılabilir.

Yağ-su ayırma çalışmaları için membran alt malzemesi olarak paslanmaz çelik elekler seçilmiştir. Bu malzemenin yerine daha uygun maliyetli tekstil kumaşları seçilerek benzer membranlar hazırlanabilir.

iCVD yöntemi ile farklı polimerler membran destek materyali üzerine kaplanarak, farklı ağır metalleri ya da diğer kirleticileri gidermek için kullanılabilir.

Protein immobilzasyonu çalışmalarında iCVD metodu ile elde edilen polimerik yapı ile HSA proteini bağlanmıştır. Aynı polimer ya da benzeri polimerler farklı proteinleri (bovin serum albümin, globülin, vb.) ya da enzimleri tutmak için kullanılabilir. Aynı zamanda farklı iCVD polimerleri protein tutmayan yüzeyler sentezlemek için de kullanılabilir.

**KAYNAKLAR**

Abbott, S., Ralston, J., Reynolds, G., Hayes, R., 1999, Reversible wettability of photoresponsive pyrimidine-coated surfaces, *Langmuir*, 15 (26), 8923-8928.

Adamson, A.W., 1982, Physical chemistry of surfaces, *Wiley*, New York:

Affrossman, S., Hartshorne, M., Kiff, T., Pethrick, R. A., Richards, R.W., 1999, Surface segregation in blends of hydrogenous polystyrene and perfluorohexane end-capped deuterated polystyrene, studied by SSIMS and XPS, *Macromolecules*, 27, 1588-1591.

Akmil, C., 1999, Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

Akgöl, S., Bayramoğlu, G., Kaçar, Y., Denizli, A., Arıca, Y., 2002, P(HEMA-GMA) reactive membrane utilised for cholosterol oxidase immobilization, *Polymer International*, 51, 1316-1322.

Alf, M.E., Asatekin, A., Barr, M.C., Baxamusa, S.H., Chelawat, H., Ozaydin-Ince, G. Petruczok, C.D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W.E., Trujillo, N.J., Vaddiraju, S., Xu, J.J., Gleason, K.K., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional and responsive polymer films, *Adv. Mater.*, 22 (18), 1993–2027.

Alf, M.E, Godfrin, P. D, Hatton, T. A, Gleason. K. K., 2010. Sharp hydrophilicity switching and conformality on nanostructured surfaces prepared via initiated chemical vapor deposition (iCVD) of a novel thermally responsive copolymer, *Macromol. Rapid Commun.,* 31 (24), 2166-2172.

Allmer, K., Hult, A., Ranby, B., 1989, Surface modification of polymers. II. Grafting with glycidyl acrylates and the reactions of the grafted surfaces with amines, J. *Polym. Sci. Polym. Chem*. 27, 1641-1652.

Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Tabakci, B., Yilmaz, A., 2010, Facilitated transport of Cr(VI) through a bulk liquid membrane containing *p-tert*-butylcalix[4]arene amine derivative as a carrier, *Separation Science and Technology*, 45, 1121-1129.

Alther, G.R., 1995, Organically modified clay removes oil from water, *Waste Manage*. 15, 623−628.

Annunciado, T.R., Sydenstricker, T.H.D., Amico, S.C., 2005, Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills, *Mar. Pollut. Bull.,* 50, 1340−1346.

Arbatana, T., Fang, X.Y., Shen, W., 2011, Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill cleanups, *Chemical Engineering Journal,* 166, 787–791.

Arıca, M.Y., Bayramoglu, G., 2004, Reversible immobilization of tyrosinase onto polyethyleneimine-grafted and Cu(II) chelated poly(HEMA-co-GMA) reactive membranes, *J. Mol. Catal. B: Enzym*. 27, 255–265.

Arica, M.Y., Soydogan, H., Bayramoglu, G., 2010, Reversible immobilization of candida rugosa lipase on fibrous polymer grafted and sulfonated p(HEMA/EGDMA) beads, *Bioprocess Biosyst Eng*. 33, 227–236.

Arslan, G., Tor, A., Muslu, H., Ozmen, M., Akin, I., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., 2009, facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing cyanex 923 as a carrier, *Journal of membran science*, 337, 224-231.

Artus, G.R.J., Jung, S., Zimmermann, J., Gautschi, H. P., Marquardt, K., Seeger, S., 2006,. Silicone nanofilaments and their application as superhydrophobic coatings. *Advanced Materials,* 18, 2758–2762.

Asatekin, A., Gleason, K,K., 2010, Polymeric nanopore membranes for hydrophobicity-based separations by conformal initiated chemical vapor deposition (iCVD), *Nano Lett.* 11, 677-686.

Asatekin, A., Barr, M.C., Baxamusa, S.H., Lau, K.K.S., Tenhaeff, W., Xu, J., Gleason, K.K., 2010, Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Materials Today*, 13(5), 26-33.

Aygün, S.S., 2008, Recovery of sericin protein from silk processing wastewaters by membrane technology, Yüksek Lisans Tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Badrea, C., Pauporte, T., Turminea, M., Dubotc, P., Lincotb, D., 2008, Superhydrophobic properties of ZnO nanowires arrays modified by octadecylsilane, *Physica E*, 40, 2454–2456.

Baker, R.W., 2004, Membrane technology and applications, *John Wiley & Sons*, Chichester.

Bakker, R., Verlaan, V., Werf, C.H.M., Rath, J.K., Gleason, K.K., Schropp, R.E.I., 2007, Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate, Surface and Coatings Technology, 201, 9422-9425.

Bas, S.Z., Maltas, E., Sennik, B., Yilmaz, F., 2014, Design of an electrochemical biosensing system for xanthine detection and a study on binding interaction of ketoconazole with xanthine oxidase, *Colloid Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspacts,* 444, 40-47.

Bas, S.Z., Maltas, E., Sennik, B., Yilmaz, F., Vural, H.C., 2014, Design of a probe based on poly(glycidyl methacrylate-covinylferrocene)-coated Pt electrode for electrochemical detection of PTEN Gene in PCR Amplified Samples from Prostate Tissues, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (40638), 1-9.

Barbey, R., Klok, H.A., 2010, Room temperature, aqueous post-polymerization modification of glycidyl methacrylate-containing polymer brushes prepared via surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Langmuir*, 26, 18219-18230.

Baxamusa, S.H., Gleason, K.K., 2008, Thin polymer films with high step coverage in microtrenches by initiated CVD, *Chem. Vap. Deposition*, 14, 313.

Baxamusa, S.H., Montero, L., Dubach, J.M., Clark, H.A., Borros, S., Gleason, K.K., 2008, Protection of sensors for biological applications by photoinitiated chemical vapor deposition of hydrogel thin films, *Biomacromolecules*, 9, 2857-2862.

Baxamusa, S.H., Gleason, K.K., 2009, Random copolymer films with molecular-scale compositional heterogeneities that interfere with protein adsorption, *Advanced Functional Materials,* 19, 3489-3496.

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

Bayramoğlu, G., Kaçar, Y., Denizli, A., Arıca, M.Y., 2002, Covalent immobilization of lipase onto hydrophobic group incorporated poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based hydrophilic membrane matrix, *J. Food Eng*. 52, 367–374.

Bayramoglu, G., Akgöl, S., Bulut,A., Denizli, A., Arıca, M.Y., 2003, Covalent immobilisation of invertase onto a reactive film composed of 2-hydroxyethyl methacrylate and glycidyl methacrylate: properties and application in a continuous flow system, *Biochemical Engineering Journal*, 14, 117–126.

Beamson, G., Briggs, D., 1992, High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database, *Wiley*, Chichester, UK.

Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L., Tanouti, B., 2005, Adsorption of metal ions onto moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies, *J. Colloid Interface Sci*. 282, 320–326.

Bibi, N.S., Singh, N.K., Dsouza, R.N., Aasim, M., Lahore, M.F.,2013, Synthesis and performance of megaporous immobilized metal-ion affinity cryogels for recombinant protein capture and purification, J. Chromatogr. A. 1272, 145-149.

Biederman, H., Slavı´nska´, D., 2000, Plasma polymer films and their future prospects, *Surf. Coat. Technol*. 125, 371-.376

Blanco, M. D., Garcia, O., Gomez, C., Sastre, R. L., Teijon, J.M.J., 2000, In-vivo drug delivery of 5-fluoroulacil usinng poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogel, *Pharm. Pharmacol*. 52, 1319-1325.

Bose, R.K., Lau, K.K.S., 2009, Initiated CVD of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels: synthesis, characterization and in-vitro biocompatibility, *Chemical Vapor Deposition*, 15, 150-155.

Bose, R.K., Lau, K.K.S., 2010, Mechanical properties of ultra high molecular weight PHEMA hydrogels synthesized using initiated chemical vapor deposition, *Biomacromolecules,* 11, 2116-2122.

Bose, R.K., Lau, K.K.S., 2011, Initiated chemical vapor deposition of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, *Thin Solid Films,* 519, 4415–4417.

McMahon, B.J., Pfluger, C.A., Sun, B., Ziemer, K.S., Burkey, D.D., Carrier, R.L., 2014, Photoinitiated chemical vapor deposition of cytocompatible poly(2-hydroxyethyl methacrylate) films, *J Biomed Mater Res Part A*, 102, 2375–2382.

Brinker, C.J., Hurd, A.J., Schunk, P.R., Frye, G.C., Ashley, C.S., 1992, Review of sol-gel thin film formation, *Journal of Non-Crystalline Solids,* 147 148, 424–436.

Browall, W.R., Salemme, R.M., 1975, Laminated porous/nonporous membranes, *US Patent,,* 3, 874-986.

Brown, P.S., Atkinson, O.D.L.A., Badyal, J.P.S., 2014, Ultrafast oleophobic−hydrophilic switching surfaces for antifogging, self-cleaning, and oil−water separation, *Appl. Mater. Interfaces,* 6, 7504−7511.

Bueche, F.J., Jerda, D.A., 2010, Fizik İlkeleri 2, 9789757477761, Kemal, Çolakoğlu, *Palme Yayınevi*, Ankara, 2007, 320-346.

Buzoglu, L., Maltas, E., Ozmen, M., Yildiz, S., 2014, Interaction of donepezil with human serum albumin on amine-modified magnetic nanoparticles, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 442, 139-145.

Cadotte, J.E., 1981, Interfacially synthesized reverse osmosis membrane, *US Patent*, 4, 277-344.

Carroll, T, Booker, N.A., Meier-Haack J., 2002, Polyelectrolyte-grafted microfiltration membranes to control fouling by natural organic matter in drinking water. *J Membr Sci*., 203, 3–13.

Casimiro, M.H., Gil, M.H., Leal, J.P., 2007, Drug release assays from new chitosan/pHEMA membranes obtained by gamma irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 265, 406–409.

Caykara, T., İnam, R., Özyürek, C., 2001, Radiation synthesis and uranyl-ion adsorption of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/maleic acid) hydrogels, *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem.* 39, 277–283.

Cengeloglu, Y., Tor, A., Kir, E., Ersoz, M., 2003, Transport of hexavalent chromium through anion exchange membranes, *Desalination*, 154, 239–246.

Chan, K., Gleason, K.K., 2005, Initiated CVD of poly(methyl methacrilate) thin films, *Chem. Vapor Depos*. 11, 437-443.

Chan, K., Gleason, K.K., 2005, Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethylmethacrylate) for use as thin-film hydrogels, *Langmuir,* 21, 8930-8939.

Chan, K., Kostun, L.E., Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., 2006, Initiated chemical vapor deposition of polyvinylpyrrolidone-based thin films, *J. Polymer*, 47 (20), 6941-6947.

Chan, K., Gleason, K.K., 2006, A mechanistic study of initiated chemical vapor deposition of polymers: analyses of deposition rate and molecular weight, *Macromolecules*, 39, 3890-3894.

Chapman, C.L., Bhattacharyya, D., Eberhart, R.C., Timmons, R.B., Chuong, C.J., 2008, Plasma polymer thin film depositions to regulate gas permeability through nanoporous track etched membranes, *J. Membr. Sci*., 318, 137-149.

Chen, G.H., Gupta, M., Chan, K., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor depsition of poly(furfuryl methacrylate), *Macromol. Rapid Commun.,* 28 (23), 2205-2209.

Chen, X., Anthamatten, M., 2008, multicomponent vapor deposition polymerization of poly(methyl methacrylate) in an axisymmetric vacuum reactor, *Polymer*, 49, 1823-1830.

Cheng, X.H., Canavan, H.E., Stein, M.J., Hull, J.R., Kweskin, S.J., Wagner, M.S., Somorjai, G.A., Castner, D.G., Ratner, B.D., 2005, Surface chemical and mechanical properties of plasma-polymerized N-isopropylacrylamide, *Langmuir*, 21, 7833-7841.

Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and microfiltration handbook, 2nd ed. CRC press, Lancaster, PA, U.S.A.

Chilkoti, A., Lopez, G.P., Ratner, B.D., Hearn, M.J., Briggs, D., 1993, Analysis of polymer surface by SIMS. 16. Investigation of surface cross-linking in polymer gels of 2-hydroxyethyl methacrylate, *Macromolecules*, 26, 4825-4832.

Choy, K.L., 2003, Chemical vapour deposition of coatings, *Prog. Mater Sci*., 48, 57-170.

Coclite, A.M., Ozaydin-Ince, G., d'Agostino, R., Gleason, K.K., 2009, Flexible cross-linked organosilicon thin films by initiated chemical vapor deposition, *Macromolecules,* 42 8138.

d'Agostino, R., 1990, Plasma deposition, treatment, and etching of polymers, *Academic Press*., Boston.

d'Agostino, R,, Favia, P., Oehr, C., Wertheimer, M.R., 2004, Plasma processes and polymers Plasma Process. *Polym*., 1, 11-12.

Dong, H.B., Xu, Y.Y., Yi, Z., Shi, J.L., 2009, Modification of polysulfone membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization*Appl. Surf. Sci.*, 255, 8860-8866.

Dramur, U., 2002, İleri ayırma teknikleri ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

Dreifus, M., Herben, T., Lim, D., Wichterle, O., Sbornik, L., 1960, Tolerance of orbital implants made of hydrocolloid acrylate, *Ceskoslovenska Oftalmologie* ,62, 212-218.

Dreifus, M., Wichterle O., Lim, D., 1960, Intra-cameral lenses made of hydrocolloidal acrylates, *Ceskoslovenska Oftalmologie*, 16, 154-159.

Dreifus, M., Klenka, L., 1959, Reaction of the uveal tract to the implantation of synthetic hydrogels (Czech), *Ceskoslovenska Oftalmologie*, 15, 95-101.

Fanali, G., Massi, A., Trezza, V., Marino, M., Fasano, M., Ascenzi, P., 2012, Human serum albumin: From bench to bedside, *Mol. Aspects Med.*, 33, 209–290.

Feng, L., Zhang, Z., Mai, Z., Ma, Y., Liu, B., Jiang, L., Zhu, D., 2004, A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water, *Angew. Chem.*, 116, 2046–2048.

Feng, X.J., Jiang, L., 2006, Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Advanced Materials*, 18, 3063–3078.

Ferreira, L., Vidal, M.M., Gil, M.H., 2000, Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery systems at different pH values, *Int. J. Pharm.*, 194, 169-180.

Finch, CA., 1992, Polyvinyl alcohol–developments, *Wiley,* New York, 269–312.

Flory, P.J., 1953, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, Newyork.

Foerch, R., Chifen, A.N., Bousquet, A., Khor, H.L., Jungblut, M., Chu, L.Q., Zhang, Z., Osey-Mensah, I., Sinner, E.K., Knoll, W., 2007, Recent and expected roles of plasma-polymerized films for biomedical applications, *Chem. Vap. Deposition*, 13, 280-294.

. Folkman, J., Moscona, A., 1978, Role of cell shape in growth control*, Nature*, 273, 345-349.

Fürstner, R., Barthlott, W., Neinhuius, C., Walzel, P., 2005, Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 21, 956-961.

Gam-Derouich, S., Lamouri, A., Redeuilh, C., Decorse, P., Maurel, F., Carbonnier, B., Beyazıt, S., Yilmaz, G., Yagci, Y., Chehimi, M.M., 2012, Diazonium salt-derived 4(dimethylamino)phenyl groups as hydrogen donors in surface-confined radical photopolymerization for bioactive poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafts, *Langmuir*, 28, 8035–8045.

Garcia, O., Trigo, R.M., Blanco, M.D., Teijon, J.M., 1994, Influence of degree of crosslinking on 5-fluorouracil release from poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, *Biomaterials*, 15, 689-694.

Garcia, O., Blanco, M.D., Gomez, C., Teijon, J.M., 1997, Effect of the crosslinking with 1, 1, 1-trimethylolpropane trimethacrylate on 5-fluorouracil release from poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, *Polym. Bull.*, 38, 55- 62.

Gardner, J.S., Walker, J.O., Lamb, J.D., 2004, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (1/2), 87–93.

Gui, X.C., Wei, J.Q., Wang, K.L., Cao, A.Y., Zhu, H.W., Jia, Y., 2010, Carbon nanotube sponges. *Advanced Materials*, 22, 617–621.

Gumi, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Munoz, M., 2000, Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid as carrier, *Anal. Chim. Acta,* 408, 65–74.

Gunzler, H., Gremlich, H.U., 2002, IR Spectroscopy, *Wiley-VCH*, Weinheim.

Guo, L., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., 2011, Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport, *Journal of Membrane Science*, 372, 314–321.

Gupta, A.K., 2012, Environmental responsive hydrogels: a novel approach in drug delivery system, *J. Drug Delivery & Therapeutics*, 2, 81-88.

Gupta, M., Gleason, K.K., 2006, Initiated chemical vapor deposition of poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) thin films, *Langmuir,* 22, 10047.

Gupta, M., Gleason, K.K., 2006, Large-scale initiated chemical vapor deposition of poly(glycidyl methacrylate) thin films, *Thin Solid Films*, 515, 1579-1584.

Gupta, M., Kapur, V., Pinkerton, N.M., Gleason, K.K., 2008, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of conformal polymeric nanocoatings for the surface modification of high-aspect-ratio pores, *Chem. Mater*. 20, 1646-1651.

Gupta, M., Gleason, K.K., 2009, Surface modification of high aspect ratio structures with fluoropolymer coatings using chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 517 (12), 3547–3550.

Gzara, L., Dhahbi, M., 2000, Removal of chromate anions by micellar enhanced ultrafilteration using cationic surfactants, *Desalination*, 137, 241–250.

Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M., 2000, Removal of hexavalent chromium by nanofilteration, *Desalination*, 130, 305–312.

Haller, P.D., Flowers, C.A., Gupta, M., 2011, Three-dimensional patterning of porous materials using vapor phase polymerization, *Soft Matter,* 7, 2428-2432.

Haller, P.D., Frank-Finney, R.J., Gupta, M., 2011, Vapor-phase free radical polymerization in the presence of an ionic liquid, *Macromolecules*, 44, 2653-2659.

Herminghaus, S., 2000, Roughness-induced non-wetting, *Europhys. Lett*., 52, 165-.170

Higuchi, A., Mishima, S., Nakagawa, T., 1991, Separation of proteins by surface modified polysulfone membranes, *J Membr Sci,*57: 175–185.

Hiratsuka, A., Karube, I., 2000, *Electroanalysis*, Plasma polymerized films for sensor devices, 12 (9), 695-702.

Hirotsu, Z., Hirotsu, T., 1996, Graft polymerization of hydrophilic monomers onto textile fibers treated by glow discharge plasma, *T. J. Appl. Polym. Sci.,* 61 (9), 1579-1584.

Hoffman, A.S., Schmer, G., Harris, C., Kraft, W.G., 1972, Covalent binding of biomolecules to radiation-grafted hydrogels on inert polymer surfaces, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 18, 10–18.

Hou, X., Tong, X., Dong, W., Dong, W., Dong, C., Shuang, S., 2007, Synchronous fluorescence determination of human serum albumin with methyl blue as a fluorescence probe, *Spectrochimica Acta A,* 66, 552-556.

Hsiue, G.H., Guu, J.A., Cheng, C.C., 2001, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) film as a drug delivery system for pilocarpine, *Biomaterials,* 22, 1763-1769.

Hu, J., Liu, S., 2010, Responsive polymers for detection and sensing applications: current status and future developments, *Macromolecules*, 43, 8315-8330.

Hubble, D., 2008, Fabrication of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) by hot filament chemical vapor deposition, Northeastern University, Research Science Institute, Boston.

Hui, M., Blunt, M.J., 2000, Effects of wettability on three-phase flow in porous media, *J. Phys. Chem. B,* 104, 3833-3845.

Hussaina, F., Birchb, D.J.S., Pickup, J.C., 2005, Glucose sensing based on the intrinsic fluorescence of sol-gel immobilized yeast hexokinase, *Anal. Biochem.* 339, 137–143.

Im, S.G., Bong, K.W., Kim, B.S., Baxamusa, S.H., Hammond, P.T., Doyle, P.S., Gleason, K.K., 2008, Patterning nanodomains with orthogonal functionalities: solventless synthesis of self-sorting surfaces, *Journal of the American Chemical Society,* 130, 14424-14425.

Im, S. G., Yoo, P.J., Hammond, P.T., Gleason. K.K., 2007, Grafted conducting polymer films for nano-patterning onto various organic and inorganic substrates by oxidative chemical vapor deposition, *Advanced Materials*, 19 (19), 2863-2867.

Im, S. G., Kim, B-S., Lee, L.H., Tenhaeff, W.E., Hammond, P.T., Gleason, K.K., 2008, A directly patternable, click-active polymer film via initiated chemical vapor deposition, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1648-1654.

Immelman, E., Sanderson, R.D., Jacobs, E.P., Van-Reenan A.J., 1993, Poly(vinyl alcohol) gel sub-layers for reverse osmosis membranes. I. Insolubilisation by acid-catalysed dehydration, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1013–1034.

Iyer, K.S., Zdyrko, B., Malz, H., Pointeck, J., Luzinov, I., 2003, Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer, *Macromolecules*, 36, 6519-6526.

Jacob, M.V., Easton, C.D., Woods, G.S., Berndt, C.C., 2008, Fabrication of a novel organic polymer thin film, *Thin Solid Films*, 516, 3884-3887.

Jacobsen, E., 2000, Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions, *Acc. Chem. Res*., 33, 421-431.

Ji, J., Fu, J.H., Shen, J.C., 2006, Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer, *Advanced Materials,* 18, 1441–1444.

Jin, Y., Zhaozhu, Z., Xianghui. Xu., Xiaotao Z., Xuehu, M., Xiaoyan, Z., 2012, Supporting information superhydrophilic–superoleophobic coatings, *Journal of Materials Chemistry,* 22, 2834-2837.

Kang, G.D., Liu, M., Lin, B., Cao, Y.M., Yuan, Q., 2007, A novel method of surface modification on thin film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethyleneglycol), *Polymer,* 48, 1165-1170.

Karaman, M., Sezgi, N.A., Doğu, T., Özbelge, Ö., 2006, Kinetic investigation of chemical vapor deposition of B4C on tungsten substrate, *Reactors Kinetics and Catalysis*, 52(12), 4161-4166.

Karaman, M., Kooi, S.E., Gleason, K.K., 2008, Vapor deposition of hybrid organic–inorganic dielectric bragg mirrors having rapid and reversibly tunable optical reflectance, *Chem. Mater*., 20, 2262-2267.

Karaman, M., Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520, 6484-6488.

Kaya, Y., 2007, Nanofiltrasyon ile proses sularından organik maddelerin geri kazanımının araştırılması, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

K., Chan, K.K., Gleason, 2005, Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for use as thin-film hydrogels, *Langmuir*, 21 (19), 8930–8939.

Kırdı, İ., 2012, Farklı metotlar kullanarak kaliks[4]aren ile membran hazırlanması ve Cr(VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Knoel, T., Safarik, J., Cormack, T., Riley, R., Lin, S.W., Ridgway, H., 1999, Biofouling potentials of microporous polysulfone membranes coantaining a sulfonated polyether-ethersulfone/polethersulfone block copoloymer: correlation of membrane surface properties with bacterial attachment, *J. Membr. Sci*., 157, 117–138.

Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G., 2003, Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char*, Ind. Eng. Chem. Res.,* 42, 3458–3469.

Kong, J., Yu, S., 2007, Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures, *Acta Biochim. Biophys. Sin.,* 39, 549–559.

Kota, A.K., Kwon, G., Choi, W., Mabry, J.M., Tuteja, A., 2012, Hygro-responsive membranes for effective oil–water separation, *Nature Communications*, 3, 1025.

Koysuren, O., Karaman, M., Dinc, H., 2011, Preparation and characterization of polyvinyl borate/polyvinyl alcohol (PVB/PVA) blend nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science,* 124, 2736–2741.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., 2005, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *J. Membr. Sci*., 266, 143–150.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., 2002, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Research*, 36, 4870–4876.

Kramer, N.J., Sachteleben, E., Ozaydin-Ince, G., Van der-Sanden, R., Gleason, K.K., 2010, Shape memory polymer thin films deposited by initiated chemical vapor deposition, *Macromolecules*, 43, 8344-8347.

Kubono, A., Yuasa, N., Shao, H-L., Umemoto, S., Okui, N., 2002, Adsorption characteristics of organic long chain molecules during physical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.,* 193, 195-203.

Kumar, V., Pulpytel, J., Rauscher, H., Mannelli, I., Rossi, F., Arefi-Khonsan, F., 2010, Fluorocarbon coatings via plasma enhanced chemical vapor deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate-2, morphology, wettability and antifouling characterization, *Plasma Processes and Polymers,* 7, 926-938.

Lau, K.K.S., Caulfield, J.A., Gleason, K.K., 2000, Structure and morphology of fluorocarbon films grown by hot filament chemical vapor deposition, *Chem. Mater*., 12, 3032-3037.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2000, Pulsed plasma enhanced and hot filament chemical vapor deposition of fluorocarbon films, *Journal of Fluorine Chemistry*, 104, 119-126.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2006, Particle surface design using an all-dry encapsulation method, *Adv. Mater.,* 18, 1972-1977.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2006, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of poly(alkyl acrylates): an experimental study, *Macromolecules*, 39, 3688-3694.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2007, All-dry synthesis and coating of methacrylic acid copolymers for controlled release, *Macromolecular Bioscience*, 7, 429-434.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2007, Particle functionalization and encapsulation by initiated chemical vapor deposition (iCVD), S*urface & Coatings Technology*, 201, 9189-9194.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2008, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of copolymer thin films, *Thin Solid Films*, 516, 678-680

Lau, K.K.S., Bico, J., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Amaratunga, G.J.A., Milne, W.I., McKinley, G.H., Gleason, K.K., 2003, Superhydrophobic carbon nanotube forests, *Nano Letters*, 3(12), 1701-1705.

Lee, W., Oshikiri, T., Saito, K., Sugita, K., Sugo, T., 1996, Comparasion of formation site of graft chain between nonporous and porous films prepared by RIGB,*Chem. Mater*., 8, 2618-2621.

Lee, L.H., Gleason, K.K., 2008, Cross linked organic sacrificial material for air gap formation by initiated chemical vapor deposition*, Electrochem. J. Soc.,* 155, 78-86.

Lee, C.H., Johnson, N., Drelich, J., Yap, Y.K., 2011, The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water–oil filtration, *Carbon*, 49, 669 – 676.

Lenz, P., 1999, Wetting phenomena on structured surfaces, *Adv. Mater*., 11, 1531-1534.

Lewis, H.G.P., Caulfield, J.A., Gleason, K.K., 2001, Perfluorooctane sulfonyl fluoride as an initiator in hot-filament chemical vapor deposition of fluorocarbon thin films, *Langmuir,* 17, 7652-7655.

Li, K., 2007, Ceramic membranes for separation and reaction, *John Wiley & Sons Ltd, England*, 1-2.

Li, M., De, P., Gondi, S.R., Sumerlin, B.S., 2008, Responsive polymer-protein bioconjugates prepared by RAFT polymerization and copper-catalyzed azide-alkyne click chemistry, *Macromol. Rapid Commun*, 29, 1172–1176.

Lin, C.C., Metters, A.T., 2006, Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling, *Adv. Drug Del. Rev*., 58, 1379-1408.

Lin, P.C., Lin, S.C., Hsu, W.H., 2008, Adsorption behaviors of recombinant proteins on hydroxyapatite-based immobilized metal affinity chromatographic adsorbents*, J. Chin. Inst. Chem. Eng*., 39, 389–398.

Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., 1991, The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules, *Academic press*: San Diego, CA,

Liu, T., 2009, Synthesis and biomedical applications of polymer nanomaterials , Bachelor of Science in Environmental Engineering, *China University of Mining and Technology* (Beijing) China.

Lopez , G.P., Ratner ,B.D., Rapoza, R.J., Horbett, T.A., 1993, Plasma *deposition* of ultrathin films of poly(2-hydroxyethyl methacrylate): surface analysis and protein adsorption measurements, *Macromolecules*, 26, 3247–3253.

Losic, D., Cole, M.A., Dollmann, B., Vasilev, K., Griesser, H.J., 2008, Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization, *Nanotechnology*, 19, 245704.

Lu, S., Anseth, K.S., 1999, Photopolymerization of multilaminated poly(HEMA) hydrogels for controlled release, *J. Controlled Release*, 57, 291–300.

Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K.K., Gregory, C., 2005, Rutledge superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition, *Macromolecules*, 38, 9742-9748.

Ma, M., Gupta, M., Li, Z., Zhai, L., Gleason, K.K., Cohen, R.E., Rubner, M.F., Rutledge, G.C., 2007, Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity, *Advanced Materials*, 19, 255-259.

Malchesky PS. 2004, Extracorpeal artificial organs. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, editors. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. San Diego: *Elsevier Academic Press*; 514–26.

Maltas, E., Ozmen, M., Yildiz, S., Ersoz, M., 2012, Binding affinity of serum proteins to epoxy modified magnetite nanoparticles, Adv. Sci. Lett., 17, 143–148.

Maltas, E., Ozmen, M., Yildirimer, B., Kucukkolbasi, S.,Yildiz, S., 2013, Interaction between ketoconazole and human serum albumin on epoxy modified magnetic nanoparticles for drug delivery, *Nanosci, J. Nanotechnol.,* 13, 6522–6528.

Maltas, E.,Ozmen, M., Vural, H.C., 2013, Interaction of L-myc oncogene in breast cancer with irinotecan onto functionalized magnetic nanoparticles, *Mater. Lett.,* 8–10.

Maltas, E., Ertekin, B., 2015, Binding of actin thioglycolic acid modified super paramagnetic nanoparticles for antibody conjugation, *Int. J. Biol. J. Macromol*. 72, 984-989.

Mano, J.F., 2008, Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications, *Adv. Engin. Mater.,* 10, 515–527.

Mao, Y., Gleason, K.K., 2004, Hot filament chemical vapor deposition of poly(glycidyl methacrylate) thin films using tert-butyl peroxide as an initiator, *Langmuir,* 20, 2484-2488.

Mao, Y., Gleason, K.K., 2006, Vapor-deposited fluorinated glycidyl copolymer thin films with low surface energy and improved mechanical properties, *Macromolecules*, 39, 3895-3900.

Marı-Buye, N., O'Shaughnessy,S., Colominas, C., Semino, C.E., Gleason, K.K., Borros, S., 2009, Functionalzed,swellable hydrogel layers as a platform for cell studies, *Adv. Funct. Mater*, 19, 1276– 1286,

Martin, T.P., Gleason, K.K., 2006, Combinatorial initiated cvd for polymeric thin films, *Chemical Vapor Deposition*, 12, 685-691.

Martin, T.P., Lau, K.K.S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., O'Shaughnessy W.S., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surf. Coat. Technol*., 201, 9400-9405.

Martin, T.P., Kooi, S.E., Chang, S.H., Sedransk, K.L., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings, *Biomaterials*, 28, 909-905.

Martin, T.P., Lau, K.K.S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., O'Shaughnessy, A.S., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, (22-23), 9400-9405.

Matin, A., Khan, A.Z., Gleason, K.K., Khaled, M., Zaidi, S.M.J., Khalil, A.,Moni, P., Yang, R., 2014, Surface-modified reverse osmosis membranes applying a copolymer film to reduce adhesion of bacteria as a strategy for biofouling control, *Separation and Purification Technology*, 124, 117–123.

McMahon, B.J., Pfluger, C.A., Sun, B., Ziemer, K.S., Burkey, D.D., Carrier, R.L., 2013, Photoinitiated chemical vapor deposition of cytocompatible poly(2-hydroxyethyl methacrylate) films, *Journal of Biomedical Materials Research A,*102A*,* 2375-2382.

Meininghuas, C.K.W., Prins, R., 2000, Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites, *Microporous Mesoporous Mater,* 349, 35−36.

Melita, L., Popescu, M., 2008, Removal of Cr (VI) from industrial water effluents and surface waters using activated composite membranes, *J. Membr*. Sci., 312, 157–162.

Montero, L., Salmaan H. Baxamusa, Borros, S., Gleason, K.K., 2009, Thin hydrogel films with nanoconfined surface reactivity by photoinitiated chemical vapor deposition, Chem. *Mater*, 21 (2), 399–403.

Morton S., 2001, UK surface analysis forum[online], Database of Empirically Derived Atomic Sensitivity Factors for XPS, Aston University, http://www.uksaf.org/data/sfactors.html.

Mulder, M., 1996, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publisher*, Netherlands.

Mulder, M., 1998, Basic principles of membrane technology, 2nd ed. Kluwer Academic Publisher, Netherlands.

Nair, L.S., Laurencin, C.T., 2007, *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798.

Nakajima, A., Fujishima,A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999, Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate, *Adv. Mater*, 11, 1365-1368.

Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 2001, Recent studies super-hydrophobic films, *Monatsh. Chem.,* 132, 31-41.

Nasef, M.M., Zubir, N.A., Ismail, A.F., Khayet, M., Dahlan, K.Z.M., Saidi, H., Rohani, R., Ngah, T.I.S., Sulaiman, N.A., 2006, PSSA pore-filled PVDF membranes by

simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol, *Journal of Membrane Science,* 268 (1) 96-108.

Nath, K., 2008, Membrane separation processes, Prentice-*Hall of India Private Limited,* New Delhi, Chapter1.

NIST, 2003, X-ray photoelectron spectroscopy database, *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, http://srdata.nist.gov/xps/

Nunes, S.P., Peinemann, K.V., 2001, Membrane technology in the chemical industry, Wiley-VCH, Weinheim.

Odian, G.G., 2004, Principles of polymerization, *Wiley-Interscience*, Hoboken.

Ohring, M., 1992, The materials science of thin films, *Academic Press*, London, 147-187.

O'Shaughnessy, W.S., Marı-Buye, N., Borro, S., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition of a surface-modifiable copolymer for covalent attachment and patterning of nucleophilic ligands, *Macromol. Rapid Commun.,* 28, 1877–1882.

O'Shaughnessy, W.S., Baxamusa, S., Gleason, K.K., 2007, Additively patterned polymer thin films by photo-initiated chemical vapor deposition(picvd*),Chem. Mater*, 19, 5836-5838.

O'Shaughnessy, W.S., Murthy, S.K., Edell, D.J., Gleason, K.K., 2007, Stable biopassive insulation synthesized by initiated chemical vapor deposition of poly (1,3,5-trivinyltrimethylcyclotrisiloxane), *Biomacromolecules*, 8, 2564-2570.

Ozaydin-Ince, G., Gleason, K.K., 2009, Transition between kinetic and mass transfer regimes in the initiated chemical vapor deposition from ethylene glycol diacrylate, *J. Vac. Sci. Technol.* A., 27, 1135.

Ozaydin-Ince, G., Demirel, G., Gleason, K. K., Demirel, M.C., 2010, Highly swellable free-standing hydrogel nanotube forests, *Soft Matter*., 6, 1635.

Ozaydin-Ince, G., Coclite, A.M., Gleason, K.K., 2012, CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes, *Reports on Progress. Physics*., 75, 1-40.

Ozaydin-Ince, G., Matin, A., Khan, Z., Gleason, K.K., 2013, Surface modification of reverse osmosis desalination membranes by thin-film coatings deposited by initiated chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 539, 181-187.

Paleologos, E.K., Stalikas, C.D., Tzouware-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., 2001, Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis spectrofluorimetry, *Anal. Chim. Acta*, 436, 49–57.

Park, K., Shalaby, W.S.W., Park,H., (Eds.), 1993, Biodegradable hydrogels for drug delivery, *Technomic*, Lancaster, PA.

Pattanapipitpaisal, P., Mabbett, A.N., Finlay, J.A., Bexwick, A.J., Paterson-Beedle, M., Essa, A., Wright, J., Tolley, M.R., Badar,U., Ahmed, N., Hobman, J.L., Brown, N.L., Macaskle, L.E., 2002, Reduction of Cr (VI) and bioaccumulation of chromium by gram positive and gram negative microorganisms not previously exposed to Cr-stress, *Environmental technology*, 23, 731-745.

Patterson, J.W., 1985, Industrial Wastewater Treatment Technology, *Butterworths,* Stoneham, MA.

Paugam, M.F., Buffle, J., 1998, Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of Membrane Science*, 147, 207-215.

Pehlivan, E., Cetin, S., 2008, Sorption of Cr(VI) ions on two lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer, *J. Hazard. Mater*., 163, 448–453.

Peppas, N.A., Langer, R., 1994, New challenges in biomaterials, *Science,* 263, 1715-1720.

Perera, D.I., Shanks, R.A., 1995, Network characteristics of homopolymer an some of poly(2-hydroxyethl methacrylate) *Polym. Int*., 37, 133-139.

Perez, J.P.H., Cabarcos, E.L., Ruiz, B.L., 2006, The application of methacrylate – based polymers to enzyme biosensors, *Biomol. Eng.,* 23, 233–245.

Petersen, R. J., 1993, Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.,* 83, 81–150.

Pfluger, C.A., Carrier, R.L., Sun, B., Ziemer, K.S., Burkey D.D., 2009, Cross-linking and degradation properties of plasma enhanced chemical vapor deposited poly(2-hydroxyethyl methacrylate*), Macromol. Rapid Commu.,* 30, 126–132.

Pierson, H.O., 1992, Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications, *Noyes Publications*, New York, 1-16.

Pierson, H.O., 1999, Handbook of chemical vapor depostion: principles, technology and applications, *Noyes Publications*, Norwich.

Pradny, M., Michalek, J., Lesny,P., Hejel,A., Vacik, J., Slouf, M., Sykova, E., 2006, Macroporous hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate. Part 5: Hydrolytically degradable materials*, J. Mater. Sci: Mater Med.*, 17, 1357-1364.

Rafigul, I.M., Giang, B.L., Yong, S.S., Taek, L.K., 2013, Immobilization of proteins onto poly(2-hydroxyethyl methacrylate) functionalized Fe-Au/core-shell nanoparticles via adsorption strategy, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, 603-606.

Ramaswamy, S., Gleason, K.K., 2009, Overview of strategies for the CVD of organic films and functional polymer layers, *Chem. Vap. Deposition*, 15, 77–90.

Ratner, B.D., Hoffman, A.S., 1976, Synthetic hydrogels for biomedical applications, in: Hydrogels for Medical and Related Applications, ACS Symposium Series, *American Chemical Society, Washington, DC*, (31) 1–36.

Roux-Le, J.D., Paul, D.R., 1992, Preparation of composite membranes by a spin coating process, *Journal of Membrane Science,* 74, 233-252.

Rzaev, Z.V.M., Dincer, S., Piksin, E., 2007, Functional copolymers of *N*-isopropylacrylamide for bioengineering applications, Progress in Polymer Science, 32, 534–595.

Saf, A.Ö., Alpaydin, S., Coskun, A., Ersoz, M., 2001, Selective transport and removal of Cr(VI) through PIM containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiazidin-2-amine as a carrier, *Journal of membrane science,* 377, 241-248.

Saglam, A., Bektaş, S., Patır, S., Genç, Ö., Denizli, A., 2001, Novel metal complexing ligand: thiazolidine carrying poly(hydroxyethylmethacrylate) microbeads for removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions, *React. Funct. Polym.*, 47, 185–192.

Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A., 1992, Kinetics of the separation concentration of Cr(VI) with emulsion liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31,1523–1529.

Schow, A.J., Peterson, R.T., Lamb, J.D., 1996, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *Journal of Membrane Science,* 111, 291–295.

Schulz, B., Riedel, A., Abel, P.U., 1999, Influence of polymerization parameters and entrapment in poly(hydroxyethyl methacrylate) on activity and stability of GOD, *J. Mol. Catal. B: Enzym.,* 7, 85–91.

Seader, J.D., Henley, E.J., (2006) Separation process principles, 2nd edn. Wiley, New York.

Sengupta, A.K., Subramonian, S., Clifford, D., 1988, More on mechanism and some important properties of chromate ion exchange, *J. Environ. Eng*, 114, 137–153.

Shi, F. F., 1996, Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization synthesis, structural characterization, properties and applications Surf. *Coat. Technol*, 82,1-15.

Sirkar, K.K., 1992, Other new membrane processes, Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold*, New York, 904-908.

Spear, K.E., 1982, Principles and applications of chemical vapor deposition (CVD), *Pure Appl. Chem,* 54, 1297–1311.

Sperling, L.H., 2006, Introduction to Physical Polymer Science, *Wiley-Interscience*, New York,

Spitzen, J.W.F., Koops, G.H., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., 1988, Proceedings of the third international conferance on pervaporation processes in the chemical industry, *Nancy,* France, 19-22.

Sua, C.H., Xu, Y.Q., Zhang,W ., Liu, Y., Li, J., 2012, Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water, *Applied Surface Science*, 258, 2319–2323.

Sreenivasan, R., Gleason, K.K., 2009, Overview of Strategies for the CVD of Organic Films and Functional Polymer Layers, *Chemical Vapor Deposition*, 15, 77-90.

Sreenivasan, R., Bassett, E.K., Hoganson, D., Vacanti, J.P., Gleason, K.K., 2011, Ultra-thin, gas permeable free-standing and composite membranes for microfluidic lung assist devices, *Biomaterials*, 32, 3883-3889.

Stern, S.A., Noble, R.D., 1995, Membrane Separations Technology: Principles and Applications, *Elsevier, Amsterdam.*

Sürücü, A., 2008, Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması, Doktora Tezi, Sakarya *Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya*.

Szymanski, H., A., Ericson, R. E., 1970, Infrared Band Handbook, *IFI/PLENUM*, Newyork, 451-466.

Rzaev, S.M.O., Dincer, S., Piskin, E., 2007, Functional copolymer of N-isoproplyacrylamide for bioengineering applications, *Prog. Polym. Sci*, 32, 534–595.

Tamirisa, P.A., Hess, D.W., 2006, Water and moisture uptake by plasma polymerized thermoresponsive hydrogel films, *Macromolecules*, 39, 7092-7097.

Tang, S., Wang, Z., Wu, Z., Zhou, Q., 2010, Role of dissolved organic matters (DOM) in membrane fouling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials,* 178, 377–384.

Tangpasuthadol, V., Pongchaisirikul, N., Hoven, V.P., 2003, Surface modification of chitosan films. Effects of hydrophobicity on protein adsorption, *Carbohydr. Res.,* 338 , 937–942.

Tarducci, C., Kinmond, E.J., Badyal, J.P.S., Brewer, S.A., Willis, C., 2000, Epoxide-functionalized solid surfaces, *Chem. Mater*. 12, 1884-1889.

Tarducci, C., Schofield, W.C.E., Badyal, J. P. S., 2002, Monomolecular functionalization of pulsed plasma deposited poly(2-hydroxyethyl methacrylate) surfaces, *Chem. Mater*, 14, 2541–2545.

Teas, C.H., Kalligeros, S., Zanikos, F.,Stournas, S.,Lois, E., Anastopoulos, G., 2001, Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up, *Desalination*, 140, 259−264.

Teijon, J.M., Trigo, R.M., García, O., Blanco, M.D., 1997, Cytarabine trapping in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels: drug delivery studies, *Biomaterials*, 18, 383–388.

Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., 2007, İnitiated chemical vapor deposition of alternating copolymers of styrene and maleic anhydride, *Langmuir*, 23, 6624-6630.

Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition of perfectly alternating poly(styrene-alt-maleic anhydride), *Surface and Coatings Technology*, 201, 9417-9421.

Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., 2008, İnitiated and oxidative chemical vapor deposition of polymeric thin film: iCVD and oCVD, *Advanced Functional Materials*, 18, 979-992.

Tenhaeff, W.E., Gleason, K.K., 2009, Surface-tethered ph resposive hydrogel thin films as size-selective layers on nanoporous asymetric membranes, *Chemistry of Materials*, 21, 4323-4331.

Tomer, N., Mondal, S., Wandera, D., Wickramasinghe, S.R., Husson, S.M., 2009, Modification of nanofiltration membranes by surface-initiated atom transfer radical polymerization for produced water filtration, *Separation Science and Technology,* 44, 3346–3368.

Tonga, Z., Schiela, J.E., Papastavrosa, E., Ohnmachta, C.M., Smithb, Q.R., Hage, D.S., 2011, Kinetic studies of drug–protein interactions by using peak profiling and high-performance affinity chromatography: Examination of multi-site interactions of drugs with human serum albumin columns, *J. Chromatogr*. A. 1218 , 2065–2071.

Tor, A., Buyukerkek, T., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., 2004, Simultaneous recovery of Cr(III) and Cr(VI) from the aqueous phase with ion-exchange membranes, *Desalination*, 171, 233–241.

Tran, D.T., Mori, S., Tsuboi, D., Suzuki, M., 2009, Formation of plasma-polymerized top layers on composite membranes: influence on separation efficiency, *Plasma Process. Polym.,* 6, 110.

Trujillo, N.J., 2009, Grafted functional polymer nanostructures patterned bottom-up by colloidal lithography and initiated chemical vapor deposition (iCVD) chemistry of materials, 21, 742-750.

Ulbricht, M., Belfort, G., 1996, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *J. Membr. Sci.,* 111, 193–215.

Ulbricht, M., 2006, Advanced functional polymer membranes, *Polymer,* 47 (7), 2217–2262.

Uzun, L., Say, R., Ünal, S., Denizli, A., 2009, Production of surface plasmon resonance based assay kit for hepatitis diagnosis, *Biosens. Bioelectron,* 24, 2878–2884.

Ünlü, N., Ersoz, E., 2006, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.,* 136, 272–280.

Wang, C.Y., Piao, C., Lucas, C., 2011, Synthesis and characterization of superhydrophobic wood , *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1667–1672.

Wang, Q., Cui, Z., Xiao, Y., 2007, Qingmin chen stable highly hydrophobic and oleophilic meshes for oil–water separation, *Applied Surface Science,* 253, 9054–9060.

Wang, S., Li, M., Lu, Q., 2010, Filter paper with selective absorption and separation of liquids that differ in surface tension, *Appl. Mater. Interfaces*, 2 (3), 677–683.

Wang Y., Qiu, J., Peng, J., Xu, L., Li, J., Zhai, M., 2011, Study on the chemical stability of the anion membrane of grafting dimethylaminoethyl methacrylate, *J. Membr. Sci.*, 376, 70-77.

Wang, Y.Q., Zhang, H.M., Zhang, G.C., 2006, Studies of the interaction between palmatine hydrochloride and human serum albumin by fluorescence quenching method, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis,* 41, 1041-1046.

Wang, K.Y., Chung, T.S., Amy, G., 2012, Developing thin-film-composite forward osmosis membranes based on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization, *AIChE. J.*, 58, 770–781.

Wei, Z.J., Liu, W.L., Tian, D., Xiao, C.L., Wang, X.Q., 2010, Preparation of lotus-like superhydrophobic fluoropolymer, *Applied Surface Science*, 256, 3972–3976.

Wichterle, O., Lim, D., 1960, Hydrophilic gels in biologic use, *Nature*, 185, 117.

Wilbur, S.B., 2000, Agency for Toxic Substances and Disease Registary, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch (ATSDR), *Toxicological profile for chromium, Atlanta*, USA, 1–157.

Wu, J., Chen, J., Qasim, K., Xia, J., Lei, W., Wang, B.P., 2012, A hierarchical mesh film with superhydrophobic and superoleophilic properties for oil and water separation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 427–430.

Wu, J., Xia, H. G., 2005, Tertiary amines as highly efficient catalysts in the ring-opening reaction of epoxides with amines or thiols in H2O :expenditious approach to β-amino alcohols and β-aminohioethers, *Green Chem*., 7, 708-710.

Xu, F., Kang, E., Neoh, K., 2006, Ph-and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copoymers prepared via consecutive atom transefer radical polymerizations, *Biomaterials*, 27, 2787-2797.

Xu, F.J., Kang, E.T., Neoh, K.G., 2006, pH- and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerizations, *Biomaterials*, 27, 2787–2797.

Xu, J., Gleason, K.K., 2010, Conformal, amine-functionalized thin films by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for hydrolytically stable microfluidic devices, *Chem. Mater*, 22, 1732–1738.

Xu, J., 2011, Amine functionalization by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for interfacial adhesion and film cohesion, Doctor of Philosophy Thesis, *Massachusetts Institute of Technology, Chambridge*.

Xue, Z., Wang, S., Lin, L., Chen, L., Liu, M., Feng, L., Jiang, L., 2011, A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation, Adv. *Mater.*, 23, 4270–4273.

Vaddiraju, S., Seneca, K., Gleason, K.K., 2008, Novel strategies for the deposition of cooh functonalized conducting copolymer films and the assembly of inorgranic nanoparticles on conducting polymer platforms, *Advanced Functional Materials,* 18, 1929-1938.

Valleyo, M.E., Persin, F., Innocent, C., Sistas, P., Pourcelly, G., 2000, Electrotransport of Cr(VI) through anion exchange membrane*, Sep. Purif. Technol.*, 21, 61–69.

Venkateswaran, P., Palanivelu, K., 2004, Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 40, 279–284.

Venkateswaran, P., Palanivelu, K., 2005, Studies on recovery of hexavalent chromium fromplatingwastewaterbysupportedliquidmembraneusingtri-n-butylphosphate as carrier, *Hydrometallurgy*, 78, 107–115.

Visvanathan, C., Ben-Aim, R., Vigneswaran, S., 1989, Application of cross-flow electromicrofiltration in chromium wastewater treatment, *Desalination,* 71, 265–276.

Yang, R., Asatekin, A., Gleason, K.K., 2012, Design of conformal, substrate-independent surface modiification for controlled protein adsorption by chemical vapor deposition, *Soft Matter*, 8, 31-43.

Yang, R., Xu, J., Ozaydin-Ince, G., Wong, S., Gleason, K.K., 2011, Surface-tethered antifouling zwitterionic thin films by initiated chemical vapor deposition for reverse osmosis membranes, *Chem. Mater.*, 23, 1263-1272.

Yanjun, C., Xia, C., Yanfeng, L., Xiao L., Lin L., Sunting, X., 2012, Novel magnetic microspheres of P(GMA-b-HEMA): preparation, lipase immobilization and enzymatic activity in two phases, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 95, 147–156.

Yao, X., Song, Y., Jiang, L.,2011, Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces, *Advanced Materials*, 23, 719-734.

Yasuda, H., 1985, Plasma Polymerization, *Academic Press,* Orlando, Florida.

Yasuda, H., 2005, Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering, *Dekker*, Newyork.

Ye, Y., 2004, Bıofunctıonal polymer coatings via initiated chemical vapor deposition, Bachelor of Engineering in Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China.

Yilmaz, A., Kaya, A., Korkmaz-Alpoguz, H., Ersoz, M., Yilmaz M., 2008, Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaoctylamide derivative, *Separation and Purification Technology* 59, 1–10.

Yin, Y., Nosworthy, N.J., McKenzie, D.R., Bilek, M.M., 2011, Elipsometry analysis of conformational change of immobilized protein monolayer on plasma polymer surfaces, *Thin Solid Films*, 519, 2968–2971.

Young, R.J., Lovell, P., 1991, Introduction to Polymers, *Chapman & Hall*, London.

Yu, S., Liu, M., Lu, Z., Zhou, Y., Gao, C., 2009, Aromatic–cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from mphenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride, *J. Membr. Sci.,* 344, 155–164.

Yuan, J., K, Liu., X.G., Akbulut, O., Hu, J., Suib, Kong, S.L.J., 2008, Superwetting nanowire membranes for selective absorption, *Nature Nanotechnology*, 3, 332-336.

Zdyrko, B., Klep, V., Luzinov, I., 2003, Synthesis and surface morphology of high-density poly( ethylene glycol) grafted layers, *Langmuir*, 19, 10179-10187.

Zhang, M., Wang, C., Wang, S., Li, J., 2013, Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water–oil separation based on drop-coating route, *Carbohydrate Polymers,* 97, 59 –64.

Zhang, Y., Islam, N., Carbonell, R.G., Rojas, O.J., 2013, Specificity and regenerability of short peptide ligands supported on polymer layers for immunoglobulin G binding and detection, *Appl. Mater. Interfaces*, 23, 8030–8037.

Zhang, Y.L., Wei, S., Liu, F.J., Du, Y. C., Liu, S., Ji, Y.Y., 2009, Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds, *Nano Today*, 4, 135–142.

Zheng, J.Y., Feng, J., Zhong, M.Q., 2010, Fabricating superhrdrophilic/ superhydrophobic surfaces bu replica/molding method using $CaCO_3$ particles as, *Acta Polymerica Sinica*, 10, 1186–2911.

Zhu, Q., Pan, Q., Liu, F., 2011, Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges, *J. Phys. Chem. C.,* 115, 17464−17470.

# EKLER

## EK-1 Kalibrasyon Prosedürü

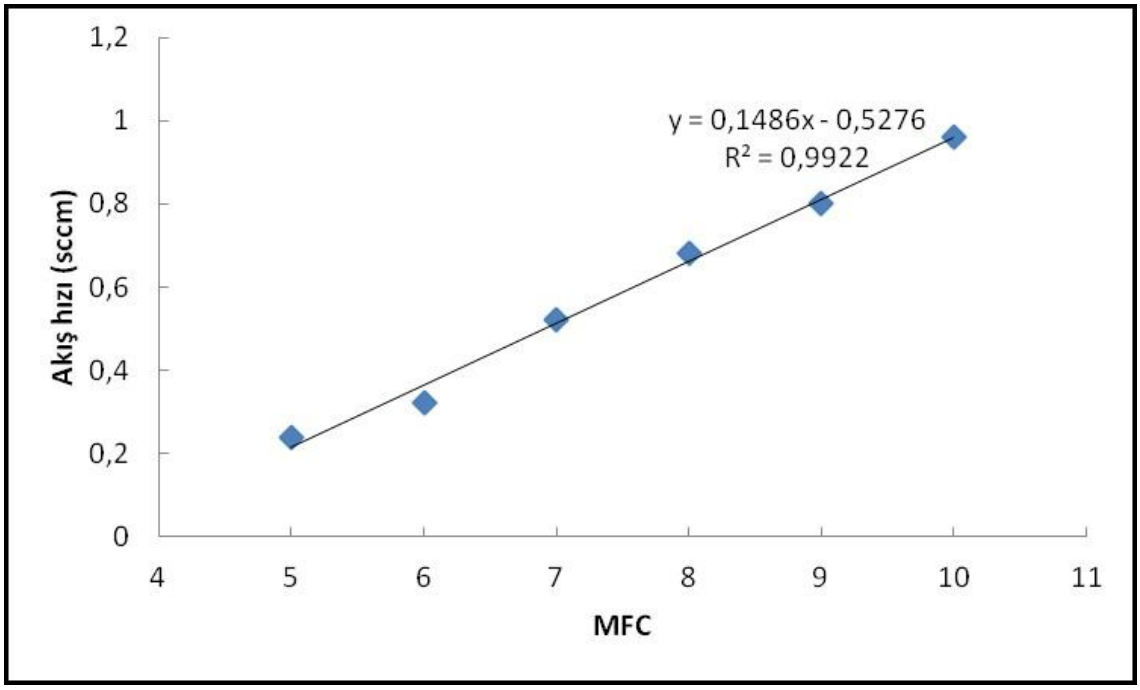
iCVD prosesinde kaplanacak materyaller üzerinde hem konformal ve fonksiyonel ince film kaplamalar biriktirmede, hem de farklı kompozisyonlara sahip kopolimer film üretmede sisteme gönderilen başlatıcı ve monomer gazlarının akış hızları önemli rol oynamaktadır. İstenilen akış hızlarında deneyi gerçekleştirmek için CVD sisteminde kullanılan her kimyasal için ayrı ayrı kalibrasyonlar yapılmıştır. Kalibrasyon yaparken ilk olarak kalibrasyonu yapılacak olan kimyasal tür uygun sıcaklığa ısıtılıp o sıcaklıkta kararlı hale gelmesi beklenir (yaklaşık 30 dk). Monomerler için iğne vana ve başlatıcı ve azot gazı için MFC istenilen değere ayarlanarak akış sağlanır. Reaktörde vakum pompası kapalı konuma getirilerek reaktör içinin kalibrasyonu yapılan gazla dolması sağlanır. Belli zaman arağında basınç değeri okunarak kaydedilir. Elde edilen zaman ve basınç değerleri kullanılarak zamana karşı basınç grafiği çizilir. Bu grafiğin eğimi uygun formüllerde (Denklem Ek-1.1) kullanılarak akış değeri sccm ($cm^3/s$) cinsinden hesaplanır.

$$Fr = (dP/dT) \times V \times (Ts/T) \times (1atm/Po) \qquad \text{(Denklem Ek 1.1)}$$

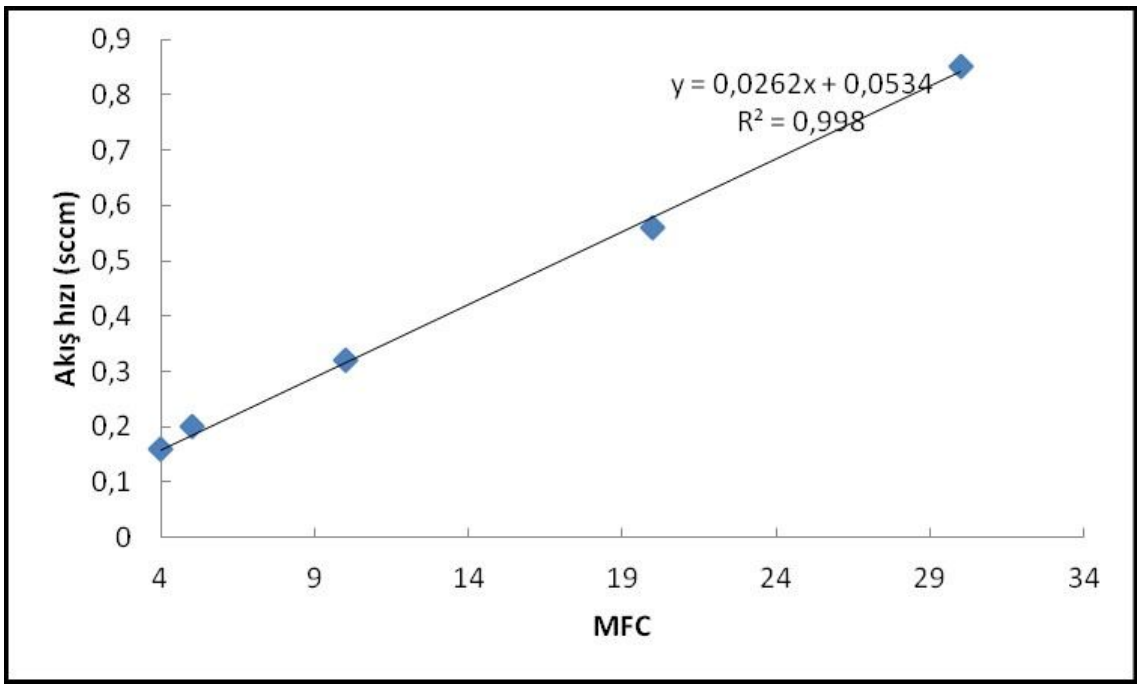
Bu denklemde;

$F_r$: Akış hızı
dP/dT: Basınç-zaman grafiğinin eğimi
V: Reaktör hacmi
$T_s/T$: Substrat sıcaklığının mutlak sıcaklığa (273,15°C) oranı
$P_o$: Mutlak basınç

Çalışmalarda monomer olarak kullanılan GMA, DEAEMA, HEMA, PFDA, başlatıcı olarak TBPO ve temizleme ve doldurma gazı olarak kullanılan azot gazı için kalibrasyonlar yapılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde azot ve TBPO için örnek kalibrasyonlar verilmiştir. Tüm monomerler için de aynı prosedür uygulanmıştır. Farklı MFC ayarlarına karşılık gelen akış hızları Şekil Ek 1.1 ve Şekil Ek 1.2'de verilmiştir.



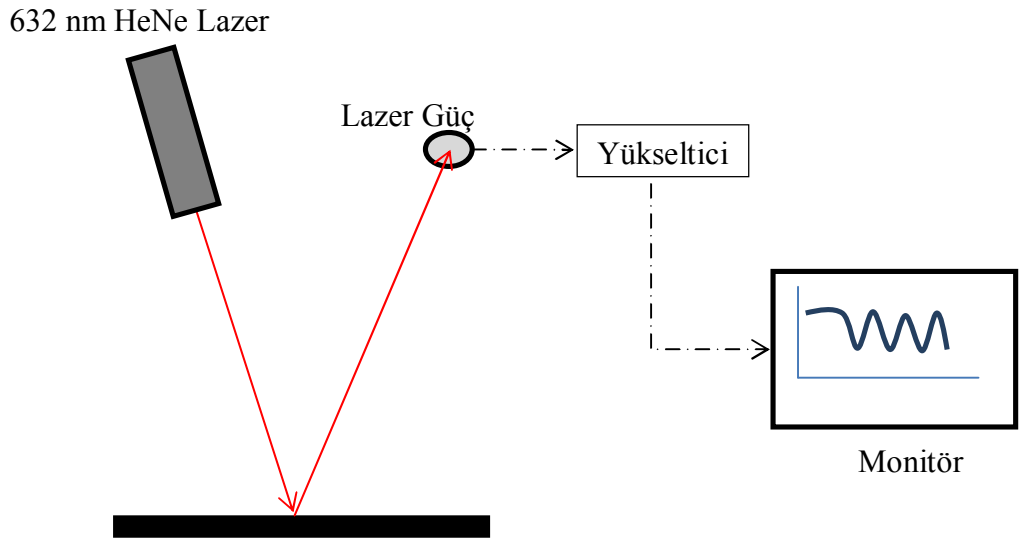

**Şekil Ek.1.1.** Azot için akış hızı-MFC grafiği




**Şekil Ek 1.2.** TBPO için akış hızı-MFC grafiği

## EK-2 Kaplanan Film Kalınlıklarının Ölçümü

iCVD sisteminde gerçek zamanlı film kalınlıkları lazer interferometre sistemi ile ölçülmüştür. Sistem 632 nm dalga boyunda ışın sağlayan bir He-Ne lazer kaynağı, lazer güç ölçer, yükseltici ve bilgisayardan oluşmaktadır. Şekil Ek 2.1'de görüldüğü üzere substrat yüzeyine belirli bir açı (~10$^{o}$) ile gönderilen lazer ışını substrattan yansıyarak lazer güç ölçerin dedektörüne düşer ve güç ölçerin algıladığı lazer şiddeti yükselticiden geçerek bilgisayara gönderilir.




**Şekil Ek 2.1** Lazer interferometre sistemi

Film kalınlıklarını tayin etmek için Frensel Yansıma denklemleri ve Snell Yasası kullanılarak türetilen aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Bueche ve Jerda, 2010):

$$d = \frac{\lambda}{2(n_2^2 - n_1^2 sin^2\theta_1)^{1/2}} \qquad \text{(Denklem Ek 2.1)}$$

Bu denklemde,

λ: Gelen ışığın dalga boyu olup, çalışmamızda 632 nm He-Ne lazer ışığı kullanılmıştır.

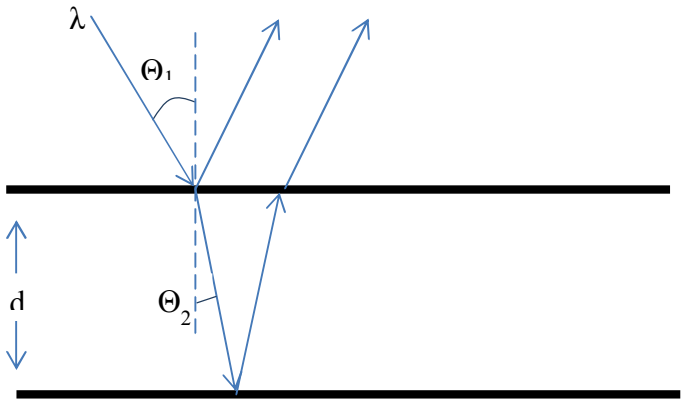
d: Film kalınlığı

$\theta_1$: Gelen ışığın film yüzey normali ile yaptığı açı

$\theta_2$: Film içerisinde kırılan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı

$n_1$: Film üzerindeki ortamın kırılma indisi olup, çalışmamızdaki ortam havadır.

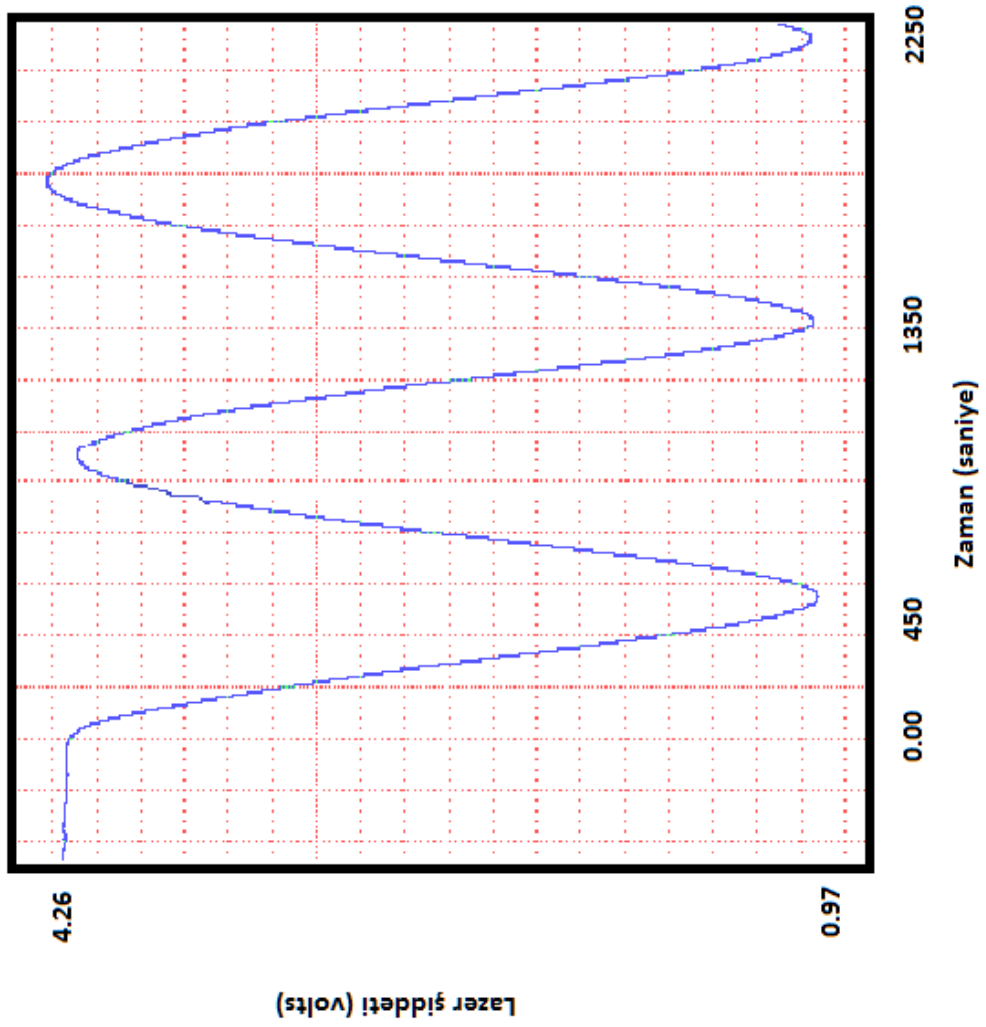
$n_2$: Kaplanan filmin kırılma indisi




**Şekil Ek 2.1.** Homojen bir film içerisinde ışığın kırılması ve yansıması

Şekil Ek-2.1'de Eşitlik 2.1'deki eşitlikte geçen homojen bir film içerisinde ışığın kırılması ve yansıması gösterilmiştir.

iCVD prosesi boyunca interferometre sistemi kullanılarak çeşitli kalınlıklarda filmler substrat yüzeylerinde büyütülmüştür. Zamana (sn) karşılık lazer şiddeti (volts) grafiğinde gözlemlenen herbir periyodun 200 nm'lik kalınlığa tekabül ettiği varsayımı yapılmıştır. Bu varsayım CVD ile kaplanan polimer filmler için genel olarak kırılma indis değerleri 1.5 alınarak yapılmıştır. Gelen lazer ışığının açısı 10 derece alındığında Denklem Ek 2.1'den periyod kalınlığı yaklaşık 200 nm hesaplanmıştır. Tüm bu hesaplanan değerler ışığı yansıtma özelliğine sahip olan silikon alttaş substrat yüzeyine göre hesaplanmıştır. Membran destek maddesi, PVA tabaka ve paslanmaz çelik elek yüzeylerinde de aynı miktarda kaplama olduğu varsayımı yapılmıştır. Şekil Ek-2.2 'de kaplanan PGMA filminin lazer şiddeti-zaman grafikleri görülmektedir. iCVD prosesi boyunca biriktirilen diğer tüm homo(ko)polimer filmlerin kalınlık ölçümü bu şekilde tayin edilmiştir.




**Şekil Ek 2.2.** 500 nm PGMA filminin lazer şiddeti-zaman grafiği

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


| | | |
|---|---|---|
| **Adı Soyadı** | **:** | Fatma SARIİPEK |
| **Uyruğu** | **:** | T.C. |
| **Doğum Yeri ve Tarihi** | **:** | Ankara 21-12-1982 |
| **Telefon** | **:** | 05530152282/03322232087 |
| **Faks** | **:** | - |
| **e-mail** | **:** | fatmasariipek@selcuk.edu.tr / fatmabayram06@gmail.com |


## EĞİTİM

| **Derece** | | **Adı, İlçe, İl** | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|---|
| **Üniversite** | **:** | Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya, Selçuklu, KONYA | 2004 |
| **Yüksek Lisans** | **:** | Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu, KONYA | 2010 |
| **Doktora** | **:** | Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu, KONYA | 2015 |

## İŞ DENEYİMLERİ

| **Yıl** | **Kurum** | **Görevi** |
|---|---|---|
| 2006-halen | Selçuk Üniversitesi | Uzman |

## UZMANLIK ALANI

İnce film kaplamalar

## YABANCI DİLLER

İngilizce

## BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

## YAYINLAR


Karaman M., Sarıipek F., Köysüren O., Yıldız H.B., 2013, Template assisted synthesis of photocatalytic titanium dioxide nanotubes by hot filament chemical vapor deposition method, *Applied Surface Science*, 283, 993 –998.

Sariipek F., Karaman M., 2014, Initiated CVD of Tertiary Amine-Containing Glycidyl Methacrylate Copolymer Thin Films for Low Temperature Aqueous Chemical Functionalization, *Chemical Vapor Deposition*, 20, 1 –7 (Doktora tezinden).

Sarıipek F., Maltaş E., Karaman M., Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(hydroxyethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) thin film hydrogel membranes for protein immobilization, *Thin Solid Films*, (sunulmuş-bekleniyor) (Doktora tezinden).