

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİ(ETİLEN OKSİT) MERKEZLİ VE POLİ(*tert*-BUTİL AKRİLAT) KABUKLU  
YILDIZ-ŞEKİLLİ BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ  
VE MİSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dilek KUL**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Doktor”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.05.2006  
Tezin Savunma Tarihi : 20.06.2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Rıza ABBASOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Baki HAZER**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**

**Trabzon 2006**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Yüksek Lisans Laboratuvarı ve Gent Üniversitesi (Belçika) Polimer Anabilim Dalı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yapılan bu çalışma K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Doktora tezimin danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımın başarılı bir şekilde ilerlemesini sağlayan ve özellikle Hyperchem programı ile yapılan çalışmalarda benden desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Gent Üniversitesi'nde çalıştığım dönem içerisinde benden bilimsel deneyimini ve desteğini esirgemeyerek tüm laboratuvar imkânlarını bana açan Prof. Dr. Filip DU PREZ'e, ayrıca laboratuvar çalışmalarımındaki yardımlarından dolayı Lieven VAN RENTERGHEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca benden maddi ve özellikle manevi desteğini esirgemedi her zaman yanımda olan sevgili aileme en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Dilek KUL  
Trabzon, 2006

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLolar DİZİNİ .....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
1.2.1. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler .....	3
1.2.2. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler .....	4
1.2.3. Dallanma Çeşidine Göre Polimerler .....	6
1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	8
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $\overline{M}_n$ ) .....	9
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $\overline{M}_w$ ) .....	9
1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) .....	9
1.4. Polimerizasyon Yöntemleri .....	10
1.4.1. Basamak Polimerizasyonu .....	11
1.4.1.1. Lineer Basamak Polimerizasyonu .....	11
1.4.1.1.1. Polikondenzasyon .....	12
1.4.1.1.2. Polikatılma .....	13
1.4.1.2. Lineer Olmayan Basamak Polimerizasyonu .....	13
1.4.2. Zincir Polimerizasyonu .....	14
1.4.2.1. İyonik Polimerizasyon .....	14
1.4.2.1.1. Katyonik Polimerizasyon .....	15
1.4.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon .....	16

1.4.2.2.	Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	17
1.4.3.	Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP) .....	19
1.4.3.1.	Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri .....	24
1.4.3.2.	Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) .....	25
1.4.3.3.	Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) .....	26
1.4.3.4.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) .....	29
1.4.3.4.1.	ATRP’de Kullanılan Monomerler .....	32
1.4.3.4.2.	ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar .....	32
1.4.3.4.3.	ATRP’de Kullanılan Ligandlar .....	33
1.4.3.4.4.	Cu/bpy Kompleks Sistemleri .....	35
1.4.3.4.5.	Cu/PMDETA Kompleks Sistemleri .....	36
1.4.3.4.6.	ATRP’de Çözücü Etkisi .....	37
1.4.3.4.7.	Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi .....	38
1.4.3.4.8.	ATRP Mekanizması .....	38
1.4.3.5.	NMP, ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması .....	41
1.5.	Blok Kopolimer Miseller .....	44
1.5.1.	Sulu Ortamdaki Blok Kopolimer Miseller .....	47
1.5.2.	Misel Hazırlama Teknikleri .....	49
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	51
2.1.	Kullanılan Maddeler .....	51
2.2.	Kullanılan Aletler .....	54
2.2.1.	Rotary Evaporatör .....	54
2.2.2.	Vakumlu Etüv .....	54
2.2.3.	Magnetik Karıştırıcı .....	54
2.2.4.	NMR Spektrometre .....	54
2.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) .....	54
2.2.6.	MALDI-TOF Spektrometre .....	55
2.2.7.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	55
2.2.8.	Termal Gravimetrik Analiz (TGA) .....	55
2.2.9.	UV-Vis Spektrofotometre .....	56
2.2.10.	Dinamik Işık Saçılması (DLS) .....	56
2.3.	Deneylerin Yapılışı .....	57
2.3.1.	5-Kollu ve Yıldız-Şekli PEO-Br Makrobaşlatıcının Sentezi .....	57

2.3.2.	ATRP ile 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Sentezi .....	58
2.3.3.	PEO- <i>b</i> -PtBA Sisteminin ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	60
2.3.4.	5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Hidrolizi ile Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimer Sentezi .....	61
2.3.4.1.	PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin CF <sub>3</sub> COOH ile Hidrolizi .....	61
2.3.4.2.	PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ile Hidrolizi .....	63
2.3.5.	5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerin Metillenmesi ..	64
2.3.6.	5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-Br Makrobaşlatıcı, PEO- <i>b</i> -PtBA ve PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Konformasyon Analizleri .....	65
2.3.7.	NMR Spektrometre ile PEO- <i>b</i> -PtBA ve Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	65
2.3.8.	UV-Vis Spektrofotometresiyle PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	66
2.3.8.1.	UV-Vis Spektrofotometresiyle Derişim-Absorbans Deneyi .....	66
2.3.8.2.	UV-Vis Spektrofotometresiyle PtBA Blok Uzunluğu - Absorbans Deneyi .....	67
2.3.8.3.	PEO- <i>b</i> -PtBA Polimerin Tuttuğu MO Molekül Sayısının Hesaplanması ..	68
2.3.9.	DLS ile PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	69
2.3.10.	DLS ile PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Kloroform İçindeki Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	69
2.3.11.	DLS ile Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	70
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA .....	71
3.1.	5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-Br Makrobaşlatıcının Sentezi .....	71
3.2.	ATRP ile 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Sentezi .....	72
3.3.	PEO- <i>b</i> -PtBA Sisteminin ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	74
3.3.1.	CuBr <sub>2</sub> 'ün Kullanılmadığı ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi .....	76
3.3.2.	CuBr <sub>2</sub> 'ün Kullanıldığı ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi ...	77
3.3.3.	ATRP Kinetik Hız Sabitlerinin Hesaplanması .....	79
3.4.	5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Hidrolizi ile Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimer Sentezi .....	81
3.4.1.	PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin CF <sub>3</sub> COOH ile Hidrolizi .....	81
3.4.2.	PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H ile Hidrolizi .....	83

3.5.	5-Kollu ve Yıldız-Şekli PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerin Metillenmesi ..	83
3.6.	Blok Kopolimerlerin Termal Özellikleri .....	84
3.7.	5-Kollu ve Yıldız-Şekli PEO-Br Makrobaşılatıcı, PEO- <i>b</i> -PtBA ve PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Konformasyonel Analizleri .....	85
3.8.	NMR Spektrometre ile PEO- <i>b</i> -PtBA ve Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	87
3.9.	UV-Vis Spektrofotometresi ile PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	88
3.9.1.	UV-Vis Spektrofotometresiyle Derişim-Absorbans Deneyi .....	89
3.9.2.	UV-Vis Spektrofotometresiyle PtBA Blok Uzunluğu - Absorbans Deneyi .....	90
3.9.3.	PEO- <i>b</i> -PtBA Polimerin Tuttuğu MO Molekül Sayısının Hesaplanması ..	91
3.10.	DLS ile PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	93
3.11.	DLS ile PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerlerin Kloroform İçindeki Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	96
3.12.	DLS ile Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi .....	97
3.12.1.	Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin DLS Sonuçlarına pH ve Tuzun Etkisi .....	99
3.12.2.	DLS Sonuçlarına göre Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimer Misellerin Şekli .....	100
3.12.3.	Çift-Hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA Blok Kopolimerlerin DLS Sonuçlarına Sıcaklığın Etkisi .....	101
3.13.	PEO- <i>b</i> -PtBA Blok Kopolimerin Konformasyonel Analiz ve DLS Sonuçlarının Karşılaştırılması .....	103
4.	SONUÇLAR .....	104
5.	ÖNERİLER .....	107
6.	KAYNAKLAR .....	109
7.	EKLER .....	119
	ÖZGEÇMİŞ .....	186

## ÖZET

Hidroksil uç gruplarına sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit) (PEO-OH), PEO-esaslı makrobaşılatıcının sentezi için kullanıldı. Brom uç grupları içeren 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit) (PEO-Br), *tert*-butil akrilat monomerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda (ATRP) makrobaşılatıcı olarak kullanıldı ve böylece 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit)-*blok*-poli(*tert*-butil akrilat) (PEO-*b*-PtBA) blok kopolimerler sentezlendi. Polimerizasyon, asetonitril çözücü ortamında ve bakır(I)bromür/*N,N,N',N'',N'''*-pentametil dietilentriamin (CuBr/PMDETA) katalizör sistemi kullanılarak kontrollü bir şekilde yürütüldü. Yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin *tert*-butil gruplarının hidrolizi diklorometan çözücü ortamında oda sıcaklığında trifluoroasetik asit ile gerçekleştirildi ve böylece yıldız-şekilli ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerler sentezlendi. Daha sonra, yıldız-şekilli ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin metillenmesi trimetilsilil diazometanın metilleyici reaktif olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Polimerler, <sup>1</sup>H-NMR, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Matriks-Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş-Zamanlı Spektrometre (MALDI-TOF), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Yıldız-şekilli blok kopolimerlerin konformasyonel analizleri, MM2 ve OPLS metodu ile HYPERCHEM 7.5 programı kullanılarak yapıldı. Yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimer ve hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin misel özellikleri <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis Spektrofotometre ve Dinamik Işık Saçılması (DLS) teknikleri ile araştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** Poli(Etilen Oksit), Makrobaşılatıcı, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Hidroliz, Konformasyonel Analiz, Misel, Dinamik Işık Saçılması

## SUMMARY

### **Synthesis of Star-Shaped Block Copolymers with Poly(Ethylene Oxide) Core and Poly(*tert*-Butyl Acrylate) Shell and Investigation of Their Micellization Properties**

Five-armed and star-shaped poly(ethylene oxide) (PEO) with hydroxyl end groups (PEO-OH) was used to synthesize a PEO-based macroinitiator. Five-armed and star-shaped PEO with terminal bromide end groups (PEO-Br) was used as a macroinitiator for the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of *tert*-butyl acrylate (*t*BA) as a monomer to prepare a 5-arm and star-shaped poly(ethylene oxide)-*block*-poly(*tert*-butyl acrylate) (PEO-*b*-PtBA) block copolymer. The polymerization was proceeded in a controlled way using copper(I)bromide / *N,N,N',N'',N''*-pentamethyl diethylenetriamine (CuBr/PMDETA) catalytic system in acetonitrile as a solvent. The hydrolysis of *tert*-butyl blocks of the star-shaped PEO-*b*-PtBA block copolymer to poly(acrylic acid) (PAA) blocks, to obtain a star-shaped double-hydrophilic PEO-*b*-PAA block copolymer, was performed by the reaction with trifluoroacetic acid in dichloromethane at room temperature. Afterwards, methylation of the star-shaped double hydrophilic PEO-*b*-PAA block copolymers was achieved with trimethylsilyl diazomethane as methylation agent at room temperature. The polymers were studied with <sup>1</sup>H-NMR, Gel Permeation Chromatography (GPC), Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) spectrometer, Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). Conformational analysis of the star-shaped block copolymers was characterized with MM2 and OPLS methods by using HYPERCHEM 7.5 programme. Micellization properties of the star-shaped PEO-*b*-PtBA and its hydrolyzed PEO-*b*-PAA block copolymers were investigated by using <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis Spectrophotometer and Dynamic Light Scattering (DLS) techniques.

**Key Words:** Poly(Ethylene Oxide), Macroinitiator, Atom Transfer Radical Polymerization, Hydrolysis, Conformational Analysis, Micelle, Dynamic Light Scattering



## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.	(a) Dallanmış ve (b) çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi .....	4
Şekil 2.	(a) Gelişigüzel, (b) ardarda ve (c) graft kopolimerlerin şematik gösterimi .....	5
Şekil 3.	Kısa ve uzun dallara sahip polietilen .....	6
Şekil 4.	Değişik polimer moleküllerinin genel gösterimi (●: Üç fonksiyonlu dallanma noktası, o: Uç grup) .....	7
Şekil 5.	Üç fonksiyonlu dallanma noktası olan dendrimerin iki adımının şematik gösterimi (Gerçekte uzaysal konfigürasyonlar bu iki-boyutlu gösterimden farklıdır) .....	8
Şekil 6.	Tereftalik asit ile etilen glikolün basamak reaksiyonu .....	12
Şekil 7.	Genel polikondenzasyon reaksiyonu ( $R_1$ ve $R_2$ hidrokarbon gibi herhangi bir divalent gruptur) .....	12
Şekil 8.	Poliüretanların genel reaksiyon mekanizması .....	13
Şekil 9.	Dikarboksilik asit ile triolün reaksiyonu sonucunda elde edilen yapı ..	13
Şekil 10.	Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve radikal oluşturma reaksiyonları .....	18
Şekil 11.	CRP reaksiyonları için genel aktivasyon-deaktivasyon mekanizması ..	19
Şekil 12.	Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma .....	21
Şekil 13.	Ayrışma-birleşme reaksiyonları için bazı nitroksit bileşikleri .....	22
Şekil 14.	CRP kopolimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri .....	23
Şekil 15.	NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması .....	26
Şekil 16.	RAFT genel ve ayrıntılı mekanizması .....	27
Şekil 17.	Zincir transfer maddesinin genel yapısı .....	28
Şekil 18.	ATRP genel reaksiyon mekanizması .....	30
Şekil 19.	ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $M_t^{n+1}-X$ bağının heterolitik bölünmesi .....	31
Şekil 20.	ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler .....	32
Şekil 21.	ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar .....	33
Şekil 22.	ATRP'de bakır merkezle kullanılan bazı önemli azot esaslı ligandlar ..	34
Şekil 23.	(a) $[Cu^I(Me_6TREN)]^+$ katyonu, (b) $[Cu^{II}(HMTETA)Br]^+[Br]^-$ kompleksi ve (c) $[Cu^{II}(Me_4CYCLAM)Br]^+[Br]^-$ kompleksi .....	35

Şekil 24.	A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi [72]. .....	36
Şekil 25.	[Cu <sup>II</sup> (PMDETA)Br <sub>2</sub> ] kompleksinin kristal yapısı .....	37
Şekil 26.	Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması .....	37
Şekil 27.	ATRP reaksiyon mekanizması .....	39
Şekil 28.	Çeşitli kopolimer yapılarının genel gösterimi: (A) sıralı kopolimer, (B) diblok kopolimer, (C) triblok kopolimer, (D) graft kopolimer ve (E) yıldız kopolimer .....	46
Şekil 29.	Çözelti içinde kümelenmiş blok kopolimer yapıların şematik gösterimi: (A) kopolimer unimer, (B) uç-gruplar için seçici olan çözücüdeki küresel misel, (C) içteki bloklar için seçici olan çözücüdeki küresel misel, (D) içteki bloklar için seçici olan çözücüdeki ağ yapısı oluşumu, (E) silindirik misellerin hegzagonal düzenlenmesi ve (F) tabakalı yapı .....	47
Şekil 30.	Blok kopolimer misellerin hazırlanmasında kullanılan iki ana yöntemin şeması .....	50
Şekil 31.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı sentezi için hazırlanan reaksiyon düzeneği .....	57
Şekil 32.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı için reaksiyon mekanizması .....	58
Şekil 33.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin reaksiyon mekanizması .....	59
Şekil 34.	Diyaliz yöntemiyle 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin saflaştırılması .....	60
Şekil 35.	Hidroliz metoduyla 5-kollu ve yıldız-şekilli, çift-hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimer sentezi .....	62
Şekil 36.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerin metillenmesi reaksiyon mekanizması .....	64
Şekil 37.	(A) PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimer ilave edilmeden önceki ve (B) ilave edildikten 30 dakika sonraki kloroform/su fazları .....	89
Ek Şekil 1.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> içinde) .....	120
Ek Şekil 2.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> içinde) .....	121
Ek Şekil 3.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ve PEO-Br makrobaşlatıcının MALDI-TOF spektrumları .....	122
Ek Şekil 4.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin (P50, Ek Tablo 1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> içinde) .....	123
Ek Şekil 5.	ATRP reaksiyon kinetiği için 5. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1) .....	124

Ek Şekil 6.	ATRP reaksiyon kinetiği için 30. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1) .....	125
Ek Şekil 7.	ATRP reaksiyon kinetiği için 120. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1) .....	126
Ek Şekil 8.	ATRP reaksiyon kinetiği için 240. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1) .....	127
Ek Şekil 9.	P35 (Ek Tablo 1) için, (A) <i>t</i> BA'nın ATRP reaksiyonunun birinci derece logaritmik kinetik grafiği ve (B) % dönüşüme karşı molekül ağırlığı ( $M_n$ : ■, <sup>1</sup> H-NMR ile) ve heterojenlik (HI : □, GPC ile) grafiği	128
Ek Şekil 10.	P24 (Ek Tablo 1) için, (A) <i>t</i> BA'nın ATRP reaksiyonunun birinci derece logaritmik kinetik grafiği ve (B) % dönüşüme karşı molekül ağırlığı ( $M_n$ : ■, <sup>1</sup> H-NMR ile) ve heterojenlik (HI : □, GPC ile) grafiği	129
Ek Şekil 11.	P35 (Ek Tablo 3) için GPC pikleri. (a) 5 dak, $M_{n,NMR}$ = 5050 g.mol <sup>-1</sup> ; (b) 15 dak, $M_{n,NMR}$ = 7590 g.mol <sup>-1</sup> ; (c) 30 dak, $M_{n,NMR}$ = 10970 g.mol <sup>-1</sup> ; (d) 60 dak, $M_{n,NMR}$ = 16740 g.mol <sup>-1</sup> ; (e) 120 dak, $M_{n,NMR}$ = 21720 g.mol <sup>-1</sup> ; (f) 180 dak, $M_{n,NMR}$ = 24480 g.mol <sup>-1</sup> .....	130
Ek Şekil 12.	P24 (Ek Tablo 4) için GPC pikleri. (a) 5 dak, $M_{n,NMR}$ = 3550 g.mol <sup>-1</sup> ; (b) 15 dak, $M_{n,NMR}$ = 5080 g.mol <sup>-1</sup> ; (c) 30 dak, $M_{n,NMR}$ = 6570 g.mol <sup>-1</sup> ; (d) 60 dak, $M_{n,NMR}$ = 8060 g.mol <sup>-1</sup> ; (e) 180 dak, $M_{n,NMR}$ = 13750 g.mol <sup>-1</sup> ; (f) 300 dak, $M_{n,NMR}$ = 17760 g.mol <sup>-1</sup> .....	131
Ek Şekil 13.	5-kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -P <i>t</i> BA blok kopolimerlerin (Ek Tablo 1) GPC pikleri. (a) P07, $M_{n,NMR}$ = 6400 g.mol <sup>-1</sup> ; (b) P25, $M_{n,NMR}$ = 18100 g.mol <sup>-1</sup> ; (c) P30, $M_{n,NMR}$ = 21600 g.mol <sup>-1</sup> ; (d) P45, $M_{n,NMR}$ = 30800 g.mol <sup>-1</sup> .....	132
Ek Şekil 14.	(A) P30'un (Ek Tablo 1) CDCl <sub>3</sub> içindeki; (B) çift-hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerinin D <sub>2</sub> O içindeki (pH: 10–11) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	133
Ek Şekil 15.	Çift-hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerin (P30, Ek Tablo 1) metillendikten sonraki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> içinde) .....	134
Ek Şekil 16.	(a) P30'un (Ek Tablo 1) ve (b) P30'un hidroliziyle elde edilen PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerin metillendikten sonraki GPC pikleri (CHCl <sub>3</sub> içinde) .....	135
Ek Şekil 17.	(A) 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br başlatıcının; (B) PEO- <i>b</i> -P <i>t</i> BA blok kopolimerin (P13, Ek Tablo 1) ve (C) PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerin DSC eğrileri .....	136
Ek Şekil 18.	(A) P30'un (Ek Tablo 1) ve (B) P30'un çift-hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerinin TGA termogramları .....	137
Ek Şekil 19.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br başlatıcının (n=9) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	138
Ek Şekil 20.	5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br başlatıcının (n=9) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	139
Ek Şekil 21.	P13'ün (Ek Tablo 6, n=9 ve m=13) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	140

Ek Şekil 22.	P13'ün (Ek Tablo 6, n=9 ve m=13) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	141
Ek Şekil 23.	P25'in (Ek Tablo 6, n=9 ve m=25) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	142
Ek Şekil 24.	P25'in (Ek Tablo 6, n=9 ve m=25) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	143
Ek Şekil 25.	P30'un (Ek Tablo 6, n=9 ve m=30) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	144
Ek Şekil 26.	P30'un (Ek Tablo 6, n=9 ve m=30) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	145
Ek Şekil 27.	P50'nin (Ek Tablo 6, n=9 ve m=50) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	146
Ek Şekil 28.	P50'nin (Ek Tablo 6, n=9 ve m=50) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	147
Ek Şekil 29.	P13'ün (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=13) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	148
Ek Şekil 30.	P13'ün (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=13) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	149
Ek Şekil 31.	P25'in (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=25) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	150
Ek Şekil 32.	P25'in (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=25) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	151
Ek Şekil 33.	P30'un (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=30) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	152
Ek Şekil 34.	P30'un (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=30) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	153
Ek Şekil 35.	P50'nin (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=50) optimize geometrisi (MM2 metodu) .....	154
Ek Şekil 36.	P50'nin (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO- <i>b</i> -PAA'in (n=9 ve m=50) optimize geometrisi (OPLS metodu) .....	155
Ek Şekil 37.	P30'un (Ek Tablo 1) çift-hidrofilik PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimerinin nötral D <sub>2</sub> O içindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	156
Ek Şekil 38.	(A) Kloroform/su sisteminin ekstraksiyonunu gösteren mikrohücreli plaka (a→h hücreler: artan polimer derişimi); (B) P13 kolonunda görülen P13'ün (Ek Tablo 1) mikrohücreli plaka üzerinde elde edilen UV-Vis spektrumu .....	157
Ek Şekil 39.	Derişim-absorbans deneyleri için çizilen kalibrasyon eğrisi (Kalibrasyon bloğu, Ek Şekil 38(A)) .....	158
Ek Şekil 40.	P50, P30 ve P13 (Ek Şekil 38(A), Ek Tablo 1) blok kopolimerleri için çizilen (A) polimer derişimi-absorbans ve (B) polimer derişimi-tutulan MO derişimi grafikleri .....	159

Ek Şekil 41.	Kol uzunluğu-absorbans deneyi için aynı derişimde hazırlanan farklı kol uzunluklarına sahip yıldız-şekilli ve lineer PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerler için elde edilen UV-Vis spektrumu (PD: PtBA bloğu için tekrarlayan birim sayısı) .....	160
Ek Şekil 42.	Farklı PtBA blok uzunluğuna sahip yıldız-şekilli (Ek Tablo 1) ve lineer PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin 504 nm'deki UV-Vis sonuçları .....	161
Ek Şekil 43.	PtBA blok uzunluğu - absorbans deneyleri için çizilen kalibrasyon eğrisi .....	162
Ek Şekil 44.	Farklı çözücüler içerisinde belli bir derişime sahip PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları .....	163
Ek Şekil 45.	Farklı çözücüler içerisinde belli bir derişime sahip PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin korelasyon fonksiyonları (inf kısaltması $\infty$ yerine kullanılmıştır) .....	164
Ek Şekil 46.	Farklı çözücülerde ve derişimlerde PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimer örneklerinin normalize saçılma şiddetleri .....	165
Ek Şekil 47.	Farklı polimer derişimlerinde (A) aseton içerisindeki P30 ve (B) metanol içerisindeki P50'nin büyüklük dağılımları .....	166
Ek Şekil 48.	Farklı derişimlerde çalışılan PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin kloroform içerisindeki büyüklük dağılımları .....	167
Ek Şekil 49.	(A) Belli bir derişimde çalışılan PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları; (B) 10 mg/mL derişimdeki çalışılan polimerlerin korelasyon fonksiyonları (inf kısaltması $\infty$ yerine kullanılmıştır) .....	168
Ek Şekil 50.	Farklı çözücüler içerisinde çalışılan PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları (polimer derişimi = 10 mg/mL) .....	169
Ek Şekil 51.	(A) P30'un ve (B) P13'ün (Ek Tablo 1) 1.0 mg/mL'lik çözeltilerinin I = 0.014 M (◆) ve I = 0.1 M (■)'daki normalize saçılma şiddetleri .....	170
Ek Şekil 52.	P30 (sol kolon) ve P13'ün (sağ kolon) farklı pH'lardaki büyüklük dağılımları (polimer derişimi: 1.0 mg/mL. Veriler I = 0.014 M için düz çizgi ve I = 0.1 M için kesikli çizgi ile verilmiştir) .....	171
Ek Şekil 53.	pH'in fonksiyonu olarak (A) P30 ve (B) P13'ün difüzyon katsayıları (Yavaş difüzyon ■ ve hızlı difüzyon ■. İçi dolu semboller I = 0.014 M ve içi boş semboller I = 0.1 M'ı göstermektedir) .....	172
Ek Şekil 54.	Farklı iki pH'da P30 için (1.0 mg/mL, I = 0.014 M) $q^2$ 'nin fonksiyonu olarak $\Gamma/q^2$ değerleri .....	173
Ek Şekil 55.	P30'un (1.0 mg/mL, I = 0.014 M) (A) pH 5.4 ve (B) pH 3.52'deki hidrodinamik yarıçapı ve normalize saçılma şiddetleri .....	174
Ek Şekil 56.	P13'ün (1.0 mg/mL, I = 0.014 M) (A) pH 5.14 ve (B) pH 3.61'deki hidrodinamik yarıçapı ve normalize saçılma şiddetleri .....	175

## TABLolar DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. Basamak ve zincir polimerizasyonlarının reaksiyon mekanizmaları arasındaki temel farkların şematik gösterimi (o: monomer, -: kimyasal bağ, I: başlatıcı) .....	11
Tablo 2. NMP, ATRP ve RAFT sistemlerinin karşılaştırılması .....	42
Tablo 3. Derişim-absorbans deneyi için mikrohücreli plakadaki kloroform/su sisteminin hazırlanması .....	67
Tablo 4. Kalibrasyon eğrisi için hazırlanan MO çözelti bileşimleri .....	68
Tablo 5. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ve PEO-Br'un <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri .....	71
Tablo 6. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin (Ek Tablo 1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarının integrasyon değerleri .....	74
Tablo 7. ATRP hız sabitleri .....	79
Tablo 8. Polimer örneklerinin özellikleri .....	98
Ek Tablo 1. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin 90 °C'deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları (L: PMDETA, M: <i>t</i> BA, I: PEO-Br makrobaşlatıcı) .....	176
Ek Tablo 2. P45'in (Ek Tablo 1) ATRP reaksiyonu sırasında alınan numunelerin <sup>1</sup> H-NMR (Ek Şekil 5, 6, 7, 8) ve GPC sonuçları ile elde edilen kinetik çalışması .....	177
Ek Tablo 3. P35 (Ek Tablo 1) için ATRP kinetiği (CuBr <sub>2</sub> kullanılmayan sistem) .	178
Ek Tablo 4. P24 (Ek Tablo 1) için ATRP kinetiği (CuBr <sub>2</sub> kullanılan sistem) .....	179
Ek Tablo 5. P25'in (Ek Tablo 1) CF <sub>3</sub> COOH ile hidroliz kinetiği .....	180
Ek Tablo 6. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br ve PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimer zincirlerinin konformasyonel analiz sonuçları .....	181
Ek Tablo 7. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br ve PEO- <i>b</i> -PAA blok kopolimer zincirlerinin konformasyonel analiz sonuçları .....	182
Ek Tablo 8. Yıldız-şekilli ve lineer PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin metil oranı tutma kapasiteleri .....	183
Ek Tablo 9. Farklı çözücülerde PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerin ortalama R <sub>h</sub> değerleri .....	184
Ek Tablo 10. PEO- <i>b</i> -PtBA blok kopolimerlerin Hyperchem ve DLS sonuçlarının karşılaştırılması .....	185

## SEMBOLLER DİZİNİ

Ac	: Aseton
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alüminyum oksit
AT	: Atom transferi
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
bpy	: Bipiridil
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
CF <sub>3</sub> COOH	: Trifluoroasetik asit
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Diklorometan
CH <sub>3</sub> CN	: Asetonitril
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	: Metansülfonik asit
cmc	: Kritik misel derişimi
cmt	: Kritik misel sıcaklığı
C <sub>PE</sub>	: Polielektrolit derişimi
CRP	: Kontrollü radikalik polimerizasyon
C <sub>s</sub>	: Tuz derişimi
CuBr	: Bakır(I) bromür
CuBr <sub>2</sub>	: Bakır(II) bromür
DLS	: Dinamik ışık saçılması
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
D <sub>2</sub> O	: Döteryum oksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E <sub>str</sub>	: Gerilim enerjisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
HI	: Heterojenlik indisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
I	: Başlatıcı
I <sub>0</sub>	: Saçılma şiddeti

k	: Hız sabiti
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum karbonat
L	: Ligand
M	: Monomer
MALDI-TOF	: Matriks-destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş-zamanlı spektrometre
Me	: Metil (-CH <sub>3</sub> )
MeOH	: Metanol
MM2	: Gaz fazdaki moleküler mekaniksel yöntem
M <sub>n</sub>	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
MO	: Metil oranj
M <sub>w</sub>	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
NaCl	: Sodyum klorür
NaHCO <sub>3</sub>	: Sodyum bikarbonat
N <sub>agg</sub>	: Misel sayısı
NaOH	: Sodyum hidroksit
nm	: Nanometre
OPLS	: İdeal çözelti fazdaki moleküler mekaniksel yöntem
PAA	: Poli(akrilik asit)
PD	: Polimerizasyon derecesi
PEO	: Poli(etilen oksit)
PEO-Br	: Brom uç gruplu 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit)
PEO-OH	: Hidroksil uç gruplu 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit)
pH	: Hidrojen iyonu (H <sup>+</sup> ) derişiminin logaritması
PMAA	: Poli(metakrilik asit)
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentametildietilen triamin
ppm	: Milyonda bir kısım
PtBA	: Poli( <i>tert</i> -butil akrilat)
q	: Saptama açısı
R	: Molekül çapı
R <sub>h</sub>	: Hidrodinamik yarıçap
R <sub>p</sub>	: Çoğalma hız sabiti
RX	: Alkil halojenür
SLS	: Statik ışık saçılması



<i>t</i> BA	: <i>tert</i> -Butil akrilat
T <sub>g</sub>	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi
Γ	: Gevşeme oranı
φ	: Dihedral açısı

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

*Polimerler*, *monomer* adı verilen küçük molekül ağırlığına sahip çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları büyük molekül ağırlıklı moleküllerdir [1]. Monomerlerin kimyasal olarak bağlanarak polimer moleküllerini oluşturdukları reaksiyonlara *polimerizasyon reaksiyonları* adı verilir. Polimer içindeki tekrarlayan birim sayısına da *polimerizasyon derecesi* ( $P_n$ ) denir ve tekrarlayan her birim polimeri oluşturan monomere eşit ya da yaklaşık olarak eşittir. Polimerler bir tek cins ya da birden fazla çeşit monomerlerden meydana gelebilir. Bir tek cins monomerden oluşan polimerlere *homopolimer*, birden fazla çeşit monomerden meydana gelen polimerlere ise *kopolimer* adı verilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları monomerin molekül ağırlığının tekrarlayan birim sayısı ile çarpılmasıyla bulunur. Fakat polimerler çok uzun ve farklı molekül ağırlığındaki zincirlerden oluştuğu için kesin molekül ağırlıklarından söz edilemez. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken *ortalama molekül ağırlığı* terimi kullanılır.

Polimerlerle ilgili en önemli özellik *camsı geçiş sıcaklığı* ( $T_g$ )'dir. Polimerlerin molekül ağırlıkları büyük olduğundan ve farklı molekül ağırlığına sahip zincirlerden oluştuğundan dolayı genellikle kesin bir erime noktasından bahsedilemez. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığı sayesinde polimerlerin kullanım özellikleri hakkında önemli ölçüde bilgi sahibi olunmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının altında sert ve kırılğan, üstünde ise kauçuksu ve yumuşak bir haldedirler. Camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasındaki sıcaklık aralığında bulunan çapraz bağlı polimerlere *elastomer* adı verilir.

Laboratuvar şartlarında sentetik olarak elde edilen polimerlerin yanı sıra doğada da doğal polimerler bulunmaktadır. Ağaç, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi doğada bulunan sıklıkla bulunan maddelerin yapı taşları selüloz, lignin, reçine, nişasta ve protein gibi polimerik maddelerdir. Bu maddeler oldukça büyük molekül ağırlıklarına sahip oldukları için değişik ve üstün özellikler göstermektedirler. Bütün bu üstün özelliklerine rağmen hızla gelişen teknoloji ve artan rekabet daha üstün özelliklere sahip sentetik polimerlerin üretiminin hızla gelişmesine neden olmuştur. Polimerlerin yüksek viskozite, elastiklik, ısıya ve korozyona dayanıklılık ve kolaylıkla şekil verilebilme gibi özellikleri

endüstride sıklıkla kullanılmalarına neden olmuştur [2]. Dolgu maddeleri katılıp özellikleri çeşitlendirilip artırılarak endüstriyel amaçlı olarak kullanılabilen polimerlere *reçineler* denir. Uygun şartlar altında yüksek oranda uzama kapasitesine sahip polimerler, elastomerler olarak önemli uygulama alanlarına sahiptirler. Doğal kauçuğa ilave olarak nitril ve butil kauçuk gibi sentetik elastomerler de bulunmaktadır. Fiberler ise sentetik liflerdir. Kristallik dereceleri çok yüksektir. Zincirler arasındaki çekim kuvvetleri büyüktür ve lif şeklindedirler. Tekstil uygulamaları için uygun özelliklere sahip olabilirler. Özellikle naylon ve poliester gibi sentetik fiberler doğada bulunan pamuk, yün ve ipek gibi fiberlerin elde edilmesi için kullanılmaktadırlar.

Elastomer ve fiberlerin dışındaki ticari maddeler *plastik* adı verilen sentetik polimerlerden elde edilirler. Tipik bir ticari plastik reçine, çeşitli dolgu maddelerinin ilave edildiği iki veya daha fazla polimerden oluşabilir. Bu tür dolgu maddeleri, polimerlerin uygulama çeşitliliğini, termal ve çevresel dayanıklılığını ve mekanik özelliklerini artırmak için kullanılırlar [3].

Son yıllarda, ampifilik (hidrofilik ve hidrofobik bloklar içeren) blok kopolimerler oldukça önem kazanmıştır. Bu polimerler, bloklarının farklı çözünme özelliklerinden dolayı özellikle çözelti fazında miseller oluşturabilir veya kümelenme yapabilirler [4, 5]. Aynı zamanda bu polimerler kendiliğinden bir araya gelerek toplanabilme özelliğine de sahiptirler. Tek moleküllu merkez-kabuk yapılar da özellikle misel özellik göstermelerinden dolayı son yıllarda üzerinde fazlaca çalışılan konulardan biri olmuştur [6]. Misel özellik taşıyan bu ampifilik blok kopolimerler endüstride çoğunlukla katalizör, faz transferi ve ilaç iletimi alanlarında kullanılmaktadırlar. Özellikle ilaç sanayinde ilacın etken maddesini taşıyan bir iletici olarak kullanılmaktadırlar. İletici özellik taşıyan blok kopolimerlerin merkez blokları ilacın etken maddesini tutan bir hidrofobik bloktur. Kabuk kısmı ise ilacın hidrofilik ortamda iletimi sağlayan merkezle dış ortam arasında dengeyi sağlayan bir ara yüzey gibi davranan hidrofilik bir bloktur [7]. Hidrofilik grup olarak genellikle poli(etilen oksit) (PEO) kullanılır. Bunun nedeni, PEO'in zararlı olmayan, kolay bulunan ve polimerleştirilebilen, ucuz bir polimer olmasıdır.

Bu çalışmada, tek moleküllu ampifilik blok kopolimer yapılarının sentezi ve değişik çözücülerdeki misel oluşturma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, başlangıç aşamasında 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO esaslı çok fonksiyonlu bir makrobaşlatıcı tercih edilmiştir. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO molekülünün hidroksilli (-OH) uç grupları  $\alpha$ -bromo ester grupları ile değiştirilerek -Br uç gruplu makrobaşlatıcı

sentezlendikten sonra bu uç gruplar üzerinden *tert*-butil akrilat (*t*BA) monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile polimerleştirilmesi planlanmıştır. Böylece merkezde hidrofilik PEO ve kabuk kısmında hidrofobik *Pt*BA içeren ampifilik yapıda, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*Pt*BA blok kopolimerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra bu blok kopolimerlerin *Pt*BA bloklarına ait *tert*-butil gruplarının seçici hidrolizi yapılarak poli(akrilik asit) (PAA) gruplarına dönüştürülmesi ile elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerler yıldız-şekilli ve çifte-hidrofilik yapıda olacaklardır. Sentezlenen ampifilik ve çifte-hidrofilik blok kopolimerlerin hem ideal çözelti hem de gaz fazındaki konformasyonel analizlerinin HYPERCHEM 7.5 programı ile yapılmasına karar verilmiştir. Böylece yıldız-şekilli blok kopolimerlerin tek moleküllerinin dallarının hem ideal çözücü hem de gaz fazında sahip oldukları optimize edilmiş geometrilerinin incelenmesi planlanmıştır. Sonuç olarak elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar birbiri ile karşılaştırılacaktır. Ayrıca, bu çalışma sonucunda bilinen ilaç taşıyıcılara zıt olarak ters merkez-kabuk ampifilik blok kopolimerler sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yani, merkezde hidrofilik grup, kabukta ise hidrofobik grup olacaktır. Böylece merkezdeki PEO'in hidrofilik yapıdaki bazı küçük molekülleri rahatlıkla tutarak, sadece *Pt*BA bloğunun iyi şekilde çözüldüğü bir çözücü ortamında taşıyıcı olarak davranacakları düşünülmektedir. Ayrıca ampifilik blok kopolimerlerin değişik çözücüler içerisindeki misel oluşturabilme özelliklerini incelemeyi de dikkate aldık. Buna ilaveten, seçici hidroliz ile sentezlenen çifte-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin sıcaklık ve tuz derişimi faktörlerine karşı misel özelliklerindeki değişim de araştırılması planlanan konular arasındadır.

## 1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kısaca, polimer zincirinin yapısına göre, monomerlerin sıralanmasına göre ve dallanma çeşidine göre sınıflandırılabilirler.

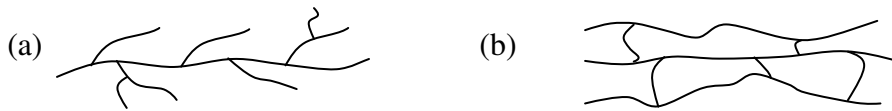
### 1.2.1. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar. Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirlerden ibaret olan polimerlere

*doğrusal (lineer) polimerler* denir. Lineer polimerler genellikle bazı çözücülerde çözünürler ve normal sıcaklıklarda ve katı halde elastomer, esnek materyaller veya camı termoplastikler halinde bulunabilirler. Polietilen (PE), poli(vinil klorür) (PVC), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnektir.

*Dallanmış polimerlerde* uzun polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapılar bulunmaktadır. Dallanmış polimerler, yapısını oluşturan lineer zincirlerin çözünme özelliklerine göre bazı çözücülerde çözünebilirler. Gerçekte dallanmış polimerler birçok özellikleri bakımından lineer polimerlerle benzerlik gösterirler. Buna rağmen, kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı lineer polimerlerden ayrılırlar. Dallanma oranı fazla olan polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler.

*Çapraz bağlı polimerlerde* ise, polimer zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Böylece kafes şeklinde bir yapı oluşur. Çapraz bağlı polimerler çözücüler içerisinde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağlı polimerlerin şişme oranlarındaki farklılık çapraz bağlanma oranlarının farklı olmasından ileri gelmektedir. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Eğer çapraz bağlanma oranı yeterince yüksek ise polimer, elmas gibi sert, çok yüksek erime noktasına sahip, şişmeyen bir katı halini alır. Zincirler arasındaki az orandaki çapraz bağlanma ise polimerin kauçuksu elastomerik özellikler kazanmasına neden olur (Şekil 1) [2, 8].



Şekil 1. (a) Dallanmış ve (b) çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi

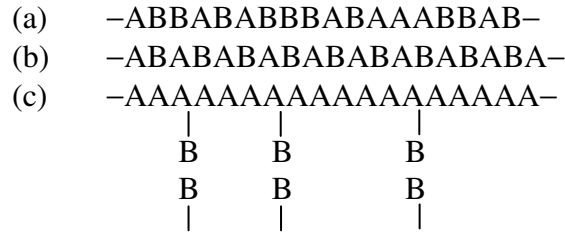
### 1.2.2. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler

Monomer sıralamasına göre polimerler homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bir tek cins monomerden oluşan polimerler *homopolimerlerdir*. Lineer, dallanmış ve çapraz bağlı homopolimerler bulunmaktadır.

Kopolimer ifadesi ise bazen bipolimer ifadesiyle eş şekilde kullanılmaktadır. Bipolimer iki çeşit monomerden oluşmuş olan polimer çeşididir. Üç ve dört çeşit

monomerden oluşan polimerler ise sırasıyla terpolimer ve kuaterpolimer olarak adlandırılabilir ama genel olarak birden fazla çeşit monomer içeren polimerlere *kopolimer* denilmektedir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre sınıflandırılabilirler (Şekil 2).

*Gelişigüzel kopolimerlerde* monomerler polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir. *Ardarda (alternatif) kopolimerlerde* monomerler birbiri ardına eşit oranda bağlanmışlardır. *Graft (aşı) kopolimerlerde* ise, bir polimer zincirine birkaç yerinden dallanma yapacak şekilde farklı cins monomerlerden oluşmuş olan polimer zincirleri takılır [1].



Şekil 2. (a) Gelişigüzel, (b) ardarda ve (c) graft kopolimerlerin şematik gösterimi

*Blok kopolimerler*, farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesiyle oluşurlar. Monomer bloklarının çeşitliliğine göre blok kopolimerler üç ana grupta incelenebilirler [9].

a. Diblok kopolimerler: İki çeşit monomerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir. A ve B monomerler ise,



şeklinde gösterilebilen bu tip polimerlere AB blok kopolimerler de denir.

b. Triblok kopolimerler: Üç monomer bloğundan oluşan blok kopolimerlerdir. Triblok kopolimerler de monomerlerinin diziliş sırasına göre;

ABA tipi blok kopolimerler,



veya ABC tipi blok kopolimerler,



olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler [10].

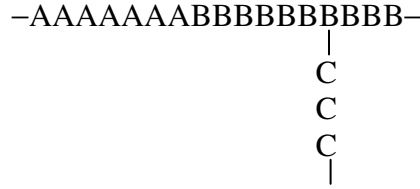
c. Multiblok kopolimerler: Çok sayıda bloklardan oluşan kopolimerlerdir. Örneğin;



veya



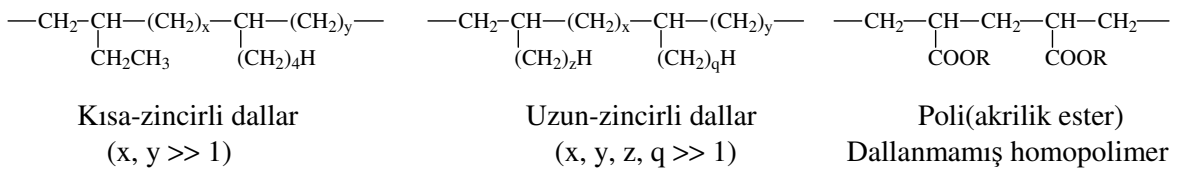
veya



şeklinde gösterilebilirler [11].

### 1.2.3. Dallanma Çeşidine Göre Polimerler

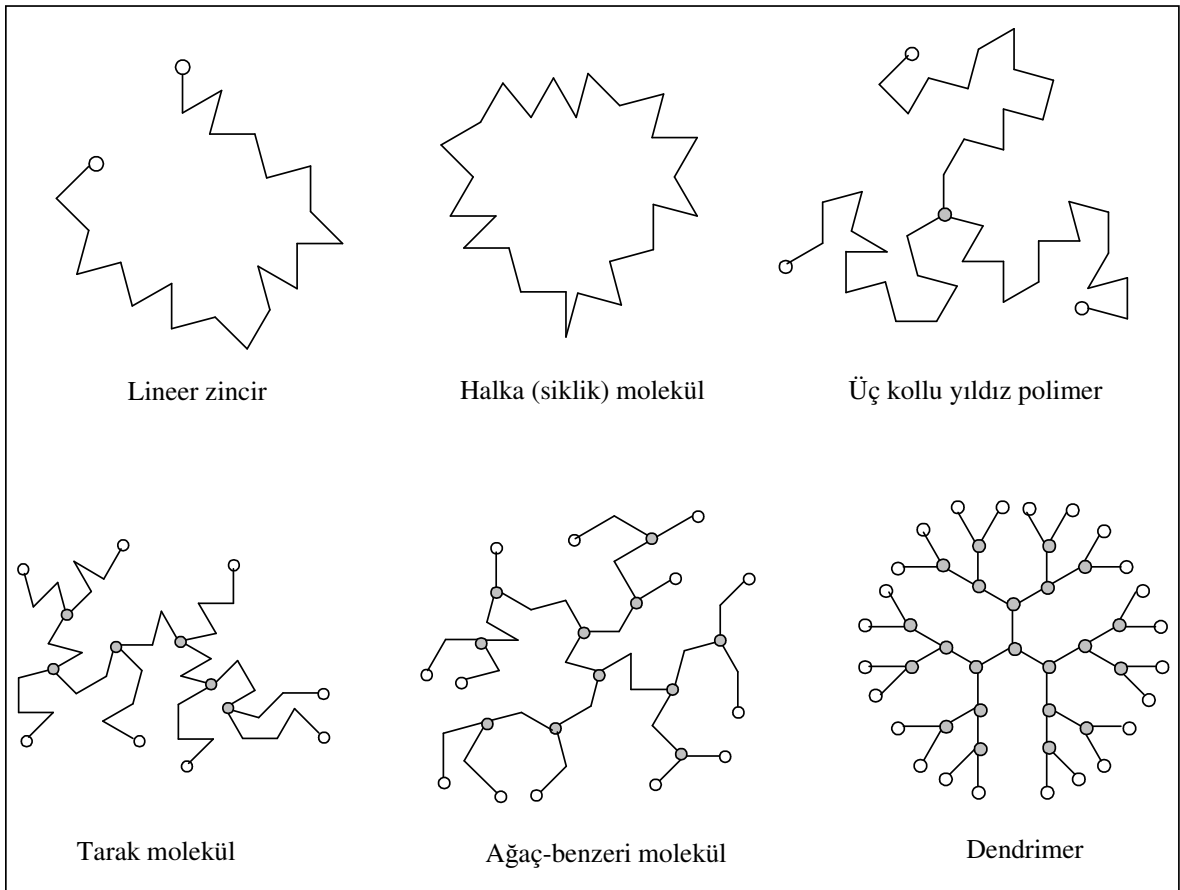
Dallanmış polimerler, üç ya da dört yan zincirin birbirine bağlandığı dallanma noktalarını içeren polimerlerdir. Eğer farklı uzunluktaki yan dallar ana zincir ve yan zincirler boyunca düzensiz olarak dağılmışsa, böyle polimerler istatistik olarak dallanmıştır. Bu polimerler ağaç şeklindeki görünümünden dolayı *ağaç polimerler* olarak adlandırılırlar. Ana zincir üzerindeki oligomerik yan dallar kısa-zincirli dallar olarak, polimerik yan dallar ise uzun-zincirli dallar olarak bilinir. Bu tip dallar yan reaksiyonların bir sonucudur. Zincir benzeri yan gruplara sahip olan monomerlerin polimerleri ise makromolekül kimyasında dallanmış polimer olarak adlandırılmazlar (Şekil 3).



Şekil 3. Kısa ve uzun dallara sahip polietilen

*Yıldız polimerler*, bir merkezden dışarı doğru yayılan üç ya da daha fazla dalların (kolların) oluşturduğu polimerlerdir (Şekil 4). Her bir merkez için 128'den fazla kola sahip olan yıldız polimerler farklı monomerlerden sentezlenmişlerdir. Eğer bütün kollar eşit uzunluğa sahiplerse düzenli yıldız polimerler olarak adlandırılırlar.

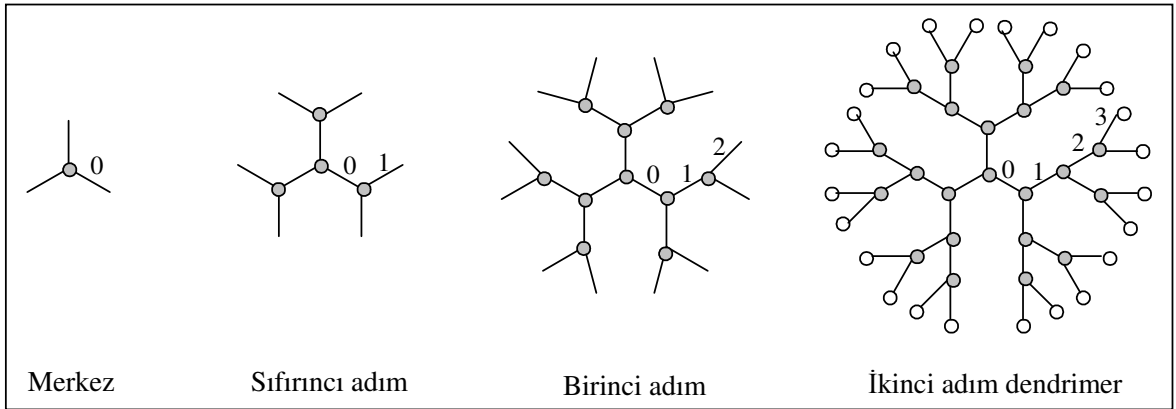
Dallarını üzerinde çok fonksiyonlu uç gruplar bulunduran yıldız polimerlere değişik monomerler ilave edilebilir. Sonuçta elde edilen polimerler ya düzenli ardışık dallara sahip ağaç polimerler ya da ikincil ardışık yan dallara sahip yıldız polimerler olarak düşünülebilir. Eğer bütün dallanma noktaları aynı derecede reaktifse ve dallanma noktaları arasındaki tüm kısımlar aynı uzunluğa sahiplerse, bu tip polimerler *dendrimer* olarak adlandırılır (Şekil 4). Dendrimer kelimesi ağaç anlamına gelen dendron kelimesinden türetilmiştir [12, 13].



Şekil 4. Değişik polimer moleküllerinin genel gösterimi (•: Üç fonksiyonlu dallanma noktası, o: Uç grup)



Üç fonksiyonel kola sahip bir üçlü-yıldız merkezin her bir koluna yeni bir cins iki ilave kol eklenebilir. Üç kere bu şekilde ilave yapılırsa elde edilen dendrimerin dallanma noktası sayısı  $(1+3+6+12)=22$ , dallanma noktalarının birbiri arasındaki ve dallanma noktası-uç grup arasındaki kısımların sayısı  $(3+6+12+24)=45$ 'dir. Bu şekilde elde edilen dendrimerlerin molekül ağırlıkları milyonlara ulaşabilmektedir. Böyle bir dendrimer elde etmek için dikkatli ve özenli bir şekilde çalışılarak yapılan bir deney sonucunda molekül ağırlığı dağılımı dar olan dendrimerler elde edilebilir (Şekil 5) [14].



Şekil 5. Üç fonksiyonlu dallanma noktası olan dendrimerin iki adımının şematik gösterimi (Gerçekte uzaysal konfigürasyonlar bu iki-boyutlu gösterimden farklıdır)

Çapraz bağlı polimerlerde, tüm moleküller neredeyse sınırsız bir şekilde büyük bir ağ yapısı (*network*) oluşturacak şekilde birçok bağ ile birbirlerine bağlıdırlar. Bu ağ yapılarının kimyasal özellikleri ağı oluşturan zincirlerin kimyasal yapısına ve zincirleri birbirine bağlayan bağların çeşidine bağlıdır. Diğer yandan, mekanik özellikler kimyasal yapı ile alakalı değildir ama çapraz bağlanma yoğunluğu ve zincir kısımlarının hareketliliği ile alakalıdır. Böylece ağ yapıları yumuşak, elastik, kırılğan ya da sert olabilir.

Elmas ve kuartz  $(\text{SiO}_2)_n$  üç boyutlu ağ yapılarına örnek olarak verilebilirler. Bu tarz ağ yapılarına *kafes polimerler* adı verilir ve böyle polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler [15].

### 1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bütün sentetik polimerler geniş zincir uzunluğu dağılımına sahip zincirler içermektedir. Bu dağılım nadiren simetriktir ve çok yüksek molekül ağırlığına sahip

molekülleri içermektedir. Molekül ağırlığı dağılımı polimerizasyon koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken *ortalama molekül ağırlığı* terimi kullanılır [16, 17].

### 1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $\overline{M}_n$ )

Polimerlerin molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılan en yaygın metottur. Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması bulunurken kullanılan en yaygın yöntem membran osmometredir. Polimerdeki bütün moleküllerin toplam W ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur (1).  $N_i$ , molekül ağırlığı  $M_i$  olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere;

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i} \quad (1)$$

### 1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $\overline{M}_w$ )

Polimerlerin molekül ağırlığı ağırlık ortalaması bulunurken ışık saçılması ve diğer saçılma yöntemleri kullanılır.  $C_i$ , molekül ağırlığı  $M_i$  olan moleküllerin ağırlık derişimi ve  $W_i$ , ağırlığı  $M_i$  olan moleküllerin ağırlık kesri olmak üzere, (2) denklemi kullanılarak molekül ağırlığı ağırlık ortalaması hesaplanabilir.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \sum W_i M_i \quad (2)$$

### 1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )

Molekül ağırlığı ortalamalarının birbirine oranı ile molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmaktadır. Bu amaçla,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  oranı oldukça sık kullanılmaktadır ve bu orana

*heterojenlik indisi (HI)* ya da *polidispersite (PDI)* denilmektedir. Heterojenlik indisinin 1–2 arasında bir değere sahip olması, polimerin tüm zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ticari polimerlerin heterojenlikleri çok çeşitlilik göstermektedir. Örneğin,  $M_n$  değeri  $100000 \text{ g.mol}^{-1}$  üzerinde olan ticari polistirenin heterojenliği 2 ile 5 arasında değişirken, özel yöntemlerle sentezlenen polietileninki 30'un üstündedir. Buna karşılık, yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenen bazı vinil polimerlerinin heterojenlikleri 1.06'dan düşük olabilmektedir. Neredeyse monodispers molekül ağırlığı dağılımına sahip olan böyle polimerler ticari polimerlerin molekül ağırlıklarını ve molekül ağırlığı dağılımlarını bulmak için standart olarak kullanılabilir [8].

#### 1.4. Polimerizasyon Yöntemleri

Bir polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli olan en temel şey, her bir monomer molekülünün kimyasal bir reaksiyon sonucunda iki ya da daha fazla bağla diğer monomer molekülüne bağlanabilmesidir. Kısacası, monomer molekülleri iki ya da daha fazla fonksiyonelliğe sahip olmalıdır. Bunun dışında monomerlerin çeşidi de polimerizasyonu etkiler. Polimerizasyon yöntemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunların arasında en eski metot Carothers'in sınıflandırmasıdır. Buna göre polimerizasyon yöntemleri 2 ana sınıfa ayrılır. Bunlardan ilki *kondenzasyon polimerizasyonudur*. Kondenzasyon polimerizasyonunda en az iki tane fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerin reaksiyonu sonucunda  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  gibi küçük moleküller elimine edilerek polimerizasyon gerçekleşir. Diğer polimerizasyon tekniği ise, *katılma polimerizasyonudur*. Bu çeşit polimerizasyonda ise monomerler, doymamış moleküllerdir. Bir başlatıcı veya katalizör yardımıyla reaksiyon başlatılır ve monomerler birbirine eklenerek uzun zincirli polimerleri oluştururlar. Carothers'in sınıflandırma yöntemi daha sonraları yeterli görülmemeye başlanmıştır, çünkü bazı kondenzasyon reaksiyonlarının katılma polimerizasyonunun bazı karakteristik özelliklerini ve katılma polimerizasyonlarının da kondenzasyon polimerizasyonunun bazı karakteristik özelliklerini içerdiği anlaşılmıştır. Polimerizasyon yöntemleriyle ilgili en iyi sınıflandırma, polimerizasyon yöntemlerini yine iki ana sınıfa ayıran, polimerizasyon mekanizmalarını esas alan yöntemdir. Bu iki yöntemden biri *basamaklı-büyüme polimerizasyonudur*. Bu yöntemde herhangi iki molekül türü arasında adım adım reaksiyon meydana gelerek polimer zinciri büyür. Diğer yöntem

ise, büyüyen zincir üzerinde reaktif bir uç grup bulunduran monomerin reaksiyonu ile polimer zincirinin büyümesini sağlayan polimerizasyon tekniğidir ve bu tekniğe *zincir-büyüme polimerizasyonu* adı verilir. Bu polimerizasyonda reaksiyon, monomer ve zincirin büyümesini sağlayan başlatıcının reaksiyonuyla yürür. Son yıllarda bu polimerizasyon teknikleri *basamak polimerizasyonu* ve *zincir polimerizasyonu* olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Basamak polimerizasyonunda polimerizasyon derecesi reaksiyon süresince sürekli olarak artar ama monomer derişimi polimerizasyonun daha ilk anlarında hızla azalır. Buna karşılık, zincir polimerizasyonunda düşük monomer dönüşümlerinde yüksek polimerizasyon derecesi elde edilir ve monomer derişimi reaksiyon süresince çok fazla değişmez [18]. Basamak ve zincir polimerizasyonu arasındaki farklar şematik olarak Tablo 1’de gösterilmektedir.

Tablo 1. Basamak ve zincir polimerizasyonlarının reaksiyon mekanizmaları arasındaki temel farkların şematik gösterimi (o: monomer, -: kimyasal bağ, I: başlatıcı)

Oluşan molekül	Basamak polimerizasyonu	Zincir polimerizasyonu
Dimer	$o + o \rightarrow o-o$	$I + o \rightarrow I-o$ $I-o + o \rightarrow I-o-o$
Trimer	$o-o + o \rightarrow o-o-o$	$I-o-o + o \rightarrow I-o-o-o$
Tetramer	$o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o$ $o-o + o-o \rightarrow o-o-o-o$	$I-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o$
Pentamer	$o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o$ $o-o + o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o$ :	$I-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o$ : :

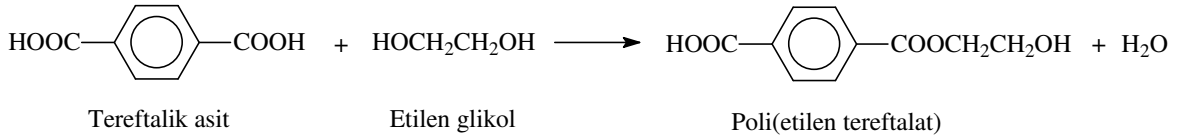
#### 1.4.1. Basamak Polimerizasyonu

Basamak polimerizasyonu lineer ve lineer olmayan basamak polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Lineer basamak polimerizasyonu da polikondenzasyon ve polikatılma reaksiyonları şeklinde sınıflandırılabilir.

##### 1.4.1.1. Lineer Basamak Polimerizasyonu

Basamak polimerizasyonları, iki tarafında reaktif fonksiyonel gruplar bulunduran monomerlerin reaksiyonlarından meydana gelir. Monomer molekülü üzerindeki

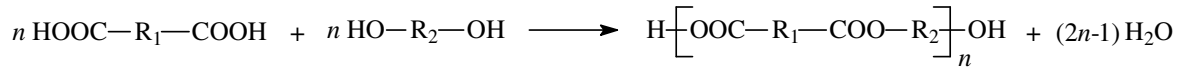
fonksiyonel grup sayısı çok önemlidir, çünkü karboksilik asit gruplarıyla hidroksil gruplarının kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşacak ester bağlarının oluşumunu etkiler. Örneğin, asetik asit ile etil alkol monofonksiyonel bileşiklerdir ve sonuçta suyun ayrılmasıyla etil asetat oluşur. Etil asetatın oluşumuyla reaksiyon sona erer, çünkü geride bir polimer zinciri oluşturacak ve reaksiyonun devam etmesini sağlayacak fonksiyonel grup kalmamıştır. Buna karşılık, tereftalik asit ile etilen glikol gibi difonksiyonel bileşiklerin reaksiyonunu düşünürsek (Şekil 6), reaksiyon sonucunda oluşan ürün karboksilik asit ve hidroksil uç gruplarına sahiptir, yani halen difonksiyoneldir. Bu durumda reaksiyon bu uç gruplar üzerinden yine difonksiyonel olan trimer ve tetramerler oluşturarak devam eder. Bu şekilde difonksiyonel monomerler üzerinden ilerleyen polimerizasyon reaksiyonlarına *lineer basamak reaksiyonu* denir. Bu polimerizasyon tipleri aşağıda verilmektedir [18].



Şekil 6. Tereftalik asit ile etilen glikolün basamak reaksiyonu

#### 1.4.1.1.1. Polikondenzasyon

Küçük moleküllerin elimine edilmesiyle meydana gelen reaksiyonlar polikondenzasyon reaksiyonları olarak bilinir. Lineer poliesterlerin oluşumu, önceki bölümde açıklandığı gibi Şekil 7’de de gösterilen genel reaksiyon ile verilebilir.

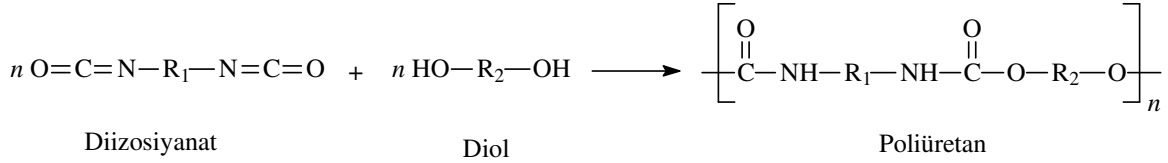


Şekil 7. Genel polikondenzasyon reaksiyonu ( $\text{R}_1$  ve  $\text{R}_2$  hidrokarbon gibi herhangi bir divalent gruptur)

Bu tip reaksiyonlarda bir monomerin diğerinden çok az oranda bile fazla olması polimerizasyon derecesini düşürebilir, çünkü tüm polimer zincirleri fazlalık olan monomerin uç gruplarına sahip olur ve böylelikle polimerizasyon sonlanır.

### 1.4.1.1.2. Polikatılma

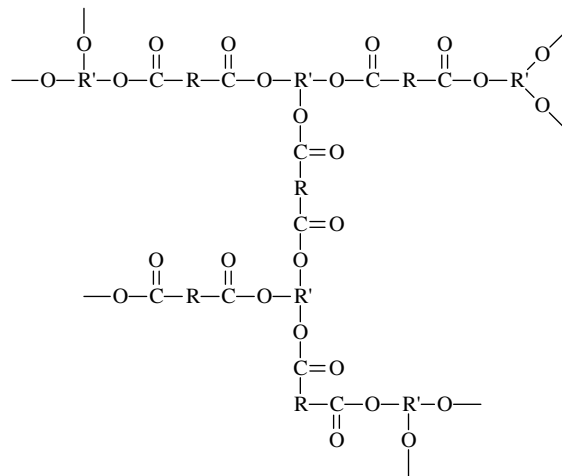
Küçük moleküllerin eliminasyonu olmadan monomerlerin reaksiyona girdiği basamak polimerizasyonlarına *polikatılma reaksiyonları* adı verilir. Örneğin, poliüretanlar diizosiyanatlar ile diollerin polikatılma reaksiyonundan oluşur (Şekil 8).



Şekil 8. Poliüretanların genel reaksiyon mekanizması

### 1.4.1.2. Lineer Olmayan Basamak Polimerizasyonu

İkiden fazla fonksiyonel grubu bulunan monomerlerin polimerizasyonuna lineer olmayan basamak polimerizasyonu denir. Fazla sayıda fonksiyonel grubun bulunması, oluşan polimerin yapısını ve molekül ağırlığını oldukça fazla etkiler. Bu tip reaksiyonların daha ilk aşamasında dallanmış polimerler elde edilir, bu nedenle de polimerin molekül ağırlığı lineer polimerizasyonla elde edilen polimere göre çok daha hızlı bir şekilde artar. Daha sonraki dallanma reaksiyonları, lineer polimerlerinden farklı özelliklere sahip kompleks ağ yapılarının oluşuyla sonuçlanır. Örneğin, bir dikarboksilik asit  $\text{R}(\text{COOH})_2$  ile bir triolün  $\text{R}'(\text{OH})_3$  reaksiyonundan aşağıdaki yapı elde edilir (Şekil 9).



Şekil 9. Dikarboksilik asit ile triolün reaksiyonu sonunda elde edilen yapı

Ağ yapısının ilk oluştuğu nokta jel-noktası olarak bilinir, çünkü bu noktadan sonra jelleşme meydana gelir. Reaksiyon karışımı viskoz sıvıdan, akmaya karşı gösterdiği direnci artırarak sonuçta katı jele doğru bir değişim gösterir [19, 20].

### 1.4.2. Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu iyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

#### 1.4.2.1. İyonik Polimerizasyon

Olefinik monomerlerin zincir polimerizasyonları, bir iyonik yük içeren aktif merkezler tarafından gerçekleştirilir. İki çeşit iyonik polimerizasyon vardır; bunlardan birincisi pozitif yüklü aktif merkeze sahip olan *katyonik polimerizasyon*, diğeri ise negatif yüklü aktif merkeze sahip olan *anyonik polimerizasyon*dur. Aktif merkezler iyonik bir yüke sahip olduğu için, böyle polimerizasyonlar monomer-özellikli polimerizasyonlardır ve bu monomerler aktif merkezi kararlı kılan yer değiştirebilen gruplara sahiptirler.  $\sim\text{CH}_2\text{-C}^+\text{HX}$  şeklindeki bir monomerin katyonik aktif merkezleri için polimerizasyon, eğer substituent grup (X) elektronlarını verebiliyorsa gerçekleşir. Bununla beraber, anyonik aktif merkez üzerinden (yani  $\sim\text{CH}_2\text{-C}^-\text{HX}$ ) ilerleyen polimerizasyonlar için substituent grup (X) elektronları çekebilmelidir. Böylelikle, birçok monomer hem anyonik hem de katyonik polimerizasyon ile polimerleştirilebilir. Eğer substituent grup hem elektron çekebilen hem de verebilen zayıf bir grupsa bu durumda monomer hem anyonik hem de katyonik polimerizasyon üzerinden ilerler.

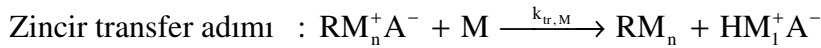
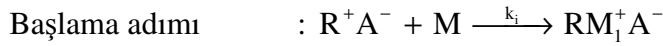
Çoğalmanın gerçekleştiği iyonik aktif merkez üzerinde zıt yüklü bir karşı-iyon bulunur. Çoğalma adımının hızı karşı-iyonun aktif merkeze bağlanma derecesine bağlıdır. Bu nedenle, polimerizasyon çözücüsünün polaritesi ve karşı iyonu tutabilme kapasitesi iyonik polimerizasyonun ilerleyişi açısından çok önemlidir. Ayrıca, iki iyonik aktif merkez arasındaki reaksiyon ile sonlanma meydana gelebilir, çünkü benzer iki yük birbirini iterek polimerizasyonun devam etmesine engel olurlar [20, 21].

### 1.4.2.1.1. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik aktif merkezler oluşturulurken sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve perklorik asit ( $HClO_4$ ) gibi protonik asitler başlatıcı olarak kullanılır ve monomere bir proton ( $H^+$ ) ilave edilir. Buna karşılık, hidrojen halojenür asitler ( $HCl$  gibi) başlatıcı olarak uygun değildirler, çünkü halojen olan karşı-iyon kararlı bir kovalent bağ oluşturmak üzere hızlı bir şekilde karbokatyonik aktif merkezle birleşir. Bor triflorür ( $BF_3$ ), alüminyum klorür ( $AlCl_3$ ) ve kalay tetraklorür ( $SnCl_4$ ) gibi Lewis asitleri en önemli katalizörlerdir, fakat bu katalizörlerin aktif hale gelebilmeleri için kokatalizörlerle beraber kullanılmaları gerekir. Kokatalizör olarak çoğu zaman su kullanılır ama bunun yanında bir asit, alkol veya organik halojenür (örneğin, metil klorür) gibi maddeler de kokatalizör olarak kullanılabilir.

Katyonik polimerizasyon ile polimerleşebilen monomerler fenil ( $-C_6H_5$ ), vinil ( $-CH_2=CH_2$ ) ve hidroksil ( $-OH$ ) gibi elektron verici yan gruplara sahiptirler.

Katyonik polimerizasyonda çoğalma adımı, başlatıcı olarak kullanılan katalizör-kokatalizör kompleksine monomerin baş-kuyruk şeklinde ilavesiyle ilerler. Sonlanma adımı ise, polimer moleküllerinin kendi başlarına iyon çifti oluşturmasıyla veya zincir transfer reaksiyonları yoluyla olur. Kısaca katyonik polimerizasyonun adımları şu şekilde verilebilir;



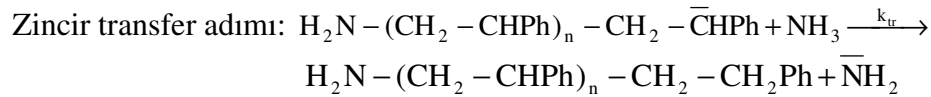
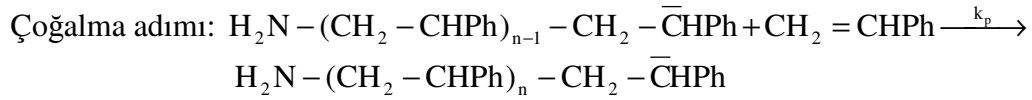
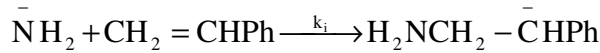
Katyonik polimerizasyonun mekanizması başlatıcının tipine, monomerin yapısına ve çözücünün özelliğine bağlıdır. Reaksiyon genellikle heterojendir, çünkü başlatıcı reaksiyon ortamında kısmen çözünebilmektedir. Bu nedenle katyonik polimerizasyonun genel kinetik şemasını kesin olarak vermek zordur [20, 21].



### 1.4.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik mekanizma ile polimerleşen monomerler, nitril (-CN), karboksil (-COOH), nitro (-NO<sub>2</sub>), aldehit (-CHO) ve halojen (-X) gibi elektron çekici yan gruplar taşırlar. Stiren, akrilonitril ve metil metakrilat gibi monomerler anyonik mekanizma ile polimerleşebilen monomerlere örnek olarak verilebilir.

Anyonik polimerizasyon, organometalik başlatıcılar (örneğin, butillityum) kullanılarak, amonyak çözeltisi içinde potasyum amid (KNH<sub>2</sub>) kullanılarak veya elektron transferi yöntemi ile başlatılabilir. Potasyum amid ile başlatılan reaksiyonda amid iyonu (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) monomere bağlanır ve reaksiyon başlar. Bu şekilde polimer zincirinin ucunda negatif yük oluşur. Sonlanma adımı için amonyak çözeltisinden bir proton polimer zincirinin ucuna bağlanır, yani çözücüye zincir transferi olur. Monomeri stiren olan böyle bir reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir;



Organolityum bileşikleri ise en çok kullanılan organometalik başlatıcılardır. Bu maddeler apolar hidrokarbonlar içinde çözünebilirler, fakat bu çözücüler içinde kendiliklerinden bir araya gelerek yumak halini de alabilirler. Bunu önlemek için reaksiyon ortamına tetrahidrofuran gibi polar bir çözücü ilave edilebilir. Eğer polimerizasyon tamamen polar bir çözücü içinde gerçekleştirilirse reaksiyon çok hızlı ilerler, çünkü organolityum bileşikleri polar çözücüler içinde daha güçlü bir iyonik karakter gösterirler.

Elektron transferi ile başlatılan polimerizasyonlarda, tek elektronlar monomer moleküllerine bağlanarak monomerik radikal-anyonlar oluştururlar. Bu radikalik anyonların iki tanesi birleşerek geri kalan monomerin polimerleşmesini sağlayacak dikarbanyon moleküllerini oluşturur. Alkali metaller elektron donörleri olarak kullanılabilirler, fakat birçok organik çözücüde çözünmezler ve reaksiyon ortamı heterojen

olduğu için başlama adımı yavaş olur. Elektron transferi ile homojenik başlama tetrahidrofuran gibi çözücüler içinde ve polisiklik aromatik bileşikler (örneğin naftalin, bifenil) ile alkali metallerin reaksiyonu sonucunda oluşan çözünebilir elektron transfer kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Sodyum naftalin bu amaçla kullanılan en yaygın başlatıcıdır [18].

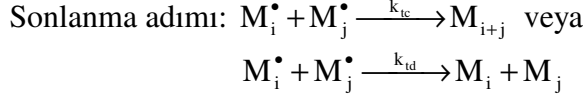
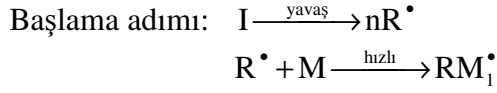
#### **1.4.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Serbest radikaller, bağımsız olarak bulunan çiftleşmemiş elektronlara denir ve reaksiyon ortamında kısa bir süre için yüksek derecede reaktif halde bulunurlar. Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyüyen polimer molekülünün zincir polimerizasyon reaksiyonlarıdır. Polimer molekülüne her yeni monomer ilavesiyle aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur.

Serbest radikal polimerizasyonunun başlama adımı iki kısımdan oluşur; birincisinde bir başlatıcıdan serbest radikaller oluşur, ikinci kısımda ise bu serbest radikaller bir monomer molekülüne bağlanır. Bu amaçla peroksitler, hidroperoksitler, azo bileşikleri, ısı, ışık ve bir iyon ya da molekülden tek bir elektronun transferiyle gerçekleşen redoks reaksiyonları kullanılarak serbest radikaller elde edilebilir. Şekil 10'da bazı önemli başlatıcılar verilmektedir.

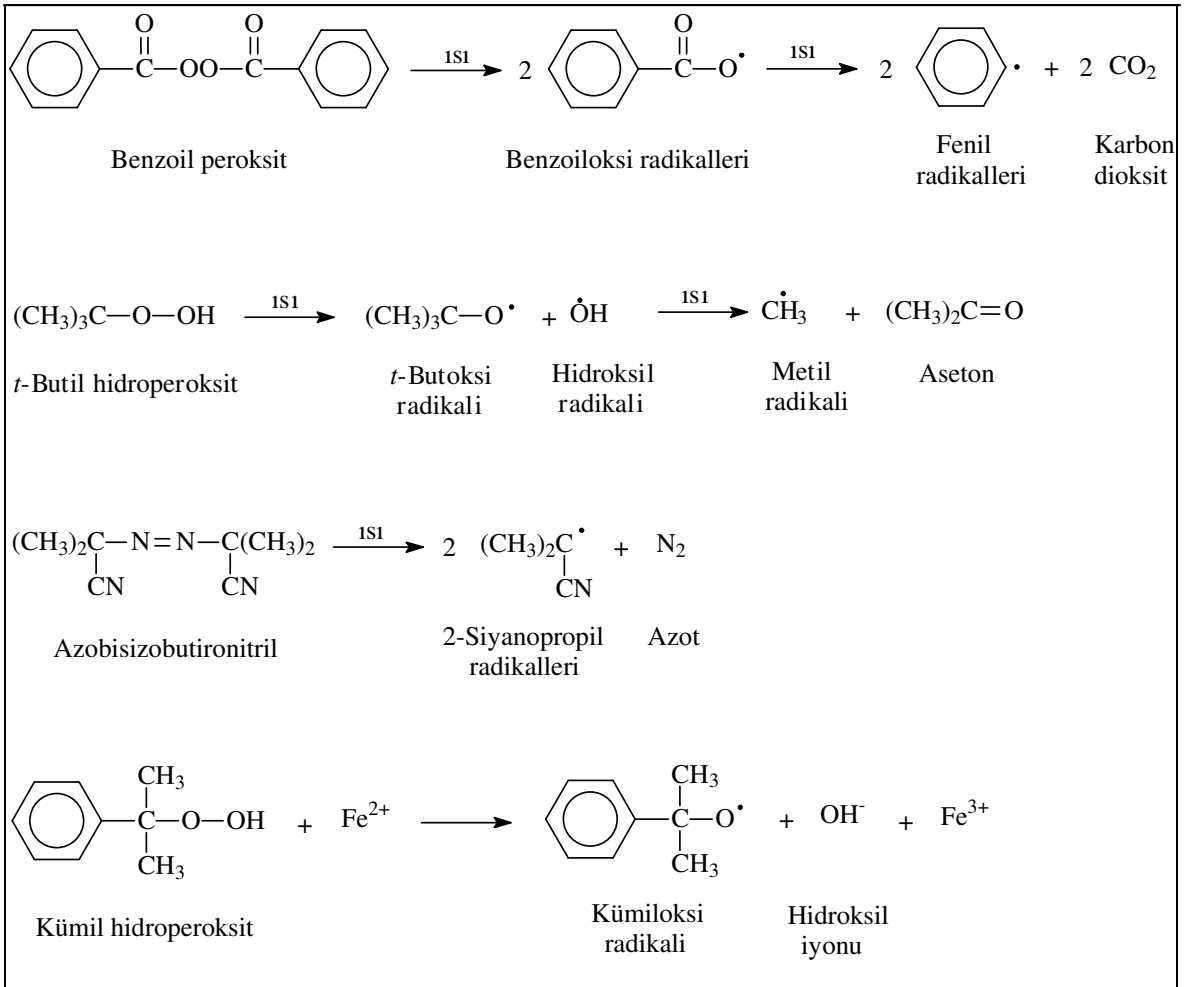
Başlatıcıdan elde edilen serbest radikaller bazen monomerlerle reaksiyona giremezler. Serbest radikallere sahip moleküller kendi aralarında birleşirler ve böylece peroksit başlatıcılar tükendiği için polimerizasyon reaksiyonu istenilen şekilde yürümez.

Çoğalma adımında, radikale sahip aktif merkezli monomere diğer monomerler sırasıyla bağlanırlar. Sonlanma adımında ise, büyüyen polimer zincirleri arasında bimoleküler sonlanma reaksiyonları gerçekleşir. İki büyüyen polimer zinciri tek bir polimer molekülü oluşturmak üzere birleşir. Serbest radikal polimerizasyonunun genel mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Burada I başlatıcı, R radikal ve M monomerdır [19].

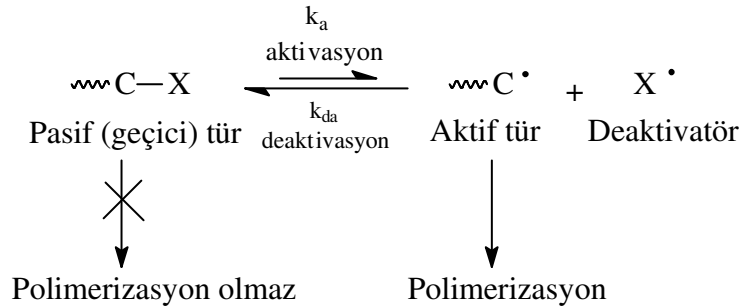
Serbest radikal polimerizasyonu en yaygın kullanılan zincir polimerizasyon tekniğidir ve genel yapısı  $CH_2=CR_1R_2$  şeklinde olan vinil monomerlerinin polimerleştirilmesinde sıklıkla kullanılır.



Şekil 10. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve radikal oluşturma reaksiyonları

### 1.4.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Zincir kırma reaksiyon dağılımının ayarlanmasıyla ve polimerizasyonun eş zamanlı ve eş oranlı olarak başlamasıyla serbest radikal polimerizasyonunun kontrol edilebilmesi için birçok yaklaşım bulunmaktadır [22]. Bütün bu yaklaşımlar büyüyen aktif türler (yani ucunda aktif bir radikal bulunan büyüyen polimer zinciri) ile geçici türler arasındaki denge üzerine kuruludur. Daha sonra büyüyen zincir bir deaktivatör ile reaksiyona girerek deaktive olur. Bu reaksiyonlar kontrollü radikal polimerizasyon reaksiyonları (CRP) olarak ya da yaşayan polimerizasyonların özelliğine zıt olarak kaçınılmaz sonlanma reaksiyonlarına rağmen kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon reaksiyonları olarak bilinir [23]. CRP tekniğinde, geleneksel yaşayan radikal polimerizasyon (LRP) tekniğine polimerik yapının kontrolü özelliği ilave edilmiştir. Gelecek yıllarda sonlanma reaksiyonlarının bulunmadığı ya da en azından sonlanma katsayılarının serbest radikal polimerizasyonuna oranla çok düşük olduğu gerçek anlamda yaşayan radikal polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirileceğini tahmin etmek zor değildir (Şekil 11).



Şekil 11. CRP reaksiyonları için genel aktivasyon-deaktivasyon mekanizması

CRP yönteminde başlama adımında oluşan radikaller saatlerce reaksiyon karışımında bulunabilir. Serbest radikal polimerizasyonunda ise bir radikalın reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça kısadır. CRP reaksiyonlarında başlama adımı çoğalma adımına oranla çok hızlı olmak zorundadır, çünkü bu durumda radikaller aynı anda oluşurlar ve böylelikle polimer zincirlerinin oluşması ve büyümesi eş zamanlı olur. Aktif ve pasif türlerin arasındaki dengeden dolayı radikallerin (aktif türlerin) derişimi polimerizasyon süresince düşüktür ve bundan dolayı çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve

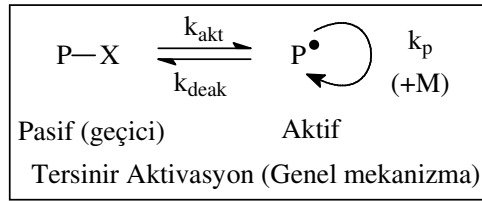
transfer reaksiyonları azalır. Dengeye ulaşana kadar reaksiyon sola (pasif türler) kayar ve reaksiyon daha kontrollü olur. Her polimer zinciri aktivasyon/deaktivasyon çevriminin sürekli olarak tekrarlandığı uzun bir zaman süresince büyür. Her bir çevrim arasındaki süre genel olarak 0.1–10 ms arasındadır [22].

Kontrollü polimerizasyon yöntemi 1900'li yıllardan itibaren oldukça popüler bir yöntem olmuştur. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en önemli ticari polimerizasyon yöntemidir, çünkü ılımlı reaksiyon şartları altında birçok vinil monomerine uygulanabilir, oksijen ve suyun varlığından çok fazla olumsuz etkilenmez ve -80 °C ile 250 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilir. Ayrıca birçok monomer radikalik yöntemle kolaylıkla kopolimerleştirilebilir. Buna karşılık, geleneksel radikal sistemleri ile molekül ağırlığı, heterojenlik, uç grup fonksiyonelliği ve zincir yapısı gibi bazı önemli özelliklerin kontrolü çok zordur. Önceden belirlenmiş belli yapısal parametrelere sahip iyi-tanımlanmış polimerler iyonik yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle elde edilebilir, fakat iyonik yaşayan polimerizasyon yöntemleri daha sıkı reaksiyon şartları gerektirir ve sadece belli monomere uygulanabilir. Bu nedenle iyi-tanımlanmış blok ve grafit kopolimerler, periyodik veya gradient kopolimerler, yıldız ve tarak şeklindeki polimerler, ağ yapılı, fonksiyonel uç gruplu polimerler ve diğer birçok materyal serbest radikal mekanizma ile, iyonik polimerizasyona oranla daha ılımlı şartlar altında ve daha fazla çeşit monomerle elde edilebilir. CRP tekniği de bazı avantajlar ve kısıtlamalara sahip olmasına rağmen serbest radikal polimerizasyon yöntemi için bahsedilen dezavantajları minimuma indirmesi açısından önemlidir. CRP yöntemi için bahsedilen bu kısıtlamalar, kullanılan monomerin çeşidi, fonksiyonellik, elde edilen polimerin saflığı ve hatta son ürünün fiyatı ile ilgili olabilir. Bu yöntemde en ilgi çekici olan şey, molekül ağırlığının, birim yapısının, bileşiminin ve fonksiyonelliğinin kontrol edilebildiği yeni materyallerin sentezlenebilmesidir [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

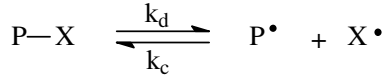
Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen etkili üç CRP yönteminden söz edilmektedir; Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) [31, 32, 33], Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) [34, 35, 36] ve Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) [37, 38, 39] yöntemi. Bu yöntemler arasındaki en önemli fark kullanılan deaktivatörlerdir. NMP için kullanılan deaktivatörler nitroksitlerdir [31, 40]. ATRP için halojen metal iyonu ( $X = Br$

veya Cl) ve RAFT için ditiyoesterlerdir. Şekil 12’de verilen reaksiyon mekanizmalarına göre, genel reaksiyon mekanizmasında geçici P-X molekülü monomerin varlığında P• radikali şeklinde aktive olur ve tekrar pasif P-X şeklinde deaktive olana kadar monomer moleküllerini ekleyerek çoğalır.

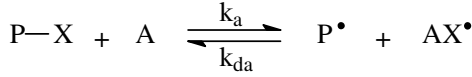
En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 12’de verilmektedir [41].



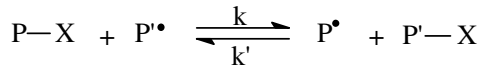
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



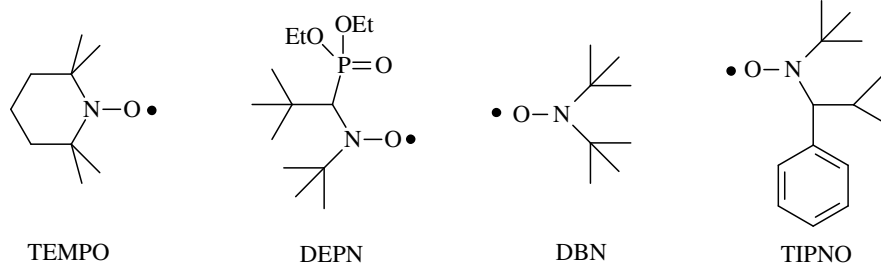
(c) Bozulmuş (Dejenere) Zincir Transferi (DT)



Şekil 12. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

(a) Ayrışma-birleşme mekanizması:

Bu mekanizmada P-X bağı ısısal veya fotokimyasal olarak koparak kararlı veya geçici X• alkil radikali ile P• polimer radikali oluşur. X• alkil radikali, P• ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiç bir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Yani ideal bir kararlı serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P• ile olan reaksiyonunu orantısız şekilde gerçekleştirmez. En iyi bilinen katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), N-t-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-t-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azoheksan-3-oksi (TIPNO) (Şekil 13) gibi nitroksitlerdir [42]. Bu yöntem genellikle Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) olarak bilinir.



Şekil 13. Ayrışma-birleşme reaksiyonları için bazı nitroksit bileşikleri

Ayrışma ( $k_d$ ) ve birleşme ( $k_c$ ) hız sabitleri, aktivasyon ( $k_{akt}$ ) ve deaktivasyon ( $k_{deak}$ ) hız sabitleri ile ilişkilidir.

$$k_{akt} = k_d \quad (DC) \quad (3)$$

$$k_{deak} = k_c[X^*] \quad (DC) \quad (4)$$

(b) Atom transfer mekanizması:

Atom transfer yöntemi kinetik olarak ayrışma-birleşme reaksiyonu ile aynıdır ama burada P-X, A aktivatörünün katalizi ile aktive edilir ve kararlı bir  $AX^*$  kompleks radikali oluşur. Bu kategorideki bütün bilinen başarılı yaşayan radikal polimerizasyonlarında Cl veya Br gibi bir halojen birleşme atomu X olarak, Cu veya Ru gibi bir geçiş metalinin halojen kompleksi de aktivatör A olarak kullanılır [43]. Bu teknik genellikle atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) olarak isimlendirilir. Hız sabitleri  $k_a$  ve  $k_{da}$  (Şekil 12)  $k_{akt}$  ve  $k_{deak}$  ile ilişkilidir.

$$k_{akt} = k_a[A] \quad (AT) \quad (5)$$

$$k_{deak} = k_{da}[AX^*] \quad (AT) \quad (6)$$

(c) Bozulmuş (dejenere) zincir transfer mekanizması:

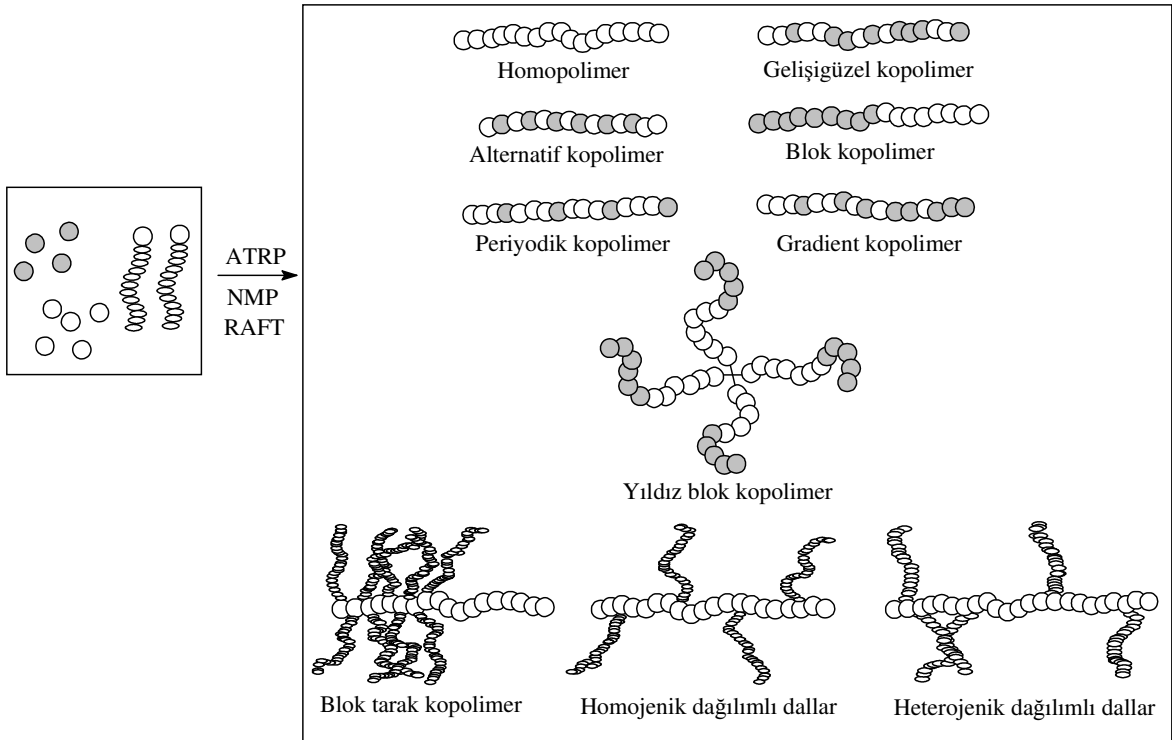
Bu mekanizmada P-X, çoğalan  $P^*$  radikali tarafından saldırıya uğrar ve aktif  $P^*$  ile pasif  $P'-X$  türleri oluşur. Bu bir değiştirme reaksiyonudur. Eğer  $P^*$  ve  $P^*$  radikalleri kinetik olarak özdeşse,  $k = k'$  olur. Bu durumda kinetik eşitlikleri şöyle yazabiliriz:

$$k_{akt} = k[P^*] \quad (DT) \quad (7)$$

$$k_{deak} = k[P'-X] \quad (DT) \quad (8)$$

Yaşayan radikal polimerizasyonunun iki çeşidi bu kategoriye aittir. Birinde X bir atom ya da basit bir gruptur. Bu durumda X basitçe kinetik olarak önemli hiçbir ara ürün oluşturmadan radikalden radikale transfer olur. Örneğin X, P<sup>•</sup> radikale ilave olabilen çifte bağlı bir grup olabilir. Değişirme reaksiyonunda önce P<sup>•</sup> radikali bir P-(X<sup>•</sup>)-P' ara radikal ürün oluşturmak üzere P-X'e ilave olur. Daha sonra bu ara radikal P'-X ve P<sup>•</sup>'ye ayrışır. Bu yöntem tersinir kısım-katılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) olarak adlandırılır. Ditiyoester bileşikleri en iyi bilinen RAFT bileşikleridir [37].

CRP yöntemleri makromoleküler mühendislikte oldukça sık kullanılan önemli metodlardır. CRP ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur (Şekil 14). Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimerler gibi) sıra dışı özellikler gösterebilirler ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler [44].



Şekil 14. CRP kopolimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen değişik kopolimer çeşitleri



### 1.4.3.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu (CRP) arasındaki belki de en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok CRP sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, CRP sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür (genellikle < 10 %). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimerler sentezlemeye imkân verecek şekilde büyümesi mümkündür. Kısaca CRP için üç genel özellik söz konusudur; pasif (geçici) türler ile büyüyen radikaller arasında hızlı değişme reaksiyonları, hızlı ve eşit oranlı başlama adımı ve zincir kırma reaksiyonlarındaki zincirlerin oranının düşük olması.

Bunun dışında, CRP yöntemi için, yani kontrollü bir polimerizasyon için aşağıdaki üç kıstas söz konusudur:

1.  $\ln [M_0]/[M]$  değeri zamanın fonksiyonu olarak lineerdir:

$\ln [M_0]/[M]$  değeri zamanın fonksiyonu olarak lineer ve monomer derişimi  $[M]$  ile doğru orantılı olmalıdır (9). Bu reaksiyon birinci derecedendir. Eşitlik (10)'daki  $R_p$  çoğalma hız denklemi de birinci derecedendir ve monomer derişimine bağlıdır. Çoğalma hız sabiti ( $k_p$ ) reaksiyon süresince sabittir ve böylece sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilir.

$$\ln [M_0]/[M] = k_p' \cdot t \quad (k_p' = k_p \cdot [P_n^*]) \quad (9)$$

$$R_p = -d[M]/dt = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^*] \quad (10)$$

2.  $M_n$  dönüşümün bir fonksiyonu olarak lineerdir:

Dönüşümle molekül ağırlığı ( $M_n$ ) lineer olmalıdır. Eğer başlama adımı etkili bir şekilde gerçekleşmemişse beklenenden daha yüksek değerde  $M_n$  elde edilir. Buna karşılık, eğer bazı birleşme reaksiyonları meydana gelmişse, transfer reaksiyonlarının sonucu olarak serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi beklenenden daha düşük değerde  $M_n$  elde edilir.

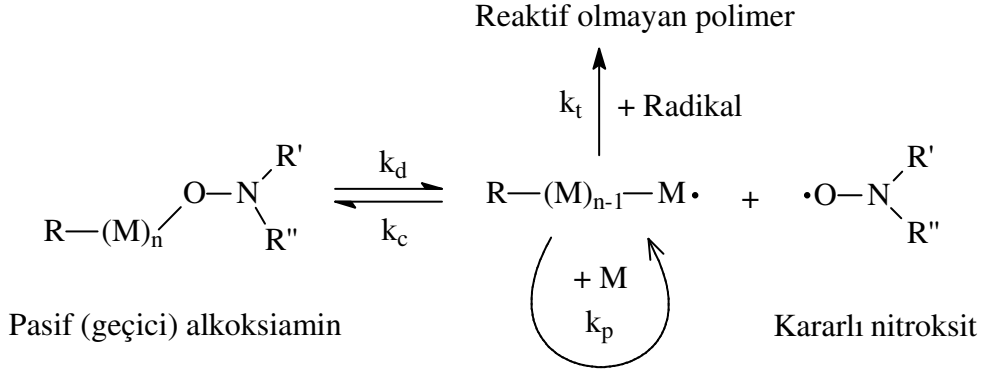
3. Düşük molekül ağırlığı dağılımı (heterojenlik,  $\overline{M_w}/\overline{M_n} < 1.2$ ) söz konusudur:

Başlama adımının ve aktif ve pasif türler arasındaki değişimin yavaş olduğu sistemler için heterojenlik indisi dönüşümle beraber azalır. Bu kadar düşük heterojenlik indisleri blok kopolimerizasyon reaksiyonlarında söz konusu değildir, çünkü kopolimerizasyon sırasında uç grup fonksiyonelliği büyük oranda kaybolmaktadır. Bunu önlemek için düşük sıcaklık ve/veya düşük katalizör derişimi kullanılarak serbest radikallerin derişimi azaltılabilir. Bir diğer olasılık ise elde edilecek polimerin hedeflenen molekül ağırlığını, yani dönüşümü düşük tutmaktır.

#### 1.4.3.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminin genel mekanizması Şekil 15'de gösterilmektedir. Çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler  $k_d$  hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışırlar. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek ( $k_c$ ) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı ( $k_p$ ) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı ( $k_t$ ) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir [44]. Polimerizasyonun ilk anlarında polimer ortamında oluşan radikallerin reaksiyona girmesi sterik olarak mümkündür ve reaksiyon ortamı viskoz değildir.

TEMPO ve DEPN (Şekil 13) gibi nitroksit temelli alkoksiaminler 120 °C’de stiren veya *n*-butil akrilat gibi monomerlerle polimerleştirilebilir [22, 45, 46].



Şekil 15. NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması

NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çok-dallı polimerler ve dendrimer polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar.

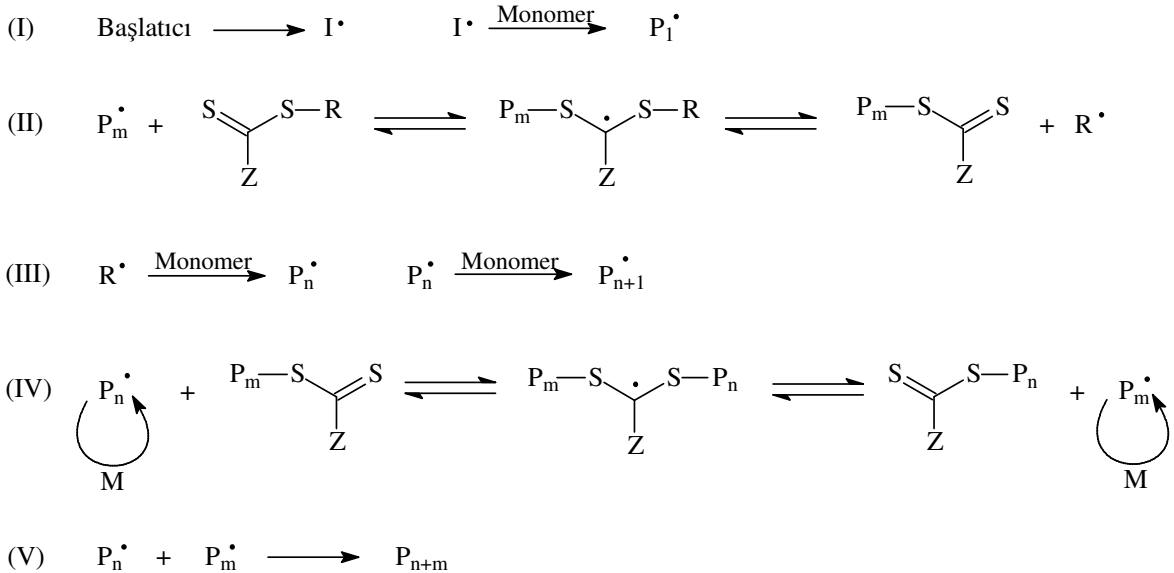
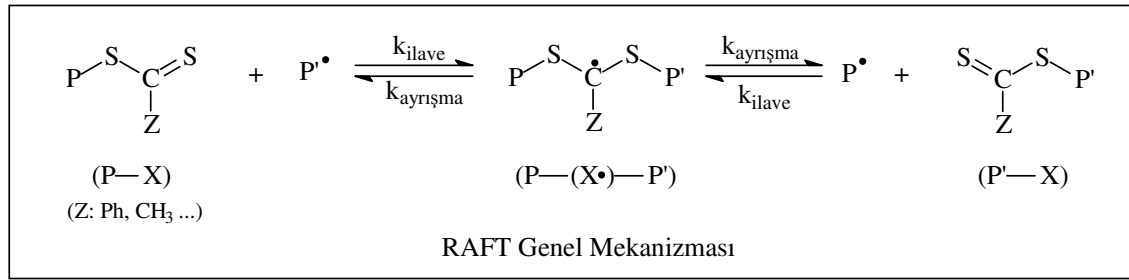
Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır.

#### 1.4.3.3. Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Bu tip bimoleküler değişim yöntemleri polimerleşmeyen çoklu bağlar içeren bileşiklere radikallerin tersinir olarak ilavesine dayanır. Bunlar katalitik zincir transferi ile hazırlanmış metakrilat oligomerleri ve daha çok stiren veya değişik met(akrilat)ların polimerizasyonunda kullanılan ditiyoesterler olabilir. Özellikle ditiyoesterler RAFT’da kullanılan en etkili bozulmuş transfer maddeleridir [47].

RAFT'da başlama adımı çok yavaştır, hatta asla tamamlanmaz. Buna karşılık, zincirlerin büyük bir çoğunluğu başlatıcı üzerinde çok etkili olan bir transfer molekülü tarafından ilk anda oluşturulur. Bu yüzden sürekli olarak oluşan zincirlerin sadece küçük bir miktarı toplam zincir sayısına katkıda bulunmaz ve böylece molekül ağırlığı ve heterojenlik üzerinde iyi bir kontrol elde edilebilir.

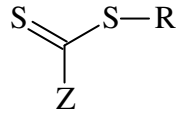
Şekil 16'da da gösterilen RAFT mekanizması, başlatıcı radikallerin zincir transfer yoluyla (II) serbest bırakılması ve tersinir olmayan sonlanmanın minimuma indirilmesi ile meydana gelen kısım-katılma adımına (IV) dayanır. Transfer olayı süresince, çoğalan zincir kendiliğinden bir polimerik transfer molekülüne dönüşür ve çoğalan radikaller yeniden serbest kalır. Bu denge boyunca zincirler dönüşümle beraber zincirlerin büyümesine olanak sağlayarak, çoğalan radikallerden polimerik transfer molekülüne dönüşür [48, 49].



Şekil 16. RAFT genel ve ayrıntılı mekanizması

RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. Daha önce de bahsedildiği gibi bu yöntem bir transfer reaksiyonuna dayanır, hiçbir radikal oluşmaz ve yok olmaz. Ayrıca, zincir transfer molekülleri ideal bir şekilde davrandığında reaksiyonun kinetiği geleneksel serbest radikal polimerizasyonunki ile karşılaştırılabilir.

Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 17'de zincir transfer maddesinin genel yapısı gösterilmektedir. Z, fenil veya metil gibi bir gruptur ve radikal ilavesi ile C=S'nin reaktivitesini yönetir. R, polimerizasyonun tekrar başlamasını sağlayan serbest radikal, homolitik olarak ayrılan bir gruptur.



Z = aril, alkil, NR'<sub>2</sub>, OR', SR'

R = Homolitik ayrılan grup

Şekil 17. Zincir transfer maddesinin genel yapısı

RAFT için kullanılan ayrılan R grubu genellikle, -CH<sub>2</sub>Ph, -CH(CH<sub>3</sub>)Ph, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN), -CH<sub>2</sub>(Ph)COOH, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R· radikallerinin artışıyla artar. Örneğin, CH<sub>3</sub> çok zayıf ve -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN) de çok iyi derecede homolitik ayrılan bir gruptur.

Bir diğer etkin zincir transfer maddesi ksantatlardır. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir.

Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmiş molekül ağırlığına ve düşük heterojenliğe sahip çeşitli polimerlerin sentezi mümkündür. Tabii ki her durumda her zincir transfer maddesi elverişli değildir. Her bir yeni sistem yan reaksiyonların azaltılabilmesi ve RAFT yönteminin yaşayan yapısının maksimum seviyeye çıkarılması için optimize edilmelidir.

RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir. 150 °C'ın üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerde gerçekleştirilebilir. Buna karşılık, çoğalan türler ile etkin olmayan zincir transfer molekülleri arasındaki zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızı fazla değildir. Ayrıca zincir transfer maddeleri zehirlidir ve kırmızı renklidir [48].

#### 1.4.3.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

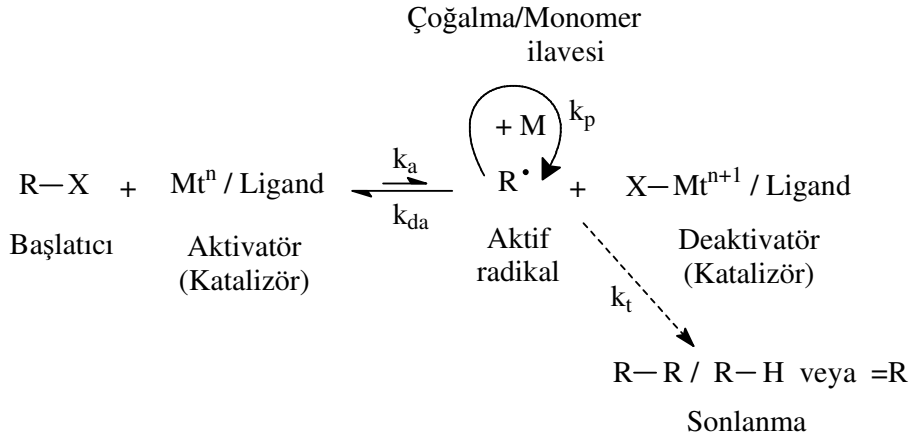
İyi tanımlanmış bir yapıya sahip makromoleküllerin sentezi polimer alanında çok önem verilen bir konudur. Son yıllarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) bu amacın gerçekleşebilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik halini almıştır [50, 51].

Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir [43,52]. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşür. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir de alkil radikali oluşur (Şekil 18).

Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerinin çifte bağına ilave olarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir [26].

Koordinasyon bileşiği denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrollü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller Cu [53], Ru [54], Fe [55], Ni [56], Pd [57] ve Rh [58]'dur. Bu metaller değişik ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP'de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal ise Cu'dur. ATRP için kullanılacak metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır.

Kolaylıkla erişilebilen bir-elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede ilgisi olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin, hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır [59]. Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.



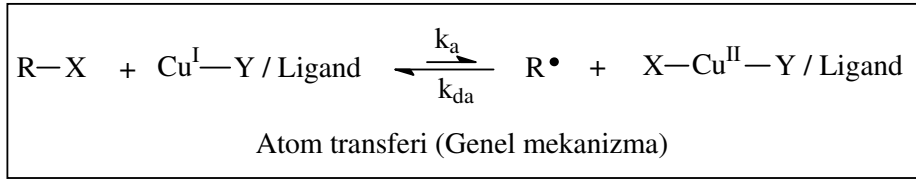
Şekil 18. ATRP genel reaksiyon mekanizması

Şekil 18’de gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon  $k_a$  aktivasyon hız sabiti ve  $k_{da}$  deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde,  $k_p$  çoğalma hız sabiti ile monomerlere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları ( $k_t$ ) ATRP’de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır.

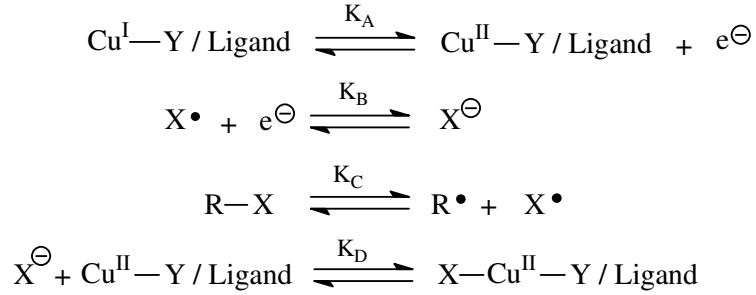
Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük  $k_p/k_{da}$ ) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar  $\text{Cu}^{\text{II}}$  halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur [60]. Bu konudan daha sonra ayrıntılı bir şekilde bahsedilecektir.

ATRP’deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer

zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör, aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenür için, ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçiş metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 19'da ATRP'deki redoks reaksiyonu ayrıntılı bir şekilde verilmektedir [22].



İlgili reaksiyonlar



---


$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{a}}}{k_{\text{da}}} = K_{\text{B}} K_{\text{C}} K_{\text{D}} K_{\text{A}} \quad \text{veya} \quad \frac{K_{\text{ATRP}}}{K_{\text{B}} K_{\text{C}}} = K_{\text{D}} K_{\text{A}}$$

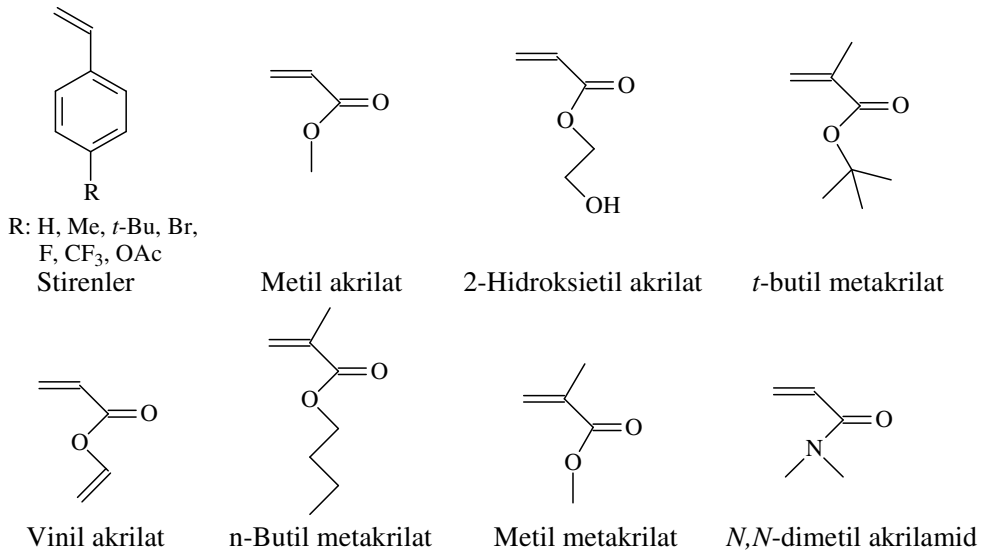
Şekil 19. ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve  $\text{M}_t^{n+1}-\text{X}$  bağının heterolitik bölünmesi

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (yani radikallerin) yapısıdır [51].



#### 1.4.3.4.1. ATRP'de Kullanılan Monomerler

ATRP yöntemi ile değişik vinil monomerler polimerleştirilebilir. Üzerinde en çok çalışılan monomerler stirenler [61, 62], akrilatlar [63,64] ve metakrilatlar [65] gibi monomerlerdir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Ayrıca bu monomerlerin dışındaki başka monomerlerin de polimerizasyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Şekil 20'de, ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler örnek olarak verilmektedir [51].



Şekil 20. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

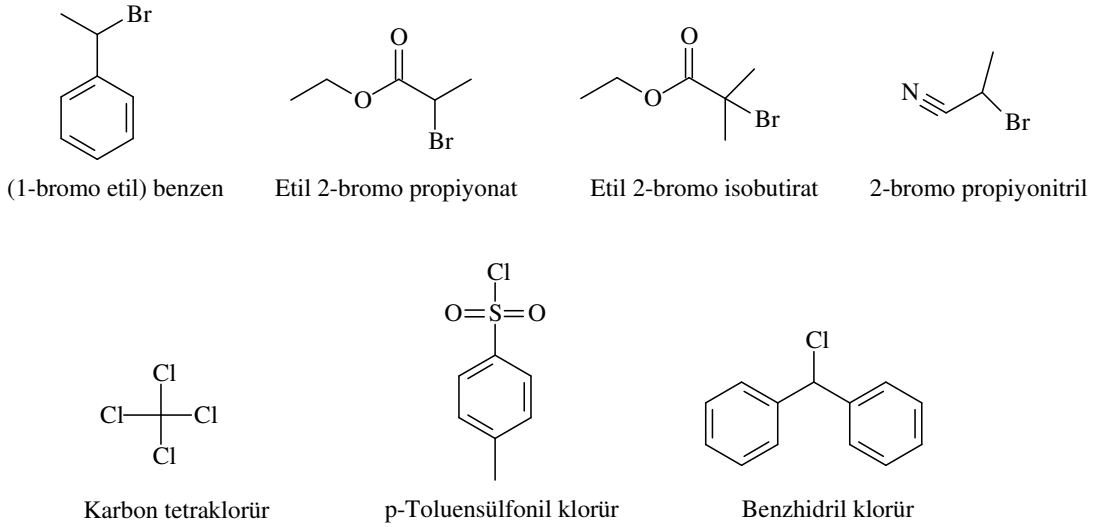
#### 1.4.3.4.2. ATRP'de Kullanılan Başlatıcılar

Başlatıcı büyüyen polimer zincirlerini oluşturur, yani başlatıcı derişimi sonuçta sentezlenen polimerin moleköl ağırlığını belirler. Polimerizasyon derecesi teorik olarak (11) eşitliğindeki gibi hesaplanabilir [51].

$$PD = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad (11)$$

Burada PD polimerizasyon derecesi,  $[M]_0$  monomerin başlangıç derişimi ve  $[I]_0$  başlatıcının başlangıç derişimidir.

ATRP'de başlatıcı, tipik olarak bir alkil halojenürdür (RX). Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. Eğer başlama adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı ve heterojenlik değerleri elde edilir. Bir diğer önemli faktör ise, başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir [59]. Basit olan kural, alkil halojenürdeki -R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır [53]. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar [59] için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril [66] için kullanılır. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar Şekil 21'de verilmektedir. Alkil gruplarına bağlı halojenler ise genellikle brom ya da klordur. Ayrıca iyodlu başlatıcılarla akrilatlar [67] ve stirenin [68] ATRP'si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu için homolitik ayrışmaya uğramaz ve bu nedenle ATRP'de kullanılmaz.



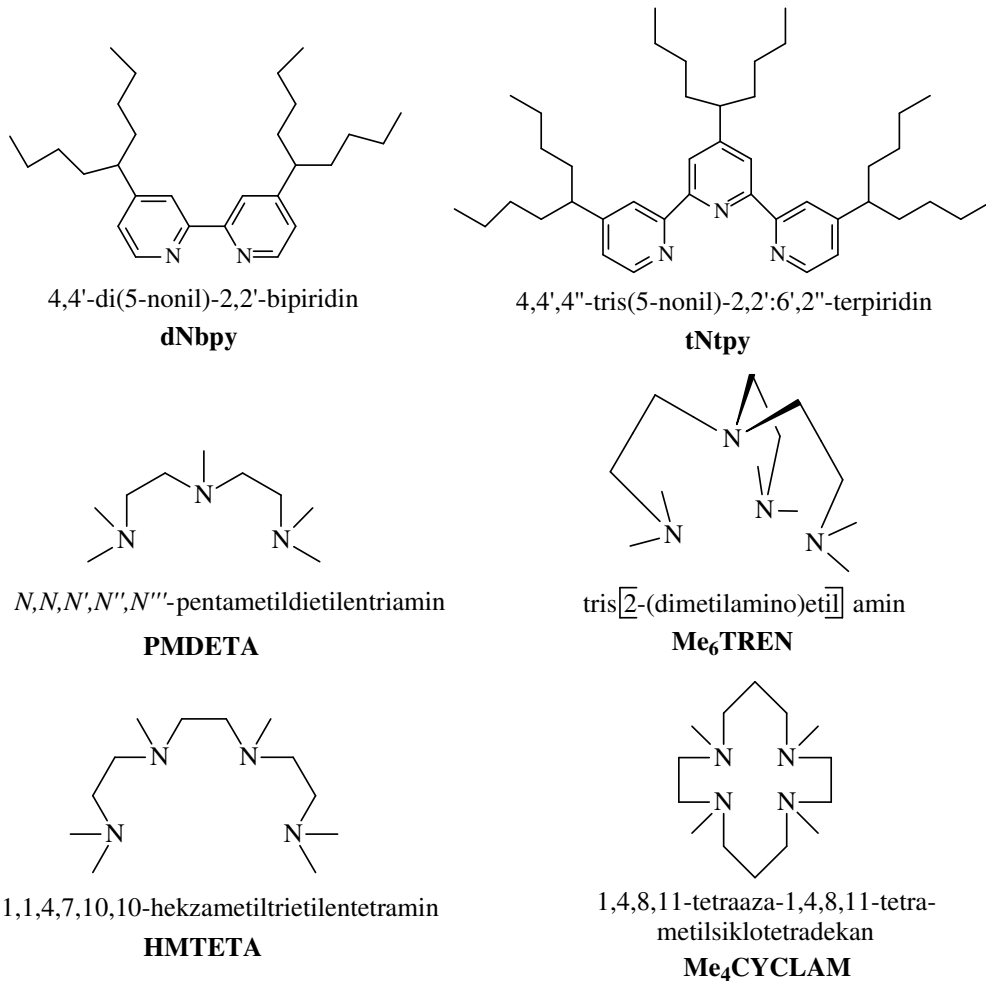
Şekil 21. ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar

#### 1.4.3.4.3. ATRP'de Kullanılan Ligandlar

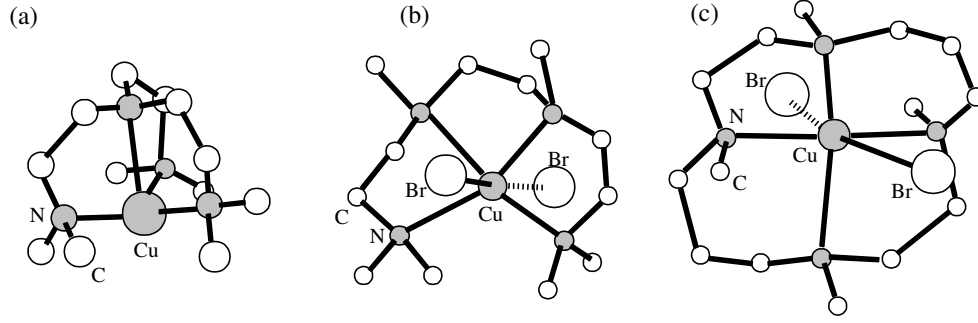
Ligandların kullanımı ATRP için önemlidir. Bunun 3 sebebi vardır: Birincisi; organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar. İkincisi;

sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. Son olarak da, elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkiler. ATRP reaksiyonlarında en sık kullanılan bakır genellikle azot içeren ligandlarla beraber kullanılır. Azot içeren ligandlar iki, üç veya dört azotlu olabilirler (Şekil 22). İki azot içeren bipyridil türevi ligandlar iki adet molekülleri ile kompleks yaparken, diğer ligandlar tek molekülleri ile kompleks oluştururlar. Sıklıkla kullanılan en önemli Cu merkezli metal-ligand kompleksleri ise Cu/bipyridil (bpy) ve Cu/ *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleks sistemleridir [51].

Cu/bpy ve Cu/PMDETA kompleks sistemleri aşağıda ayrıntılı olarak incelenecektir. Bunun dışında, dört azota sahip diğer önemli ligandların Cu<sup>I</sup> ile oluşturduğu dörtlü koordinasyona sahip kompleksler Şekil 23'de verilmektedir [69].



Şekil 22. ATRP'de bakır merkezle kullanılan bazı önemli azot esaslı ligandlar

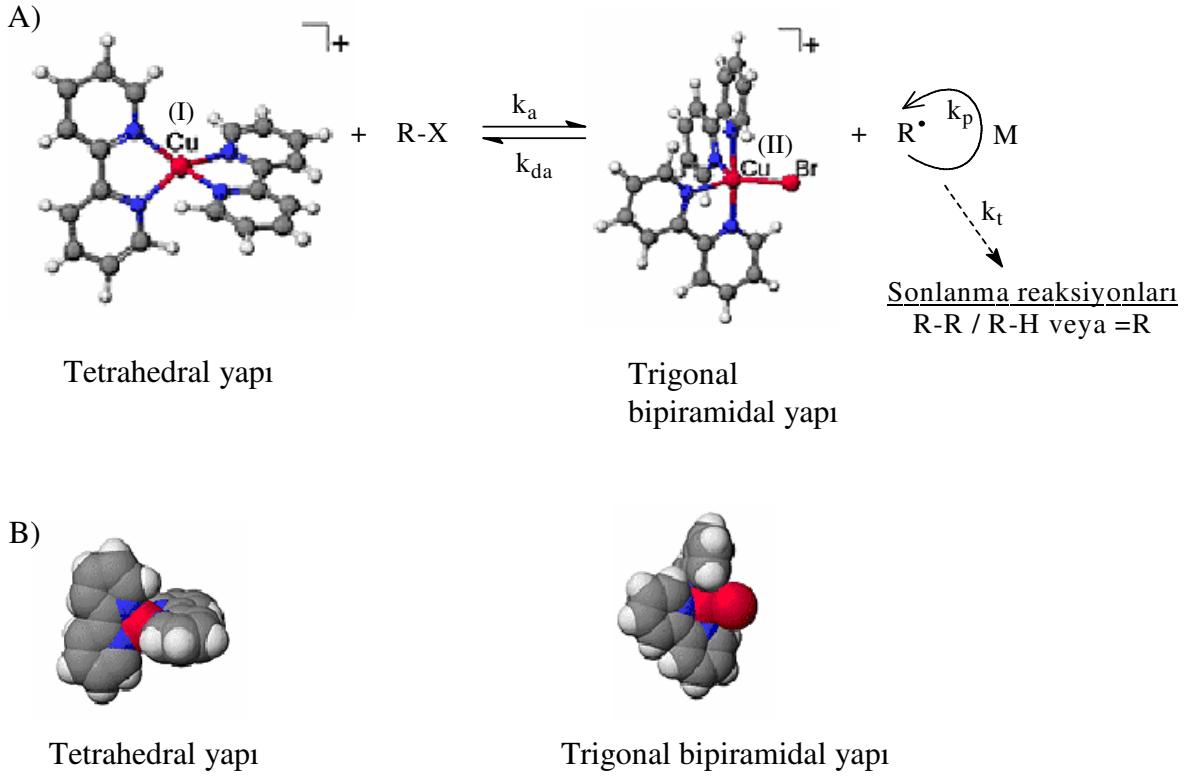


Şekil 23. (a)  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me}_6\text{TREN})]^+$  kasyonu, (b)  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HMTETA})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$  kompleksi ve (c)  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Me}_4\text{CYCLAM})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$  kompleksi

#### 1.4.3.4.4. Cu/bpy Kompleks Sistemleri

$\text{Cu}^{\text{I}}$  ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksleri için Cu/bpy merkezli ATRP mekanizmasındaki muhtemel yapılar Matyjaszewski tarafından X-ışını absorpsiyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bipiridil gibi iki azotlu bir ligand tarafından etrafı sarılan  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , bakır halojenür:bpy oranının 1:2 olduğu bir karışımda tetrahedral yapıya sahip  $[(\text{bpy})_2\text{Cu}]^+$  kationunu oluşturur. Bu yapı  $[\text{ClO}_4]$ ,  $[\text{Cl}_2\text{Cu}]$ , veya  $[\text{BF}_4]^-$  gibi değişik karşı iyonlarla beraber bulunur [70]. Aynı zamanda halojen atomlarının köprü rolü oynadığı ve her bir bakır merkezine bir bpy'in bağlanarak nötral bir dimerin olduğu halojen köprülü  $\text{Cu}^{\text{I}}$  yapıları da mevcuttur. ATRP denge reaksiyonunun bir parçası olan  $\text{Cu}^{\text{II}}$  yapısında ise bakır merkezdir ve iki bpy ligandı ile bir halojen atomu tarafından sarılarak bir trigonal bipiramidal kation oluşturur. Bu yapı, karşı iyon olarak klor, brom ve iyot gibi çeşitli halojenler içermektedir. Şekil 24'de yukarıda bahsedilen yapılara bir örnek olarak, Cu/bpy sisteminin kullanıldığı ATRP reaksiyonu için genel mekanizma görülmektedir [47].

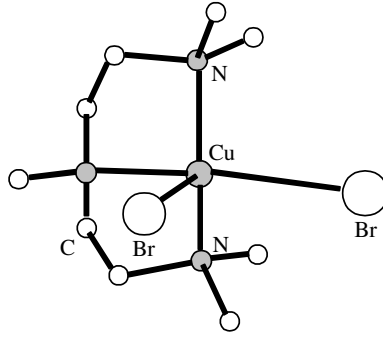
Bipiridil esaslı ligand ile bakır komplekslerinin yapısı çözücünün polaritesine ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin,  $\text{CuBr}$ 'in 2 mol dNbpy ile yaptığı kompleks toluen, metil akrilat veya stiren gibi apolar bir ortamda  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dNbpy})_2][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]$  şeklinde bulunur [71]. Metanol gibi polar bir ortamda ise  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dNbpy})_2][\text{Br}]$  şeklindedir. Aynı zamanda bazı ortamlarda  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dNbpy})(\text{Br})_2]$  şeklindeki nötral kompleksin de bulunduğu bilinmektedir.



Şekil 24. A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi [72].

#### 1.4.3.4.5. Cu/PMDETA Kompleks Sistemleri

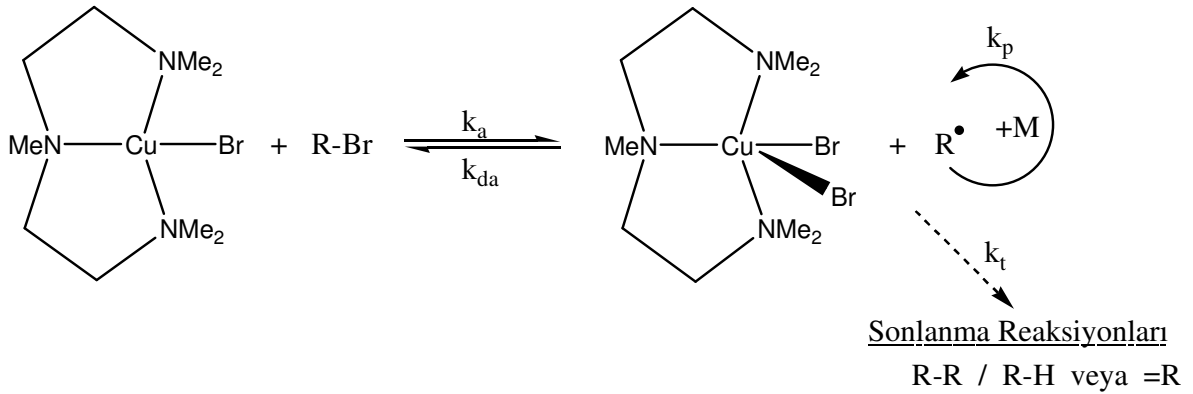
Bipiridil'in yanı sıra, lineer triamin PMDETA da bakır merkezli ATRP reaksiyonları için etkili bir ligandır. Bu nedenle bu sistem de X-ışını absorpsiyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Lineer triamin durumunda genellikle ligand ile bakır halojenür arasında 1:1'lik bir oran kullanılmaktadır. Genel olarak bu tip katalizör sistemiyle polimerizasyon bpy sistemiyle olandan daha hızlıdır ve oksidasyona karşı daha hassastır.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  kompleksinin bakır merkezli bir tetra-koordine yapı oluşturduğu farz edilirse, oluşan ligandlı kompleks yapı nötral (PMDETA) $\text{CuBr}$  şeklindedir.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ve PMDETA arasında farklı yapıda başka bir kompleks literatürlerde bilinmemektedir. Bu yapının kristallendirilmesi ise henüz başarısızdır. Buna karşılık,  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  karışık sistemi,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  kompleksi  $\text{CuCl}_2$  tarafından kararlı hale getirilerek yapısal olarak karakterize edilebilmektedir.  $\text{Cu}^{\text{I}}$ 'ye oranla  $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$  kompleksi daha karardır ve kristal yapısal analizi Şekil 25'de görülmektedir.



Şekil 25.  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PMDETA})\text{Br}_2]$  kompleksinin kristal yapısı

Yapıdaki  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kare piramidal şekilde üç azot atomu ve iki Br atomu tarafından sarılmıştır. Her iki Br atomunun  $\text{Cu}^{\text{II}}$  atomuna olan uzaklığı birbirinden farklıdır ve bu da kompleksin ATRP'deki reaktivitesini artırmaktadır, çünkü böylece daha zayıf bağla azota bağlanmış olan Br atomunun yapıdan koparak yerine başka bir atom bağlanması daha kolay olur. Bu şekilde, büyüyen zincirler ile katalizör arasındaki transfer daha hızlı olacağından bu sistemin reaktivitesi bpy sistemine oranla daha yüksektir.

Şekil 26 ise, PMDETA sistemi için önerilen polimerizasyon mekanizmasını vermektedir. Stiren ve metil metakrilat gibi monomerler için CuBr ile PMDETA arasındaki 1:1'lik oran idealdir [47].



Şekil 26. Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması

#### 1.4.3.4.6. ATRP'de Çözücü Etkisi

ATRP reaksiyonları kütle, çözücü ve emülsiyon, dispersiyon gibi heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Özellikle oluşan polimerlerin kendi monomerlerinin içinde

çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Birçok monomer için benzen, toluen, ksilen, difenil eter, etil asetat, DMF, etilen karbonat, alkol ve su gibi değişik çözücüler ATRP’de kullanılmaktadır [73].

Çözücü seçiminde birçok faktör söz konusudur. Çözücüye transfer sabitinin minimum olması çözücü seçimindeki en basit kuraldır. Ayrıca, çözücü ile katalizör ve ATRP’deki diğer bileşenler arasındaki etkileşim de göz önüne alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi (örneğin, bakır içeren ATRP’de karboksilli asitler veya fosfinlerin çözücü olması durumu) ve çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. İstenmeyen bu durumlar polar çözücülerde daha fazla görülmektedir [51].

#### **1.4.3.4.7. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi**

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır [74]. Böylece, belli bir ATRP sistemi için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C arasındadır.

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda düşer. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların birçoğu monomer derişimine bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini artırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli olan uç grupların kaybına [47] neden olur. Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün % 95’den fazla olmaması önerilmektedir [51].

#### **1.4.3.4.8. ATRP Mekanizması**

ATRP genel olarak iki adımdan meydana gelir. Şekil 27’de katalizör olarak bakır ile yürüyen ATRP mekanizması görülmektedir. Aynı zamanda sonlanma adımı da gerçekleşir,

fakat ATRP’de büyüyen zincirlerin sadece çok az bir miktarı sonlanma adımına uğrar. Bu nedenle sonlanma adımı ATRP için yazılan kinetik denklemlerinde hesaba katılmayacak kadar önemsizdir. Başlama adımı ise hızlıdır ve çoğalan radikallerin derişimi reaksiyon süresince değişmez.

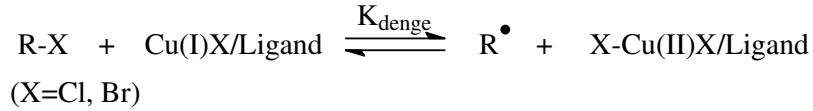
Şekil 27’deki reaksiyon denklemlerine göre Matyjaszewski aşağıdaki ATRP kinetik denklemlerini tanımlamıştır [61].

$$K_{\text{denge}} = \frac{k_{\text{akt}}}{k_{\text{deak}}} = \frac{[P\cdot][Cu(II)X_2]}{[Cu(I)X][RX]} \quad (12)$$

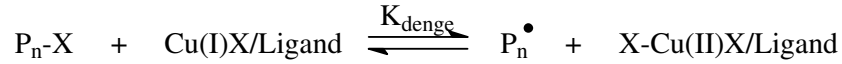
$$R_p = k_p [P\cdot][M] = k_p K_{\text{denge}} [RX] \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} [M] \quad (13)$$

Burada, [M] monomer derişimi, [RX] başlatıcı derişimi, [Cu(I)X] aktivatör derişimi, [P·] alkil radikalinin derişimi ve [Cu(II)X<sub>2</sub>] deaktivatör derişimidir. Eşitlik (13), sonlanma adımı ihmal edilerek yazılmıştır ve çoğalma hız sabitinin (k<sub>p</sub>) reaksiyon boyunca sabit kaldığı düşünölmüştür. Çoğalma hızı (R<sub>p</sub>) birinci dereceden denkleme göre yazılmaktadır.

Başlama Adımı:



Çoğalma Adımı:



Sonlanma Adımı:



Şekil 27. ATRP reaksiyon mekanizması



Bazı ATRP reaksiyonlarında monomerin dönüşüm hızı oldukça yüksektir. Bu durumda, hedeflenen molekül ağırlığı yakalanamamakta ve son ürünün heterojenliği yüksek olmaktadır. Bu amaçla, bakırın her bir aktivasyon-deaktivasyon çevrimi ile ortaklık eden monomer sayısını azaltmak için 2 yaklaşım uygulanabilir; birincisi, Cu(II) miktarının artırılması, diğeri de monomer derişiminin azaltılmasıdır.

Cu(II) miktarının artırılması polimerizasyon hızının azaltılması için kullanılabilen en uygun yöntemdir. Eşitlik (13)'e bakıldığında, hızlı deaktivasyon için Cu(II) miktarı artırıldığında polimerizasyon hızının sabit tutulması için Cu(I) miktarının da aynı şekilde artırılması gereklidir. Bu durumda [Cu(I)]:[Cu(II)] oranı sabit kalacaktır, fakat çoğalma adımına ulaşma zamanı artacaktır. Kısaca, Cu(II) (deaktivatör) miktarının artırılması başlatıcının etkisini önemli oranda değiştirerek sadece çoğalma adımına ulaşma zamanını artırır. Bu da özellikle polimerizasyonun ilk anlarında daha kontrollü bir reaksiyon elde edilmesine neden olur. Bu amaçla, ATRP reaksiyonlarında genellikle Cu(I) miktarının ağırlıkça % 5–10'u kadar Cu(II) polimerizasyon ortamına ilave edilir. Bunun dışında, oksitlenen CuBr'den dolayı aslında ortamda tahmin edilenden daha fazla Cu(II) vardır. Daha fazla miktarda Cu(II) ilavesi ise polimerizasyonun çoğalma adımına ulaşmasını daha fazla geciktiremez, çünkü Cu(II)'nin reaksiyon ortamlarındaki çözünürlüğü fazla değildir.

Her bir aktivasyon-deaktivasyon çevrimine karşılık gelen çoğalma sayısını azaltmak için genellikle tercih edilen bir diğeri yöntem de, çözücü ilave edilerek monomer ve başlatıcı derişiminin yarıya düşürülmesidir. Azalan başlatıcı derişimi reaksiyon hız sabitini düşürecek, fakat başlatıcının etkinliği yüksek olarak kalacaktır [75].

Aşağıdaki (14) eşitliği, zincir sonlanması ve transfer reaksiyonlarının varlığında ATRP reaksiyonunun heterojenlik indisini vermektedir [51].

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \left[ \frac{([RX]_0 - [RX]_t) k_p}{k_{da} [D]} \right] \left[ \frac{2}{p} - 1 \right] \quad (14)$$

Burada,  $[RX]_0$  başlatıcının başlangıç derişimi,  $[RX]_t$  başlatıcının t anındaki derişimi,  $[D]$  deaktivatör derişimi,  $k_p$  çoğalma hız sabiti,  $k_{da}$  deaktivasyon hız sabiti ve p monomer dönüşümüdür.

### 1.4.3.5. NMP, ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Son zamanlarda ticari olarak da önem kazanan kontrollü radikal polimerizasyonun en önemli üç yöntemi olan NMP, ATRP ve RAFT'ın bazı avantajları ve sınırları vardır. Her bir metodun avantajları ve sınırları dört temel özelliklerinin incelenmesiyle belirlenebilir. Bu özellikler, polimerleşebilen monomerin çeşidi, reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman, safsızlıklara karşı hassasiyet, v.b.), yer değiştirebilen uç grup/atomlar ve katalizör ve hızlandırıcı gibi çeşitli ilave maddelerin yapısıdır. Tablo 2, bu üç sistemin ana özelliklerini özetlemektedir.

NMP yöntemi söz konusu olduğunda, kullanılan en etkili katalizör TEMPO'dur. TEMPO diğer katalizörlere oranla kısmen daha küçük denge sabitine sahip olduğundan stiren ve kopolimerlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bunun dışında akrilatlar ve metakrilatlar için sonuçta ya doymamış oligomerler/polimerler ya da az kontrollü polimerler elde edilir. Düşük ısısal kararlılığa sahip nitroksitler (4-oksiTEMPO) kullanıldığında ise akrilatların polimerizasyonunda bazı gelişmeler söz konusu olmuştur. Son zamanlarda sterik olarak daha büyük nitroksitler kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde daha büyük denge sabitinden dolayı akrilatların ve akrilamidlerin polimerizasyonu başarılı olmuştur. NMP için TEMPO kullanıldığında, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleşir, çünkü şeker ve asit türevi maddelerin varlığında reaksiyonda hızlanma söz konusu olmasına rağmen polimerizasyon oldukça yavaştır. Aynı zamanda dispersiyon ve emülsiyon polimerizasyonları da rapor edilmiştir. Başlatıcı olarak ya benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobutironitril (AIBN) gibi genel bir başlatıcı ile serbest nitroksitin birleşimi (1.3:1 oranı genellikle en iyi orandır) ya da önceden sentezlenmiş alkoksi aminler kullanılabilir. Alkoksiaminlerin diğer yararlı fonksiyonelliğe sahip olmaları için genellikle radikalik reaksiyonlar gereklidir. Örneğin, FeCl<sub>3</sub> ile reaksiyon sonucunda halojen uç grupları başarılı bir şekilde elde edilebilir. Alkoksiaminler kısmen pahalıdır ve zincirin ucundan uzaklaştırılmaları genellikle zordur. Ayrıca ticari olarak elde edilemedikleri için sentezlenmeleri gerekmektedir. Buna karşılık, bu yöntem katalizör gerektirmez ve sıcaklığın artırılması ile gerçekleştirilebilir. Ümit verici bazı yeni nitroksitler alkoksiaminlerin ısısal bağlanmasının daha kolay olmasını sağlamak ve akrilatlar gibi diğer monomerlere (metakrilatlar hariç) uygulanabilmektedirler.

Tablo 2. NMP, ATRP ve RAFT sistemlerinin karşılaştırılması

Özellik	Sistemler		
	NMP	ATRP	RAFT
<b>Monomer</b>	—Stirenler (TEMPO için) —Akrilatlar ve akrilamidler (yeni nitroksitler için) —Metakrilatlar <u>olmaz</u>	—Kısmen aktif çifte bağ içeren tüm monomerler —Vinil asetat <u>olmaz</u>	—Hemen hemen bütün monomerler
<b>Reaksiyon Şartları</b>	—Yüksek sıcaklıklar (>120 °C, TEMPO için) —Su-oluşan sistemler için sorun yok —Oksijene karşı hassas	—Geniş sıcaklık aralığı (-30 °C'dan 150 °C'ye) —Su-oluşan sistemler için sorun yok —Oksijene ve önleyiciye karşı toleranslı	—Daha az reaktif monomerler için yüksek sıcaklıklar —Su-oluşan sistemler için sorun yok —Oksijene duyarlı
<b>Uç Gruplar</b>	<i>Alkoksiaminler</i> —Dönüşüm için radikalik reaksiyonlar gerekli —Kısmen pahalı —Isısal olarak kararsız	<i>Alkil halojenürler</i> —Dönüşüm için S <sub>N</sub> ya da radikalik reaksiyonlar —Ucuz ve kolay elde edilebilir —Isısal olarak ve ışığa karşı kararlı —Çapraz-çoğalma için halojen değişimi	<i>Ditiyoesterler, iyotlar ve metakrilatlar</i> —Dönüşüm için radikalik reaksiyonlar —Kısmen pahalı —Isısal olarak ve ışığa daha az kararlı —Renk/koku
<b>İlave Maddeler</b>	<i>Yok</i> —NMP açıl bileşikleriyle hızlandırılabilir	<i>Geçiş metal katalizörleri</i> —Uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşüm yapılmalı	<i>Geleneksel radikalik başlatıcılar</i> —Uç grup fonksiyonelliği azalabilir —Çok fazla yeni zincir üretebilir

ATRP, vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda reaksiyon ortamının pH değerine dikkat edildiğinde ATRP başlatıcı sistemlerinin metakrilik asitin kontrollü polimerizasyonuna olanak verdiği bulunmuştur. ATRP, kütle, çözelti ortamı, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon reaksiyonları şeklinde -20 °C ile 130 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir. Sıfır derecede metallerin varlığında oksijen ve inhibitörlere (önleyici) karşı biraz tolerans söz konusudur ve bu da ATRP'nin en güçlü CRP metodu olduğuna işaret eder [35]. Kullanılan katalizör reaksiyon için uygun olmalıdır ve reaksiyon ortamında yeterince aktif olmalıdır. Katalizör polimerizasyon hızını ve heterojenliği

düzenleyen bir geçiş metali üzerine kuruludur. Zor elde edilen blok kopolimerlerin (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) sentezinde çapraz-çoğalmaya imkân tanıyabilir ve az miktardaki oksijene karşı tolerans gösterebilir, fakat katalizör son polimerizasyon ürününden uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşümü yapılmalıdır. ATRP'nin belki de en büyük avantajı basit halojenlerden ibaret olan ucuz uç gruplardır. Kısa zincirler için uç grup miktarının daha fazla olduğu düşünüldüğünde bu gerçekten önemlidir. Zincirlerin ucundaki halojen daha sonra diğer radikalik yöntemlerle ya da başka kimyasal reaksiyonlarla diğer yararlı fonksiyonel gruplarla kolayca yer değiştirebilir. ATRP için birçok çeşit başlatıcı ve makrobaşlatıcı ticari olarak elde edilebilir. Bunlar  $\alpha$ -fenil, vinil, karbonil, siyano grupları ve birden fazla halojen bulduran alkil halojenürler olabilirler. Zincirin ucundaki halojen, etrafını kuşatan katalizörün halojeniyle yer değiştirebilir. Böyle bir değiştirme yöntemi, poliakrilatlardan mesela polimetakrilatlara çapraz-çoğalmanın etkisini artırır ve bu da diğer CRP yöntemlerinin hiçbirisiyle başarılmaz [76]. ATRP ile ilgili gelecekte yapılabilecek çalışmalar; katalizörün polimer ürününden en iyi şekilde uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması, daha az aktif olan (oligomerler gibi) monomerlere kadar geniş aralıkta monomerleri polimerleştirebilen yeni katalizör sistemlerinin bulunması ve alkil halojenürlerle geçiş metal komplekslerinin yapı-reaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır.

RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipinde bütün klasik radikal sistemleri RAFT'a veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen metakrilat oligomerleri sadece metakrilatların polimerizasyonunda etkilidir. Bozulmuş zincir transferi için hiçbir katalizöre ihtiyaç yoktur ama gerçekte katalizörün rolü radikalik başlatıcı tarafından üstlenilir. Aynı zamanda bu, başlatıcının bazı istenmeyen uç gruplar içerebileceği ve polimerizasyonun sonlanma oranının ayrılmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalın sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece

uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılabilir en iyi yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir [47].

### 1.5. Blok Kopolimer Miseller

Blok kopolimerler, moleküler yapılarından dolayı son zamanlarda oldukça fazla ilgi çekmeye başlamışlardır. Çözelti içinde bir araya gelerek toplanma (kümelenme) özelliği bu ilginin başlıca nedenidir. Blok kopolimer miseller bu şekilde bir araya gelerek toplanmış yani kümelenmiş blok kopolimerlerdir ve düşük molekül ağırlıklı sürfaktanlar tarafından oluşturulan misellerin birçok özelliğine benzer özellikler gösterirler. Blok kopolimerler, yüzeysel özellikleri farklı olan bloklara sahip olduklarından dolayı misel sistemleri oluşturabilirler. Yani bir blok kopolimer, bir blok için iyi, diğer blok içinse oldukça zayıf bir çözücü olan bir sıvıda çözüldüğünde, kopolimer zincirleri düşük molekül ağırlıklı sürfaktanlara benzer şekilde bir araya gelerek toplanmış miseller oluşturmak üzere tersinir bir şekilde kümelenebilirler. Bu miseller, seçilen çözücü içinde çözünmeyen blokların az ya da çok şiştiği bir merkeze ve bu merkezin etrafında da çözünen blokların oluşturduğu esnek kenarlara sahiptir. Aynı zamanda genellikle çözelti içinde oluşturdukları misellerin büyüklük dağılımları düşüktür ve şekilleri küreseldir. Ancak misellerin şekilleri ve büyüklük dağılımları belirli şartlar altında değişebilir.

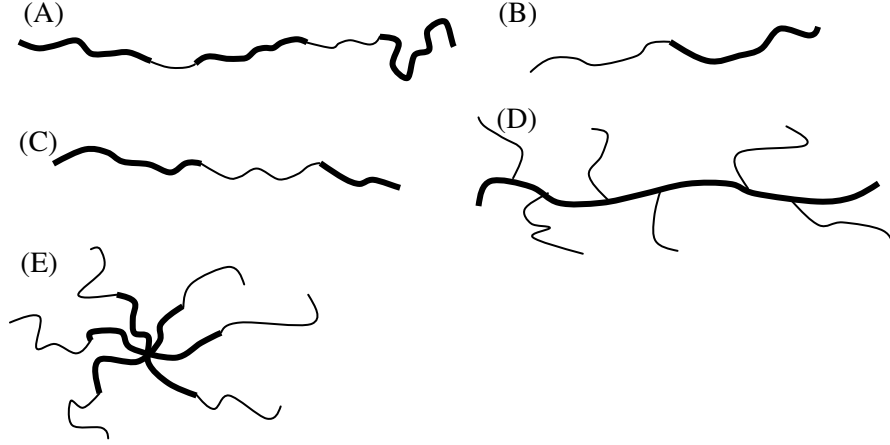
Çözücü seçiciliği ile kopolimerlerin kendiliğinden bir araya gelerek toplanması (kümelenmesi), çeşitli blok kopolimerler için suda, polar ve apolar organik çözücüler ile

son zamanlarda süperkritik sıvılar içinde gözlenmiştir. Monomer çeşidi veya büyüklüğü ve blokların bileşim oranları değiştirilerek kümelenme özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı kümelenebilen polimerler, ilaçların veya kirletici maddelerin çözünürlüğünü sağlayan normal sürfaktanlardan daha geniş uygulama alanına sahiptir. Kümelenebilen blok kopolimerler, kontrollü ilaç iletiminde nanoreaktörler olarak ve potansiyel DNA taşıyıcıları olarak da kullanılabilirler.

Değişik monomerlerin ilavesiyle farklı makromoleküller oluşur ve böylece değişik özellikler elde edilir. Bu nedenle kopolimerin sentezi, değişik özelliklere sahip polimerler elde etmek için alternatif bir yol olarak önemlidir. İki veya daha fazla farklı monomer çeşidine sahip blokların birbirine bağlanmasıyla oluşan blok kopolimerler, blokların lineer ve/veya gelişigüzel dizilmesiyle elde edilebilir. Basit bir deyişle AB tipi diblok kopolimer birbirine uç uca bağlı iki farklı homopolimerden oluşmuştur. Ayrıca iki çeşit monomer için ABA veya BAB tribloklar ile  $(AB)_n$  lineer multibloklar sentezlenebilmekte iken, üç çeşit bileşime sahip bloklarla ABC tipi kopolimerler elde edilebilmektedir [77, 78]. Blok kopolimerlerin düzenlenmesi yıldız-şekilli yapıların sentezi için en basit yoldur ve bu yöntemde blok kopolimer zincirleri birbirinin ucuna bağlanır. Çok dallı yapıların sentezi için bir diğer yöntem de homopolimer blokların belli bir bağlantı noktasından birbirine bağlanmasıdır. Böyle blok kopolimerlerin sentezinde makrobaşlatıcılar kullanılarak yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ya da kontrollü radikal polimerizasyonu gibi yöntemlerle özellikle poli(etilen oksit) (PEO) [79] içeren hidrofilik-hidrofilik kopolimerler [80] gibi istenilen özellikte blok kopolimer tipleri sentezlenebilmektedir. Polimerizasyon yöntemine bağlı olarak bu kopolimerler Şekil 28'de gösterildiği gibi çeşitli moleküler yapıya sahip olabilirler.

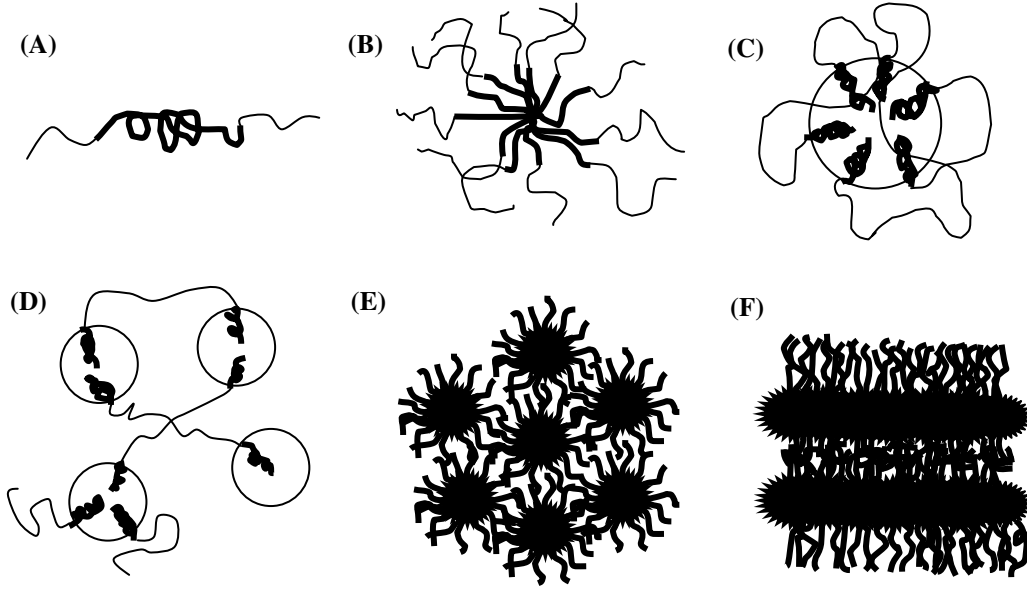
Kendiliğinden bir araya gelerek kümelenebilen blok kopolimerler elde etmek için en iyi yol, bir birim için iyi, diğer birim/birimler için zayıf olan bir çözücü ortamında çözücü ile kopolimer birimleri arasında etkileşim farkının bulunmasıdır. Solvasyonun daha yoğun olarak gerçekleştiği bloğa karşı seçicilik olarak açıklanabilen bu durum *seçici çözücü* durumu olarak adlandırılır. Bu durum genellikle *amfifilik* davranışa neden olur. Ampifilik özelliğe sahip polimerler hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikteki bloklara sahiptir ve böylece hidrofilik-hidrofobik davranış gösterirler. Ampifilik davranışa sahip bir kopolimer seçici çözücü ortamında kendiliğinden bir araya gelerek toplanır ve bu da sürfaktan çözeltilerinin durumuna benzer. Bunun dışında bu kopolimerler çok etkin yüzey ayırma aracı olarak davranabilirler ve böylece yüzeyler arası aktiviteler için birçok

uygulamalarda kullanılabilirler. Bu kendiliğinden toplanma, normal yüzey sürfaktan çözeltilerinkiyle elde edilenlerinkine benzer yapılar üretir. Bu yapılara genel olarak *misel* (değişik şekillerde olabilir) adı verilir.



Şekil 28. Çeşitli kopolimer yapılarının genel gösterimi: (A) alternatif kopolimer, (B) diblok kopolimer, (C) triblok kopolimer, (D) graft kopolimer ve (E) yıldız kopolimer

Bu kümelenme yöntemleri için bilimsel adlandırmalarda bazı farklılıklar vardır. Örneğin, kümelenmeyerek tekil olarak çözelti ortamında bulunan, genellikle düşük molekül ağırlıklı blok kopolimerlere *unimerler* denir. Özellikle büyük ve çözünmeyen bloklara sahip kopolimerler için kümelenmenin olmadığı durumda bile bu birimler sıkı bir şekilde birbirine dolanabilir ve bu durumda *unimoleküler (tekil) misel* ifadesi kullanılır. Bir diğer farklılık ise, misellerin uygulama alanları ile ilgilidir. Kopolimerlerin çevresel şartlarının değiştirilmesiyle (derişim, sıcaklık ve ilave maddelerin bulunması gibi) belirli kopolimer sayısına, büyüklüğe ve şekle sahip kümelenmiş kopolimerler elde edilebilir (Şekil 29). Daha karmaşık olan blok kopolimer çözeltileri için sadece birkaç detaylı araştırma ile kopolimerlerin çözelti içindeki durumlarının misel mi yoksa kümelenme mi olduğunu anlaşılabilir. Bu yüzden, *misel* ve *kümelenme* ifadeleri genellikle sabit veya değişken bir birim arasında farklılık gözetmeksizin birbirinin yerine kullanılmaktadır.



Şekil 29. Çözelti içinde kümelenmiş blok kopolimer yapıların şematik gösterimi: (A) kopolimer unimer, (B) uç-gruplar için seçici olan çözücüdeki küresel misel, (C) içteki bloklar için seçici olan çözücüdeki küresel misel, (D) içteki bloklar için seçici olan çözücüdeki ağ yapısı oluşumu, (E) silindirik misellerin hegzagonal düzenlenmesi ve (F) tabakalı yapı

Kopolimerlerin kendiliğinden bir araya gelerek kümelenmeleri hem derişimle hem de sıcaklıkla değişebilir. Kümelenmenin ilk adımında unimerlerden misellere, miselin görölmeye başladığı derişim *kritik misel derişimi (cmc)* olarak bilinir. Aynı şekilde belirli bir polimer derişiminde miselin oluşmaya başladığı sıcaklık *kritik misel sıcaklığı (cmt)* olarak bilinir [81]. Bu değerler, yüzey gerilim ölçümleri (genellikle birden fazla kırılma indisi verirler [82]), apolar boyaların çözünmesi veya absorpsiyon [83], flüoresans [84,85] ölçümlerini içeren spektroskopik araştırmalar, ışık-saçılması yöntemleri [86, 87], NMR spektroskopisi [88], DSC [89, 90] (genellikle çok hassas DSC ile) ve taramalı densiyometri [91] gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedir. DSC ve taramalı densiyometri teknikleri genellikle sadece cmt değerlerinin elde edilmesinde kullanılırken, diğer teknikler hem cmc hem de cmt değerlerinin elde edilmesinde kullanılabilir.

### 1.5.1. Sulu Ortamdaki Blok Kopolimer Miseller

Sulu ortamda blok kopolimerlerin miselleşmesi uzun zaman önce fark edilmiş ve anyonik polimerizasyonun gelişimiyle beraber iyi-tanımlanmış polimer ürünler için sistematik çalışmalar yapılmıştır. Blok kopolimerlerin sulu misel sistemlerine olan ilgi,



sentez yöntemlerinin ve hem teknik hem de özellikle biyomedikal olarak kullanım alanlarının artmasıyla artmıştır [92]. Klasik düşük molekül ağırlıklı sürfaktanlara benzer şekilde hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler hidrofilik bloklarına göre üç ana kısma ayrılabilirler:

- Büyük oranda PEO içeren iyonik olmayan kopolimerler (örneğin, PEO-PPO, PEO-PS di- ve triblok yapılar)
- Poli(akrilik asit) (PAA) veya poli(metakrilik asit) (PMAA) içeren anyonik kopolimerler
- Poli(amino(met)akrilatlar) gibi katyonik ve katyonlaşabilen monomer birimleri içeren bloklara sahip olanlar.

Blok kopolimerlerin en ilginç özelliği uygun ısısız veya pH şartlarında hidrofilik-hidrofilik yapıların bile misel sistemleri oluşturabilmeleridir [93].

Poli(etilen oksit) (PEO) ya da diğeri bir ismiyle poli(etilen glikol) (PEG) [94], iyi bilinen zehirli olmayan biyo-uyumlu polimerdir ve birçok misel sisteminde hidrofilik merkezi oluşturur. Ayrıca PEO suda yüksek oranda çözünebilir oldukça yaygın bir polimerdir. PEO'nun kuvvetli hidrasyonu, etilen oksit (EO) monomerinin suyun yapısına uygun olmasından dolayıdır. Ayrıca çözünlüğünün önemli bir nedeni de EO'in hidrasyonunun kuvvetli bir şekilde sıcaklığa bağımlı olmasıdır. Böylece PEO için yüksek kritik çözelti sıcaklığı söz konusudur. Bunun ilk nedeni, azalan hidrojen bağından dolayı daha az etkili olan hidrasyon ile çözünlüğün azalması ve ikinci olarak daha az polar konfigürasyonun oluşmasıdır. Bunlar özellikle yüksek sıcaklıklarda daha önemlidirler.

Önemli bir nokta da PEO ve blok kopolimerlerinin sudaki çözünebilirliğinin sıcaklık değiştirilerek ayarlanabilmesidir. Diğeri bir yol da derişimin değiştirilmesidir. Genel olarak bu kopolimerler sıcaklığın ve derişimin artırılmasıyla daha iyi kümelenirler.

Sentezlenen ampifilik blok kopolimerler son yıllarda özellikle ilaç sanayinde oldukça önem kazanmışlardır. Sulu bir ortamda, kopolimerin hidrofobik blokları oluşan miselin merkezini oluştururken, hidrofilik bloklar miselin merkez kısmının etrafını saran kabuk kısmını oluşturur. Miselin hidrofobik merkezi organik yapıdaki ilaçlarla bir ortaklık kurarak ilaç moleküllerini tutar. Miselin kabuk kısmı ise hidrofobik merkez ile dıştaki çözelti ortamı arasında kararlı bir ara yüzey gibi davranır. Bu şekilde davranan blok

kopolimer miseller canlı vücudu içerisinde kana verilen bir ilaç için taşıyıcı rolü üstlenir [93].

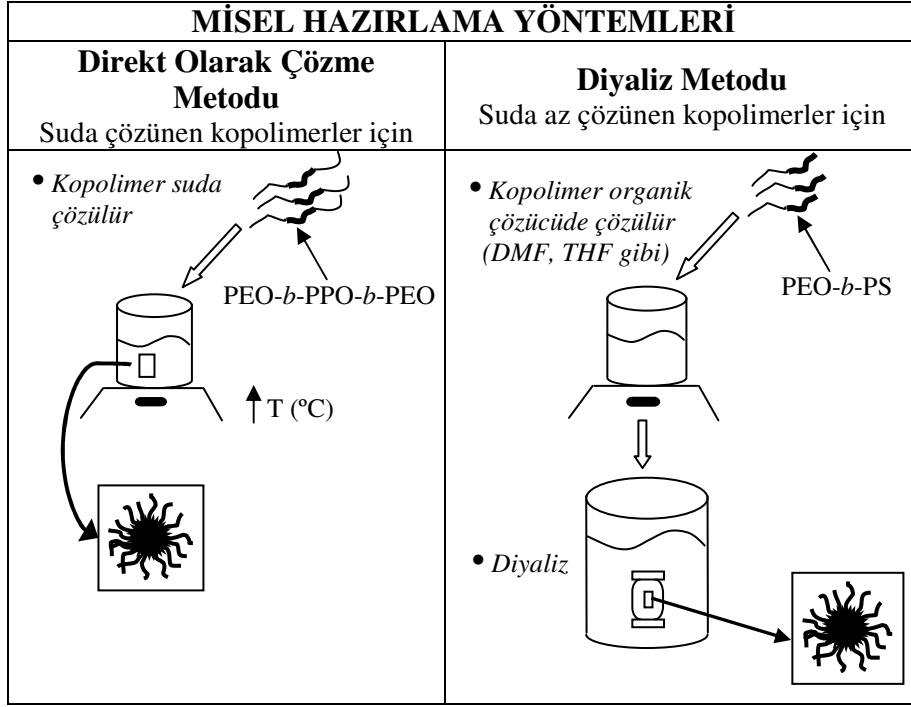
Kullanım alanlarından dolayı son yıllarda hidrofilik-hidrofobik blok kombinasyonuna sahip kopolimerlerin misel oluşturmaları önem kazanmıştır. Birçok durumda olumlu özelliklerinden dolayı hidrofilik blok olarak PEO kullanılmıştır. Hidrofobik blok için kullanılan monomerlerin çeşitliliğine göre değişik blok kopolimerlerin sentezi mümkün olmuştur ve böylece değişik kopolimer sistemleri elde edilmiştir. Değişik PEO-hidrofobik blok bileşimleri ilaç taşıyıcı olarak farklı karakteristik özellikler gösteren birçok misel sistemi vermiştir. Aynı zamanda, belli hidrofobik bloklar taşıyan misellerin bazı belirli ilaçlar için diğer ilaçlara göre daha etkin taşıyıcı oldukları bulunmuştur. Buna karşılık, biyo-uyumlu birçok blok kopolimerin sentezi ve uygulaması zordur. Bu nedenle, bir parametrenin (örneğin, merkez blok uzunluğu) değiştirilmesiyle birkaç sistematik çalışma elde edilebilmektedir. Böylece bu parametredeki değişme ile miselin büyüklük, kararlılık, yükleme kapasitesi, taşıdığı molekülü bırakma kinetiği gibi karakteristik özellikleri incelenmektedir. Aynı zamanda misel özelliklerini etkileyen çok sayıda değişken söz konusu olduğu için, ilacın kopolimerlerle iletimi alanında bütün ilgili parametrelerin sistematik bir şekilde incelenmesi gerçeklikten uzaktır. Bununla beraber, PPO-PEO esaslı blok kopolimerler ticari olarak kolaylıkla elde edilebildiklerinden dolayı, bu sistem üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [8].

Daha sonraki çalışmalarda *ters blok kopolimerler* sentezlenerek *ters miseller* elde edilmiştir. Bu tip blok kopolimer misellerin merkezini hidrofilik bloklar (örneğin PEO, PAA, PMAA) oluşturmakta iken, kabuk kısmını hidrofobik bloklar oluşturmaktadır. Hidrofilik bloklar su, alkoller veya suyla karışabilen çözücüler içerisinde çözünürler. Bu durumda ters miseller hidrofilik grupların çözünmediği apolar çözücüler içerisinde oluşabilirler. Böylece elde edilen miselerde hidrofilik bloklar merkezde değil, kabuk kısmında bulunmaktadır [81, 93].

### 1.5.2. Misel Hazırlama Teknikleri

Blok kopolimer miselleri hazırlamak için iki esas yöntem vardır; direkt olarak çözme metodu ve diyaliz metodu (Şekil 30). Misel hazırlamak için hangi metodun kullanılacağı çoğunlukla blok kopolimerin sudaki çözünürlüğüne bağlıdır. Bu noktada, genellikle yıldız-şekilli miseller ilaç taşıyıcıları olarak incelenmiştir. Yıldız-şekilli miseller,

kabuğu oluşturan blokların merkezi oluşturan bloklardan daha uzun olduğu kopolimerlerden oluşmaktadır. Eğer kopolimer suda büyük oranda çözünabiliyorsa misel oluşumu için direkt olarak çözme metodu kullanılır. Buna karşılık eğer kopolimer suda çok zayıf olarak çözünüyorsa diyaliz metodu uygulanır.



Şekil 30. Blok kopolimer misellerin hazırlanmasında kullanılan iki ana yöntemin şeması

Direkt olarak çözme metodu: Basitçe kopolimer suya ya da fosfat tampon tuzu gibi başka bir sulu ortama ilave edilir. PEO-*b*-PPO-*b*-PEO kopolimer sistemi gibi bir sistem için bu yöntem kullanılabilir. Fakat bazı durumlarda kopolimer ve su, misel oluşumunu garantiye almak için sıcaklık artırılarak karıştırılır.

Diyaliz metodu: Bu yöntem suda kolaylıkla çözünemeyen kopolimerlerden misel oluşturmak için sıklıkla kullanılan bir metottur. Kopolimer ilk olarak suyla karışabilen tetrahidrofur veya dimetilformamid gibi organik çözücülerde çözülür. Daha sonra bu kopolimer-çözücü karışımı karıştırılır ve bidistile suya karşı diyaliz edilir. Misel oluşumu sonunda organik çözücü uzaklaştırılır. Bu yöntemle elde edilen misellerin büyüklüğü ve büyüklük dağılımları organik çözücüye bağlı olarak değişebilir. Ayrıca, misellerin ağırlık kesri veya veriminin de organik çözücü değiştiğinde değiştiği bulunmuştur [7, 95].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

#### 1. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli Poli(Etilen Oksit) (PEO):

Yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı ( $M_n$ )  $2100 \text{ g.mol}^{-1}$  olan 5-kollu ve yıldız-şekilli poli(etilen oksit) (PEO) kullanıldı. Bu madde BASF AG (Ludwigshafen, Almanya)'den satın alındı. Açık kahverengi renkte viskoz bir sıvıdır. Kullanılmadan önce az miktarda HPLC kalitesindeki diklorometan çözücüsünde çözülüp, kolon kromatografisi metoduyla nötral alüminyum oksitten geçirilerek saflaştırıldı. Daha sonra fazlalık olan çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum altında 2 gün kurutuldu.

#### 2. *tert*-Butil Akrlat (*t*BA):

Saflık derecesi % 99 olan Acros A.G. ürünü idi. Fenotiyazin üzerinden vakum destilasyonu ile saflaştırıldı ve azot gazı geçirilerek buzdolabında saklandı.

#### 3. Nötral Alüminyum Oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

Alfa Aesar'den satın alındı ve aynen kullanıldı.  $58 \text{ \AA}$  tanecik büyüklüğüne sahip nötral taneciklerden oluşmuş idi.

#### 4. Diklorometan:

Aldrich A.G. ürünü olup HPLC kalitesinde idi. Saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

#### 5. Fenotiyazin:

Acros A.G. ürünü olup % 99 saflıkta idi ve saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

#### 6. Bakır (I) Bromür ( $\text{CuBr}$ ):

Aldrich A.G. ürünü olup % 98 saflıkta idi. Asetik asitte bir gece karıştırıldı, sonra ilk olarak etanol sonra da dietil eter ile süzütünün rengi mavi olmayıncaya kadar yıkandı.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum altında bir gün kurutuldu. Azot gazı altında saklandı.

7. *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilentriamin (PMDETA):

Acros A.G. ürünü olup % 99 saflıkta idi. 85–96 °C’de 12 mmHg basınç altında destillendi.

8. Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN):

Fisher Scientific ürünü olup HPLC kalitesinde idi. Kullanılmadan hemen önce azot gazı altında kalsiyum hidrür (CaH<sub>2</sub>) üzerinden destillendi.

9. Bakır (II) Bromür (CuBr<sub>2</sub>):

Aldrich A.G. ürünü olup % 99 saflıkta idi. Saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

10. 2-Bromopropiyonil Bromür:

Aldrich A.G. ürünü olup % 97 saflıkta idi. Saflaştırma işleminden geçirilmeden aynen kullanıldı.

11. Trifluoroasetik Asit (CF<sub>3</sub>COOH):

Acros A.G. ürünü olup % 99 saflıkta idi ve saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

12. Potasyum Karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):

Aldrich A.G. ürünü olup > % 99 saflıkta idi ve saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

13. Tetrahidrofuran (THF):

Rathburn A.G. ürünü olup HPLC kalitesinde idi ve aynen kullanıldı.

14. Aseton:

Lab-Scan A.G. ürünü olup HPLC kalitesinde idi ve aynen kullanıldı.

15. Metanol:

VWR A.G. ürünü olup HPLC kalitesinde idi ve aynen kullanıldı.

16. Hekzan:

Teknik kalitede Aldrich A.G.’den satın alınarak aynen kullanıldı.

## 17. Kloroform:

Aldrich A.G. ürünü olup HPLC kalitesinde idi ve aynen kullanıldı.

## 18. Metil Oranj (MO):

Aldrich A.G. ürünü olup % 85 saflıkta idi ve aynen kullanıldı.

19. Döteryum Oksit ( $D_2O$ ):

Aldrich A.G. ürünü olup % 99.9 oranında dötero atom içermektedir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

20. Döterokloroform ( $CDCl_3$ ):

Aldrich A.G. ürünü olup % 99.8 oranında dötero atom içermektedir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

21. Metansülfonik Asit ( $CH_3SO_3H$ ):

Aldrich A.G. ürünü olup  $\geq$  % 99 saflıkta idi ve saflaştırılmadan aynen kullanıldı.

22. Sodyum Bikarbonat ( $NaHCO_3$ ):

Aldrich A.G. ürünü olup  $\geq$  % 99.7 saflıkta idi. Saflaştırma işleminden geçirilmeden aynen kullanıldı.

23. Trimetilsilil Diazometan Çözeltisi [ $(CH_3)_3SiCHN_2$ ]:

Aldrich A.G. ürünü olup hekzan içinde 2 M'lık çözelti halinde satın alındı. Herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden aynen kullanıldı.

## 24. Membran:

Spectra/Por A.G. ürünü olup  $MWCO = 1000 \text{ g.mol}^{-1}$ , yatay genişlik = 45 mm, çap = 29 mm özelliklerine sahipti. Sentezlenen polimerlerin saflaştırılmasında diyaliz amaçlı olarak kullanıldı. Membranın özelliği, molekül ağırlığı  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$  ve daha az olan moleküllerin, büyük molekül ağırlıklı moleküllerden ayrılmasını sağlamaktır.

## **2.2. Kullanılan Aletler**

### **2.2.1. Rotary Evaporatör**

Heidolph WB2000 model olup çözücüyü uzaklaştırmak amaçlı kullanıldı. Vakum ise su trompu ile sağlandı.

### **2.2.2. Vakumlu Etüv**

WTC Binder model idi. Etüvün üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre vardı. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmada kullanıldı.

### **2.2.3. Magnetik Karıştırıcı**

Yellowline MST Basic model idi. Ayrıca karıştırıcıya kontak termometre bağlı idi ve bir de yağ banyosu bulunmakta idi. Yağ banyosu istenen sıcaklığa kontak termometre ile ayarlandı.

### **2.2.4. NMR Spektrometre**

Bruker AM300 model idi. Sentezlenen başlatıcı ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### **2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Waters GPC model idi. Sentezlenen polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ( $M_n$ ) ve heterojenliklerini ( $HI, \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) bulmak amaçlı kullanıldı. Cihazın kalibrasyonu için molekül ağırlıkları ( $M_n$ ) 2000 g.mol<sup>-1</sup>, 5000 g.mol<sup>-1</sup> ve 10000 g.mol<sup>-1</sup> olan polistiren standartlar kullanıldı. Mobil faz olarak CHCl<sub>3</sub> kullanıldı ve mobil fazın akış hızı 1.5 mL.dakika<sup>-1</sup> idi. Kolonun sıcaklığı 35 °C idi.

### 2.2.6. MALDI-TOF Spektrometre

MALDI-TOF (Matriks-Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş-Zamanlı) spektrumu Applied Biosystems Voyager DE STR MALDI-TOF spektrometre cihazı ile alındı. Cihaz 2-m lineer ve 3-m reflektör uçuş tüpleri ve bir 337-nm azot lazer (3-ns atışlı) içermektedir. Kütle spektrumu pozitif bir iyonda ve lineer ya da reflektör modunda 20 kV'luk bir hızlandırma potansiyeli ile elde edildi. Ditranol (THF içinde 20 mg.mL<sup>-1</sup>) matriks olarak (örnekteki istenmeyen parçalanmaları önlemek ve lazer enerjisinin dağılmadan örnek üzerine düzgün bir şekilde gönderilmesini sağlamak amaçlı) ve NaI (THF içinde 1 mg.mL<sup>-1</sup>) katyonlayıcı madde olarak kullanıldı. Polimer örneği metanolde çözüldü (2 mg.mL<sup>-1</sup>). Analiz edilecek çözelti karışımı 10 µL matriks, 5 µL tuz çözeltisi ve 5 µL polimer çözeltisi karıştırılarak elde edildi. Sonuç olarak, bu karışımdan 0.5 µL alınarak cihazın örnek plakası üstüne damlatıldı ve MALDI-TOF spektrumu alındı. Kalibrasyon için poli(etilen oksit) standartlar ( $M_n = 5000$  veya  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) kullanıldı. Bütün veriler Data Explorer<sup>®</sup> (Applied Biosystems) ve Polymerix<sup>®</sup> (Sierra Analytics) program paketi kullanılarak bilgisayar ortamında kaydedildi.

### 2.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Perkin-Elmer DSC 7 model DSC cihazı kullanıldı. Cihaz bir TAC 7/DX termal analiz kontrolörü ve Pyris bilgisayar programı içermektedir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını ( $T_g$ ) bulmak için kullanıldı. Isıtma hızı  $10 \text{ }^\circ\text{C.dak}^{-1}$  idi ve tarama  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında yapıldı. Her bir ölçüm için iki kere tarama yapıldı ve kesin sonuçlar ikinci taramada elde edildi.

### 2.2.8. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

PL-TGA (PL-TG 1000, Polymer Laboratories) cihazı kullanıldı. Azot atmosferinde  $10 \text{ }^\circ\text{C.dak}^{-1}$  ısıtma hızında  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında çalışıldı. Böylece sıcaklıkla beraber polimer örneğinden kaybolan kütle kaybı gözlemlendi.



### 2.2.9. UV-Vis Spektrofotometre

UV-Vis spektrumlarını almak için iki UV cihazı ile çalışıldı. Birinci cihaz FlashScan S12 (AnalytikJena, Almanya) model idi. Bu cihazla ölçümlerde numuneler 96-mikro hücreli polipropilen plakaya (Greiner Bio-One, Almanya) yerleştirildi. Diğer cihaz ise, Specord 200 (AnalytikJena) model idi. WinASPECT® bilgisayar programı ile spektrumlar elde edildi. Ayrıca bu cihazla kullanılan hücreler kuartz idi ve 10 mm genişliğe sahipti. Bütün ölçümler 200–700 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında yapıldı.

### 2.2.10. Dinamik Işık Saçılması (DLS)

Brookhaven, BI-200SM model ganyometre ve BI-9000AT model dijital düzeltici bulunan bir cihaz idi. LEXEL 85 ( $\lambda = 514.5$  nm) lazer, ışık kaynağı olarak kullanıldı. Saçılan ışık şiddetinin zaman otokorelasyon (ilişki, bağdaşım) fonksiyonu (15),

$$G_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle \quad (15)$$

kendinden-vuruşlu modda toplandı. Burada  $G_2(t)$  t anındaki gelen-saçılan ışık şiddeti arasındaki ilişki,  $I(0)$  gelen ışık şiddeti ve  $I(t)$  t anındaki saçılmış ışık şiddetidir. Daha sonra Siegert'in bağıntısı kullanılarak saçılan elektrik alanının  $g_1(t)$  bir korelasyon fonksiyonuna dönüştürüldü (16).

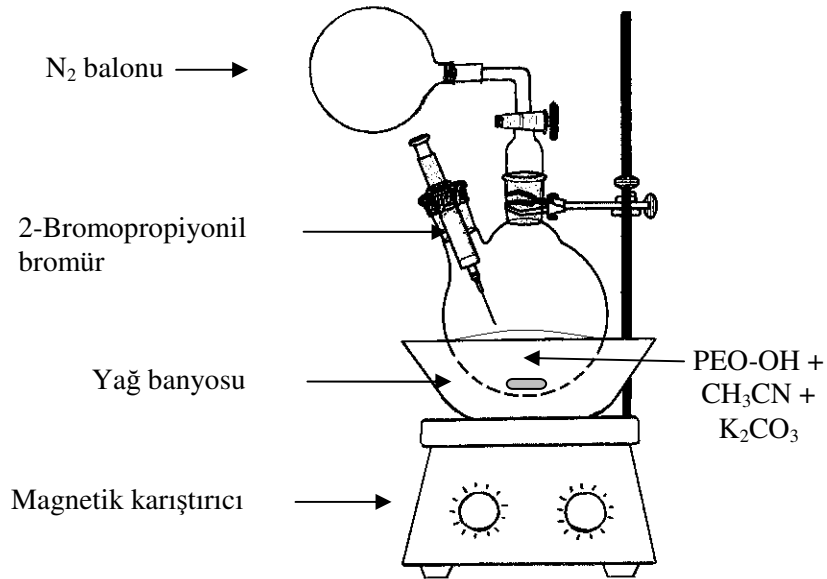
$$|g_1(t)| = \beta^{-1/2} \sqrt{\frac{G_2(t) - G_2(\infty)}{G_2(\infty)}} \quad (16)$$

Burada  $G_2(\infty)$  deneysel olarak belirlenmiş bezlayn, yani  $g_2(t) = G_2(t) / G_2(\infty)$ ,  $\beta$  bulunan geometri ile saçılan ışık şiddeti arasındaki uyuşma faktörüdür ve genellikle  $0.5 \leq \beta \leq 0.8$  değerleri arasındadır. Hidrodinamik yarıçap ( $R_h$ ) dağılımı belirlemek için, ters Laplace çevirme programı CONTIN kullanılarak korelasyon fonksiyonu analiz edildi.

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

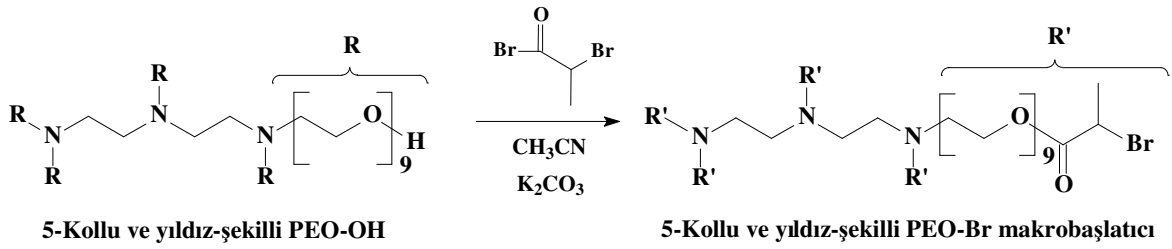
### 2.3.1. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-Br Makrobaşılatıcının Sentezi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO, her bir kolunun ucunda –OH uç gruplar bulunduran oldukça higroskopik bir maddedir. Molekül ağırlığı ( $M_n$ )  $2100 \text{ g.mol}^{-1}$  olan PEO-OH için her bir daldaki tekrarlayan PEO birim sayısı 9'dur. PEO-Br makrobaşılatıcının sentezi için, 1.0 g (0.48 mmol) PEO-OH, temiz ve kuru iki-boyunlu balona bir magnetik karıştırıcı ile beraber konuldu. Balonun yan boynu kauçuk septumla beraber kapatıldı. Üst boyun ise vakum pompasına bağlandı. Balon,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye sabitlenmiş yağ banyosuna yerleştirildi. PEO-OH, 3 saat boyunca yağ banyosunda ısıtılarak ve vakum uygulanarak iyice kurutuldu. Bu sürenin sonunda balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içinden azot gazı geçirildi. Azot gazı akışı altında yeni destillenip oda sıcaklığına soğutulmuş asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 6.5 g, çözücü olarak) ve potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.67 g, 4.88 mmol) ilave edildi. Son olarak, 2-bromopropiyonil bromür (0.81 g, 3.72 mmol) bir şırınga yardımıyla oda sıcaklığında ve yavaş bir şekilde damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Bütün maddeler ilave edildikten sonra karışım 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı (Şekil 31).



Şekil 31. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcı sentezi için hazırlanan reaksiyon düzeneği

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra çözelti, reaksiyona girmeden kalan  $K_2CO_3$ 'ü ve reaksiyon sonunda oluşan tuzları uzaklaştırmak için süzüldü. Fazla çözücü evapore edilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcı sıvı azot ile soğutulmuş hegzana yavaşça damlatılıp süzülerek saflaştırıldı. Bu saflaştırma işlemi iki kere tekrarlandı. Elde edilen saf PEO-Br bir gün  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde bırakılarak kurutuldu. PEO-Br makrobaşılatıcı sentezinin reaksiyon mekanizması Şekil 32'de verilmektedir.

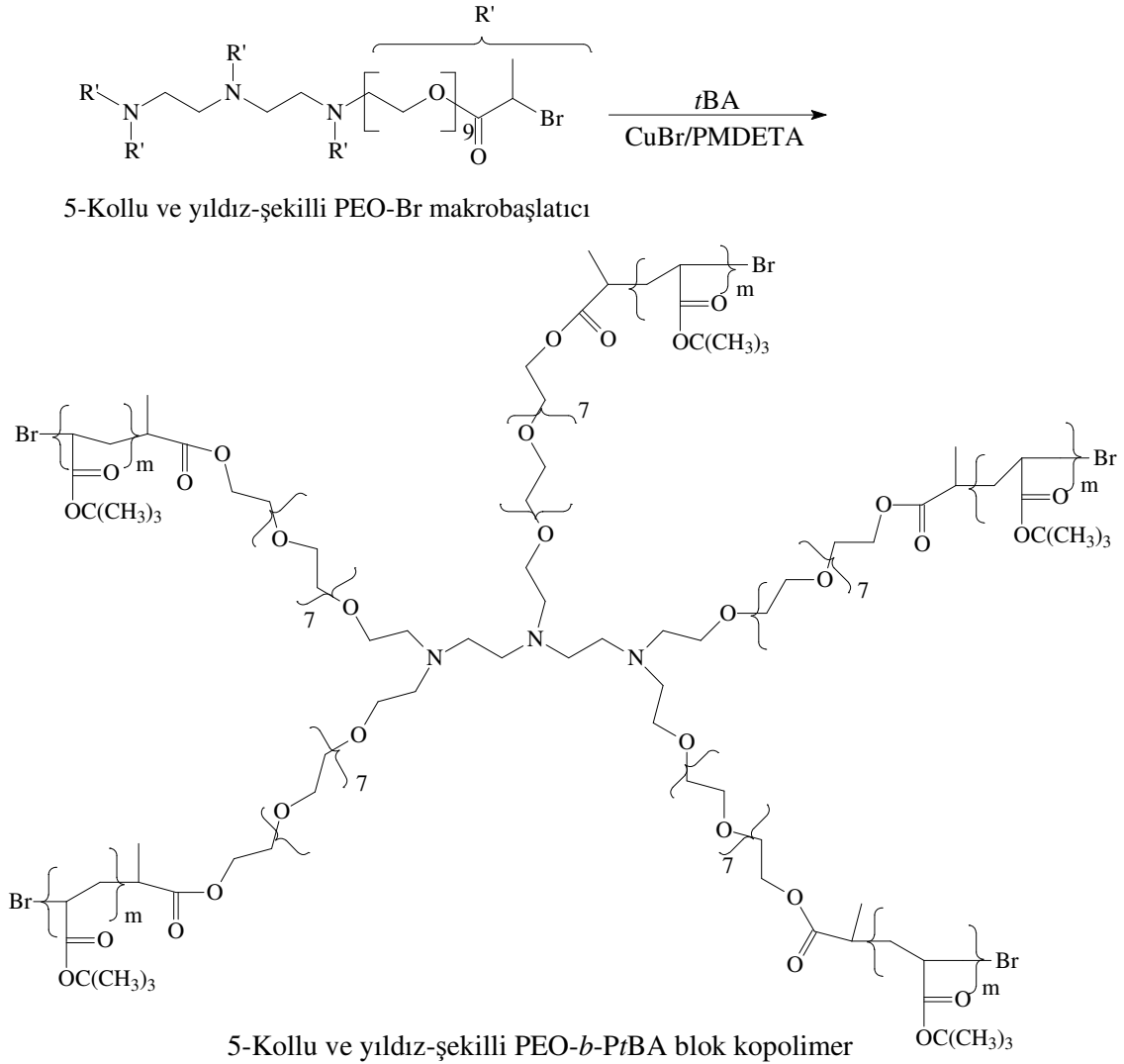


Şekil 32. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcı için reaksiyon mekanizması

### 2.3.2. ATRP ile 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Sentezi

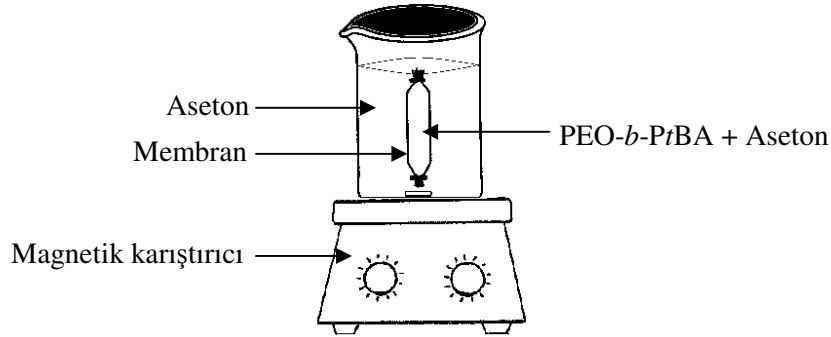
Genel bir ATRP yöntemi olarak: Kuru ve temiz iki boyunlu bir balon alınıp yan boynuna kauçuk septum, üst boynuna da gaz musluğu takıldı. Balonun içine sırasıyla hesaplanan miktarlarda 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcı,  $CuBr_2$  (eğer o reaksiyon için kullanılıyorsa), PMDETA (ligand olarak), *t*BA (monomer olarak) ve  $CH_3CN$  (çözücü olarak ve HPLC kalitesinde, destillenmeden, monomerin hacimce % 50'si kadar)  $N_2$  atmosferi altında konuldu. Ek Tablo 1, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. Örneğin; bir reaksiyonda  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 300:1:1:1 olduğunda, reaktiflerin miktarları birbirlerine olan bu oranlara göre hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Magnetik karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözelti içerisindeki oksijeni uzaklaştırmak için çözelti, sıvı azot ile tamamen donduruldu ve vakum uygulanarak balon içerisindeki hava tamamen dışarı alındı. Daha sonra da donmuş çözelti oda sıcaklığına ısıtılarak çözelti içindeki oksijen uzaklaştırılmış oldu. Bu işlem üç kere tekrar edilerek balon içerisindeki oksijenin tamamen dışarı atılması sağlandı. Son olarak, azot gazı akışı altında balondaki karışıma  $CuBr$  ilave edildi ve balon tekrar azot

gazı ile dolduruldu. CuBr'ün çözünmesi için karışım 5–10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra balonun üst boynuna geri soğutucu, geri soğutucunun üstüne de azot gazı dolu bir balon yerleştirildi. İki boyunlu balon 90 °C'deki yağ banyosuna yerleştirilerek reaksiyon başlatıldı. İstenilen reaksiyon süresi sonunda balonun içindeki karışım havaya açıldı, balon oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisine tetrahidrofuran (THF) ilave edildi. Yapılan bu işlemler sonucunda polimerizasyon sonlandırılmış oldu. Daha sonra reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirilerek karışım içerisindeki bakır tuzları uzaklaştırıldı. Fazlalık olan çözücü evapore edildikten sonra geri kalan madde, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerdir. Şekil 33, PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin reaksiyon mekanizmasını vermektedir.



Şekil 33. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin reaksiyon mekanizması

Diyaliz ile saflaştırma: Sentezlenen blok kopolimer kolondan geçirildiği halde halen az miktarda monomer, çözücü ve bakır tuzları gibi safsızlıklar içermektedir. Bu nedenle tam bir saflaştırma için blok kopolimer, çözücünün aseton olarak seçildiği diyaliz işlemi uygulandı. Diyaliz çözücüsü olarak aseton seçilmesinin nedeni, blok kopolimerin asetonunda çözünmesi, kullanılan membran için asetonun iyi ve ucuz bir çözücü olmasıdır. Diyaliz yapılırken, polimer az miktarda asetonunda çözülüp membran içerisine konuldu. Membranın her iki ucu iyice kapatıldı ve içi aseton dolu bir kabın içerisine yerleştirildi. Kabın içerisindeki aseton miktarı, membranı tamamen kapatacak kadar alındı. Blok kopolimer çözücüsü içeren membranın içinde bulunduğu kabın içerisine aseton, magnetik karıştırıcı yardımıyla yavaşça karıştırıldı. Diyaliz işlemi en az 3 gün sürdü ve her gün dış kabın içerisine aseton yenisiyle değiştirildi. Ayrıca her gün membran içerisindeki polimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu alınarak polimerin tamamen saflaşıp saflaşmadığı kontrol edildi. Gerektiğinde diyaliz işlemine 1–2 gün daha devam edildi. Diyaliz işlemi sonunda saflaştırılan 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler 40 °C’de vakum altında 1 gün kurutuldu. Diyaliz işleminin basit şekilde gösterimi Şekil 34’deki gibidir.



Şekil 34. Diyaliz yöntemiyle 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin saflaştırılması

### 2.3.3. PEO-*b*-PtBA Sisteminin ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

ATRP yöntemi 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin sentezinde kullanıldı. ATRP ile blok kopolimer sentezi sırasında Ek Tablo 1’deki bütün sistemler için (P35, P25, P50, P30, P13, P07, P45 ve P24) polimerizasyonun kinetiği incelendi. Bu amaçla polimerizasyon başladıktan sonra belli zamanlarda reaksiyon karışımından şırınga yardımıyla numuneler alındı ve bu numuneler  $^1\text{H-NMR}$  ve GPC

yöntemleriyle karakterize edildi. Böylece zamana karşı polimerin % dönüşümü ve  $M_n$  değerleri bulundu.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları 1–2 damla numunenin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde çözülmesiyle, GPC sonuçları ise 0.5 mL  $\text{CHCl}_3$  içinde 3–4 damla numunenin çözülüp GPC aletine enjekte edilmesiyle elde edildi. ATRP kinetik sonuçları Ek Tablo 1'deki P45 sistemi için Ek Tablo 2'de, P35 sistemi için Ek Tablo 3'de ve P24 sistemi için Ek Tablo 4'de verilmiştir.

Son olarak, Ek Tablo 1'deki P35, P25, P50, P30, P13, P07, P45 ve P24 sistemleri için zaman karşı % dönüşüm değerlerinden kinetik hız sabitleri ( $k$ ) de hesaplandı.

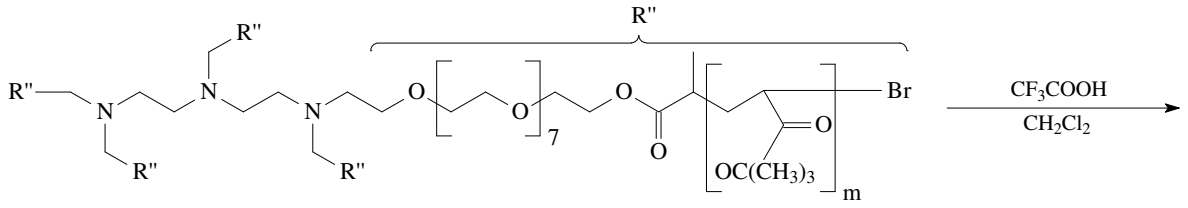
### **2.3.4. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Hidrolizi ile Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimer Sentezi**

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin hidrolizi iki farklı asit kullanılarak gerçekleştirildi. Böylece bizim blok kopolimerimiz için en uygun hidroliz asidinin ve reaksiyon şartlarının bulunması hedeflendi. Bu amaçla, hidroliz reaksiyonu trifluoroasetik asit ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) ve metansülfonik asit ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) kullanılarak ayrı ayrı yapıldı.

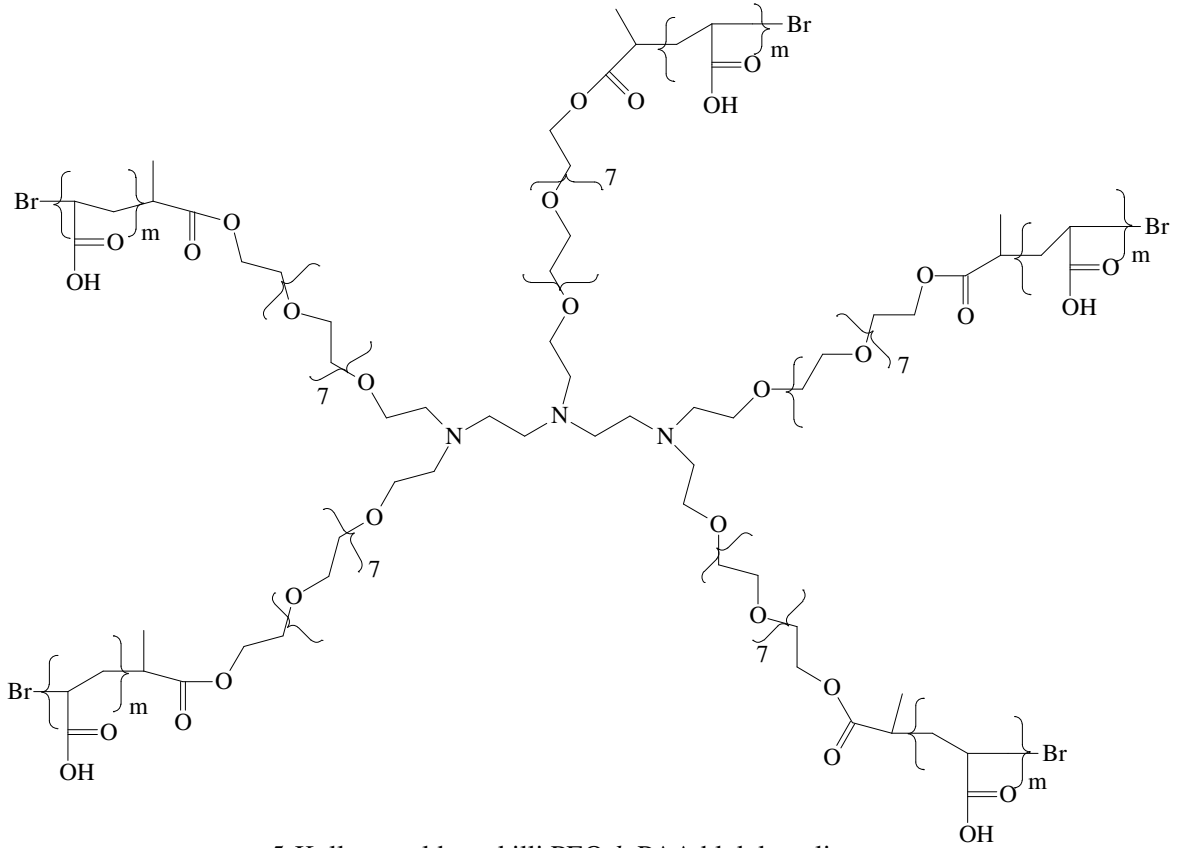
#### **2.3.4.1. PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin $\text{CF}_3\text{COOH}$ ile Hidrolizi**

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin 400 mg'ı alınıp tek boyunlu bir balona konuldu ve üzerine 3 mL diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eklenip çözüldü. Karışım buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine damla damla ve magnetik karıştırıcıyla kuvvetlice karıştırarak  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ilave edildi. İlave edilen  $\text{CF}_3\text{COOH}$  miktarı, blok kopolimerin *tert*-butil gruplarının mol sayısının 5 katı mol sayısına karşılık gelen hacimdir. İlave bittikten sonra balonun ağzı kapatılarak ilk 3 saat buz banyosu içinde, daha sonrası oda sıcaklığında olmak üzere toplam 24 saat karıştırıldı. Blok kopolimerden zamanla kopan *tert*-butil grupları çöktü. 24 Saatin sonunda karışımdaki fazlalık çözücü ve asit evapore edilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün az miktarda (2-3 mL) THF içerisinde çözüldü ve oda sıcaklığında aşırı miktarda hekzan içerisine damlatılarak saflaştırıldı. Hekzan içerisine damlatılan 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimer hekzan içerisinde beyaz toz halinde çöktü. Daha sonra bu beyaz toz süzülerek ayrıldı ve 1 gün oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Elde edilen yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimerin

karakterizasyonu bazik  $D_2O$  içerisinde  $^1H$ -NMR spektrumu alınarak yapıldı.  $D_2O$ 'nun bazik yapılması için az miktarda (5–10 mg) katı NaOH kullanıldı. Sentezlenen blok kopolimer  $CHCl_3$  içerisinde çözülmediğinden dolayı GPC sonuçları ancak PEO-*b*-PAA blok kopolimerin metillenmesi reaksiyonu sonucunda elde edildi. Şekil 35, PEO-*b*-PtBA blok kopolimerden hidroliz yoluyla PEO-*b*-PAA sentezini gösteren reaksiyon mekanizmasıdır.



5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimer



5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimer

Şekil 35. Hidroliz metoduyla 5-kollu ve yıldız-şekilli, çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer sentezi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimere hidroliz reaksiyonunun kinetiği de incelendi. Bu amaçla Ek Tablo 1’de verilen P25 kodlu PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin CF<sub>3</sub>COOH ile 24 saatte hidrolizi yapıldı. Reaksiyon devam ederken belli zamanlarda alınan numunelerin fazla çözücüsü evapore edilerek uzaklaştırıldıktan sonra kalan numunelerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu hem CDCl<sub>3</sub> hem de bazik D<sub>2</sub>O içerisinde alındı. Reaksiyon süresince oluşan PEO-*b*-PAA blok kopolimer sadece D<sub>2</sub>O ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, hidrolize uğramamış olan PEO-*b*-PtBA blok kopolimer de sadece CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görüldü. CDCl<sub>3</sub> ile alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.39 ppm’de görülen *tert*-butil pikinin integrasyon değerinin zamanla azaldığı gözlemlendi. Buna göre PtBA bloğunun PAA’ye hidrolizinin % dönüşüm değeri elde edildi. PEO’nun 3.65 ppm’deki pikinin integrasyonu hidroliz reaksiyonu boyunca sabit kaldığı için % dönüşüm değerleri hesaplanırken PtBA pikinin integrasyonunun PEO pikinin integrasyonuna oranı göz önüne alındı. Ayrıca PAA’ye hidroliz reaksiyonunda % 78 dönüşümden sonra elde edilen numune CDCl<sub>3</sub>’de çözünmediği için daha sonraki spektrumlar bazik D<sub>2</sub>O içerisinde alındı.

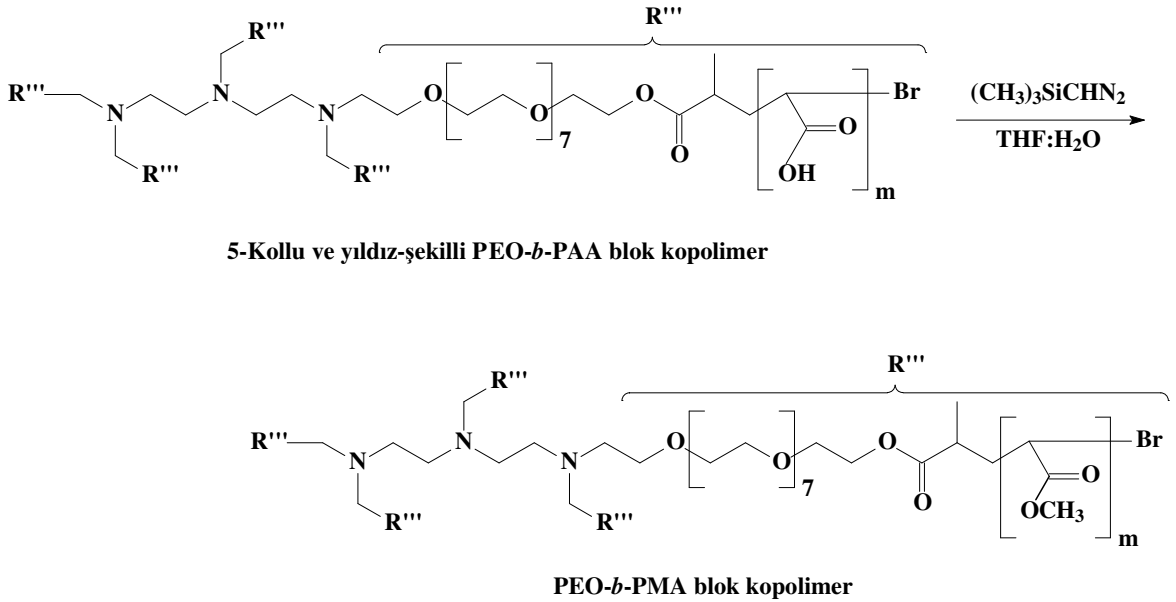
#### 2.3.4.2. PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ile Hidrolizi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin 400 mg’ı alınıp tek boyunlu bir balona konuldu ve üzerine 3 mL diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) eklenip çözüldü. Karışım buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine damla damla ve magnetik karıştırıcıyla kuvvetlice karıştırarak CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ilave edildi. İlave edilen asit miktarı, blok kopolimerin *tert*-butil gruplarının mol sayısının 1.5 katı mol sayısına karşılık gelen hacimdir. İlave bittikten sonra balonun ağzı kapatılarak 30 dakika buz banyosu içinde karıştırıldı. Daha sonra asidi nötralleştirmek için ortama yaklaşık 1 g sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) ve fazlalık çözücü (5–10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ilave edildi. 10 Dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra katı kısımlar süzülerek ayrıldı ve aşırı hekzan içerisinde saflaştırıldı. Katı toz halinde beyaz renkli ürün elde edildi. Süzülerek ayrılan ürün, oda sıcaklığında vakumda kurumaya bırakıldı. Ancak vakumdaki 2 saatin sonunda PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin degradasyona uğramasından dolayı ürün koyu kahve renkli yapışkan bir katı halini aldı ve hiçbir çözücüde çözünmedi. Bu nedenle ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınamadı.



### 2.3.5. 5-Kollu ve Yıldız-Şekli PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerin Metillenmesi

Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülmez. Bundan dolayı PAA'deki  $-\text{OH}$  uçlarının metillendirilerek  $-\text{OCH}_3$  gruplarına dönüştürülmesiyle blok kopolimerin  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülmesi sağlandı. Bunun için, metilleyici reaktif olarak trimetilsilil diazometan çözeltisi kullanıldı. 50 mg yıldız-şekli PEO-*b*-PAA blok kopolimer 10 mL THF:H<sub>2</sub>O (1:1) karışımında çözüldü. Sarı renkli trimetilsilil diazometan çözeltisi oda sıcaklığında yavaş bir şekilde damla damla ilave edildi. İlave süresince karışımdan kabarcıklar çıktı ve renksiz bir karışım elde edildi. Metilleyici reaktifin ilavesine kabarcık görülmeyinceye ve karışımın rengi sarı oluncaya kadar devam edildi. Çözelti 3 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Daha sonra fazlalık çözücü ve metilleyici reaktifin fazlası evapore edilerek uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün 1 gün oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Metillenmiş blok kopolimer,  $\text{CHCl}_3$  içerisinde çözülerek GPC sonuçları alındı. 5-Kollu ve yıldız-şekli PEO-*b*-PAA blok kopolimerin karboksilli asit gruplarının metillenmesi reaksiyonunun genel mekanizması Şekil 36'da verilmektedir.



Şekil 36. 5-Kollu ve yıldız-şekli PEO-*b*-PAA blok kopolimerin metillenmesi reaksiyon mekanizması

### 2.3.6. 5-Kollu ve Yıldız-Şekli PEO-Br Makrobaşılatıcı, PEO-*b*-PtBA ve PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Konformasyonel Analizleri

5-Kollu ve yıldız-şekli PEO-Br makrobaşılatıcının (molekül ağırlığı ( $M_n$ ) 2100 g.mol<sup>-1</sup> ve tekrarlayan birim sayısı ( $n$ ) her bir dal için 9), değişik PtBA kol uzunluğuna sahip PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin ve hidroliz reaksiyonları sonucunda elde edilen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerinin gaz ve çözelti fazındaki konformasyonel analizleri MM2 ve OPLS moleküler mekanik metotları ile yapıldı. Hesaplamalar HYPERCHEM 7.5 programı kullanılarak IBM-PC, Pentium-IV bilgisayar üzerinde gerçekleştirildi. Polimer moleküllerinin gerilim enerjileri ( $E_{str}$ ), dihedral açıları ( $\phi$ ) ve çapları ( $R$ ) hesaplandı. MM2 metoduyla elde edilmiş sonuçlar moleküllerin gaz fazdaki hallerine aittir. OPLS metodu ile elde edilmiş sonuçlar ise moleküllerin ideal çözelti hallerine aittir.

### 2.3.7. NMR Spektrometre ile PEO-*b*-PtBA ve Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler ile bu kopolimerlerin hidrolizi sonucunda elde edilen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin misel özelliklerini anlayabilmek için değişik çözücülerdeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alındı. Bunun için, P50 kodlu (Ek Tablo 1) PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerden 10 mg tartılarak iki ayrı NMR tüpüne konuldu. Bu tüplerden birine çözücü olarak CDCl<sub>3</sub>, diğerine de D<sub>2</sub>O ilave edildi ve tüplerin ağzı sıkıca kapatılarak oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı. Yarım saatin sonunda CDCl<sub>3</sub> içindeki blok kopolimer tamamen çözünürken, D<sub>2</sub>O içindeki blok kopolimer hiç çözülmedi.

P30 kodlu (Ek Tablo 1) blok kopolimerin hidrolizi ile elde edilen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerden 10 mg alınarak ayrı ayrı dört NMR tüpüne konuldu. Tüplerden birine çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> eklendi. Diğer 3 tüpten birine asidik (pH 1-2), diğerine nötral (pH 7), diğerine de bazik (pH 10-11) D<sub>2</sub>O eklenip yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. D<sub>2</sub>O'ya asidik olması için 1 damla seyreltik HCl, bazik olması için katı NaOH ilave edildi. Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerler sadece bazik D<sub>2</sub>O içinde tamamen çözüldü. Nötral D<sub>2</sub>O içerisinde ise 2 saat boyunca azot gazı altında karıştırıldıktan sonra kısmen çözüldü. Daha sonra çözünmeyen kısımlar süzülüp ayrıldıktan sonra tüplerdeki çözeltilerin spektrumları alındı.

### 2.3.8. UV-Vis Spektrofotometresiyle PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin UV-Vis spektrofotometre ölçümleri, pH indikatörü kullanılarak yapıldı. İndikatör olarak metil oranj (asit oranj 52, 4-[p(di-metilamino)-fenilazo]benzensülfonik asit, sodyum tuzu) kullanıldı. Ekstraksiyon denemeleri kloroform/su iki fazlı sistemde gerçekleştirildi. Su fazı belli bir derişimde metil oranj (MO), kloroform fazı da belli bir derişimde PEO-*b*-PtBA blok kopolimer içerir. Bu iki çözültiden belli hacimlerde alınarak, yapılacak deneye göre mikrohücreli polipropilen plakadaki hücrelere veya kuartz hücrelere enjekte edildi. Böylece hücre içerisinde birbiriyle karışmadan temas halinde bulunan iki faz elde edildi. MO çözültisi hafif asidik suyla hazırlandığından su fazının rengi kırmızı idi. Blok kopolimerleri içeren kloroform fazı ise renksiz idi. UV-Vis spektrofotometresiyle ölçüm yapılmadan önce, yaklaşık 30 dakika oda sıcaklığında bekletilerek çözültülerin birbiriyle dengeye gelmesi sağlandı. Aşağıda blok kopolimerlerin misel özelliklerinin incelenmesi için yapılan iki ayrı deneme ayrıntılı olarak verilmiştir.

#### 2.3.8.1. UV-Vis Spektrofotometresiyle Derişim-Absorbans Deneyi

Bu denemede her bir blok kopolimer için, farklı çözülti derişimlerine karşı elde edilen absorbans değerlerindeki değişim incelendi. Bunun için, 0.01 M HCl çözültisinde çözümlenerek 0.1014 mg.mL<sup>-1</sup> derişimde MO çözültisi ve HPLC kalitesindeki 10 mL kloroform içinde çözümlenerek 0.0012 mmol'lük polimer stok çözültisi P50, P30 ve P13 kodlu blok kopolimerler (Ek Tablo 1) için ayrı ayrı hazırlandı. MO ve polimer çözültisinden belli hacimlerde alınıp mikrohücreli plakaya pipetle enjekte edildi. Ölçüm yapılmadan önce yaklaşık 30 dakika oda sıcaklığında bekletilerek çözültülerin birbiriyle dengeye gelmesi sağlandı. Daha sonra mikrohücreli plakadaki çözültülerin absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometresinde elde edildi. Tablo 3, derişim-absorbans deneyi için kloroform/su fazının hazırlanması sırasında üç farklı blok kopolimer için hazırlanan derişimler ile mikrohücreli plakaya enjekte edilen hacimleri vermektedir. Ayrıca tabloda polimer kullanılmadan hazırlanan kalibrasyon çözültülerinin hacimleri de verilmektedir. Blok kopolimerler ile kullanılan MO çözültisinin derişimi ve hacmi sabittir. Böylece blok

kopolimerlerin derişimlerindeki değişme ile su fazındaki MO derişiminde görülen değişim incelendi.

Tablo 3. Derişim-absorbans deneyi için mikrohücreli plakadaki kloroform/su sisteminin hazırlanması

	Kalibrasyon	P50 (4.0 mg.mL <sup>-1</sup> )*	P30 (2.5 mg.mL <sup>-1</sup> )*	P13 (1.3 mg.mL <sup>-1</sup> )*
0.1410 mg.mL <sup>-1</sup> Metil oranj (MO) ve 0.0012 mmol polimer çözeltilerinin hacimleri	50 µL MO 100 µL kloroform	50 µL MO 100 µL kloroform	50 µL MO 100 µL kloroform	50 µL MO 100 µL kloroform
	45 µL MO 55 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 90 µL kloroform 10 µL P50	50 µL MO 90 µL kloroform 10 µL P30	50 µL MO 90 µL kloroform 10 µL P13
	40 µL MO 60 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 80 µL kloroform 20 µL P50	50 µL MO 80 µL kloroform 20 µL P30	50 µL MO 80 µL kloroform 20 µL P13
	35 µL MO 65 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 70 µL kloroform 30 µL P50	50 µL MO 70 µL kloroform 30 µL P30	50 µL MO 70 µL kloroform 30 µL P13
	30 µL MO 70 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 60 µL kloroform 40 µL P50	50 µL MO 60 µL kloroform 40 µL P30	50 µL MO 60 µL kloroform 40 µL P13
	25 µL MO 75 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 50 µL kloroform 50 µL P50	50 µL MO 50 µL kloroform 50 µL P30	50 µL MO 50 µL kloroform 50 µL P13
	20 µL MO 80 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 40 µL kloroform 60 µL P50	50 µL MO 40 µL kloroform 60 µL P30	50 µL MO 40 µL kloroform 60 µL P13
	15 µL MO 85 µL HCl** 100 µL kloroform	50 µL MO 30 µL kloroform 70 µL P50	50 µL MO 30 µL kloroform 70 µL P30	50 µL MO 30 µL kloroform 70 µL P13

\* Polimer stok çözeltileri kloroform içinde çözümlenerek hazırlandı.

\*\* HCl çözeltisinin derişimi 0.01 M'dır.

### 2.3.8.2. UV-Vis Spektrofotometresiyle PtBA Blok Uzunluğu - Absorbans Deneyi

Bu denemede 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin dıştaki PtBA bloklarının uzunluğu değiştikçe absorbans değerlerinde elde edilen değişim incelendi. Bu amaçla farklı PtBA blok uzunluğuna sahip P35, P30, P13 ve P07 kodlu blok kopolimerlerin (Ek Tablo 1) çözeltileri aynı derişimde hazırlandı. Böylece absorbans değerlerini etkileyen tek değişken, PtBA blok uzunluğu oldu. Aynı zamanda lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için de aynı deneme yapıldı. Lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin sentezi literatürdeki gibi sentezlendi [96]. Bu amaçla, tekrarlayan PEO

birim sayısı 50 ve  $M_n = 2200 \text{ g.mol}^{-1}$  olan Me-PEO-OH'ın -OH grubu, 2-bromopropiyonil bromür ile, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH için kullanılan yöntemle  $\alpha$ -bromo ester uç grubuna dönüştürüldü. Elde edilen lineer Me-PEO-Br başlatıcının molekül ağırlığı ( $M_n$ )  $2400 \text{ g.mol}^{-1}$  oldu. Daha sonra, katalizör sistemi olarak CuBr/PMDETA ve monomer olarak da *tert*-butil akrilat kullanılarak, asetonitril çözücü ortamında ve  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen ATRP reaksiyonu sonucunda P*t*BA bloğunun tekrarlayan birim sayısı 60 ve 7 olan iki çeşit lineer PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer sentezlendi. Bu lineer blok kopolimerler için de UV-Vis deneyi tekrarlandı.

Bu amaçla 0.01 M HCl içinde çözülerek  $0.1 \text{ mg.mL}^{-1}$  metil oranj çözeltisi ve değişik kol uzunluklarına sahip her bir blok kopolimerden ayrı ayrı 10 mL kloroform içinde 0.002 mol polimerin çözülmesiyle stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra her bir blok kopolimer çözeltisinden 0.5 mL alınarak ayrı ayrı kuartz hücrelere enjekte edildi. Bunun sonrasında, polimer çözeltileri bulunan hücrelerin her birine 0.5 mL MO çözeltisi ilave edildi. Birbiriyle temas halindeki her iki fazın birbiriyle dengeye ulaşması için hücreler 30 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra metil oranj içeren üstteki su fazının maksimum absorbans değerleri 504 nm dalga boyunda ölçüldü.

### 2.3.8.3. PEO-*b*-P*t*BA Polimerin Tuttuğu MO Molekül Sayısının Hesaplanması

Farklı P*t*BA blok uzunluğuna sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer moleküllerinin kaç tane metil oranj molekülü tuttuğu hesaplandı. Bu amaçla kalibrasyon eğrisi elde edildi. Öncelikle 0.01 M HCl içerisinde çözülerek  $0.1 \text{ mg.mL}^{-1}$  derişimde MO çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla hazırlanan her bir yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer çözeltisi 10 mL kloroform içinde 0.002 mol polimer çözülerek elde edildi. Tablo 4'de verilen bileşimlere göre hazırlanan çözeltilerden elde edilen absorbans değerleriyle kalibrasyon eğrisi çizildi ve eğrinin matematiksel ifadesi elde edildi.

Tablo 4. Kalibrasyon eğrisi için hazırlanan MO çözelti bileşimleri

Adım no.	MO çözeltisi ( $0.1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ), mL	Distile su, mL
1	1.00	0.50
2	0.75	0.75
3	0.50	1.00
4	0.25	1.25

Daha sonra hazırlanan polimer stok çözeltilerinden 0.5 mL, MO çözeltilisinden de 0.5 mL alınıp her bir polimer için ayrı ayrı kuartz hücrelere enjekte edildi. Çözeltiler 30 dakika oda sıcaklığında bekletilerek dengeye ulaşmaları sağlandıktan sonra UV-Vis spektrofotometresiyle absorban değerleri okundu. Elde edilen bu absorban değerleri kalibrasyon grafiğinin denkleminde yerine konularak MO çözeltilerinin derişimi bulundu. Buradan, hem tutulan MO'nun hem de kullanılan polimerin derişimleri mol cinsinden hesaplandı ve elde edilen değerler aşağıdaki eşitlikte (17) yerine konularak her bir polimerin tuttuğu MO molekülü sayısı hesaplandı.

$$\text{Her bir polimerin tuttuğu MO sayısı} = \frac{\text{Tutulan MO molü}}{\text{Polimerin molü}} \quad (17)$$

### 2.3.9. DLS ile PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli P13, P25, P30 ve P50 kodlu PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin (Ek Tablo 1) misel özellikleri değişik çözücülerle hazırlanan çözelti ortamlarında incelendi. Bunun için, blok kopolimerlerin her biri HPLC kalitesinde olan çözücülerde çözülerek stok çözeltiler hazırlandı. Bu amaçla çözücü olarak tetrahidrofur (THF), aseton (Ac), metanol (MeOH) ve kloroform (CHCl<sub>3</sub>) kullanıldı. Blok kopolimerler oda sıcaklığında bu çözücüler içerisinde çözülerek, her bir blok kopolimer için 10 mg.mL<sup>-1</sup> derişimde stok çözeltiler hazırlandı. DLS ölçümleri için bu stok çözeltiler seyreltilerek değişik derişimlere sahip çözeltiler hazırlandı. Her bir blok kopolimer için hazırlanan çözeltilerin derişimleri şöyledir: 10 mg.mL<sup>-1</sup>, 5 mg.mL<sup>-1</sup>, 2.5 mg.mL<sup>-1</sup> ve 1.25 mg.mL<sup>-1</sup>.

DLS cihazıyla ölçümler 20 °C sıcaklıkta ve 90°lik saçılma açısı kullanılarak yapıldı. Polimer çözeltilerinin saçılma şiddetleri ( $I_{\theta, \text{çözelti}}$ ) birbiriyle karşılaştırılmadan önce, bütün çözeltiler için çözücünden gelen saçılma şiddeti ( $I_{\theta, \text{çözücü}}$ ) elde edilen değerlerden çıkarıldı.

### 2.3.10. DLS ile PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Kloroform İçindeki Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli P13, P25, P30 ve P50 kodlu PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin misel özellikleri (Ek Tablo 1) aynı zamanda kloroform içerisinde incelendi.

Kloroform ışık saçılması deneyleri için zor bir çözücüdür, çünkü kloroformun kendi ışık saçılması değeri yüksektir. Bu nedenle kloroform içerisinde çözülmüş olan polimerin ışık saçılması değerini kesin olarak elde etmek zordur.

Bunun için, her bir blok kopolimer için 2.3.9. numaralı konuda anlatıldığı şekilde kloroform içerisinde çözülerek  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $2.5 \text{ mg.mL}^{-1}$  ve  $1.25 \text{ mg.mL}^{-1}$  derişimlerde çözeltiler hazırlandı ve DLS cihazıyla ölçümler yapıldı.

### 2.3.11. DLS ile Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

Dinamik Işık Saçılması (DLS) denemeleri için kullanılan 5-kollu ve yıldız-şekilli çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerler, amfifilik özellikteki 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin *tert*-butil ester gruplarının hidrolizi ile sentezlendi.

Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin, pH değeri 5–6 olan distile su içerisindeki çözünürlüğü azdır. Bunun nedeni, blok kopolimerin asidik özellikteki PAA bloklarını içermesidir. Bu amaçla, çözücü olarak 0.01 M NaOH çözeltisi 0.01 M NaCl ile seyreltilerek hazırlandı. NaOH kullanılmasının nedeni, blok kopolimerin çözünürlüğünü artırmak, NaCl kullanılmasının nedeni de çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin misel özelliklerini inceleyebilmek için iyonik çözelti ortamı sağlamaktır. Derişimi  $1.0 \text{ mg.mL}^{-1}$  olan çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer çözeltileri,  $1.5 \text{ mg.mL}^{-1}$  derişimdeki polimer stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. DLS analizi yapılacak çözeltilerin pH değerleri NaOH veya HCl ilave edilerek istenen değerlere ayarlandı. Hazırlanan örnek çözeltilerin iyonik şiddetleri arasındaki fark küçük olduğu için, pH ayarlandıktan sonra örneklere hiç tuz (NaCl) ilave edilmedi. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler bir gece oda sıcaklığında bekletilerek dinlendirildi. İki hafta buzdolabında (+5 °C) saklandıktan sonra her bir örnek çözeltiden belli bir miktar alındı ve derişik NaCl çözeltisi (5 M) ilave edilerek iyonik şiddet 0.1 M'a ayarlandı.

DLS cihazıyla ölçümler,  $45^\circ$  -  $130^\circ$  veya  $90^\circ$ 'lik saçılma açılarında ve  $20^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında yapıldı. Sıcaklık artırıldığında, örneğin saçılma şiddeti sabit kalana kadar beklendikten sonra veriler toplandı. Polimer çözeltilerinin saçılma şiddetlerini ( $I_{\theta,\text{çözelti}}$ ) karşılaştırmadan önce, çözücüden gelen saçılma şiddeti ( $I_{\theta,\text{çözücü}}$ ) elde edilen değerlerden çıkarıldı. Suyun farklı sıcaklıklardaki viskozite ve kırılma indisi değerleri tüm çözeltiler için kullanıldı.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-Br Makrobaşlatıcının Sentezi

Makrobaşlatıcı sentezi için PEO [94] esaslı polimer tercih edildi [6, 7]. Bunun nedeni, PEO'nun suda çözünebilen hidrofilik yapıda olması, ilaç taşıyıcı özellik taşıyan birçok polimerde tercih edilmesi, kolayca polimerleştirilebilmesi ve ucuz olmasıdır. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ( $M_n = 2100 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ticari olarak satın alındı. Kolların ucunda bulunan –OH grupları literatürlere uygun olarak [6, 97] 2-bromopropiyonil bromür kullanılarak  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözücü ortamında ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında –Br ester gruplarına dönüştürüldü [98, 99]. Bu  $\alpha$ -bromo ester uç grupları *tert*-butil akrilat monomerinin ATRP yoluyla polimerleşmesini ve her bir dalın ucunda poli(*tert*-butil akrilat) (PtBA) blokları oluşmasını sağladı. Esterleşme reaksiyonunun başarılı olup olmadığı, yani her bir dalın  $\alpha$ -bromo ester uç gruplarına sahip olup olmadığı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan anlaşıldı. Ayrıca MALDI-TOF ve GPC yöntemleriyle de sentezlenen PEO-Br makrobaşlatıcının karakterizasyonu yapıldı.

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ve PEO-Br makrobaşlatıcının  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarını Ek Şekil 1 ve Ek Şekil 2 sırasıyla vermektedir. Tablo 5 ise, Ek Şekil 1 ve 2'de gösterilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının verilerini toplu olarak vermektedir.

Tablo 5. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ve PEO-Br'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri

Bileşik	a'	a	b	c	d	e	f
PEO-OH (Ek Şekil 1)	2.57 ppm, 8H	2.70 ppm, 10H	3.50 ppm, 10H	3.63 ppm, 160H	-	-	-
PEO-Br (Ek Şekil 2)	2.58 ppm, 8H	2.71 ppm, 10H	3.51 ppm, 10H	3.64 ppm, 150H	4.32 ppm, 10H	4.41 ppm, 5H	1.83 ppm, 15H

\*Bileşiklerin a', a, b, c, d, e, f ile gösterilen grupları Ek Şekil 1 ve 2'de gösterilmiştir

PEO-Br makrobaşlatıcı için elde edilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Ek Şekil 2) 1.83 ppm, 4.32 ppm ve 4.41 ppm'de bulunan pikler  $\alpha$ -bromo ester gruplarına ait piklerdir. Bu piklerden herhangi biri ile PEO-OH molekülüne ait piklerden herhangi birinin integrasyonları birbirine oranlanarak esterleşme reaksiyonunun % verimi hesaplandı.



Başarılı bir esterleşme reaksiyonu için, PEO-OH molekülüne ve  $\alpha$ -bromo ester grubundan birine ait piklerin teorik olarak sahip olmaları gereken proton sayıları ile  $^1\text{H-NMR}$  spektrumdaki piklerin integrasyon oranlarından elde edilen proton sayıları birbirine hemen hemen eşit çıkmalıdır. Ek Şekil 2'deki spektruma göre 'e' ile gösterilen  $\alpha$ -bromo ester grubunun proton sayısı ile 'd' ile gösterilen PEO-OH molekülünün proton sayısının birbirine olan oranı (e:d) teorik olarak 1:2'dir. Spektrumda bu piklerin integrasyon değerleri göz önüne alındığında e:d oranı (0.02):(0.04), yani tam olarak 1:2'dir. Buna göre, PEO-OH molekülünün 5 kolunun da reaksiyon vererek  $\alpha$ -bromo ester grubunu bağladığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç diğer karakterizasyon yöntemleriyle de doğrulanmıştır.

PEO-OH ile PEO-Br makrobaşlatıcının MALDI-TOF spektrumları ise Ek Şekil 3'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. PEO-OH ile PEO-Br moleküllerinin MALDI-TOF spektrumları arasındaki 680 Dalton'luk kayma -OH gruplarıyla yer değiştiren 5 adet  $\alpha$ -bromo ester gruplarını göstermektedir. Böylece PEO-OH molekülünün her bir dalının -Br uç gruplara sahip olduğu MALDI-TOF spektrumuyla da ispatlanmıştır. Literatürde PEO temelli bazı polimerlerin MALDI-TOF spektrumları mevcuttur [100]. Ayrıca bu sonuç,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile elde edilen sonuçla da uyumludur.

Esterleşme reaksiyonu sonunda elde edilen PEO-Br makrobaşlatıcının GPC piki simetrik, tek bir piktir ve heterojenlik indisi (HI) 1.25'dir. Heterojenliğin düşük bir değere sahip olması PEO-Br makrobaşlatıcının sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

### 3.2. ATRP ile 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Sentezi

Monomer olarak seçilen *tert*-butil akrilat (*t*BA), 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemiyle asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı ATRP reaksiyonu sonucunda 90 °C'de literatürlere uygun olarak polimerleştirildi [6, 98, 101, 102]. Yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin ATRP reaksiyon mekanizması Şekil 33'de verilmektedir. Reaksiyon başladıktan hemen sonra reaksiyon karışımı koyu yeşil renk aldı ve heterojen bir ortam oluştu. Reaksiyonun ilk anlarında  $\text{Cu}^{\text{I}}$  hızlı bir şekilde  $\text{Cu}^{\text{II}}$ 'ye dönüştü. Bu dönüşüme ortamda az miktarda bulunan oksijen yardım etmektedir [35]. Ortam, çözünürlüğü düşük olan  $\text{Cu}^{\text{II}}$ 'den dolayı bir süre heterojen idi. Daha sonra zaman geçtikçe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ 'e dönüştü ve çözünürlük artarak

reaksiyon karışımı homojen oldu. Böylece ampifilik yapıda (hem hidrofilik hem de hidrofobik) 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler sentezlendi. Ek Tablo 1’de farklı katalizör oranları ile sentezlenen PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin reaksiyon şartları ve sonuçları verilmektedir. Tabloda P35 polimeri her koldaki PtBA bloğunun tekrarlayan birim sayısı (PD) 35 olan PEO-*b*-PtBA blok kopolimeri temsil etmektedir. Aynı şekilde P25 için her koldaki PtBA bloğunun PD = 25, P50 için PD = 50, P30 için PD = 30, P13 için PD = 13, P07 için PD = 7, P45 için PD = 45 ve P24 için PD = 24’dür. Sentezlenen bütün blok kopolimerlerin karakterizasyonları <sup>1</sup>H-NMR ve GPC teknikleri ile yapıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları büyük olduğu için, MALDI-TOF tekniği karakterizasyon için kullanılmadı.

Ek Tablo 1’de reaksiyon şartları ve sonuçları verilen PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin sentezi için [M]<sub>0</sub>: [CuBr]<sub>0</sub>: [L]<sub>0</sub>: [I]<sub>0</sub> oranı mol olarak 300:1:1:1, 500:3:3:1 ve 500:5:5:1 olan katalizör sistemleri kullanıldı. Bazı sistemler için polimerizasyon hızını azaltabilmek amacıyla ortama [CuBr]<sub>0</sub> miktarının ağırlıkça % 10’u kadar CuBr<sub>2</sub> ilave edildi. Sonuç olarak % dönüşümü % 6.7–58.2 arasında değişen yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin <sup>1</sup>H-NMR ile ve GPC ile elde edilen M<sub>n</sub> değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Buna göre <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına göre PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin M<sub>n</sub> değerleri 6400–34100 g.mol<sup>-1</sup> arasındadır. Heterojenlik indisleri ise 1.17–1.30 arasında düşük değerler almıştır.

Yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin merkezdeki PEO bloğu hidrofilik özelliğe, kabuk kısmındaki PtBA bloğu ise hidrofobik özelliğe sahiptir [103]. Sentezlenen PEO-*b*-PtBA blok kopolimer için tipik bir <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Ek Şekil 4’de verilmektedir (Kod P50, Ek Tablo 1). Tablo 6, Ek Şekil 4’deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gösterilen piklerin (a, b, c, d, e ve PEO) verilerini Ek Tablo 1’deki bütün blok kopolimerler için toplu bir şekilde vermektedir. Tabloda her bir grup için elde edilen pikin spektrumdaki integrasyon değerleri de verilmiştir.

Ek Şekil 4 ve Tablo 6’da, 3.64 ppm’de görülen tek pik PEO’dan gelen piktir [103, 104]. 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br’un uç gruplarına takılan büyük PtBA bloğundan dolayı blok kopolimerin merkezinde kalan PEO, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında tek pik halinde görülmüştür. 2.23 ppm, 1.82 ppm ve 1.44 ppm’deki pikler ise PtBA bloklarından gelen piklerdir. Özellikle 1.44 ppm’de bulunan şiddetli pik PtBA bloklarının *tert*-butil gruplarını göstermektedir. 4.16 ppm’de görülen –CH-Br grubunun piki (e), sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin –Br uç gruplarına sahip olduğunu

göstermektedir. Bununla beraber çok yüksek polimer dönüşümlerinde polimerlerin –Br uç gruplarını kaybettiği literatürlerde de belirtilmektedir [100, 102]. Bu nedenle PEO-*b*-PtBA polimerlerin sentezinde en yüksek % dönüşüm değeri % 58.2 olmuştur.

Tablo 6. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin (Ek Tablo 1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının integrasyon değerleri

Kod	a	b	c	d	e	PEO
P35	1.14 ppm, 0.02	1.84 ppm, 0.14	2.24 ppm, 0.24	1.44 ppm, 2.37	4.16 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07
P25	1.14 ppm, 0.02	1.82 ppm, 0.04	2.24 ppm, 0.10	1.44 ppm, 1.11	4.16 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07
P50*	1.14 ppm, 0.02	1.83 ppm, 0.11	2.23 ppm, 0.21	1.44 ppm, 2.27	4.15 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07
P30	1.14 ppm, 0.02	1.82 ppm, 0.05	2.23 ppm, 0.13	1.44 ppm, 1.39	4.16 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07
P13	1.13 ppm, 0.01	1.82 ppm, 0.03	2.22 ppm, 0.05	1.44 ppm, 0.77	4.15 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.08
P07	1.15 ppm, 0.01	1.84 ppm, 0.02	2.24 ppm, 0.04	1.44 ppm, 0.81	4.16 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.09
P45	1.14 ppm, 0.02	1.84 ppm, 0.09	2.23 ppm, 0.19	1.44 ppm, 1.69	4.16 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07
P24	1.14 ppm, 0.02	1.82 ppm, 0.03	2.23 ppm, 0.07	1.44 ppm, 0.99	4.17 ppm, 0.01	3.64 ppm, 0.07

\* <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Ek Şekil 4’de gösterilmiştir

### 3.3. PEO-*b*-PtBA Sisteminin ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

ATRP reaksiyonunun kinetiğini incelemek için <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılarak oluşan PtBA bloklarının % dönüşüm değerleri hesaplandı. Bunun için PtBA bloklarının *tert*-butil grup pikinin integrasyonu ile monomerin (*t*BA) *tert*-butil grup pikinin integrasyonu birbirine oranlandı. Böylece ATRP reaksiyonunun % dönüşümü literatürlerde kullanılan yöntemlere uygun şekilde hesaplandı. [6, 106, 101, 102, 105, 107].

Ek Tablo 1’deki P45 kodlu ATRP reaksiyonunun kinetik çalışması sonuçları Ek Tablo 2’de, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ise Ek Şekil 5, 6, 7 ve 8’de verilmiştir. Spektrumlarda

3.68 ppm'deki tek pik PEO pikidir, 5.7–6.4 ppm arasındaki pikler ise reaksiyon ortamında kalan *t*BA monomerden gelen piklerdir. Ayrıca spektrumlarında, *Pt*BA bloğunun 1.47 ppm'deki *tert*-butil pikinin integrasyonunun 0.04'den 0.22'ye zamanla arttığı, buna karşılık monomerden gelen 1.53 ppm'deki *tert*-butil pikinin integrasyonunun 0.38'den 0.27'ye zamanla azaldığı görülmektedir. Elde edilen integrasyon değerleri Eşitlik (18)'de yerine konularak polimerizasyonun o andaki % dönüşümü hesaplandı. Böylece polimerizasyonun, reaksiyon başladıktan 5 dakika sonra % 9.8 ( $M_{n,NMR} = 8350 \text{ g.mol}^{-1}$ ), 240 dakika sonra ise % 44.9 dönüşüme ( $M_{n,NMR} = 30780 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ulaştığı görüldü. Bu şekilde reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi sahibi olundu. Ayrıca aynı numunelerin GPC yöntemiyle ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri de bulunup tabloya ilave edildi. Buna göre GPC ile bulunan molekül ağırlıklarının NMR yöntemi ile bulunan molekül ağırlıklarına yakın çıkması ve heterojenlik indislerinin düşük değerlerde kalmış ( $\leq 1.26$ ) olması polimerizasyonun kontrollü bir şekilde yürüdüğünü göstermiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{P}{P+M} \times 100 \quad (18)$$

P : *Pt*BA bloğunun *tert*-butil pikinin integrasyon değeri

M: Monomerin (*tert*-butil akrilat) *tert*-butil pikinin integrasyon değeri

ATRP reaksiyonunda kullanılan CuBr/PMDETA katalizör oranı değiştirilerek katalizör sisteminin polimerizasyon kinetiğine olan etkisi incelendi. Bu amaçla, yapılan reaksiyonlarda sıcaklık ve çözücü değiştirilmedi. Böylece ATRP için en etkin katalizör sistemi oranı bulundu. Ek Tablo 1'de ATRP reaksiyonları sonucunda elde edilen % dönüşüm ve HI değerlerine göre, bütün katalizör sistemi oranlarında polimerizasyonun etkin bir şekilde gerçekleştiği anlaşıldı.

Zamana karşı yapılan % dönüşüm incelemesinde, kullanılan reaksiyon şartlarında CuBr/PMDETA katalizör sistemiyle yapılan ATRP reaksiyonunun oldukça hızlı olduğu görüldü. Kısa sürede elde edilen yüksek verimler ATRP polimerizasyonlarında, –Br uç gruplarının kaybına, yüksek heterojenliğe ve oldukça yüksek molekül ağırlıklarına neden olmaktadır. Bu da kontrolsüz bir ATRP reaksiyonu anlamına gelmektedir. ATRP'nin polimerizasyon hızını kontrol altına almak için CuBr/PMDETA katalizör sistemine CuBr'ün ağırlıkça % 10'u kadar CuBr<sub>2</sub> ilave edildi. Literatürlerde de açıklandığı üzere,

katalizör sistemine ilave edilen  $\text{CuBr}_2$ , polimerizasyon ilk anlardaki hızını düşürerek polimerizasyonun her açıdan kontrol altına alınmasını sağlamıştır. Bu konu ile ilgili birçok çalışma literatürde mevcuttur [101, 105, 106, 108, 109, 110].

Yukarıda da bahsedildiği gibi,  $\text{CuBr}_2$ 'ün *t*BA'ın polimerizasyon hızına etkisini incelemek ve daha kontrollü bir polimerizasyon için ATRP reaksiyonlarında kullanılan değişik oranlardaki katalizör sistemleri hem  $\text{CuBr}_2$  varlığında hem de  $\text{CuBr}_2$  kullanılmadan tekrarlandı (Ek Tablo 1). Bu amaçla polimerizasyon ilerledikçe belli zamanlarda alınan örneklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve GPC metotlarıyla elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre, sentezlenen PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin % dönüşümü, molekül ağırlığı ( $M_n$ ) ve heterojenlik indisi (HI) bulundu. Elde edilen bu değerler kullanılarak polimerizasyonun kinetik açıdan reaksiyon derecesi ve reaksiyon hız sabitleri ile ilgili bilgi sahibi de olundu. Ek Tablo 1'deki bütün ATRP reaksiyonlarının kinetik çalışması yapıldı. Aşağıda, tabloda verilen iki ayrı ATRP sistemi için kinetik çalışmasının sonuçları ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Bunlardan biri  $\text{CuBr}_2$ 'ün kullanılmadığı P35 sistemi, diğeri de  $\text{CuBr}_2$ 'ün kullanıldığı P24 sistemidir. Yapılan kinetik araştırmalar sonucunda, Ek Tablo 1'deki  $\text{CuBr}_2$  kullanılmayan diğer sistemler (P50 ve P45) için elde edilen sonuçların P35 sistemi için ve  $\text{CuBr}_2$  kullanılan diğer sistemler (P25, P30, P13 ve P07) için elde edilen sonuçların da P24 sistemi için bulunan sonuçlarla hemen hemen aynı olduğu görüldü. Bu da yapılan ATRP reaksiyonlarının tekrarlanabilir olduğunu gösterdi.

### 3.3.1. $\text{CuBr}_2$ 'ün Kullanılmadığı ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin ATRP ile sentezi  $\text{CuBr}_2$  kullanılmadan sadece CuBr ile yapıldı. Ek Tablo 3, P35 kodlu (Ek Tablo 1) ATRP sistemi için elde edilen kinetik sonuçlarını vermektedir. Reaksiyon başladıktan 5, 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika sonra alınan numunelerin  $^1\text{H-NMR}$  ve GPC spektrumları alındı. % Dönüşüm değerleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki monomerden (1.53 ppm) ve polimerden (1.47 ppm) gelen *tert*-butil piklerinin birbirine oranından bulundu (Eşitlik (18)). Buna göre polimerizasyonun 5. dakikasında % 8.1 dönüşüm ( $M_{n,\text{NMR}} = 5050 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ve 180. dakikasında % 58.2 dönüşüm ( $M_{n,\text{NMR}} = 24480 \text{ g.mol}^{-1}$ ) elde edildi. Heterojenlik indisleri ise düşük değerlerde kaldı ( $\leq 1.34$ ). Ek Tablo 3'de verilen sonuçlara göre, Ek Şekil 9 (A), P35 kodlu sistemin logaritmik kinetik grafiğini göstermektedir. Ek Şekil 9 (B)'de ise, aynı sistem için % dönüşüme karşı, oluşan blok kopolimerin molekül

ağırlığı ( $M_n$ ) değerleri ve heterojenlik indisleri (HI) grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen % dönüşüm ve  $M_n$  değerleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarıyla, HI değerleri ise GPC metoduyla bulunmuştur.

Ek Şekil 9 (A) incelendiğinde P35 kodlu sistemin ATRP reaksiyonu için, zamana karşı çizilen  $\ln([M_0]/[M_t])$  eğrisi % 50 dönüşüme kadar lineer kalmıştır. Burada  $M_0$  başlangıç anındaki monomer derişimi,  $M_t$  ise t anındaki monomer derişimidir. Bu lineer doğru, polimerizasyon kinetiğinin birinci dereceden olduğunu göstermiştir. Fakat % 50 dönüşümden sonra eğri, lineerlikten sapmaktadır. Literatürlerde de bahsedilen bu durum, ortamdaki çoğalan radikallerin sayısının % 50 dönüşümden sonra azaldığına işaretir [101, 105, 111]. Bunun anlamı,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ile  $\text{Cu}^{\text{II}}$  arasındaki yükseltgenme-indirgenme çevrim reaksiyonunun artık gerçekleşmediği ve böylece ortamda bulunan  $\text{Cu}^{\text{I}}$ 'in hepsinin  $\text{Cu}^{\text{II}}$ 'ye dönüştüğüdür. Bu durumda daha fazla monomerin katılması gerçekleşmeyeceği için polimerizasyonun ilerleyişi durmaktadır. Birçok literatürde de belli bir dönüşümden sonra ATRP reaksiyonlarında çoğalan uçlardaki radikallerde ve hatta  $-\text{Br}$  uç gruplarında kayıplar olduğu belirtilmiştir. Bizim polimerizasyon sistemimizde  $\text{CuBr}_2$  kullanılmadan yapılan birçok denemede bu oran genellikle % 50 civarında kalmıştır.

Ek Şekil 9 (B)'de görüldüğü üzere, P35 kodlu sistem için çizilen  $M_n$  - % dönüşüm grafiğindeki lineer artış, dönüşüme karşı molekül ağırlığı artışında iyi bir kontrol elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca yine aynı grafikte gösterilen HI - % dönüşüm değerleri polimerizasyon süresince hemen hemen sabit kalmıştır ( $\leq 1.34$ ). Elde edilen bu veriler ATRP reaksiyonunun bizim sistemimiz için kontrollü bir şekilde yürüdüğüne işaret etmektedir.

### 3.3.2. $\text{CuBr}_2$ 'ün Kullanıldığı ATRP Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı ile *t*BA'nın  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  katalizör sistemiyle ve  $\text{CuBr}_2$  kullanılarak  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ATRP reaksiyonu (Kod P24, Ek Tablo 1) için gerçekleştirildi. Elde edilen tüm veriler Ek Tablo 4'de verilmektedir. Reaksiyon başladıktan 5, 15, 30, 60, 180, 300 ve 330 dakika sonra alınan numunelerin  $^1\text{H-NMR}$  ve GPC spektrumları elde edildi. % Dönüşüm değerleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki monomerden (1.53 ppm) ve polimerden (1.47 ppm) gelen *tert*-butil piklerinin birbirine oranından bulundu (Eşitlik (18)). Buna göre polimerizasyonun 5. dakikasında % 2.3 dönüşüm ( $M_{n,\text{NMR}} = 3550\text{ g.mol}^{-1}$ ) ve 330. dakikasında % 24.4

dönüşüm ( $M_{n,NMR} = 17760 \text{ g.mol}^{-1}$ ) elde edildi. Heterojenlik indisleri ise düşük değerlerde kaldı ( $\leq 1.36$ ). Ek Şekil 10 (A) ATRP reaksiyonunun zamana karşı % dönüşüm grafiğidir. Bu grafikten polimerizasyonun yine birinci dereceden kinetiğe sahip olduğu görüldü. Fakat bu sefer % dönüşüme karşı söz konusu olan lineerlik % 24 dönüşümden sonra sapmaya başladı. Bunun nedeni,  $\text{CuBr}_2$  kullanıldığında ATRP reaksiyonunun daha yavaş gerçekleşmesinden dolayı lineerlikten sapma olayının daha düşük dönüşümlere kaymasıdır. Bu sonuç literatürdeki sonuçla uyum halindedir [105]. Bahsedilen literatürde ATRP ile poli(*tert*-butil metakrilat)'ın homo ve blok kopolimerlerinin sentezi için kinetik çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak, kullanılan  $\text{CuBr}_2$  miktarının artışıyla polimerizasyon hızının düştüğü, deneysel molekül ağırlıklarının teorik değerlere yaklaştığı ve heterojenliğin düşük değerlerde kaldığı literatürde ifade edilmiştir.

Ek Şekil 10 (B) ise, aynı sistemin % dönüşüme karşı molekül ağırlığı ( $M_n$ ) ve heterojenlik indislerini vermektedir. Buna göre ATRP ile sentezlenen blok kopolimerin molekül ağırlığı zamanla lineer bir şekilde arttı ve heterojenlik indisleri reaksiyon süresince düşük ve hemen hemen aynı kaldı ( $\leq 1.36$ ). Elde edilen bu veriler ışığında  $\text{CuBr}_2$  kullanılarak yapılan ATRP reaksiyonunun da kontrollü bir reaksiyon olduğu anlaşıldı. Ancak,  $\text{CuBr}_2$  kullanılan sistemlerde reaksiyonun ilk anlarında görülen yüksek reaksiyon hızı oldukça düştüğü için polimerizasyon reaksiyonu en baştan itibaren kontrollü olarak yürümektedir.  $\text{CuBr}_2$  kullanılmadan yürütülen ATRP reaksiyonlarında ise, reaksiyon ilk anlarında oldukça yüksek bir reaksiyon hızına sahiptir. Belli bir süre sonra aktivasyon-deaktivasyon reaksiyonu dengeye ulaşır ve polimerizasyon hızı düşer. Bu ATRP sistemi de kontrollüdür. Ancak  $\text{CuBr}_2$  kullanılan sistemlere göre özellikle polimerizasyonun ilk anlarında kontrolü daha zordur.

Sonuç olarak, elde edilmiş olan verilere göre  $\text{CuBr}$  miktarının ağırlıkça % 10'u kadar  $\text{CuBr}_2$  ilavesiyle polimerizasyon hızının düştüğü ispatlandı. Elde edilen ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) değerleri teorik olarak hesaplanan değerlere yaklaştı ve heterojenlik (HI) ise düşük değerlerde kaldı ( $\leq 1.30$ ). Buna ilave olarak, aynı reaksiyon şartlarında tekrarlanan reaksiyonlardan elde edilen sonuçlar birbiriyle aynı çıktı. Bütün bu veriler ışığında uygun şartlarda yapılan bir ATRP reaksiyonu belli bir süre sonra sonlandırıldığında istenilen molekül ağırlığına sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler sentezlenebildi.

### 3.3.3. ATRP Kinetik Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Ek Tablo 1’de reaksiyon şartları ve sonuçları verilen, CuBr<sub>2</sub>’ün kullanıldığı P25, P30, P13, P07 ve P24 sistemleri ile CuBr<sub>2</sub>’ün kullanılmadığı P35, P50 ve P45 sistemleri için kinetik hız sabitleri (k) hesaplandı. Bunun için her bir sistem için ayrı ayrı log[M<sub>t</sub>]’ye karşı zaman (s) grafiği çizildi (M<sub>t</sub>, t anındaki kalan monomer derişimi) ve elde edilen doğrunun eğiminden o polimerizasyonun hız sabiti bulundu. Tablo 7, bütün sistemler için hesaplanan k hız sabitlerini vermektedir. Hız sabiti değerleri 3.90 x 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> ile 0.97 x 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Beklendiği gibi, CuBr<sub>2</sub> kullanılmayan sistemlerin polimerizasyon hız sabitleri, CuBr<sub>2</sub> kullanılan sistemlerinkine göre daha büyüktür. Ancak hız sabitleri arasındaki fark fazla değildir, çünkü ilave edilen CuBr<sub>2</sub> ATRP reaksiyonunda sadece başlama adımının hızını düşürür. Çoğalma adımına ulaştıktan sonra reaksiyon hızı artar ve polimerizasyon devam eder. Tablo 7’den de görüldüğü üzere en büyük hız sabiti CuBr<sub>2</sub> kullanılmayan ve katalizör sistemi mol oranı [M]<sub>0</sub>: [CuBr]<sub>0</sub>: [L]<sub>0</sub>: [I]<sub>0</sub> = 300:1:1:1 olan P35 kodlu sistemin, en düşük hız sabiti ise CuBr<sub>2</sub> kullanılan ve katalizör sistemi mol oranı [M]<sub>0</sub>: [CuBr]<sub>0</sub>: [L]<sub>0</sub>: [I]<sub>0</sub>: [CuBr<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 500:3:3:1:0.3 olan P07 kodlu sistemin hız sabitidir.

Tablo 7. ATRP hız sabitleri

Kod (Ek Tablo 1)	Hız sabiti, k (s <sup>-1</sup> )
*P35	3.90 x 10 <sup>-5</sup>
P25	1.85 x 10 <sup>-5</sup>
*P50	2.91 x 10 <sup>-5</sup>
P30	1.75 x 10 <sup>-5</sup>
P13	1.98 x 10 <sup>-5</sup>
P07	0.97 x 10 <sup>-5</sup>
*P45	2.53 x 10 <sup>-5</sup>
P24	1.08 x 10 <sup>-5</sup>

\* CuBr<sub>2</sub> kullanılmayan sistem

Ek Tablo 1, 2, 3 ve 4’de verilmiş olan bütün M<sub>n</sub> değerleri incelendiğinde, <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bulunan M<sub>n</sub> değerlerinin GPC yöntemiyle bulunan M<sub>n</sub> değerlerinden daha yüksek olduğu görüldü. Örneğin, Ek Tablo 1’deki P25 sisteminin <sup>1</sup>H-NMR ile bulunan M<sub>n</sub> değeri 18100 g.mol<sup>-1</sup> iken, aynı sistemin GPC ile bulunan M<sub>n</sub> değeri 16500 g.mol<sup>-1</sup>’dir. Bunun nedeni, sentezlenen yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin hidrodinamik hacminin GPC kalibrasyonunda kullanılan lineer poli(stiren) (PS) standartlarının



hidrodinamik hacminden farklı olmasıdır. Bu durum yıldız-şekilli polimerler üzerindeki her çalışmada gözlemlenen bir durumdur [98, 101, 102]. *PtBA* bloğunun hidrodinamik hacmi lineer PS'inkinden daha düşük olduğu için 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerlerin GPC cihazının kolonundaki tutulma zamanı daha fazladır. Bu nedenle de blok kopolimerlerin GPC ile bulunan molekül ağırlıkları <sup>1</sup>H-NMR ile bulunan değerlerden daha düşük çıkar. Yapılan bütün ATRP reaksiyonlarının  $M_n$  sonuçları incelendiğinde her zaman aynı durumun söz konusu olduğu gözlenmiştir. Literatürde Hou ve arkadaşları PEO<sub>3</sub>-*b*-*PtBA*<sub>6</sub> yıldız polimerler sentezlemiş ve <sup>1</sup>H-NMR ile bulunan  $M_n$  değerlerinin GPC ile bulunan  $M_n$  değerlerinden 3–9 kat daha büyük olduğu ifade etmişlerdir [103].

ATRP ile sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerin GPC pikleri incelendiğinde, polimer moleküllerinin kolonda tutulma zamanlarının % dönüşüm arttıkça azaldığı görüldü. Ayrıca elde edilen GPC pikleri simetrik tek pik şeklindedir. GPC piklerinin tek pik olması, sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli blok kopolimerin her bir dalının *tBA* ile eşit bir oranda polimerleştiğini gösterdi. Ek Şekil 11 ve 12, sırasıyla P35 (Ek Tablo 3) ve P24 (Ek Tablo 4) kodlu ATRP sistemleri için elde edilen GPC piklerini vermektedir. Buna göre polimerizasyon süresince molekül ağırlığı artmaktadır ve molekül ağırlığı arttıkça tutulma zamanları azalmaktadır. Buna karşılık heterojenlik indisleri düşük değerlerde kalmaktadır. Ek Şekil 13 ise, değişik ATRP katalizör sistemleri ile sentezlenen farklı polimerizasyon derecesine sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerlerin (P07, P25, P30 ve P45, Ek Tablo 1) GPC piklerini göstermektedir. GPC piklerinin hemen hemen hepsinin sağ tarafında hafif bir omuz şekli vardır. Bu omuzların tutulma zamanları hem PEO-Br makrobaşlatıcının hem de sentezlenen PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerlerin tutulma zamanlarının arasındadır. Bu durumda, az sayıda PEO-Br makrobaşlatıcı molekülünün 5 koldan daha az sayıda kolunun *tBA* ile ATRP reaksiyonu verdiği anlaşılmıştır, yani ortamda çok az bir oranda 1–4 kollu PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerler de mevcuttur. Ancak bu oran çok düşük olduğu için daha sonraki aşamalarda 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların ve bu blok kopolimerlerin misel özellikleri ile ilgili araştırmaların sonuçları değişmemiştir. Sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-*PtBA* blok kopolimerin molekül ağırlığı arttıkça GPC pikindeki omuz da büyümektedir, çünkü reaksiyon süresi arttıkça bazı kollar –Br uç gruplarını kaybetmekte ve bunun sonucunda bazı kollarda

ATRP sona ererken diğerk kollarda ise devam etmektedir. Bu nedenle ATRP reaksiyonlarının % dönüşüm değerleri % 58'den büyük tutulmamıştır.

### **3.4. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Hidrolizi ile Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimer Sentezi**

Akrilik asidin polimerleştirilmesi ATRP yöntemiyle oldukça zor olduğu için, akrilik asit polimerleri PtBA blokların hidrolizi yoluyla elde edilmiştir [109, 110, 112]. Bunun nedeni, karboksilli asit gruplarının ATRP'deki katalizör sistemine ait bakır tuzu ile etkileşmesidir. Bu etkileşimde karboksilik asitler Cu<sup>II</sup> türleriyle reaksiyona girerler ve böylece deaktivasyonun gerçekleşmesini önleyen metal karboksilatlar oluşur [105, 107]. Bu nedenle PAA'in elde edilmesinde önce poli(*tert*-butil akrilat) ATRP yöntemi kullanılarak sentezlendi ve ardından da hidroliz yöntemiyle karboksilik asit grupları korunarak hedeflenen PAA blokları elde edildi [6]. En etkili hidroliz asidini ve reaksiyon şartlarını bulabilmek için reaksiyon hem CF<sub>3</sub>COOH hem de CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H asitleri kullanılarak gerçekleştirildi.

#### **3.4.1. PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin CF<sub>3</sub>COOH ile Hidrolizi**

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin PtBA bloklarının poli(akrilik asit) (PAA)'e seçici hidrolizi, CF<sub>3</sub>COOH kullanılarak ilk 3 saati 0 °C'da daha sonrası da oda sıcaklığında olmak üzere toplam 24 saatte gerçekleştirildi. Böylece çift-hidrofilik yapıda 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimerler sentezlendi. Hidroliz reaksiyonun mekanizması Şekil 35'de verilmiştir. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimer ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Ek Şekil 14'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 1.44 ppm'de görülen *tert*-butil gruplarına ait şiddetli pikin PEO-*b*-PAA blok kopolimerin spektrumunda görülmemesi PEO-*b*-PAA blok kopolimerin sentezlendiğini kanıtlamıştır. Elde edilen sonuç literatürde verilen sonuçlarla uyumludur [103, 105, 106, 110, 112]. Ayrıca hidroliz sonunda elde edilen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimer çift-hidrofilik yapısı yüzünden CDCl<sub>3</sub>'de çözülmemektedir. Bu yüzden <sup>1</sup>H-NMR spektrumu bazik D<sub>2</sub>O içerisinde çözülerek alındı.

D<sub>2</sub>O'nun bazikliği, az miktarda (5–10 mg) katı NaOH ilavesi ile sağlandı. Böylece PEO-*b*-PAA blok kopolimerin çözünürlüğü artmış oldu.

Hidroliz reaksiyonunun kinetiği P25 kodlu (Ek Tablo 1) 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PBA blok kopolimer için yapıldı. Zamana karşı % dönüşüm sonuçları Ek Tablo 5'de verilmektedir. Tabloya göre hidroliz reaksiyonu 0 °C'da başladıktan 1 saat sonra PAA'e % dönüşüm % 2, 2.5 saat sonra % 11'dir. 3 saatin sonunda reaksiyon sıcaklığı 20 °C'a yükseltildikten sonra hidroliz reaksiyonu hızlanarak devam etmiştir. 5.5 Saatin sonunda % 40'luk dönüşüm elde edilmiş, reaksiyon 24 saatin sonunda da % 95 verimle reaksiyon tamamlanmıştır.

Ek Tablo 5'de verilen hidroliz kinetiği sonuçları, hidroliz devam ederken reaksiyon ortamından belli zamanlarda alınan numunelerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınarak elde edildi. Reaksiyon süresince oluşan PAA kısımları bazik D<sub>2</sub>O'da, hidrolize uğramamış olan PBA kısımları ise CDCl<sub>3</sub>'de çözünebildiği için alınan numunelerin spektrumları hem bazik D<sub>2</sub>O içinde hem de CDCl<sub>3</sub> içinde alındı. Böylece azalan PBA bloklarının integrasyonlarına bakılarak reaksiyonun kinetiği aydınlatıldı. Bu amaçla azalan PBA blok pikinin integrasyonu değişmeden kalan PEO pikinin integrasyonu ile oranlanarak % dönüşüm değerleri elde edildi. Ek Tablo 5'den de görüldüğü gibi 24 saatin sonunda reaksiyon % 95 verimle tamamlandı. Hidroliz reaksiyonunun ulaşabileceği en yüksek verimi görebilmek için bazı denemelerde 24 saatten daha uzun süre beklendi ve bu durumda hedeflenen PEO-*b*-PAA blok kopolimer elde edilemedi. Normalde sentezlenen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer beyaz toz halindedir ve bazik D<sub>2</sub>O, THF ve DMSO gibi çözücülerde kolayca çözünür. Ancak, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PBA blok kopolimerin PBA blokları hidrolize uğradıktan sonra, asidik ortamda bekletilmeye devam edildiğinde elde edilen polimer renksiz viskoz bir sıvı, hatta daha ileri aşamalarda koyu kahve renkli yapışkan bir katı halini almakta ve hiçbir çözücüde çözünmemektedir. Bunun nedeni, hidroliz reaksiyonunun süresi 24 saatten uzun tutulduğunda blok kopolimerin PAA kısımları arasında çapraz bağlanmaların meydana gelmesi ve daha ileri aşamalarda oluşan PEO-*b*-PAA blok kopolimerin degradasyona uğramasıdır. Bu nedenle CF<sub>3</sub>COOH ile yapılan hidroliz reaksiyonlarının 24 saatten daha uzun sürmemesi gerektiğine karar verildi.

### 3.4.2. PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ile Hidrolizi

Hidroliz reaksiyonu ayrıca CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H kullanılarak da yapıldı [96]. Bu durumda CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, PtBA bloklarının molününün 1.5 katı molüne eşdeğer hacimde ilave edildi ve reaksiyon 30 dakika süresince 0 °C sıcaklıkta yapıldı. Reaksiyon, asidin ilave edildiği ilk anlarda şiddetli bir gaz çıkışıyla beraber gerçekleşti. Bu sürenin sonunda kullanılan asit kuvvetli olduğu için ortama NaHCO<sub>3</sub> ilave edilip nötrleştirme yapılarak asidin etkisi azaltıldı. Ancak, yapılan tüm denemelerde CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H kullanılması durumunda reaksiyon sonunda blok kopolimerin degradasyona uğrayarak koyu kahve renkli çözünmeyen yapışkan bir katı polimere dönüştüğü görüldü. Bu durum, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H'in PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin hidrolizi için çok kuvvetli bir asit olduğunu gösterdi. Böylece, yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA'e hidroliz reaksiyonu için en uygun asidin CF<sub>3</sub>COOH olduğuna karar verildi.

### 3.5. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerin Metillenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimer CHCl<sub>3</sub>'de çözünmediği için GPC spektrumlarını almak zordur. Bu nedenle PAA bloğundaki –OH grupları –OCH<sub>3</sub> grupları haline dönüştürülerek kloroformda çözülebilen blok kopolimerler elde edildi. Ayrıca metillenme reaksiyonunun meydana gelmesi, PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin PEO-*b*-PAA blok kopolimere hidroliz reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu gösteren bir delildir. Metillenme reaksiyonunun mekanizması Şekil 36'da verilmiştir.

Ek Tablo 1'de verilen P30 kodlu blok kopolimerin hidrolizi sonucunda elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerin metillendikten sonra alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ve GPC pikleri sırasıyla Ek Şekil 15 ve 16'da verilmektedir. Buna göre Ek Şekil 15'deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10–12 ppm civarında –OH pikinin görülmemesi ve –OCH<sub>3</sub> pikinin 1.61 ppm'deki şiddetli tek pik şeklinde görülmesi metillenme reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösterdi. Ayrıca PEO pikinin integrasyon değerine göre –OCH<sub>3</sub> pikinin teorik olarak sahip olması gereken integrasyon değerinin Ek Şekil 15'deki deneysel integrasyon değeriyle uyumlu çıkması, PAA bloğundaki bütün –OH gruplarının –OCH<sub>3</sub> şeklinde metillendiğini gösterdi.

Ek Şekil 16’da verilen GPC sonuçlarına göre P30 kodlu PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin hidroliziyle elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerin metillenmesi sonucunda sentezlenen maddenin GPC’deki tutulma zamanı, beklendiği gibi PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin tutulma zamanından daha fazla olmuştur. Metillenen blok kopolimerin GPC pikinde görülen omuz ise, 5’den daha az sayıda koldan polimerleşen az sayıdaki PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin önce hidroliz daha sonra da metillenme reaksiyonu sonucunda elde edilen blok kopolimerden ileri gelmektedir.

### 3.6. Blok Kopolimerlerin Termal Özellikleri

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA (Kod P30, Ek Tablo 1) ve PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerinin camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile elde edildi [102]. İlk tarama (ısıtma) eğrilerinde ise,  $T_g$  değerleri tam ve net olarak görülemediğinden, blok kopolimerlerin  $T_g$  değerleri, DSC aletiyle ikinci tarama eğrilerinden bulundu. Ek Şekil 17’de 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı, PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer (P13, Ek Tablo 1) ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerinin DSC eğrileri verilmiştir. Şekildeki eğrilerden, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcının  $T_g$  değeri  $-54.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak bulundu. Lineer PEO’in  $T_g$  değeri ise literatürlerde  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak verilmektedir [107]. Ayrıca DSC eğrileri incelendiğinde 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin  $T_g$  değeri  $30.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerin  $T_g$  değeri ise  $97.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak bulundu. Lineer P*t*BA’nın ve PAA’nın  $T_g$  değerleri ise literatürlerde sırasıyla  $\sim 47\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $\sim 106\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak verilmektedir [107]. DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen polimerlerin DSC eğrilerinden bulunan ve lineer polimerlerin literatürdeki  $T_g$  değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bulunan  $T_g$  değerleri, PEO merkezin  $T_g$  değeri ile kabuktaki dış bloğun (P*t*BA veya PAA)  $T_g$  değerleri arasındadır. Bununla beraber, blok kopolimerlerin  $T_g$  değerleri dıştaki bloğun  $T_g$  değerine yakın çıkmıştır. Demek ki, sentezlenen blok kopolimerlerin sahip olduğu termal özellikler dış kabuktaki bloğun termal özellikleri ile uyumludur. Ayrıca sentezlenen her bir polimer için P*t*BA ve PAA bloklarına uygun olarak sadece bir  $T_g$  değeri elde edilmiş olması, bu polimerlerin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ek Tablo 1’deki diğer blok kopolimerlerin ve hidroliz reaksiyonu ile sentezlenen çift-hidrofilik blok kopolimerlerinin DSC spektrumları da ayrıca alındı. İkinci tarama eğrilerinden elde edilen  $T_g$  sonuçları her polimer için aynı değerlerde çıktı.

Bu sonuç, PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerdeki P*t*BA bloğunun veya PEO-*b*-PAA blok kopolimerdeki PAA bloğunun uzunluğunun T<sub>g</sub> değerlerini etkilemediğini göstermiştir [104].

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA ve PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile incelendi [102]. Buna göre, PEO-*b*-P*t*BA (Kod P30, Ek Tablo 1) ve onun hidrolizi ile elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin TGA diyagramları Ek şekil 18’de verilmektedir. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimer için, (Termogram (A), Ek Şekil 18) P*t*BA bloğunun *tert*-butil gruplarının degradasyonu 200 °C ile 250 °C arasındadır. 250 °C’den sonra ise PEO-*b*-PAA bloklarının degradasyonu söz konusudur. Aynı şekilde Termogram (B) (Ek Şekil 18)’de de 200 °C’den sonra PEO-*b*-PAA bloklarının degradasyonu görülmektedir. Literatürlerde verilen termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre, *tert*-butil gruplarının degradasyonunun >160 °C, PEO homopolimerin degradasyonunun 324-363 °C arasında ve PAA’in degradasyonunun da 500 °C’a kadar herhangi bir sıcaklık değerinde mümkün olduğu belirtilmektedir.

### 3.7. 5-Kollu ve Yıldız-Şekilli PEO-Br Makrobaşlatıcı, PEO-*b*-P*t*BA ve PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Konformasyonel Analizleri

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br (her bir dal için tekrarlayan PEO birim sayısı,  $n = 9$ ) ve farklı P*t*BA blok uzunluklarına sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin ve hidroliz reaksiyonlarının sonucunda sentezlenen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin gaz fazdaki konformasyonel analizi MM2, ideal çözeltideki ise OPLS metodu ile HYPERCHEM 7.5 programı kullanılarak yapıldı. Polimerlerin tam geometrik optimizasyonu Polar-Ribiere konjuge gradient algoritma ile yapıldı. RMS gradienti  $0.0001 \text{ kcal}(\text{\AA} \cdot \text{mol})^{-1}$ ’dür. Makrobaşlatıcının ( $n = 9$ ) ve sentezlenen PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin ( $n = 9$  ve P13 için  $m = 13$ , P25 için  $m = 25$ , P30 için  $m = 30$  ve P50 için  $m = 50$ ) ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerinin gerilim enerjileri ( $E_{\text{str}}$ ), dihedral açıları ( $\phi$ ) ve molekül çapları ( $R$ ) hesaplandı. Elde edilen sonuçlar PEO-*b*-P*t*BA ve PEO-*b*-PAA polimerler için sırasıyla Ek Tablo 6 ve 7’de verilmektedir. Ek Tablo 6’da verildiği gibi PEO-Br makrobaşlatıcının  $E_{\text{str}}$  değerleri MM2 için  $191.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  iken, OPLS için  $-2.59 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ’e düşmüştür. Dihedral açıları ( $\phi$ ) ise hem MM2 hem de OPLS için  $\sim 179^\circ$  olarak bulunmuştur. PEO-Br’un molekül çapları ( $R$ )

ise MM2 için 71.96 Å iken, OPLS için 60.45 Å'dur. Ek Tablo 6'daki PEO-*b*-PtBA blok kopolimer için elde edilen sonuçlara bakıldığında;  $E_{str}$  değerleri MM2 için 3716.76-14086.63 kcal.mol<sup>-1</sup> ve OPLS için (-54.41)-(-643.20) kcal.mol<sup>-1</sup> arasında, dihedral açıları MM2 için 166.32–169.72° ve OPLS için 155.78–159.83° arasında, son olarak molekül çapları ise MM2 için 103.58–115.62 Å ve OPLS için 75.54-99.43 Å arasında değişmektedir. Ek Tablo 7'de PEO-*b*-PAA blok kopolimerler için verilen değerler incelendiğinde ise,  $E_{str}$  değerlerinin MM2 için 3493.61-13228.38 kcal.mol<sup>-1</sup> ve OPLS için (-47.44)-(-250.70) kcal.mol<sup>-1</sup> arasında,  $\phi$  değerlerinin MM2 için 166.28-176.23° ve OPLS için 173.26-175.45° arasında, son olarak da R değerlerinin MM2 için 100.23-102.44 Å ve OPLS için 58.10-90.46 Å arasında değiştiği görülmektedir. Moleküler sistemlerin optimize edilmiş geometrileri Ek Şekil 19-36'da verilmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcı ( $n = 9$ ) için gaz ve ideal çözelti fazındaki dihedral açının ( $\phi$ ) ~179° olması, başlatıcının her iki metotta da lineer yapıda olduğunu göstermiştir. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin ( $m = 13, 25, 30$  ve 50) kararlı konformasyonlarda dihedral açıları ( $\phi$ ) ~168° (MM2) ve ~157° (OPLS)'dir. Yıldız-şekilli blok kopolimerlerin PtBA blokları yumak şeklinde dolanmaktadır. Özellikle OPLS metodu ile elde edilen sonuçlara göre çözelti fazında blokların yumaklanması daha fazladır. Her iki metot için PtBA bloğunun tekrarlayan birim sayısı ( $m$ ) arttıkça yumaklanma miktarı da artmaktadır (Ek Şekil 21–28). Polimerlerin çapları (R) optimize edilmiş geometrilerinden hesaplanmıştır (Ek Tablo 6). Verilen sonuçlara göre bütün polimerlerin gaz fazındaki çapları çözelti fazındaki çaplarından daha büyüktür. Her bir moleküler sistem için gaz fazdaki gerilim enerjisinin çözelti fazındakinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Yani üzerinde çalışılan tüm moleküller çözelti fazında daha kararlı bir yapıya sahiptirler. Ayrıca PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin PtBA bloğunun tekrarlayan birim sayısı arttıkça  $E_{str}$  değerleri her iki metot için artmaktadır [113, 114, 115, 116].

Ek Tablo 7'deki sonuçlar incelendiğinde, PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin molekül çapları (R) her iki metot için PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin çaplarından daha düşüktür. Bunun nedeni hidroliz reaksiyonu sonunda *tert*-butil gruplarının yerini alan –OH gruplarının daha düşük molekül ağırlıklı olmasıdır. Ayrıca bütün PEO-*b*-PAA polimerlerin gaz fazındaki çapları çözelti fazındaki çaplarından büyüktür. PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin  $E_{str}$  değerleri de PAA bloğunun tekrarlayan birim sayısı arttıkça artmaktadır. Her bir moleküler sistem için gaz fazındaki  $E_{str}$  değerleri çözelti fazındaki

değerlerden daha büyüktür, yani bütün PEO-*b*-PAA polimerler çözelti fazında daha kararlıdır. Ayrıca PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin OPLS metodu ile elde edilen sonuçlarına göre blokların yumaklanması daha fazla olmuştur. Bunun dışında PAA bloğunun tekrarlayan birim sayısı arttıkça moleküler sistemin yumaklanması da artmıştır (Ek Şekil 29–36).

### 3.8. NMR Spektrometre ile PEO-*b*-PtBA ve Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler ve bu blok kopolimerlerin hidroliziyle elde edilen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin misel özellikleri NMR spektrometre ile incelendi. Böylece daha ayrıntılı olan diğer analiz yöntemlerinden önce PEO-*b*-PtBA polimerlerin misel oluşturma özellikleri anlaşılmasına çalışıldı.

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin (Kod P50, Ek Tablo 1) hem CDCl<sub>3</sub>, hem de D<sub>2</sub>O içindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alındı. CDCl<sub>3</sub> hem PEO hem de PtBA bloğu için iyi bir çözücü olduğundan PEO-*b*-PtBA blok kopolimer bu çözücüde tamamen çözüldü. Elde edilen spektrumda 3.64 ppm'deki PEO bloğuna ait, 1.44 ppm, 1.83 ppm ve 2.23 ppm'deki PtBA bloğuna ait pikler açık bir şekilde görüldü (Ek Şekil 4). D<sub>2</sub>O ise sadece PEO bloğu için iyi bir çözücüdür. D<sub>2</sub>O içinde çözülmeyen hidrofobik PtBA bloğu PEO merkez bloğunun etrafını tamamen saracak şekilde dışta bulunduğu için D<sub>2</sub>O'nun PEO bloğuna ulaşması olası değildir. Böylece her iki blok da D<sub>2</sub>O içerisinde çözünmediği için <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda blok kopolimere ait hiçbir pik görülmedi. Bu durum, PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin D<sub>2</sub>O çözücü ortamında yumaklandığını işaret etmiştir.

P30 kodlu (Ek Tablo 1) PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin hidrolizi sonucunda sentezlenen çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerin misel incelemesi hem CDCl<sub>3</sub>, hem de asidik (pH 1–2), nötral (pH 7) ve bazik (pH 10–11) D<sub>2</sub>O içinde alındı. PEO, CDCl<sub>3</sub> içerisinde çözünebilmesine rağmen, PAA asidik ve hidrofilik yapısı nedeniyle CDCl<sub>3</sub> içinde çözünmedi. Böylece çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer de dıştaki PAA bloğunun merkezdeki PEO bloğunu tamamen sarmasından dolayı CDCl<sub>3</sub> içerisinde hiç çözünmemekte ve her iki bloğa ait hiçbir pik spektrumda görülmemektedir. Aynı şekilde blok kopolimer, PAA'nın asidik yapısından dolayı asidik D<sub>2</sub>O içinde de çözünmedi. Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimer bazik D<sub>2</sub>O içinde tamamen çözüldü. 3.67 ppm'deki

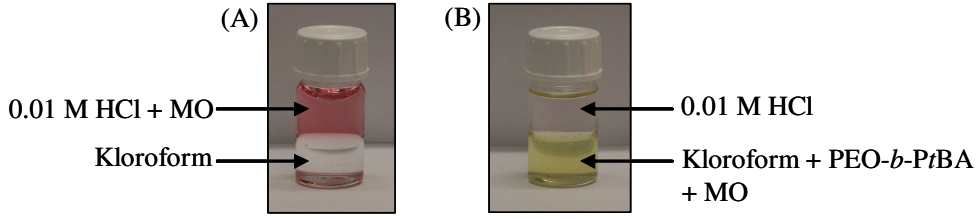


PEO bloğuna ait, 1.46 ppm (a, -CH<sub>2</sub>) ve 2.02 ppm (b, -CH-)’deki PAA bloğuna ait pikler <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görüldü (Ek Şekil 14). PEO-*b*-PAA polimer nötral D<sub>2</sub>O içerisinde ise uzun süre karıştırıldıktan sonra kısmen çözünbildi ve PEO’ya ait pik 3.70 ppm’de, PAA’e ait pikler 1.79 ppm (a, -CH<sub>2</sub>) ve 2.43 ppm (b, -CH-)’de görüldü (Ek Şekil 37). PAA’in su içerisindeki çözünürlüğü benzer şekilde literatürdeki bazı çalışmalarda incelenmiştir [112]. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki piklerin integrasyon değerlerine bakıldığında bazik D<sub>2</sub>O içinde çözünen PAA’e ait piklerin integrasyon değerlerinin (Ek Şekil 14) nötral D<sub>2</sub>O içinde çözünen PAA’e ait piklerin integrasyon değerlerinden (Ek Şekil 37) daha fazla olduğu görüldü. Örneğin, Ek Şekil 14’e bakıldığında b:PEO integrasyon oranı (0.05):(0.03)=1.66 iken, Ek Şekil 37’deki b:PEO integrasyon oranı (0.11):(0.09)=1.22 oldu.

Kısaca, PEO-*b*-PAA blok kopolimerin her iki bloğu bazik D<sub>2</sub>O içerisinde çok iyi şekilde çözülmüştür, buna karşılık nötral D<sub>2</sub>O içerisinde PEO bloğu tamamen PAA bloğu ise kısmen çözülmüştür. Asidik D<sub>2</sub>O içerisinde ise, dıştaki PAA bloğu hiç çözünmediği için yumak halini almış ve böylece PEO bloğu da çözünmemiştir.

### 3.9. UV-Vis Spektrofotometresi ile PEO-*b*-PBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

Boya tutma özellikleri incelenerek yıldız-şekilli PEO-*b*-PBA blok kopolimerlerin misel özellikleri hakkında bilgi sahibi olundu [98, 117]. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PBA blok kopolimerlerin misel özelliklerinin incelenmesinde pH indikatörü (metil oranj, MO) kullanıldı, çünkü hafif asidik ortamda kırmızı renkli olan MO, UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan deneylerde kolaylık sağlar. MO ile temas halinde bulunan blok kopolimerin 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO merkez bloğunun MO’ı tutması beklendi, çünkü hem MO hem de PEO hidrofilik yapıdadır. İki-fazlı kloroform/su sistemi hazırlandığında MO su fazı içerisinde kaldı. Polimerin kloroform fazına ilave edilmesiyle MO kloroform fazına ekstrakte oldu, çünkü 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PBA blok kopolimerin hidrofilik yapıdaki PEO merkezi boyayı (MO) tutmaya başladı. Belli bir süre sonunda polimer tutabileceği maksimum miktardaki MO’ı tutarak dengeye ulaşır. Şekil 37’de kloroform/su fazına polimer ilave edilmeden önceki ve sonraki renk değişimleri görülmektedir. Farklı PBA blok uzunluğundaki bütün PEO-*b*-PBA polimerler kloroform fazına yeterli oranda eklendiğinde fazların rengi Şekil 37’deki gibi değişti.



Şekil 37. (A) PEO-*b*-PtBA blok kopolimer ilave edilmeden önceki ve (B) ilave edildikten 30 dakika sonraki kloroform/su fazları

### 3.9.1. UV-Vis Spektrofotometresiyle Derişim-Absorbans Deneyi

Farklı derişimlere sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimer çözeltilerinin MO'ı tutma kapasitelerini karşılaştırmak amacıyla derişim-absorbans deneyi yapıldı. Bu deneyde polimeri çözmek için kloroform kullanıldı. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin farklı derişimlerdeki çözeltileri kloroform içerisinde çözümlenerek hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler mikrohücreli plaka üzerindeki hücrelere enjekte edildi ve her birinin üzerine aynı derişimdeki MO çözeltilisinden aynı miktarda ilave edildi. P50, P30 ve P13 (Ek Tablo 1) kodlu blok kopolimer için ayrı ayrı bu işlemler tekrarlandı. Hazırlanan çözeltilerin derişimleri ve plakaya enjekte edildikleri miktarlar Tablo 3'de verilmektedir. Kloroform/su fazlarının birbiriyle dengeye gelmesi için çözeltiler yaklaşık olarak 30 dakika oda sıcaklığında bekletildi. Ek Şekil 38(A), hazırlanan mikrohücreli plakayı göstermektedir. Şekilde yukarıdan aşağıya doğru her bir blok aynı blok kopolimerin farklı derişimleri ile MO çözeltilisinin oluşturduğu kloroform/su fazlarını göstermektedir. Plaka üzerindeki P50, P30 ve P13 polimerlerin derişimleri a'dan h'ye doğru artmaktadır. Bununla orantılı olarak şekilde görüldüğü üzere çözeltilerin rengi, a'dan h'ye doğru kırmızıdan sarıya değişmektedir. Bunun nedeni, polimer derişiminin artışıyla MO'ın daha fazla tutulması ve sonuç olarak çözeltilinin Şekil 37'dekine benzer şekilde kırmızı renginin kaybolmasıdır. Ayrıca Tablo 3'de verilen miktarlara göre hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin de absorbans değerleri mikrohücreli plaka üzerinde elde edildi. Kalibrasyon bloğunda da a'dan h'ye MO derişimi azalmakta ve bununla orantılı olarak MO çözeltilisinin kırmızı renginin şiddeti de a'dan h'ye doğru azalmaktadır. Her bir sıra için kalibrasyon bloğu ile P50, P30 ve P13 polimeri içeren mikrohücreli plakadaki blokların renklerinin şiddetleri arasındaki fark incelendiğinde, her bir polimer tarafından tutulan MO miktarları anlaşılabilir. Bundan sonra, kloroform/su fazındaki absorbans değerleri bir plaka okuyucu UV-Vis spektrofotometresi ile elde edildi. Ek Şekil 38(B), polimer

derişimine karşı elde edilen MO absorbans değerleri arasındaki spektrumu göstermektedir. Spektruma göre, polimer derişimi arttığında boyanın tutulması artar ve böylece metil oranjın 504 nm'deki maksimum absorbans değeri düşer [98].

Ek Şekil 38(A)'da verilen mikrohücreli plakadaki kalibrasyon bloğunun 504 nm'deki maksimum absorbans değerlerine göre çizilen kalibrasyon eğrisi ve eğrinin sahip olduğu matematiksel ifade Ek Şekil 39'da verilmiştir. Buna göre diğer bloklardaki (P50, P30 ve P13) çözeltilerin maksimum absorbans değerleri bu denklemde yerine yazılarak bu çözeltilerin derişimleri hesaplandı. Ek Şekil 40(A)'da P50, P30 ve P13 kodlu blok kopolimerler için artan polimer derişimine karşılık 504 nm'de elde edilen maksimum absorbans değerinin değişim grafiği verilmiştir. Ek Şekil 40(B)'de ise, artan polimer derişimine karşılık blok kopolimerler tarafından tutulan maksimum MO derişimi verilmiştir. MO çözeltilerinin derişimleri hesaplanırken, tutulan MO derişimine karşılık elde edilen absorbans değerleri Ek Şekil 39'daki kalibrasyon grafiğinin denkleminde yerine konularak hesaplandı. Ek Şekil 40(A) ve (B)'de de artan polimer derişimi ile su fazındaki MO derişiminin azaldığı görülmektedir.

### 3.9.2. UV-Vis Spektrofotometresiyle P<sub>t</sub>BA Blok Uzunluğu - Absorbans Deneyi

Farklı P<sub>t</sub>BA blok uzunluğuna sahip 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P<sub>t</sub>BA blok kopolimerlerin boya tutma özellikleri, nanotaşıyıcı olarak blok kopolimerlerin yüklenme kapasitelerini karşılaştırabilmek için incelendi. Bununla beraber, lineer PEO-*b*-P<sub>t</sub>BA blok kopolimerlerin de boyayı tutma özellikleri aynı şekilde araştırılarak yıldız-şekilli ve lineer blok kopolimerlerin yüklenme kapasiteleri arasındaki fark da incelendi. Lineer yapıdaki PEO-*b*-P<sub>t</sub>BA blok kopolimerler literatürdeki gibi sentezlendi [96]. Böylece P<sub>t</sub>BA bloğunun tekrarlayan birim sayısı 60 ve 7 olan blok kopolimerler elde edildi. Bütün polimer stok çözeltileri 0.002 mol polimerin 10 mL kloroform içinde çözülmesiyle hazırlandı. Yapılan deneyde bütün polimerler için 0.1 mg.mL<sup>-1</sup> derişimdeki MO çözeltisi kullanıldı. Böylece hem polimer hem de MO çözeltilerinin derişimleri aynı alınarak P<sub>t</sub>BA blok uzunluğunun MO'ın tutulmasına olan etkisi araştırılmış oldu. Yıldız-şekilli ve lineer blok kopolimerler içeren kloroform/su fazının dengeye gelebilmesi için oda sıcaklığında 30 dakika beklendi. Dengeye ulaştıktan sonra MO içeren su fazı için UV-Vis spektrumları elde edildi. Ek Şekil 41, yıldız-şekilli ve lineer blok kopolimerler için UV-Vis spektrumlarını, Ek Şekil 42 ise 504 nm'deki maksimum absorbans değerlerinin P<sub>t</sub>BA blok uzunluğuna karşı çizilmiş

grafiğini vermektedir. Ek Şekil 41 ve 42’de görüldüğü üzere, lineer PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin 504 nm’deki absorbands değerleri yıldız-şekilli blok kopolimerlerinkinden daha fazladır. Buna göre, yıldız-şekilli blok kopolimerlerin boyayı daha iyi tuttuğu anlaşıldı. Ayrıca hem lineer hem de yıldız-şekilli blok kopolimerler için P*t*BA bloğunun uzunluğu arttıkça absorbands değerinin arttığı, yani boyayı tutma kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, hidrofobik olan P*t*BA blok uzunluğunun ve yumaklanmanın artmasıyla artan sterik etkilerden dolayı, boyanın PEO merkeze ulaşmasının daha zor olması ile açıklanmıştır.

### 3.9.3. PEO-*b*-P*t*BA Polimerin Tuttuğu MO Molekül Sayısının Hesaplanması

Yıldız-şekilli (P35, P30, P13 ve P07, Ek Tablo 1) ve lineer (PD = 60 ve 7) PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerler ile yapılan UV-Vis deneyleri sonucunda elde edilen absorbands sonuçlarına göre, farklı P*t*BA blok uzunluğuna sahip her bir blok kopolimerin kaç adet MO molekülünü tuttuğu hesaplandı [98]. Bunun için öncelikle değişik derişimlerdeki MO çözeltileri kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi çizildi. Ek Şekil 43, elde edilen kalibrasyon eğrisini ve eğrinin matematiksel denklemini vermektedir.

Öncelikle bu deney için kullanılan başlangıçtaki MO çözeltilerinin absorbands değeri bulunarak kalibrasyon grafiğinin denkleminde yerine yerleştirildi ve MO çözeltilerinin derişimi  $0.0846 \text{ mg.mL}^{-1}$  olarak hesaplandı. Derişimi  $0.002 \text{ mol}$  (10 mL kloroform içinde) olan P35, P30, P13 ve P07 kodlu PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer çözeltileriyle temas halinde bulunan  $0.0846 \text{ mg.mL}^{-1}$ lik MO çözeltilerinin dengeye ulaşması için 30 dakika beklendikten sonra MO çözeltilerinin absorbands değeri ölçüldü. Her bir blok kopolimer çözeltileri ile temas halinde bulunan MO çözeltilerinin absorbands değerlerinin başlangıçtaki MO çözeltilerinin absorbands değerinden daha düşük olduğu gözlemlendi. Başlangıçtaki absorbands değeri ile muameleden sonraki absorbands değerleri arasındaki fark, o polimerin tutmuş olduğu MO moleküllerinin miktarını vermektedir. Muameleden sonraki MO çözeltilerinin ölçülen absorbands değerleri kalibrasyon grafiğinin (Ek Şekil 43) denkleminde yerine yerleştirildiğinde MO çözeltilerinin derişimi hesaplanmış oldu. Buna göre, başlangıçtaki MO çözeltileri ile muameleden sonraki MO çözeltilerinin derişimleri arasındaki fark, o polimerin tutmuş olduğu MO derişimine eşittir. Buradan da tutulan MO derişimi mol cinsinden hesaplandı. Elde edilen veriler Eşitlik (17)’de yerine konulduğunda P35, P30, P13 ve P07 kodlu yıldız-şekilli ve PD = 60 ve 7 olan lineer PEO-*b*-P*t*BA

polimer moleküllerinin kaç adet MO molekülünü tuttuğu bulundu. Ek Tablo 8’de yıldız-şekilli (P35, P30, P13 ve P07) ve lineer (PD = 60 ve 7) PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Ek Tablo 8’de verilen sonuçlara göre her bir yıldız-şekilli ve lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimer molekülü tarafından tutulan MO molekülü sayısının 1 ile 4 arasında değiştiği görülmektedir. Yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için P07 kodlu polimer haricindeki diğer polimerlerin tuttuğu molekül sayısının 2 olduğu görülmüştür. Buna göre, yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin PtBA blok uzunluğu azaldığında her bir polimer molekülünün tuttuğu MO molekülü sayısının da azalması, Ek Şekil 41’de verilen absorbans spektrumunun sonucu ile uyuşmamaktadır. Aynı şekilde, lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimer moleküllerinin her birinin tuttuğu MO molekülü sayısının yıldız-şekilli blok kopolimerlerin (P35, P30, P13 ve P07) her birinin tuttuğu MO molekülü sayısına eşit ya da daha fazla olması, Ek Şekil 41’deki absorbans sonuçlarına tamamen zıttır. Bunun açıklaması şu şekilde yapılabilir: Yıldız-şekilli ve lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için PtBA blok uzunluğu arttıkça tutulan MO’ın derişimi polimer molekülünde artan sterik engellerden dolayı azalmaktadır. Buna karşılık, PtBA blok uzunluğu fazla olan polimer molekülleri daha fazla sayıda MO molekülü tutmaktadır. Bu durum, polimer moleküllerinin çözelti ortamında bir araya gelip kümelenme yaparak miseller oluşturduğunu ve oluşan bu misellerin daha fazla sayıda MO molekülü tutulmasına neden olduğunu ispatlamaktadır. Örneğin, P07 kodlu PEO-*b*-PtBA polimer, Ek Şekil 41’deki spektrum sonucuna göre diğer yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlere göre en fazla sayıda MO molekülünü tutmuştur. Fakat Ek Tablo 8’deki sonuca göre her bir P07 kodlu PEO-*b*-PtBA polimer molekülü sadece 1 adet MO molekülü tutabilirken, diğer yıldız-şekilli blok kopolimerler (P35, P30 ve P13) 2’şer adet MO molekülü tutmuşlardır. Gerçekte, P07 kodlu PEO-*b*-PtBA polimer molekülleri çözelti halinde iken bir araya gelerek miseller oluşturmuş ve böylece oluşan bu miseller beklenenden daha fazla sayıda MO molekülünün tutulmasına neden olmuştur. Bu durumda MO molekülleri aynı zamanda, miseli oluşturan polimer moleküllerinin arasına da girmektedir.

### 3.10. DLS ile PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin dinamik ışık saçılması metoduyla değişik polariteye sahip çözücüler içerisindeki misel oluşturabilme özellikleri incelendi. Bu amaçla Ek Tablo 1’de verilen P13, P25, P30 ve P50 kodlu blok kopolimerler dinamik ışık saçılması metoduyla çalışıldı.

Suyun polaritesine (suyun polaritesi: 1) göre DLS çalışmalarında kullanılan çözücülerin bağlı polariteleri, tetrahidrofuran (THF) için 0.207, aseton (Ac) için 0.355 ve metanol (MeOH) için 0.762’dir [118]. Bu durumda polarite sıralaması şu şekildedir: THF < Ac < MeOH. Literatüre göre [119] poli(*tert*-butil akrilat) bütün bu çözücülerde çözünürken, poli(etilen oksit) metanol içinde iyi çözünmektedir. Ayrıca polimerler dimetil sülfoksit (DMSO) ve su içerisinde, sahip oldukları PtBA bloklarından dolayı çözünmezler.

Farklı çözücülerde polimerlerin sahip oldukları hidrodinamik yarıçaplar ( $R_h$ ) Ek Tablo 9’da verilmektedir. Farklı PEO-*b*-PtBA blok kopolimer derişimleri için elde edilen  $R_h$  değerlerinin ortalaması alınarak her bir polimer için  $R_h$  değeri bulundu. P13, P25, P30 ve P50 kodlu PEO-*b*-PtBA polimerlerin THF içinde tek molekülleri bulunmazken, oluşan misellerin  $R_h$  değerleri 108–116 nm arasındadır. Aseton içinde sadece P30 ( $R_h = 3.0$  nm) ve P50 ( $R_h = 4.2$  nm) polimerlerin tek molekülleri varken, bütün polimerler için görülen misellerin  $R_h$  değerleri 116–150 nm arasındadır. Son olarak metanol içinde bütün polimerler için,  $R_h$  değerleri 2.8–3.9 nm arasında değişen tek moleküller ve 97–117 nm arasında değişen miseller bulunmaktadır. Görüldüğü üzere, çalışılan derişim aralığında ( $1.25\text{--}10$  mg.mL<sup>-1</sup>) büyüklük dağılımları derişimden bağımsızdır. Buna karşılık, bazı durumlarda bimodal (iki pike sahip) olan büyüklük dağılımlarında polimer derişimi piklerin şiddet oranlarını etkilemiştir.

Ek Tablo 9’da tek molekül için verilen  $R_h$  değerleri, çözücü içinde birbirinden bağımsız şekilde bulunan polimer moleküllerinin  $R_h$  değerlerini göstermektedir. Misellerin  $R_h$  değerleri ise, çözelti içerisinde bağımsız moleküller dışındaki bütün polimer moleküllerinin kümelenerek yumak halini aldığında sahip oldukları  $R_h$  değerleridir. Tablodan da görüldüğü gibi, polimerlerin hepsi THF içerisinde, P13 ve P25 kodlu polimerler ise aseton içerisinde sadece miseller oluşturmuş ve çözelti içerisinde bağımsız polimer molekülü kalmamıştır. Tablodaki değerlere göre farklı çözücülerdeki her bir polimerin çözücü içerisindeki büyüklük dağılımları Ek Şekil 44’de ve buna bağlı olarak korelasyon (ilişki) fonksiyonları Ek Şekil 45’de verilmektedir. Misellerin sahip olduğu

şeklin ve büyüklüğün bulunabilmesi için daha detaylı araştırmalar gerekmektedir. Bunun için özellikle cryo-TEM cihazı ile çözelti fazında ani şekilde dondurulan polimerlerin görüntüleri alınmaktadır.

Ek Tablo 9'daki değerlere göre Ek Şekil 44 ve 45 incelendiğinde şu sonuçlar elde edildi: Çalışılan bütün polimerler THF içerisinde büyük miseller oluşturdular. Bunun nedeni, THF'in PEO bloğu için zayıf, P*t*BA bloğu içinse iyi bir çözücü olmasıdır. İlginç bir şekilde, oluşan misellerin büyüklükleri P*t*BA blok uzunluğuna ve polimer derişimine bağlı değildir. Aseton P*t*BA blok kopolimer için iyi bir çözücüdür. Polimerler aseton içerisinde bir araya gelerek miseller oluştururlar ama bu misellerin büyüklüğü THF içerisinde olduğundan biraz daha fazladır. P30 ve P50, Ek Şekil 44'de de görüldüğü gibi, iki pik göstermektedir. Bu piklerden 1–10 nm arasında olanlar çözeltideki bağımsız molekülleri, 10–1000 nm arasındaki pikler ise miselleri göstermektedir. Pikler incelendiğinde P*t*BA bloklarının aseton içinde THF'e oranla daha fazla genişlediği ve blokların uzunluğu arttıkça daha iyi çözüldükleri anlaşılmaktadır. Ayrıca, metanol içerisindeki tek moleküllerin diğer çözücülerdeki tek moleküllere oranla daha fazla olduğu görüldü. Bunun nedeni de, metanolün PEO için iyi bir çözücü olmasıdır. PEO metanolde çözüldüğü için her bir polimer molekülü birbirinden ayrılmaya başladı ve misellerin boyutu küçüldü. Buna karşılık, THF ve aseton içerisinde blok kopolimerin sadece P*t*BA kısımları iyi çözüldüğünden polimer molekülleri kümelenerek yumak halini aldı.

Toluen referans alınarak yapılan normalize (bağıl) saçılma şiddetleri bütün polimerler için Ek Şekil 46'da verilmektedir. Yüksek saçılma şiddeti, misellerin birikiminin daha fazla olduğunu göstermektedir. Yani, miselin büyüklüğü arttıkça saçılan ışığın şiddeti de artmaktadır.

Ek Şekil 46'ya göre en yüksek saçılma şiddetine sahip polimer olan P13 en düşük molar kütleyle sahiptir ve en büyük misel sayısına ( $N_{agg}$ ) sahip olmalıdır.  $N_{agg}$  değerleri statik ışık saçılması (SLS) metoduyla bulunabilmektedir ve tekil büyüklük dağılımına sahip misellerin molar kütlelerini vermektedir. Saçılma şiddetleri seyrelmeye bağlı olarak azalır, fakat  $R_h$  değişmediği için şiddetteki azalmanın nedeninin çözeltideki misel sayısındaki azalma olduğunu kabul edebiliriz. Ek Şekil 46'daki grafiklerden de görüldüğü üzere, her bir çözücü için polimerlerin P*t*BA blok uzunluğu arttıkça normalize saçılma şiddetlerinin azalması gerekirken, grafiklerde lineer bir azalma söz konusu değildir. Yani aslında çalışılan blok kopolimerler için normalize saçılma şiddetleri şu şekilde değişmelidir: P13 > P25 > P30 > P50. Yaptığımız çalışma sonucunda, blok uzunluklarının

normalize ışık saçılması şiddetlerine herhangi bir etkisi olmadığı anlaşıldı. Bunun nedeninin, blok kopolimerlerin P<sub>t</sub>BA blok uzunluklarının birbirinden yeterince farklı olmaması olduğu düşünüldü. Ayrıca, DLS ile yapılan normalize ışık saçılması çalışması sonucunda bulunan misel sayısının ( $N_{agg}$ ) yeterince hassas olmadığı, daha kesin  $N_{agg}$  değerlerinin SLS çalışmalarıyla elde edilebileceği de bilinmektedir.

P30 Kodlu polimer için büyüklük dağılımları ve piklerin şiddeti Ek Şekil 47(A)'da gösterildiği gibi polimer derişimine bağlıdır. Seyrelmeye bağlı olarak büyük misellerin büyüklüğü azalmakta ve küçük türlerin yoğunluğu artmaktadır. Bu da çözelti seyreltildiğinde büyük misellerin parçalandığını gösterdi. Derişimi  $1.25 \text{ mg.mL}^{-1}$  olan polimer çözeltilerinin DLS sonuçları Ek Şekil 47(A)'da gösterilmedi, çünkü bu derişimde çözelti sonuç elde edilemeyecek kadar bulanık oldu.

Gerçekte derişim arttıkça büyük misellerin büyüklüğü artmalı, böylece  $R_h$  da artmalı ve (Şiddet) - ( $R_h$ ) grafiklerinde büyük misellere ait pikler sağa doğru kaymalıdır. Bağımsız tek moleküllerin pikinin yeri ise değişmemelidir, çünkü bağımsız molekül sayısı artsa bile ışık saçılmasını etkilememektedir. Ek Şekil 47(A)'ya göre büyük misellerin piklerinin yerleri derişiminin değişmesiyle değişmedi. Bu durum misellerin büyüklüğünün derişimle bir ilişkisi olmadığını gösterdi. Şekle göre, bağımsız moleküllerin  $R_h$  değerleri 3–5 nm arasında iken, büyük misellerinki 100–200 nm arasındadır. Piklerin büyüklüğü ise, bağımsız moleküller ile misellerin miktarları hakkında bilgi vermemektedir. Büyük miseller çözeltideki tüm moleküllerin % 5'ini bile oluştursa, büyük miseller daha fazla ışık saçılmasına neden oldukları için pik daha büyük çıkacaktır. Buna karşılık, tek moleküller çözeltilinin % 90-95'ini bile oluştursa küçük moleküller daha az ışık saçılmasına neden olacakları için pik küçük çıkacaktır.

Metanol, hem PEO hem de P<sub>t</sub>BA blokları için iyi bir çözücüdür. Eğer metanol, su gibi bir çözücüyle beraber kullanılırsa (örneğin, metanol:su oranı 8:2) P<sub>t</sub>BA kısımları çöker. P30 dışındaki bütün polimerler metanol içinde bimodal dağılım gösterdi. Metanol içindeki P30 için görülen pik sadece tek moleküller ya da küçük misellerden ileri gelen piktir. P30 dışındaki diğer polimerler için büyük misellerin büyüklüğü THF ve aseton içindekinden daha küçük oldu. P50 için büyük ve küçük türlerin yoğunluk oranları metanol içindeki derişime göre Ek Şekil 47(B)'de verilmektedir. Fakat bu grafik P30 için, asetonla elde edilen grafik (Ek Şekil 47(A)) kadar düzgün değildir. Bu sonuç, seyrelmeyle beraber P50 misellerinin metanol içinde parçalandığını gösterdi. Uygun derişimde P50 metanol içinde bir araya gelerek miseller oluşturur, buna karşılık P30 misel oluşturmaz, çünkü P50



daha fazla molar kütleyle sahiptir. Böylece P30'a göre metanol içinde daha düşük kritik misel derişimine (cmc) sahiptir.

Sonuç olarak, bütün polimerler en az polar olan THF içinde sadece miseller halinde bulundu. Çözücünün polaritesi arttığında tek moleküller veya daha küçük miseller çözelti içinde daha büyük türlerle birlikte. Ampifilik yıldız-şekilli blok kopolimerler misel oluşturma kapasitesine sahip olur, çünkü polimerlerin kolları birbirinin içinden geçerek kolaylıkla yeniden düzenlenebilir. Bu durumun, Hyperchem programı ile elde edilen sonuçlara uyumlu olduğu görüldü. Hyperchem programı ile, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için elde edilen optimize geometrilerde PtBA blokların uzunluğu arttıkça kolların birbirinin içinden geçerek yumak görünümüne sahip oldukları görüldü.

### 3.11. DLS ile PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerlerin Kloroform İçindeki Misel Özelliklerinin İncelenmesi

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin önceki UV-Vis çalışmalarında çözücü olarak kloroform kullanıldığı için, karşılaştırma yapabilmek amacıyla DLS çalışmaları kloroform içinde de tekrarlandı. Ancak kloroform, ışık saçılması denemelerinde genellikle pek kullanılmayan bir çözücüdür. Buna karşılık, kloroform ile yapılmış bazı ışık saçılması çalışmaları literatürde mevcuttur [98]. Işık saçılması çalışmalarında kloroformun pek kullanılmamasının nedeni, kloroformun kendi ışık saçılma şiddetinin fazla olmasıdır. Çözücünün yüksek saçılma şiddetine rağmen, yüksek polimer derişimlerinde çalışılınca düzgün sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu sefer de yüksek polimer derişimlerinden dolayı çözeltilerin bulanıklaşması sorunu ortaya çıkmaktadır. Bizim çalışmamızda, bütün polimerler için kloroform içerisinde bulanıklaşmanın görülmediği yüksek derişimde çözeltiler hazırlandı. Böylece mümkün olduğunca düzgün DLS sonuçları elde edilmeye çalışıldı.

Yapılan çalışmalarda polimer çözeltilerinin normalize saçılma şiddetleri diğer incelenen çözücülerde olduğu gibi  $P13 > P25 > P50 > P30$  şeklinde azaldı. THF, Ac ve MeOH içinde olduğu gibi PEO-*b*-PtBA polimerler kloroform içerisinde de miseller oluşturdular. Çalışılan diğer çözücülerle polariteler karşılaştırıldığında polarite sıralaması şu şekildedir:  $THF < CHCl_3 < Ac < MeOH$ . Buna karşılık yıldız-şekilli polimerlerin çözelti

özellikleri sadece çözücünün polaritesine değil, aynı zamanda çözücülerin PEO merkezle hidrojen bağı yapabilme kapasitelerine de bağlıdır.

Bütün polimerlerin kloroform içerisinde değişik derişimler için elde edilen DLS sonuçlarına göre oluşan misellerin büyüklük dağılımları Ek Şekil 48'de ve 49(A)'da verilmektedir. En açık ve net şekilde sadece P13 yüksek polimer derişiminde ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) bimodal büyüklük dağılımı verdi. Bimodal büyüklük dağılımı çözelti içinde farklı büyüklükte 2 farklı misel oluştuğunu gösterdi. Şekilden de görüldüğü gibi, P13 için küçük misellerin büyüklüğü 80–90 nm, büyük misellerinki ise 200–600 nm arasındadır. Monomodal olan diğer misellerin büyüklükleri genel olarak 80–1000 nm arasında değişmektedir. Bu da polimer moleküllerinin kloroform içinde bir araya gelip büyük miseller oluşturduğunu ve böylece ortamda hemen hemen hiç bağımsız tek molekül kalmadığını gösterdi. P50'nin çözeltisi ise bulanık olduğu için elde edilen bimodal büyüklük dağılımının güvenilirliği şüphelidir. Buna karşılık,  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ 'lik polimer derişimlerinde farklı polimerlerin büyüklük dağılımları ve korelasyon fonksiyonları arasındaki fark oldukça küçüktür (Ek Şekil 49(B)).

Ek Şekil 50'deki büyüklük dağılımlarına göre çalışılan diğer çözücülere göre en büyük miseller kloroform içerisinde oluştu. Daha önce literatürde [120] belirtildiği gibi, PEO kloroform içinde bükülebilir. Bu nedenle merkez bloğun bükülmesi büyük misellerin oluşmasına neden olabilir.

Aynı derişimde ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) bütün polimerlerin THF, Ac, MeOH ve  $\text{CHCl}_3$  içindeki çözeltilerinin büyüklük dağılımları karşılaştırıldığında (Ek Şekil 50) sadece P13 için bimodal dağılım görüldü. Yani molekül ağırlığı en küçük olan polimer hem tek molekül hem de miseller halinde bulundu. Diğer polimerler ise kloroform içinde Hyperchem programı ile gösterilen sonuçlara uyumlu olarak misel halini almakta ve kollar birbiri içine geçmektedir. Buna göre, moleküller bir araya gelerek büyük miselleri oluşturmuşlardır.

### **3.12. DLS ile Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin Misel Özelliklerinin İncelenmesi**

Poli(etilen oksit) (PEO) merkez ve poli(akrilik asit) (PAA) kabuklu, 5-kollu ve yıldız-şekilli ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin DLS çalışmaları yapıldı. Bunun için Ek Tablo 1'de verilen 2 farklı PEO-*b*-PAA blok kopolimerin hidrolizi ile elde

edilmiş PEO-*b*-PAA blok kopolimerler üzerinde çalışıldı. Tablo 8, çalışılan çift-hidrofilik blok kopolimerlerin bileşimlerini ve molekül ağırlıklarını vermektedir. Bu çalışmada çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin çözelti özellikleri belli bir polimer derişiminde pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak literatüre uygun olarak araştırıldı [6, 112, 121, 122].

Tablo 8. Polimer örneklerinin özellikleri

Polimer	% Dönüşüm	$M_n$	HI	PEO:PtBA (PAA)
P13	13.3	10700*	1.29	9:13
Hidrolizden sonra P13 (hesaplanan)		6700		
P30	30.4	21600*	1.29	9:30
Hidrolizden sonra P30 (hesaplanan)		12800		

\* <sup>1</sup>H-NMR ile bulunan değerler

PEO ve PAA'ın blok kopolimerlerinin kendiliğinden kompleksleşmesi düşük pH değerlerinde karboksilik ve eter oksijenleri arasındaki hidrojen bağları nedeniyle söz konusudur. pH'a ilave olarak bu blok kopolimerlerin çözelti özellikleri iyonik şiddet, polimer derişimi ve sıcaklıktan etkilenir. Bu çalışmada polimer derişimi ( $1.0 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) ve iyonik şiddet ( $0.014 \pm 0.005 \text{ M}$  ve  $0.1 \text{ M}$ ) sabit veya hemen hemen sabit tutuldu. Böylece pH ile sıcaklığın, farklı blok oranlarına ve molekül ağırlığına sahip çift-hidrofilik yıldız blok polimerlerin kendiliğinden-kompleksleşmesi üzerine olan etkisi incelendi.

PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler saf suda çözünmediler, fakat az miktarda NaOH ilave edilerek çözünmeleri sağlandı. Çözeltilerin pH değerleri NaOH veya HCl kullanılarak istenilen değerlere ayarlandı. pH ayarlandıktan sonra ( $I = 0.014 \text{ M}$ ),  $\lambda = C_S/C_{PE} \approx 1$  veya  $>1$ 'dir. Burada  $C_S$  tuz derişimi ve  $C_{PE}$  polielektrolit derişimidir. Bu, Förster ve arkadaşları [123] tarafından tanımlandığı şekilde bir geçiş sistemi olarak düşünülmektedir. Bu sistemde, çözeltinin iyonik şiddeti azaldığında moleküllerin hidrodinamik uyumsuzluğu söz konusu olur ve moleküller hızlı ve yavaş olarak iki difüzyon yöntemi ile ayrılır. Yavaş difüzyon yöntemi, moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimlerden etkilenir. Bu yüzden çalışmamızda,  $I = 0.1 \text{ M}$  olan ( $\lambda = C_S/C_{PE} \gg 1$ ) çözeltileri araştırdık.

En düşük pH değerlerine sahip çözeltiler, yani pH'ı 2.52 olan P30 ve pH'ı 2.49 olan P13, HCl ilave edildikten sonra bulutlu bir görünüm aldı, bu da kompleksleşmeyi ve

muhtemel bir misel oluşumunu işaret etti. Buna karşılık, bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra, çözeltiler yeniden berraklaşmaya başladı. Çıplak gözle hiçbir çökme görülmedi, fakat saçılma şiddeti çözücünününe yakın olduğu için pH 2.49'da P13 polimerinin zaten çöktüğü gözlemlendi. P13 polimer çözeltisi pH 2.79'da şırıngadan geçene kadar çöktü.

PEO-*b*-PAA blok kopolimer örnekleri pH ayarlandıktan sonra 0.45 µm Millex-HV (Millipore) filtrelerden süzüldü. Bir gece bekletildikten ve tuz ilavesinden sonra süzme işlemi yapılmadı. Düşük pH değerli ( $\leq$  pH 3.5) P30 çözeltileri süzme işleminden sonra saçılma şiddetlerini tekrar kazandılar, bu da yıldız polimerlerin moleküller arası komplekslerinin süzme işlemi ile kırıldığını ve bekletildikten sonra bu komplekslerin tekrar oluştuğunu gösterdi. Saçılma şiddetlerinde artık hiçbir değişiklik olmadığında veriler toplandı. İki hafta boyunca bekletildiğinde, P30 polimerin düşük pH'daki ( $\leq$  pH 3.5) çözeltileri çöktü. Bunun nedeni de PAA birimleri arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarıdır. P13 polimer olması durumunda, pH 3.61'de düşük iyonik şiddete sahip kompleksler süzme işlemi ile çözeltiden ayrıldı, böylece saçılma şiddeti fark edilir bir şekilde azaldı ve zamanla da değişmedi. Bu nedenle, pH 3.61'deki veriler süzülmeden çözelti örneklerinden elde edildi. Yukarıda belirtilen gözlemler sonucunda kritik çökme noktaları pH 3.5'un altında hem PEO-*b*-PtBA hem de çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin bloklarının oranına bağlıdır.

### **3.12.1. Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin DLS Sonuçlarına pH ve Tuzun Etkisi**

P13 ve P30 (Ek Tablo 1) kodlu polimerin hidrolizi ile sentezlenen PEO-*b*-PAA polimer çözeltilerinin normalize ışık saçılma şiddetleri Ek Şekil 51'de verilmektedir. Polimerlerin düşük pH değerlerinde ve yüksek iyonik şiddette, yani daha yüksek tuz derişiminde kompleks oluşumu artacağından saçılma şiddeti de artacaktır. P13 polimeri için, saçılma şiddetleri iyonik şiddetten bağımsız iken, pH 3.52'deki P30 polimer çözeltisinin daha yüksek iyonik şiddetteki saçılma şiddetinde hiçbir artış gözlenmedi. P30 polimerin bu davranışının nedeni muhtemelen çözeltideki kısmi çökmedir, çünkü tuz ilave edilmeden önce saçılma şiddeti fazla değildi ve örnek çalkalandığında lazer ışığı altında hiçbir çökme gözlenmedi. Ek Şekil 52'de verilen büyüklük dağılımlarına göre, çözelti içerisinde genellikle büyük miseller bulunmaktadır. Saçılma şiddeti düşük

olduğunda, çözültideki misellerin dağınık ve serbest bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir. Ek Şekil 52'den de görüldüğü üzere, düşük pH'larda ( $\leq 3.61$ ) sadece büyük miseller söz konusudur. pH değerleri arttığında büyük misellerin yanı sıra tek moleküllerin de ortamda bulunduğu görülmektedir. Bu da pH azaldıkça kompleks oluşumunun arttığını tekrar göstermektedir.

Farklı pH ve iyonik şiddet değerlerinde her iki polimer için CONTIN [124] tarafından verilen büyüklük dağılımları Ek Şekil 52'de, bununla ilgili olarak difüzyon katsayıları (D) Ek Şekil 53'de verilmektedir. Çalışılan her iyonik şiddette iki difüzyon katsayısı elde edildi. Bu davranış, Holappa ve arkadaşlarının [125] üzerinde çalıştığı PAANa-*b*-PEO dallanmış blok kopolimerdekine benzer bir davranıştır. Yazarlar lineer polielektrolitlerdeki gibi yavaş difüzyonun söz konusu olduğu yönteme, yani elektrostatik etkileşimlerin neden olduğu geçici kümelenmelere dikkati çekmişlerdir. Her iki polimer için gözlemlenen oldukça hızlı difüzyon olayı dallanmış polimerin jellenme halini işaret eder, bu bizim çalışmamızda yıldız-şekilli polimerin jellenme halidir. Jellenme hali polielektrolitlerin bir özelliğidir ve polimerin birbirine dolanmış kısımlarındaki yer değiştirebilen bölgelerde görülen düzensiz değişimler sıcaklığın artışıyla artar [123].

Düşük pH'da polimerlerin çökmesi, büyük misellerin oluşumu ve hızlı difüzyon olayının ortadan kalkması ile söz konusu olur. Büyük miseller moleküller arası kompleksleşmeyi gösterir. Bu, aynı zamanda düşük pH'daki çökmenin de nedenidir. Çökmenin olduğu pH değeri PAA:PEO oranına bağlıdır. P30 başlangıçta düşük pH değerlerinde P13'den daha iyi çözünmektedir, fakat daha sonra muhtemelen misellerin yüzeyindeki PAA birimleri arasındaki moleküller arası kompleksleşmeden dolayı çökmektedir.

### **3.12.2. DLS Sonuçlarına göre Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimer Misellerin Şekli**

5-Kollu ve yıldız-şekilli çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerler için oluşan komplekslerin şekli DLS sonuçlarına göre incelendi.  $q^2$  (saptama açısı veya saçılma dalga vektörü) ile ilişkili  $\Gamma/q^2$  ( $\Gamma$ : Gevşeme oranı olup difüzyon katsayısı ile ilişkilidir) değerlerinin analizi sonucunda elde edilen rotasyonel hareket komplekslerin şekli hakkında bir bilgi verebilmektedir. Ek Şekil 54, düşük pH değerlerinde sadece P30 için elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu sonuçlar Gohy ve arkadaşlarının [125] pH 1'de

PEO-*b*-PMAA için gözlemlenen sonuçlarıyla uyumludur. pH 2.49'da  $\Gamma/q^2$  değeri  $q^2$ 'den neredeyse bağımsızdır. Bu sonuç komplekslerin küresel şekle sahip olduklarını göstermektedir. Buna karşılık, az oranda yüksek pH'larda (pH = 3.52)  $\Gamma/q^2$  değeri  $q^2$ 'nin bir fonksiyonu olarak arttı ve bu da küresel olmayan misel şeklini gösterdi. Bu farklılık çökmeden hemen önce çözelti içindeki misellerin sıkışmasından ileri gelmektedir.

Khousakoun ve arkadaşları [127] PAA-*b*-PEO kopolimerlerin miseller oluşturmasını pH 7'de TEM (Geçişli Elektron Mikroskobu) ile incelemişler ve bizim çalışmamızda kullandığımızdan daha yüksek polimer derişimlerinde küre ve içi oyuk kapsül şeklinde miseller gözlemlemiştirlerdir. Yazarlar çalışmalarında misellerin dayanıklılıklarının pH ve tuz derişimine bağı olduğunu ifade etmişlerdir. Buna göre yüksek tuz derişimlerinde (> 0.5 M) misellerin kırılmasından dolayı  $R_h$  değerleri azalmakta ve saçılma şiddetleri azalmaktadır. Bizim çalışmamızda polimerlerdeki AA birimlerin önemli bir kısmı iyonize edildiğinde sınırlı bir pH aralığında kararlı miseller gözlemlendi. Ayrıca, PEO bloğun çözünürlüğü tuz derişimine bağıdır ve bu da misel oluşumunu etkilemektedir.

### 3.12.3. Çift-Hidrofilik PEO-*b*-PAA Blok Kopolimerlerin DLS Sonuçlarına Sıcaklığın Etkisi

Hidrojen bağıları sıcaklığa karşı hassastır ve 40 °C'in üzerindeki sıcaklıklarda kırılırlar. Bu nedenle, polimer çözeltileri düşük pH'larda ısıtıldığında yıldız polimerlerin kendiliğinden-kompleksleşmesi üzerinde bilgi sahibi olunması mümkün olabilmektedir. Her iki polimerin iki farklı pH değerlerinde ve düşük iyonik şiddette elde edilen ısıtma deneylerinin sonuçları Ek Şekil 55 ve 56'da verilmektedir. Hızlı difüzyonun hidrodinamik yarıçap ( $R_h$ ) üzerine etkisi önemsiz olduğu için,  $R_h$  değerleri yavaş difüzyona bağı büyüklük dağılımlarından hesaplandı. Literatürlere göre [125, 126], bir PMAA-*b*-PEO blok kopolimer için gözlemlenen tipik bir ısıtma eğrisi, hidrojen bağılarının kırılması ve bunu takiben misellerin yeniden düzenlenmesinden dolayı hem  $R_h$  hem de saçılma şiddeti değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Literatürde üzerinde çalışılan yöntemde hidrofobik PMAA bloklar misellerin merkezini oluşturmaktadır. Bizim çalışmamızdaki yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerde, hidrofobik özelliğin böyle bir etkisi olmadı ve PEO-*b*-PAA blok kopolimerin sahip olduğu yıldız-şekilli yapı konformasyonel olarak yeniden düzenlenmeleri güçleştirdi.

Yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA örneklerin ısıtılması saçılma şiddetlerinde bir azalmaya neden oldu. Bunun sonucu olarak yüksek pH değerlerinde (P30 için pH 5.4 ve P13 için pH 5.14) misellerin  $R_h$  değerlerinde de bir azalma görüldü. Bu pH aralığında zaten bazı hidrojen bağları mevcuttur.  $R_h$ 'daki azalma moleküller arası hidrojen bağlarındaki kırılma ve yıldız polimerlerin hareketliliğindeki artış ile ilişkilidir, bu da misel sayısında azalmaya neden olabilmektedir. Hem  $R_h$  hem de saçılma şiddetine sıcaklığın etkisi, kompleksleşmeyen PAA'in çözünebilme etkisinden dolayı daha büyük PAA:PEO blok oranına sahip olan P30 için daha fazla söz konusu oldu. Bu aynı zamanda P30'un P13'e oranla daha küçük misellere sahip olmasının nedeni de olabilmektedir.

Düşük pH değerlerinde (P30 için pH 3.52 ve P13 için pH 3.61) her iki polimerin misellerinin büyüklükleri, yüksek hidrojen bağı derecesinden dolayı yüksek pH değerlerinde sahip olduklarından daha küçüktür. İlginç bir şekilde, P30'un misellerinin  $R_h$  değerleri ısıtma ile beraber, saçılma şiddetindeki büyük oranda azalmaya rağmen sabit kaldı. Bu durum, misellerdeki hidrojen bağlarının kırılması ile başıboş misellerin oluşmasından dolayı olabilmektedir. P13'ün  $R_h$  değeri ısıtma ile beraber artar ve saçılma şiddetindeki azalmadan daha az bahsedilir.  $R_h$ 'daki artışın açıklaması şöyle yapılabilir: Düşük pH'larda sıcaklık artırılınca hidrojen bağları kopar ve başıboş miseller oluşur, böylece saçılma şiddetleri düşer. Ancak, düşük pH'larda kırılan miseller hemen bir araya gelerek hidrojen bağlarını tekrar kurarlar ve böylece  $R_h$  değerleri fazla değişmez. Buna karşılık, düşük pH değerlerinde her iki polimer için  $R_h$  değerlerinin gözlemlenen sıcaklığa bağımlılığının gerçek nedeni tam olarak açıklanamamıştır.

Isıtma deneylerinin sonuçları Khouzakoun ve arkadaşları [127] tarafından rapor edilenden farklıdır. Rapora göre uzun PEO graft bloklara sahip PAA-*g*-PEO kopolimerler için sıcaklığa olan bağımlılık PMAA-*b*-PEO blok kopolimerler ile benzerdir. Eğer PEO graft bloğu kısa ise, sıcaklığa bağımlılık söz konusu olmamıştır. Bizim elde ettiğimiz farklı sonucun bir diğer açıklaması, bizim çalışmamızda çok düşük polimer derişimleri ve daha düşük pH değerlerinde çalışılmış olmasındandır. Aynı zamanda, 5-kollu PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin farklı yapısı PEO ve PAA kısımların ayrılmasına izin verir ve böylece molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları arasındaki denge daha önce çalışılmış olan literatürdeki graft kopolimerlerle gözlemlenenden farklıdır.

### 3.13. PEO-*b*-PtBA Blok Kopolimerin Konformasyonel Analiz ve DLS Sonuçlarının Karşılaştırılması

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin (P13, P30, P25 ve P50, Ek Tablo 1) HYPERCHEM 7.5 programı kullanılarak yapılan konformasyonel analiz sonuçlarına göre OPLS metodu elde edilen molekül çapları ( $R$ ) ile bu polimerlerin çözelti fazında oluşturdukları misellerin DLS yöntemi ile bulunan hidrodinamik yarıçapları ( $R_h$ ) arasındaki ilişki incelendi. Hyperchem programı ile OPLS metodu kullanılarak elde edilen sonuçlar Ek Tablo 6'da verilmektedir. Ancak, bilindiği gibi OPLS metodunda belli bir çözücüden bahsetmek imkânsızdır çünkü bu metot, hesaplamaları o molekül için ideal olan çözücüye göre yapmaktadır ve tek bir polimer molekülünün çapını vermektedir. Buna karşılık DLS yöntemi ile, kullanılan her bir çözücü için polimerlerin  $R_h$  değerleri ayrı ayrı elde edilmektedir. Bu nedenle THF, Ac ve MeOH içindeki misellerin DLS yöntemi ile bulunan  $R_h$  değerlerinin (Ek Tablo 9) ortalaması alındı. Böylece P13, P25, P30 ve P50 kodlu PEO-*b*-PtBA polimerleri için ortalama  $R_h$  değerleri ( $R_{h,ort}$ ) bulundu. Kloroform ile bulunan sonuçlar  $R_{h,ort}$  değerinin bulunması için kullanılmadı, çünkü daha önce de bahsedildiği gibi kloroformun kendi ışık saçılma şiddeti fazla olduğu için kloroform ile elde edilen sonuçlarda bir takım sapmalar olabilir.

P13, P25, P30 ve P50 kodlu PEO-*b*-PtBA polimerleri için, Hyperchem programı ile elde edilen tek moleküllerinin çapları ( $R$ ) ve DLS yöntemi ile oluşan misellerin  $R_{h,ort}$  değerleri karşılaştırılarak çözücü içinde oluşan misellerin ortalama olarak kaç adet polimer molekülünü içerdiği hesaplandı. Bulunan sonuçlar Ek Tablo 10'da verilmiştir. Tablodaki sonuçlara göre, çözelti fazında oluşan misellerinin sahip olduğu PEO-*b*-PtBA polimer molekülünün sayısı ortalama olarak P13 için 23, P25 için 25, P30 için 34 ve P50 için 25'dir.



#### 4. SONUÇLAR

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH makromolekülün her bir kolunda bulunan 5 adet –OH uç grubu 2-bromopropiyonil bromür kullanılarak  $\alpha$ -bromo ester gruplarına dönüştürülmüştür. Reaksiyon sonucunda sentezlenen PEO-Br makrobaşılatıcının karakterizasyonu  $^1\text{H-NMR}$ , MALDI-TOF ve GPC yöntemleriyle yapılmıştır. Esterleşme reaksiyonu sonucunda sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcının  $\alpha$ -bromo ester uç grupları üzerinden Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) gerçekleştirilmiştir. ATRP, çözücü (asetonitril) ortamında, CuBr / PMDETA katalizör sistemi ve *tert*-butil akrilat monomeri kullanılarak 90 °C sıcaklıkta ve azot gazı altında yapılmıştır. Böylece her bir dalın ucunda P*t*BA blokları oluşmuştur. Bu şekilde merkezde PEO bloğu ve dıştaki kabukta P*t*BA bloğu bulunan 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerler sentezlenebilmiştir. Sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu  $^1\text{H-NMR}$  ve GPC yöntemleriyle yapılmıştır.

ATRP reaksiyonu üzerindeki kinetik çalışmaları ve sonuçta sentezlenen blok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indisleri kullandığımız reaksiyon şartlarında polimerizasyonun kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Bazı ATRP reaksiyonlarında polimerizasyonun hızını düşürmek için ortama CuBr<sub>2</sub> ilave edilmiştir ve yapılan tüm reaksiyonların hız sabitleri ( $k = 3.90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} - 0.97 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) hesaplanmıştır. Sonuç olarak sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması beklenen değerlerde çıkmış ( $M_{n, \text{NMR}} = 6400 \text{ g/mol} - 34100 \text{ g/mol}$ ) ve heterojenlik indisleri ise düşük ( $\leq 1.30$ ) değerlerde kalmıştır.

Daha sonraki aşamada 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin oda sıcaklığında seçici hidrolizi ile P*t*BA blokları poli(akrilik asit) (PAA) bloklarına dönüştürülmüştür. Bu amaçla CF<sub>3</sub>COOH ve CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda sadece CF<sub>3</sub>COOH ile yapılan hidroliz reaksiyonunun başarılı bir sonuç verdiği görülmüştür. Böylece CF<sub>3</sub>COOH kullanılarak ampifilik yapıdaki PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerden çift-hidrofilik yapıdaki PEO-*b*-PAA blok kopolimerler sentezlenebilmiştir. Hidroliz reaksiyonu için elde edilen kinetik sonuçları, P*t*BA bloklarının PAA'e hidrolizinin 24 saatte başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermiştir. Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerler  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları alınarak karakterize edilmiştir.

Hidroliz reaksiyonu sonucunda sentezlenen 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin PAA bloğundaki –OH grupları metillenerek –OCH<sub>3</sub> gruplarına dönüştürülmüş ve böylece hem kloroformda çözülebilen blok kopolimerler elde edilmiş, hem de bir önceki aşamada hidroliz reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği ispatlanmıştır.

Sentezlenen bütün polimerlerin karakterizasyonları <sup>1</sup>H-NMR, MALDI-TOF (PEO-Br makrobaşlatıcı için) ve GPC yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Bunun dışında polimerlerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen termal özellik sonuçları beklenen sonuçlarla uyumlu çıkmıştır.

Sonraki aşamada, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin konformasyonel analizleri HYPERCHEM 7.5 programı kullanılarak bilgisayar üzerinde incelenmiştir. Buna göre blok kopolimerlerin gaz fazındaki (MM2 metodu ile) ve ideal çözelti fazındaki (OPLS metodu ile) optimize geometrileri elde edilmiştir. Ayrıca, polimer moleküllerinin gerilme enerjileri ( $E_{str}$ ), dihedral açıları ( $\phi$ ) ve molekül çapları ( $R$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bütün polimerlerin gaz fazındaki çapları çözelti fazındaki çaplarından daha büyük olmuştur. Gerilim enerji ( $E_{str}$ ) değerleri karşılaştırıldığında çözelti fazında gerilme enerjilerinin gaz fazındakilere oranla çok daha düşük olduğu, yani polimerlerin çözelti fazında daha kararlı bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur.

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA ve çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin çözelti içindeki misel oluşturma özellikleri değişik yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle <sup>1</sup>H-NMR metodu kullanılmıştır. Daha sonra UV-Vis spektrofotometresi ile ampifilik PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin MO'ı tutma kapasitesi incelenmiştir. Hidrofilik yapıdaki PEO merkez, yine hidrofilik yapıdaki MO'ı tutmuştur. Öncelikle değişik molekül ağırlığına sahip polimerlerin her biri için değişik derişimdeki çözeltiler hazırlanıp MO çözeltisi ile temas halinde bırakıldıktan sonra UV-Vis ile absorbans değerleri bulunmuştur. Buna göre polimer derişimi arttıkça tutulan MO derişimi artmıştır. Ayrıca, aynı derişimdeki değişik PtBA blok uzunluğuna sahip ampifilik lineer ve yıldız-şekilli blok kopolimerlerin MO tutma kapasiteleri de incelenmiştir. Böylece hem lineer hem de yıldız-şekilli blok kopolimerler için PtBA kabuk bloğunun uzunluğu arttıkça artan absorbans değerlerine göre boyayı tutma kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. UV-Vis deneyleri ile son olarak değişik PtBA blok uzunluğuna sahip ampifilik blok kopolimerlerin kaç adet MO molekülü tuttuğu hesaplanmıştır. Elde edilen

sonuçlara göre, yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin P*t*BA blok uzunluğu azaldığında her bir polimer molekülünün tuttuğu MO molekülü sayısının da azaldığı anlaşılmıştır. Yıldız-şekilli ve lineer PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerler için P*t*BA blok uzunluğu arttıkça tutulan MO'ın derişimi azalmaktadır. Buna karşılık, daha önce yapılan P*t*BA blok uzunluğu-derişim deneylerinde P*t*BA blok uzunluğu fazla olan polimer moleküllerinin daha fazla sayıda MO molekülü tuttuğu gözlenmiştir. Bu zıt durum karşısında, P*t*BA blok uzunluğu az olan polimerin tek başına iken az sayıda MO molekülü tuttuğu, ancak çözelti ortamında bir araya gelip miseller oluşturduğu ve böylece oluşan misellerin daha fazla MO molekülü tutulmasına neden olduğu anlaşılmıştır.

5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin misel özellikleri THF, aseton, metanol ve kloroform içinde 1.25–10 mg/mL derişim aralığında DLS cihazı ile incelenmiştir. Polimer molekülleri en az polariteye sahip çözücü olan THF içerisinde sadece miseller oluşturmuştur. Çözücünün polaritesi arttığında çözelti içinde büyük misellerin yanında tek bağımsız moleküller ve küçük miseller de var olmaya başlamıştır. Düşük kol (P*t*BA blok) uzunluğuna sahip ampifilik blok kopolimerler misel-benzeri kümeler yapabilme kapasitesine sahiptirler, çünkü kollar kolaylıkla birbirinin arasından geçebilmekte ve yeniden düzenlenebilmektedir. Kloroform ise kendi ışık saçılma şiddeti yüksek olduğu için DLS çalışmalarında genellikle kullanılmamaktadır. Çözücü olarak kloroform kullanıldığında PEO-*b*-P*t*BA polimerlerin derişik çözeltileri çözeltiler bulanıklaşmış ve böylece ölçüm yapılamamıştır. Ölçüm yapılan çözeltiler için elde edilen sonuçlar diğer çözücülerle elde edilen sonuçlarla uyumlu çıkmıştır. Hyperchem programı ve DLS yöntemi ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişki incelenerek her bir PEO-*b*-P*t*BA polimer için çözücü içindeki misellerinin ortalama kaç polimer molekülü içerdiği hesaplanmıştır.

5-Kollu ve yıldız-şekilli çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin kendinden-kompleksleşmesi saçılma şiddetindeki ve dolayısıyla misellerin büyüklüğündeki artış gözlemlenerek düşük pH değerlerinde DLS yöntemi ile incelenmiştir. Çalışılan iki iyonik şiddette iki difüzyon yöntemi gözlenmiştir. Hızlı difüzyon yöntemi polimerlerin yıldız-benzeri yapısından dolayı ortaya çıkmıştır ve düşük pH değerlerinde kendiliğinden-kompleksleşme ve kümelenme ortadan kalkmıştır. Isıtma ise polimerlerdeki hidrojen bağlarını kırmıştır. Bu da daha yüksek pH değerlerinde saçılma şiddetinde ve misellerin büyüklüğünde bir azalmaya neden olmuştur, çünkü çözelti içindeki büyük miseller parçalanarak küçük miseller ve tek moleküller oluşmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Ampifilik (hidrofilik ve hidrofobik bloklar içeren) blok kopolimerler son zamanlarda oldukça önem kazanmışlardır, çünkü bu polimerler hem katı halde hem de çözelti fazında oldukça farklı yapısal özelliklere sahiptirler. Bu polimerler özellikle sulu çözeltiler içinde miseller veya kümelenme yapabilirler. Aynı zamanda bu polimerler bloklarının farklı çözünme özelliklerinden dolayı yüksek bir yüzey aktiviteye ve kendiliğinden-bir araya gelerek toplanabilme özelliğine sahiptirler. Tek moleküllü merkez-kabuk yapıları blok kopolimerlerden oluşan misellere oranla, çözelti içinde daha kararlı oldukları için daha günceldirler. Tek moleküllü miseller genellikle yüksek oranda dallanma noktasına sahiptirler. Ampifilik özellikteki bu miseller endüstride çoğunlukla katalizör, faz transferi ve ilaç iletimi alanlarında kullanılmaktadırlar. İlaç iletiminde kullanılan bu misellerin hidrofobik blokları genellikle merkez bloklarını, hidrofilik blokları da miselin kabuk kısmını oluşturur. Hidrofilik kabuk, hidrofobik merkez ile dış ortam arasında dengeyi sağlayan bir ara yüzey olarak davranır. Buna ilave olarak, hidrofobik merkez ilacın tutulup taşınmasını sağlayan kısımdır.

İyi-tanımlanmış yıldız-şekilli blok kopolimerlerin sentezi ise son yıllarda tek moleküllü şekillerinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Genellikle, blok kopolimerlerin kimyasal yapısı kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılarak başarılı şekilde elde edilebilmektedir. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Nitroksit-Merkezli Polimerizasyon (NMP), Tersinir Kısım-Katılma Transfer Polimerizasyonu (RAFT) bahsedilen kontrollü/yaşayan yöntemlerin karakteristik özelliklerini en iyi şekilde verebilmektedir. Bu teknikler, çok dallanmış, yıldız, graft, multiblok ve dendrimer polimerler gibi farklı moleküler yapıya sahip çeşitli polimerik materyallerin sentezinde kullanılabilir. Bütün bu polimerizasyon teknikleri arasında ATRP, (mek)akrilatlar, (met)akrilamidler ve substitue stirenler gibi çok sayıda farklı monomere uygulanabilen çok yönlü bir tekniktir. Aynı zamanda, bu teknik oldukça çeşitli başlatıcı ve çözücüyle uygulanabilir, reaksiyon şartları kısmen ılımlıdır ve polimerizasyon hızları kolaylıkla ayarlanabilir. Bu yolla, multifonksiyonel başlatıcıların kullanılması ile yıldız-şekilli yapılara sahip polimerlerin sentezi mümkündür.

Bu çalışmada, ATRP tekniği ile hidrofilik poli(etilen oksit) (PEO) merkezli ve hidrofobik poli(*tert*-butil akrilat) (PtBA) kabuklu 5-kollu ve yıldız-şekilli blok

kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde içte PEO, dışta P $\beta$ BA bloklar bulunan ters yapıda merkez-kabuk tek moleküllü miseller elde edilmiştir. P $\beta$ BA blokların hidrolizi, dış kabukta hidrofilik PAA blokların oluşumu ile sonuçlanmıştır.

DLS ile yapılan misel çalışmalarına ek olarak daha sonraki aşamalarda, 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P $\beta$ BA blok kopolimer için statik ışık saçılması (SLS) yöntemi ile çözelti içindeki misellerin misel sayısı ( $N_{agg}$ ) ve kritik misel derişimi (cmc) bulunabilir. Çözelti içindeki misellerin şekilleri özellikle cryo-TEM (soğuk-geçişli elektron mikroskobu) cihazı kullanılarak görsel olarak da tespit edilebilir.

Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerlerin PAA:PEO blok oranları ve tuz derişiminin misel oluşturma ve kritik çökme noktasına olan etkisi gelecekteki çalışmalarda incelenebilir. Eğer mümkün olursa, düşük pH değerlerinde ve yüksek tuz derişimlerinde misel sayısının saptanması da ilginç bir çalışma olabilir. Son zamanlarda ürenin, hidrojen bağlarını kırmakta sıcaklıktan daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu nedenle sonraki bir çalışma olarak, polimerlerin saçılma şiddetleri ve  $R_h$  değerleri ürenin bir fonksiyonu olarak da incelenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Allen, G. ve Bevington, J. C., *Comprehensive Polymer Science*, Vols. 1-7, Pergamon, New York, 1989.
2. Baysal, B., *Polimer Kimyası, İkinci Baskı*, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1994.
3. Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Science*, 3rd Edn., Wiley Interscience, New York, 1984.
4. Yuanli, C., Tang, Y. ve Armes, S. P., Direct Synthesis and Stimulus-Responsive Micellization of Y-Shaped Hydrophilic Block Copolymers, *Macromolecules*, 37 (2004) 9728-9737.
5. Yuanli, C. ve Armes, S. P., A Zwitterionic ABC Triblock Copolymer That Forms a "Trinity" of Micellar Aggregates in Aqueous Solution, *Macromolecules*, 37 (2004) 7116-7122.
6. Ranger, M., Jones, M. C., Yessine, M. A. ve Leroux, J. C., From Well-Defined Diblock Copolymers Prepared by a Versatile ATRP Method to Supramolecular Assemblies, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39 (2001) 3861-3874.
7. Allen, C., Maysinger, D. ve Eisenberg, A., Nano-Engineering Block Copolymer Aggregates for Drug Delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 16 (1999) 3-27.
8. Fried, J. R., *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
9. Hazer, B., *Synthesis and Characterization of Block Copolymers*, Handbook of Polymer Science and Technology, Vol. 1, N. Cheremisinoff (ed.), Dekker, New York, 1989.
10. Kumar, A. ve Gupta, R. K., *Fundamentals of Polymers*, The McGraw-Hill Companies, Singapore, 1998.
11. Folkes, M. J., *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*, Elsevier, New York, 1985.
12. Bywater, S., Preparation and Properties of Star-Branched Polymers, *Adv. Polym. Sci.*, 30 (1979) 89-116.
13. Graessley, W. W., Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems-Molecular Theories, *Adv. Polym. Sci.*, 47 (1982) 67-117.
14. Stupp, S. I., Son, S., Lin, H. C. ve Li, L. S., Synthesis of Two-Dimensional Polymers, *Science*, 259 (1993) 59-63.

15. Elias, H. -G., An Introduction to Polymer Science, VCH Publishers, New York, 1997.
16. Peebles, L. H., Molecular Weight Distribution in Polymers, Interscience, New York, 1971.
17. Billingham, N. C., Molar Mass Measurements in Polymer Science, Wiley, New York, 1977.
18. Young, R. J. ve Lovell, P. A., Introduction to Polymers, Chapman & Hall, Cambridge, 1991.
19. Elias, H. -G., Macromolecules, Vol. 2, 2nd Edn., John Wiley, New York, 1984.
20. Odian, G., Principles of Polymerization, 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York, 1981.
21. Saunders, K. J., Organic Polymer Chemistry, 2nd Edn., Chapman & Hall, London, 1988.
22. Matyjaszewski, K., Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C., 1998.
23. Matyjaszewski, K. ve Müller, A. H. E., Naming of Controlled, Living, and "Living" Polymerizations, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38, 1 (1997) 6-9.
24. Davis, A. K. ve Matyjaszewski, K., Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations, Adv. Polym. Sci., 159 (2002) 1-169.
25. Madruga, E. L., From Classical to Living/Controlled Statistical Free-Radical Copolymerization, Prog. Polym. Sci., 27 (2002) 1879-1927.
26. Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polym. Sci., 26 (2001) 337-377.
27. Kamigaito, M., Ando, T. ve Sawamoto, M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, Chem. Rev., 101 (2001) 3689-3746.
28. Hawker, C. J., Bosman, A. W. ve Harth, E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, Chem. Rev., 101 (2001) 3661-3688.
29. Pyun, J. ve Matyjaszewski, K., Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/Living Radical Polymerization, Chem. Mater., 39 (2001) 3436-3448.
30. Otsu, T., Iniferter Concept and Living Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 38 (2000) 2121-2136.

31. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. ve Hawker, C. J., Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 3904-3920.
32. Hawker, C. J., Barclay, G. G. ve Dao, J., Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 11467-11471.
33. Hawker, C. J., Barclay, G. G., Orellana, A., Dao, J. ve Devonport, W., Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, Macromolecules, 29 (1996) 5245-5254.
34. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization, Macromolecules, 30 (1997) 7348-7350.
35. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, Macromolecules, 31 (1998) 5967-5969.
36. Angot, S., Murthy, K. S., Taton, D. ve Gnanou, Y., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars, Macromolecules, 31(1998) 7218-7225.
37. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, Macromolecules, 31 (1998) 5559-5562.
38. Chong, Y. K., Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, Macromolecules, 32 (1999) 2071-2074.
39. Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A. ve Thang, S. H., Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps, Macromolecules, 33 (2000) 243-245.
40. Cuervo-Rodriguez, R., Bordegé, V., Fernández-Monreal, M. C., Fernández-García, M., Madruga, E. L., Nitroxide-Mediated Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42 (2004) 4168-4176.
41. Goto, A. ve Fukuda, T., Kinetics of Living Radikal Polymerization, Prog. Polym. Sci., 29 (2004) 329-385.
42. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. ve Hamer, G. K., Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process, Macromolecules, 26 (1993) 2987-2988.



43. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5614-5615.
44. Matyjaszewski, K., Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003.
45. Fischer, H., The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations, Chem. Rev., 101 (2001) 3581-3610.
46. Souaille, M. ve Fischer, H., Rate Enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment, Macromolecules, 35 (2002) 248-261.
47. Matyjaszewski, K., Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., 2000.
48. Vana, P., Davis, T. P. ve Barner-Kowollik, C., Kinetic Analysis of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerizations: Conditions for Inhibition, Retardation, and Optimum Living Radical Polymerization, Macromol. Theory. Simul., 11 (2002) 823-835.
49. Wang, A. R. ve Zhu, S., Modelling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 41 (2003) 1553-1566.
50. Matyjaszewski, K. ve Davis, T. P., Handbook of Radical Polymerization, John & Wiley Sons Inc., Hoboken, 2002.
51. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Rev., 101 (2001) 2921-2990.
52. Patten, T. E., Xia, J., Abernathy, T. ve Matyjaszewski, K., Polymers with very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, Science, 272 (1996) 866-868.
53. Wang, J. -S. ve Matyjaszewski, K., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, Macromolecules, 28 (1995) 7901-7910.
54. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium (II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butyl phenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28 (1995) 1721-1723.
55. Teodorescu, M., Gaynor, S. ve Matyjaszewski, K., Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 33 (2000) 2335-2339.

56. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 29 (1996) 8576-8582.
57. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, Macromolecules, 30 (1997) 7631-7633.
58. Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, Macromolecules, 31 (1998) 542-544.
59. Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T. ve Shipp, D. A., Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, Macromolecules, 31 (1998) 1527-1534.
60. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve Gaynor, S. G., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, Macromol. Chem. Phys., 199 (1998) 2289-2292.
61. Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., Controlled"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 674-680.
62. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts<sup>1</sup>, Macromolecules, 33 (2000) 6746-6751.
63. Davis, K. A., Paik, H. -J. ve Matyjaszewski, K., Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32 (1999) 1767-1776.
64. Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. ve Matyjaszewski, K., Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate, Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 36 (1998) 1417-1424.
65. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve McDermott, N. E., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes<sup>1</sup>, Macromolecules, 30 (1997) 8161-8164.
66. Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. -J. ve Shipp, D. A., An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile, Macromolecules, 32 (1999) 6431-6438.
67. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:<sup>1</sup> ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/R-I Initiating Systems, Macromolecules, 32 (1999) 2420-2424.

68. Percec, V. ve Barboiu, B., "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl, Macromolecules, 28 (1995) 7970-7972.
69. Becker, M., Heinemann, F. W., Knoch, F., Donaubaue, W., Liehr, G., Schindler, S., Golub, G., Cohen, H. ve Meyerstein, D., Syntheses, Structures and Properties of Copper(I) and Copper(II) Complexes of the Ligand *N,N'*-Bis[2<sup>r</sup>-(dimethylamino)ethyl]-*N,N'*-Dimethylethane-1,2-Diamine (Me<sub>6</sub>trien), Eur. J. Inorg. Chem., (2000) 719-726.
70. Pintauer, T., Reinöhl, U., Feth, M., Bertagnolli, H. ve Matyjaszewski, K., Extended X-ray Absorption Fine Structure Study of Copper(I) and Copper(II) Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization, Eur. J. Inorg. Chem., (2003) 2082-2094.
71. <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/05.html> Research Areas-Catalyst Development (The Matyjaszewski Polymer Group). 11 Kasım 2005.
72. Kickelbick, G., Reinohl, U., Ertel, T. S., Weber, A., Bertagnolli, H. ve Matyjaszewski, K., Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of the Bipyridine Copper Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization, Inorg. Chem., 40 (2001) 6-8.
73. Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules, 32 (1999) 3531-3533.
74. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. ve Zhao, M., Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, Macromolecules, 29 (1996) 3665-3668.
75. Sumerlin, B. S., Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., Initiation Efficiency in the Synthesis of Molecular Brushes by Grafting from via Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 38 (2005) 702-708.
76. Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 31 (1998) 8005-8008.
77. Riess, G., Hurtres, G. ve Bahadur, P., Block Copolymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 2, Wiley, New York, 1985.
78. Quirk, R. P., Kinning, D. J. ve Fetters, L. J., Block Copolymers. Comprehensive Polymer Science 7, Pergamon Press, Oxford, 1989.
79. Xie, H. Q. ve Xie, D., Molecular Design, Synthesis and Properties of Block and Graft Copolymers Containing PEO Segments, Prog. Polym. Sci., 24 (1999) 275-313.
80. Cölfen, H., Double-Hydrophilic Block Copolymers: Synthesis and Application as Novel Surfactants and Crystal Growth Modifiers, Macromol. Rapid. Commun., 22 (2001) 219-252.

81. Loh, W., Block Copolymer Micelles, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
82. Alexandiris, P., Athanassiou, V., Fukuda, S. ve Hatton, T. A., Surface Activity of Poly(ethylene oxide)-block-Poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide) Copolymers, Langmuir, 10 (1994) 2604-2612.
83. Lopes, J. R. ve Loh, W., Investigation of Self-Assembly and Micelle Polarity for a Wide Range of Ethylene Oxide-Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block Copolymers in Water, Langmuir, 14 (1998) 750-756.
84. Alexandridis, P., Holzwarth, J. F. ve Hatton, T. A., Micellization of Poly(ethylene oxide) – block - Poly(propylene oxide) – block - Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. Thermodynamics of Copolymer Association, Macromolecules, 27 (1994) 2414-2425.
85. Holland, R. J., Parker, E. J., Guiney, K. ve Zeld, F. R., Fluorescence Probe Studies of Ethylene Oxide/Propylene Oxide Block Copolymers in Aqueous Solutions, J. Phys. Chem., 99 (1995) 11981-11988.
86. Chu, B., Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids, Langmuir, 11 (1995) 414-421.
87. Booth, C. ve Atwood, D., Effects of Block Architecture and Composition on the Association Properties of Poly(oxyalkylene) Copolymers in Aqueous Solution, Macromol. Rapid. Commun., 21 (2000) 501-527.
88. Beezer, A. E., Mitchell, J. C., Rees, N. H., Armstrong, J. K., Chowdhry, B. Z., Leharne, S. ve Buckton, G., NMR Evidence for a Novel Phase-Transition in Aqueous Solutions of Pluronic F87 (Poloxamer 237), J. Chem. Res., Synop., 9 (1991) 254-255.
89. Beezer, A. E., Loh, W., Mitchell, J. C., Royall, P. G., Smith, D. O., Tute, M. S., Armstrong, J. K., Chowdhry, B. Z., Leharne, S. A., Eagland, D. ve Crowther, N. J., An Investigation of Dilute Aqueous Solution Behaviour of Poly(ethylene oxide)+Poly(propylene oxide)+Poly(ethylene oxide) Block Copolymers, Langmuir, 10 (1994) 4001-4005.
90. Chowdhry, B. Z., Snowden, M. J., MacLeod, C. ve Leharne, S. A., Identification and Deconvolution of Dissociation and Aggregation Transitions During Thermally Induced Micellization in Aqueous Solutions of Ethylene Oxide-Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block Copolymers, Thermochim. Acta, 359 (2000) 29-36.
91. Armstrong, J. K., Parsonage, J., Chowdhry, B., Leharne, S., Mitchell, J., Beezer, A., Lohner, K. ve Laggner, P., Scanning Densitometric and Calorimetric Studies of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers (Poloxamers) in Dilute Aqueous Solutions, J. Phys. Chem., 97 (1993) 3904-3909.

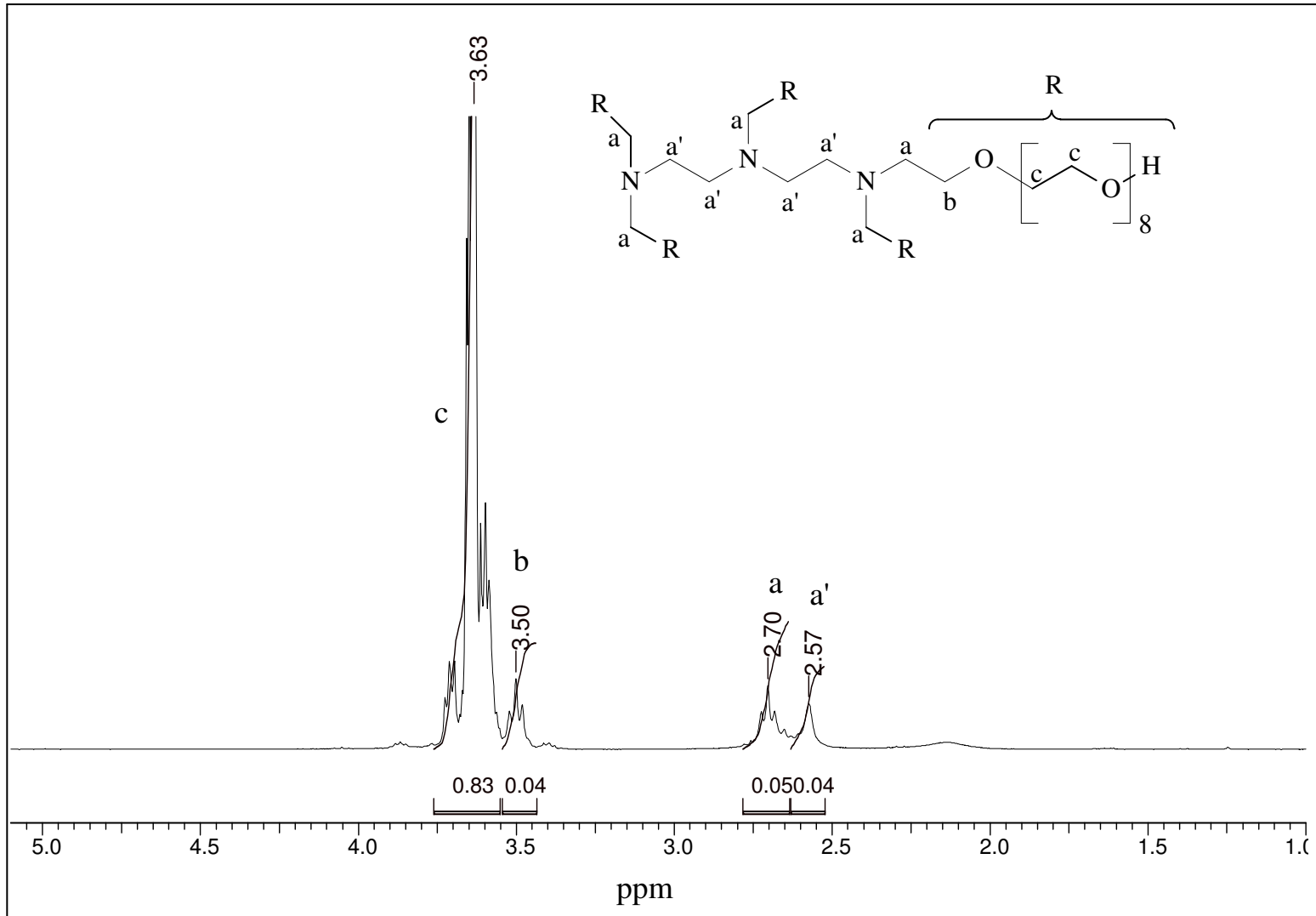
92. Tuzar, Z., Copolymer Micelles in Aqueous Media. In: Webber, S. E., Munk, P. ve Tuzar, Z., editors. *Solvents and Self-Organization of Polymer*. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, Vol. 327, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1996.
93. Riess, G., Micellization of Block Copolymers, Prog. Polym. Sci., 28 (2003) 1107-1170.
94. Harris, J. M. ve Zalipsky, S., Poly(ethylene glycol). *Chemistry and Biological Applications (ACS Symposium Series)*, Vol. 680, American Chemical Society, Washington D. C., 1997.
95. La, S. B., Okano, T. ve Kataoka, K., Preparation and Characterization of the Micelle-Forming Polymeric Drug, J. Pharm. Sci., 85 (1996) 85-90.
96. Vidts, K., Design of Block Copolymer Structures for the Control of Physico-Chemical Properties of Nanodispersions, Ph. D. Thesis, Gent University, Belgium, 2004.
97. Krishnan, R. ve Srinivasan, K. S. V., Poly(ethylene glycol) Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization-Synthesis, Kinetics, and Characterization, J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem., 42 (2005) 495-508.
98. Meier, M. A. R., Gohy, J. -F., Fustin, C. A. ve Schubert, U. S., Combinatorial Synthesis of Star-Shaped Block Copolymers: Host-Guest Chemistry of Unimolecular Reversed Micelles, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 11517-11521.
99. Cheng, G., Böker, A., Zhang, M., Krausch, G. ve Müller, A. H. E., Amphiphilic Cylindrical Core-Shell Brushes via a "Grafting From" Process Using ATRP, Macromolecules, 34 (2001) 6883-6888.
100. Bednarek, M., Biedroni, T. ve Kubisa, P., Studies of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Acrylates by MALDI-TOF Mass Spectrometry, Macromol. Chem. Phys., 201 (2000) 58-66.
101. Roos, S. G. ve Müller, A. H. E., Evidence for Chain Transfer in the Atom Transfer Radical Polymerization of Butyl Acrylate, Macromol. Rapid Commun., 21 (2000) 864-867.
102. Zhao, Y., Chen, Y., Chen, C. ve Xi, F., Synthesis of Well-Defined Star Polymers and Star Block Copolymers from Dendrimer Initiators by Atom Transfer Radical Polymerization, Polymer, 46 (2005) 5808-5819.
103. Hou, S., Chaikof, E. L., Taton, D. ve Gnanou, Y., Synthesis of Water-Soluble Star-Block and Dendrimer-Like Copolymers Based on Poly(ethylene oxide) and Poly(acrylic acid), Macromolecules, 36 (2003) 3874-3881.
104. Du, J. ve Chen, Y., Preparation of Poly(ethylene oxide) Star Polymers and Poly(ethylene oxide)-Polystyrene Heteroarm Star Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 42 (2004) 2263-2271.

105. Krishnan, R. ve Srinivasan, K. S. V., Homo and Block Copolymers of *tert*-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, Eur. Polym. J., 40 (2004) 2269-2276.
106. Davis, K. A. ve Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers, Macromolecules, 33 (2000) 4039-4047.
107. Coca, S., Davis, K., Miller, P. ve Matyjaszewski, K., Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. 2. Homopolymerization of *tert*-Butyl- and Isobornyl Acrylate, ACS Polymer Preprints, (1997) 689-690.
108. Sumerlin, B. S., Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., Initiation Efficiency in The Synthesis of Molecular Brushes by Grafting from via Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 38 (2005) 702-708.
109. Ma, Q. ve Wooley, K. L., The Preparation of *t*-Butyl Acrylate, Methyl Acrylate, and Styrene Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization: Precursors to Amphiphilic and Hydrophilic Block Copolymers and Conversion to Complex Nanostructured Materials, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 38 (2000) 4805-4820.
110. Zhang, M., Breiner, T., Mori, H. ve Müller, A. H. E., Amphiphilic Cylindrical Brushes with Poly(acrylic acid) Core and Poly(*n*-butyl acrylate) Shell and Narrow Length Distribution, Polymer, 44 (2003) 1449-1458.
111. Cai, Y., Hartenstein, M. ve Müller, A. H. E., Synthesis of Amphiphilic Graft Copolymers of *n*-Butyl Acrylate and Acrylic Acid by Atom Transfer Radical Polymerization of Macromonomers, Macromolecules, 37 (2004) 7484-7490.
112. Mori, H., Seng, D. C., Lechner, L., Zhang, M. ve Müller, A. H. E., Synthesis and Characterization of Branched Polyelectrolites. 1. Preparation of Hyperbranched Poly(acrylic acid) via Self-Condensing Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35 (2002) 9270-9281.
113. Allinger, N., Kolman, P., Jorgensen, W., Karplus, M., Poljack, J. R., Huber, R., Sieker, L. C., Blundell, T. L., Kim, S. H., Teeter, M. M. ve Gainesville, F. L., Hyperchem, Version 6.0, Hypercube Inc., USA, 2000.
114. Allinger, N. L., Conformational Analysis 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8127-8134.
115. Jorgensen, W. L. ve Tirado-Rives, J., The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimization for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 1657-1666.
116. Pranata, J., Wierschke, S. ve Jorgensen, W. L., OPLS Potential Functions for Nucleotide Bases. Relative Association Constants of Hydrogen-Bonded Base Pairs in Chloroform, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 2810-2819.

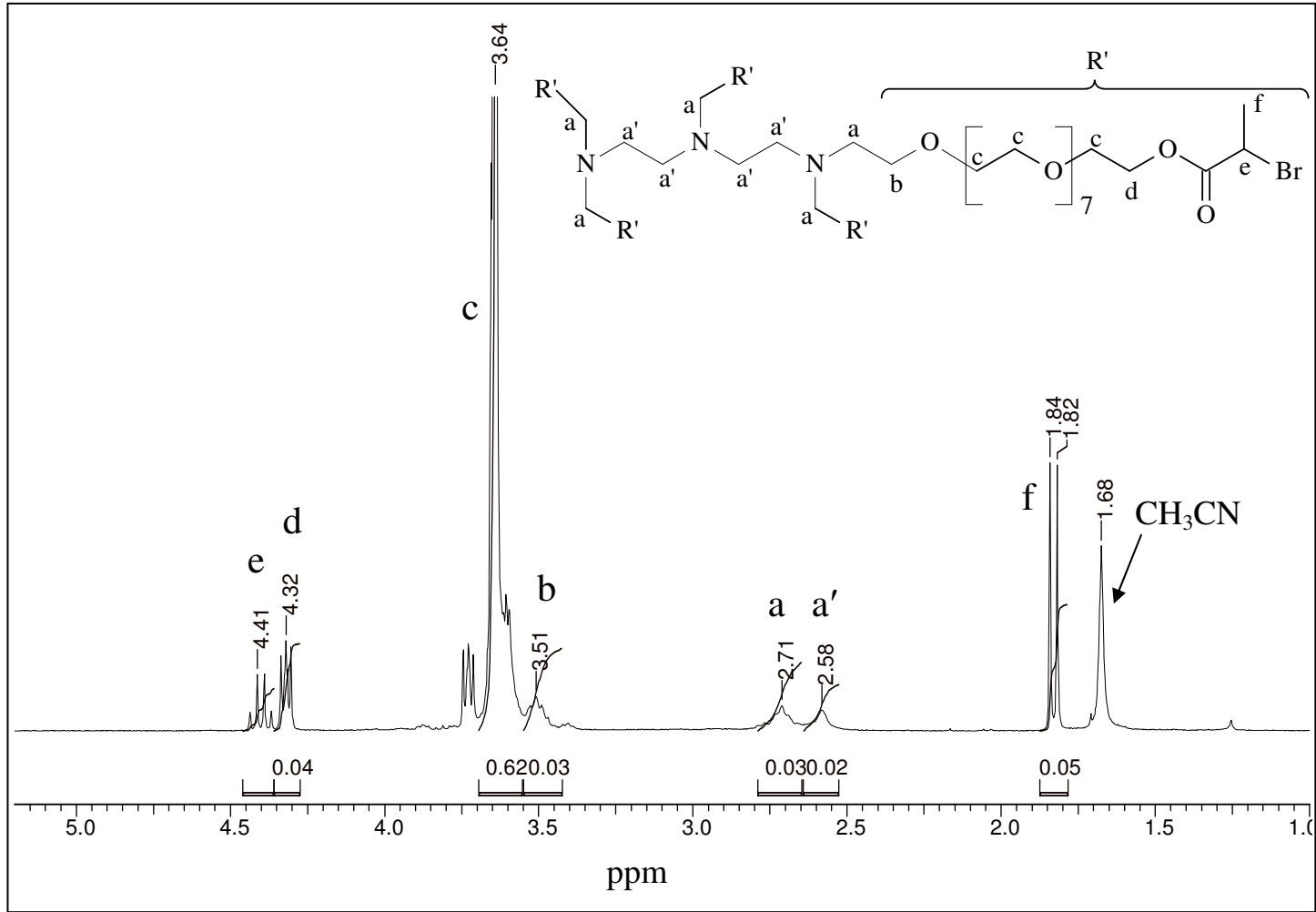
117. Stiriba, S. E., Kautz, H. ve Frey, H., Hyperbranched Molecular Nanocapsules: Comparison of the Hyperbranched Architecture with the Perfect Linear Analogue, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 9698-9699.
118. Reichardt, C. Properties and Toxicities of Organic Solvents. <http://virtual.yosemite.cc.ca.us/smurov/orgsoltab.htm> 18 Eylül 2005.
119. Brandrup, J., Immergut, E. H. ve Grulke, E. A., Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.; New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.
120. Sano, M., Kamino, A., Okamura, J. ve Shinkai, S., Self-Organization of PEO-graft-Single-Walled Carbon Nanotubes in Solutions and Langmuir-Blodgett Films, Langmuir, 17 (2001) 5125-5128.
121. Ito, H., Imae, T., Nakamura, T., Sugiura, M. ve Oshibe, Y., Self-Association of Water-Soluble Fluorinated Diblock Copolymers in Solutions, J. Colloid and Interface Science, 276 (2004) 290-298.
122. Chen, G. ve Hoffman, A. S., Graft Copolymers that Exhibit Temperature-Induced Phase Transitions over a Wide Range of pH, Letters to Nature, 373 (1995) 49-52.
123. Förster, S., Schmidt, M. ve Antonietti, M., Static and Dynamic Light Scattering by Aqueous Polyelectrolyte Solutions: Effect of Molecular Weight, Charge Density and Added Salt, Polymer, 31 (1990) 781-792.
124. Provencher, S. W., CONTIN: A General Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral Equations, Comput. Phys. Commun., 27 (1982) 229-242.
125. Holappa, S., Karesoja, M., Shan, J. ve Tenhu, H., Solution Properties of Linear and Branched Block Copolymers Consisting of Acidic and PEO Blocks, Macromolecules, 35 (2002) 4733-4738.
126. Gohy, J. -F., Varhney, S. K. ve Jérôme, R., Water-Soluble Complexes Formed by Poly(2-vinylpyridinium) – *block* - poly(ethylene oxide) and Poly(sodium methacrylate) – *block* - poly(ethylene oxide) Copolymers, Macromolecules, 34 (2001) 3361-3366.
127. Khouzakoun, E., Gohy, J. -F. ve Jérôme, R., Self-Association of Double-Hydrophilic Copolymers of Acrylic Acid and Poly(ethylene oxide) Macromonomer, Polymer, 45 (2004) 8303-8310.

## **7. EKLER**

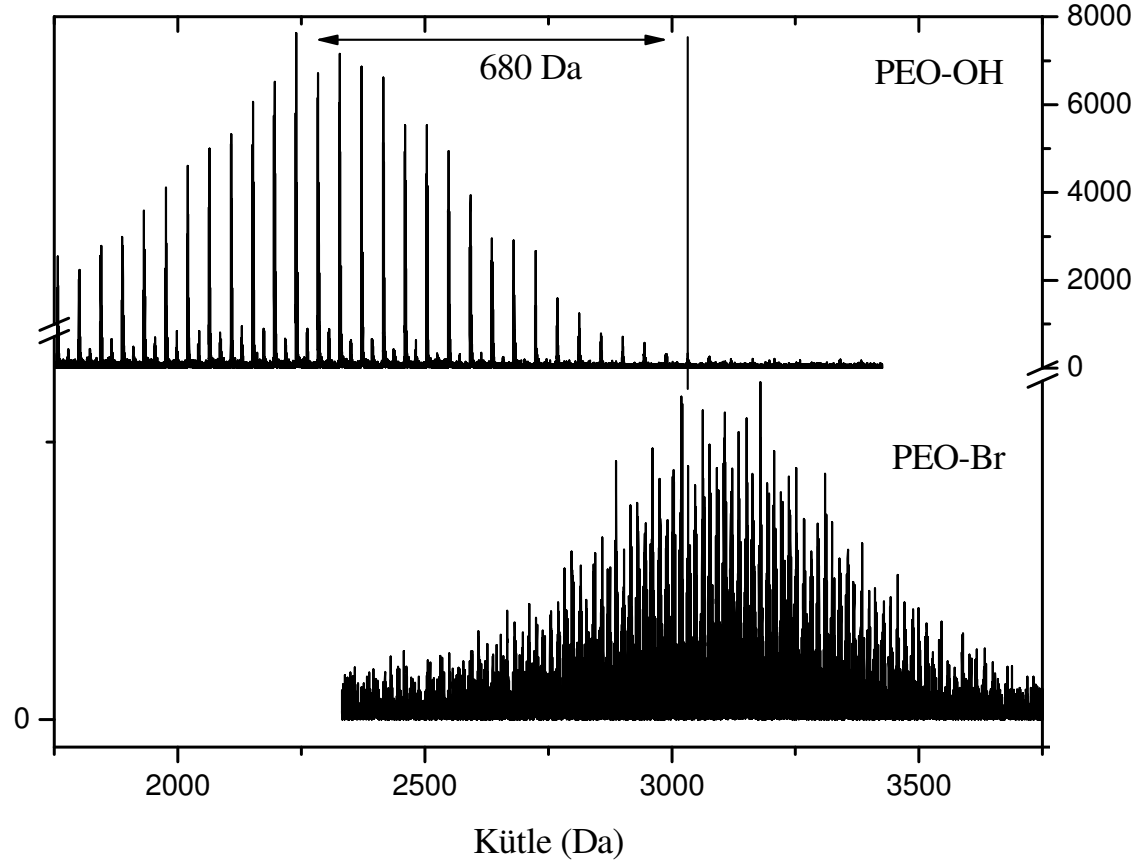




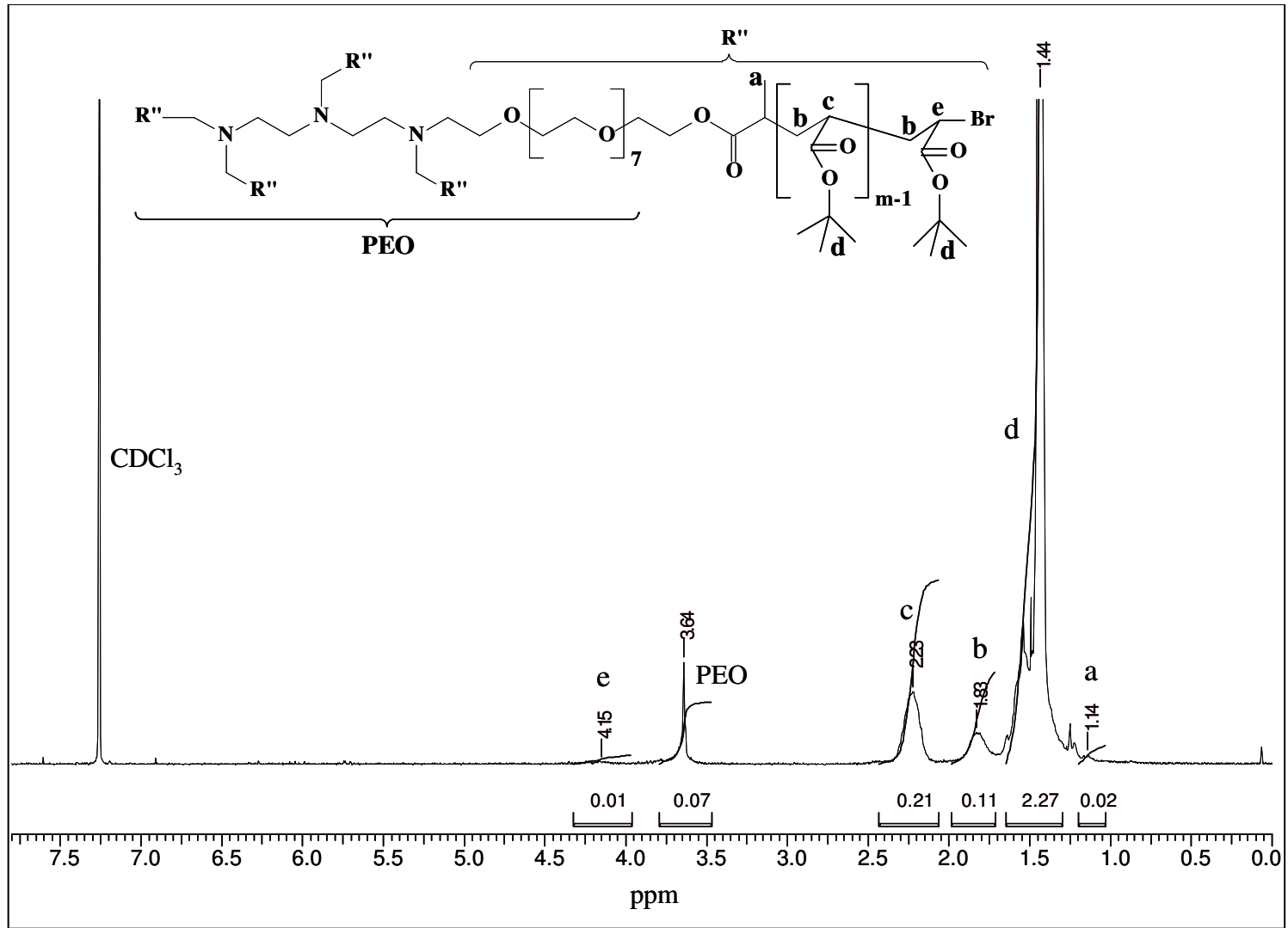
Ek Şekil 1. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$  içinde)



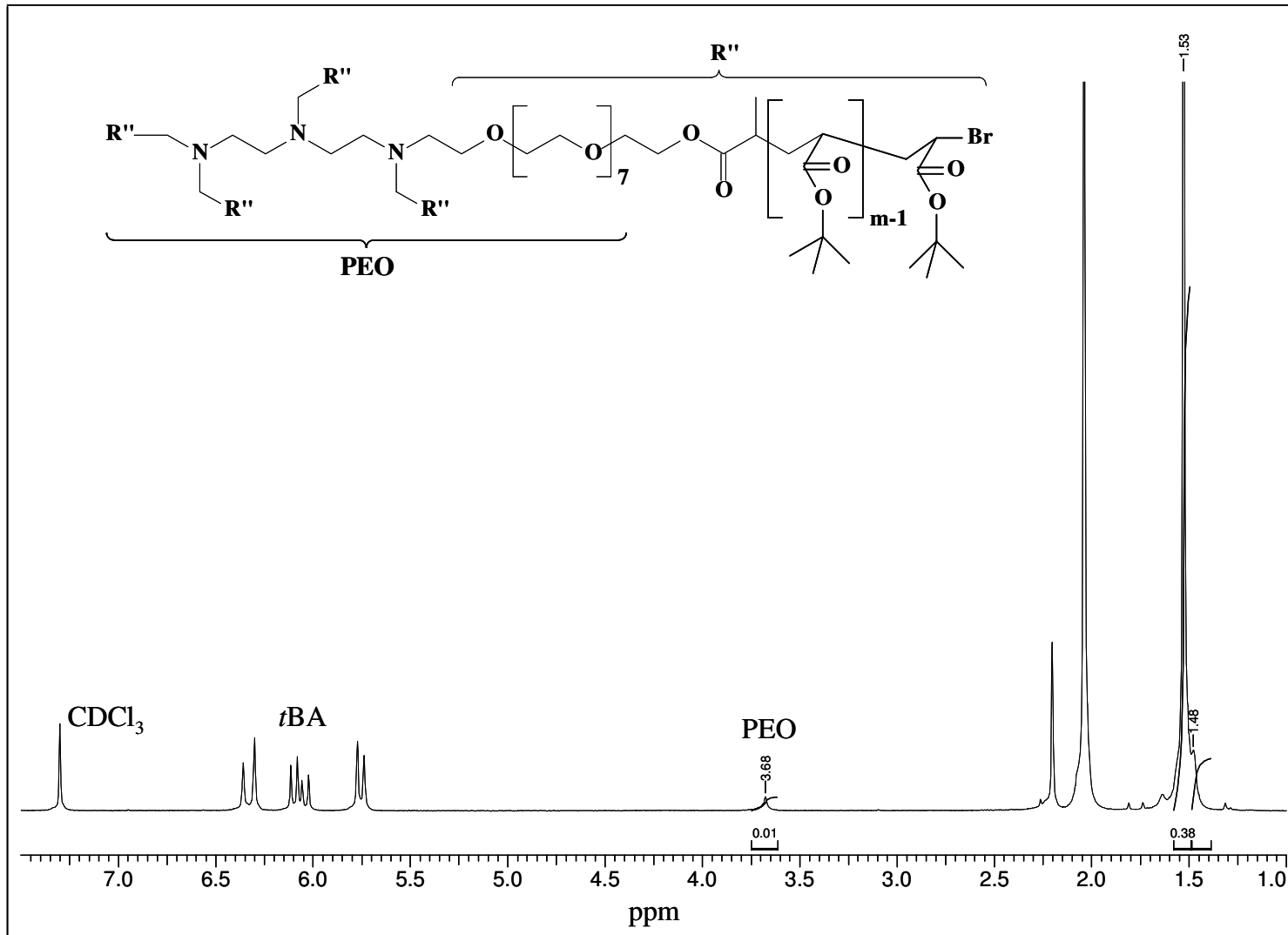
Ek Şekil 2. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşlatıcının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$  içinde)



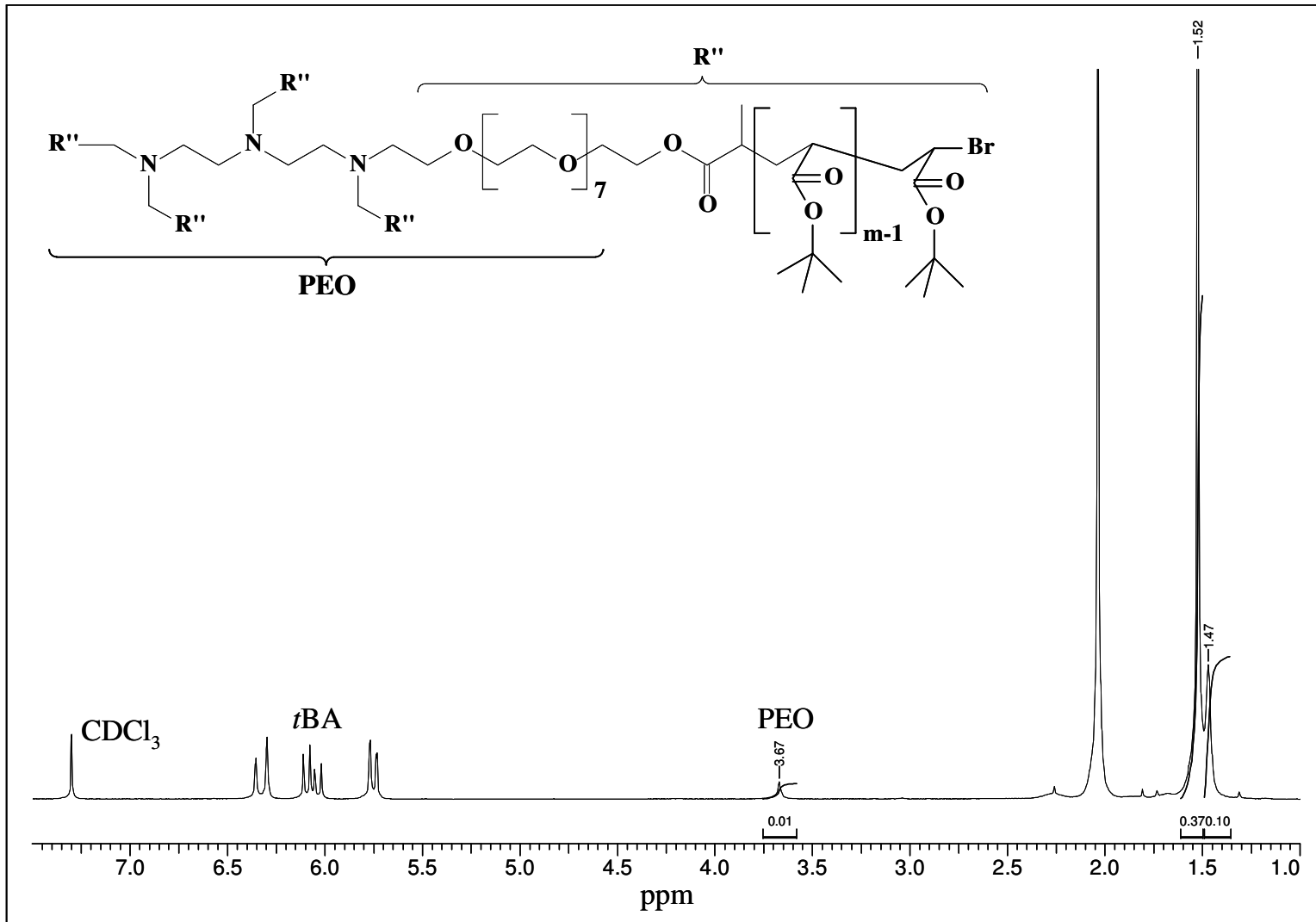
Ek Şekil 3. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-OH ve PEO-Br makrobaşlatıcının MALDI-TOF spektrumları



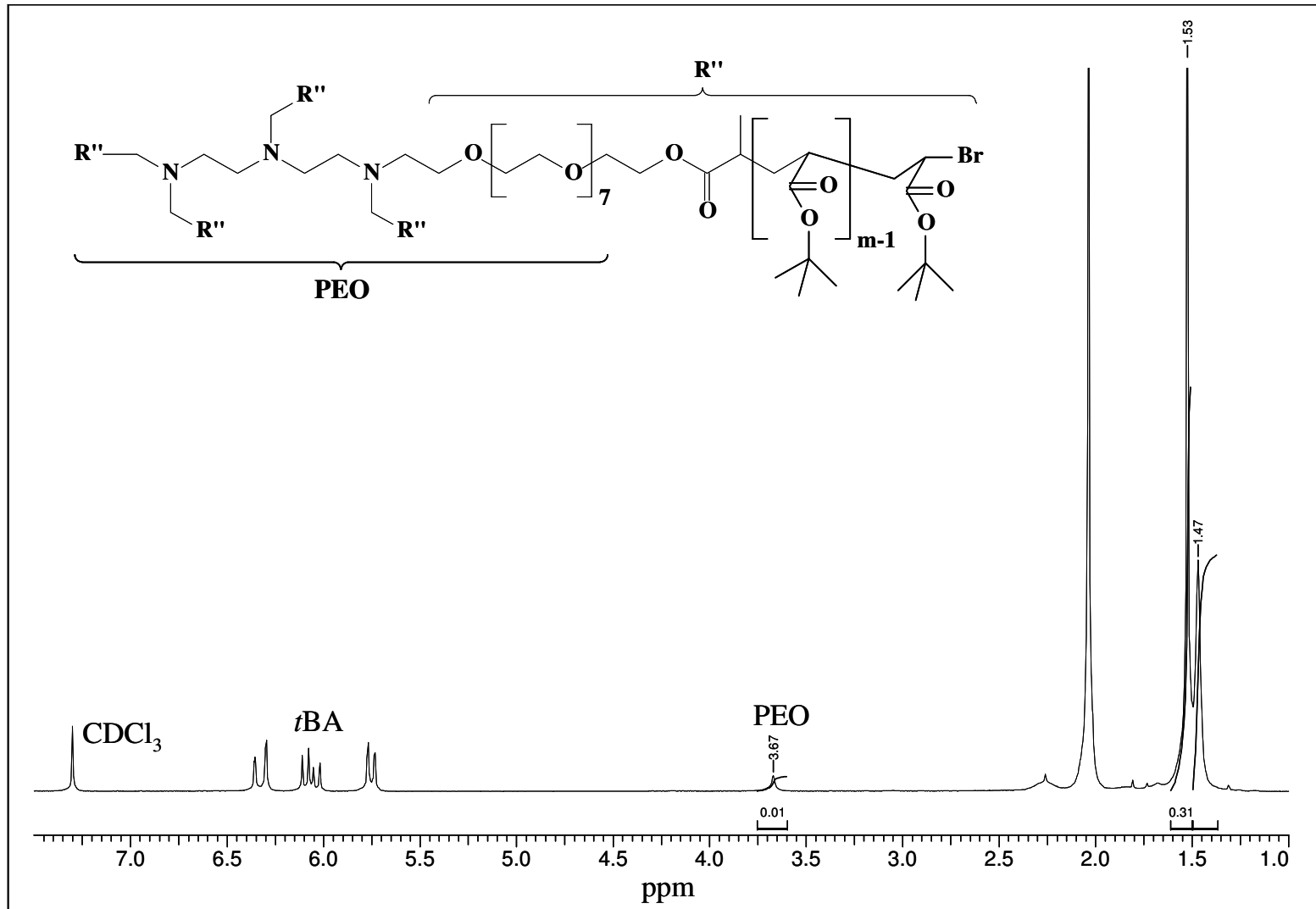
Ek Şekil 4. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerin (P50, Ek Tablo 1)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$  içinde)



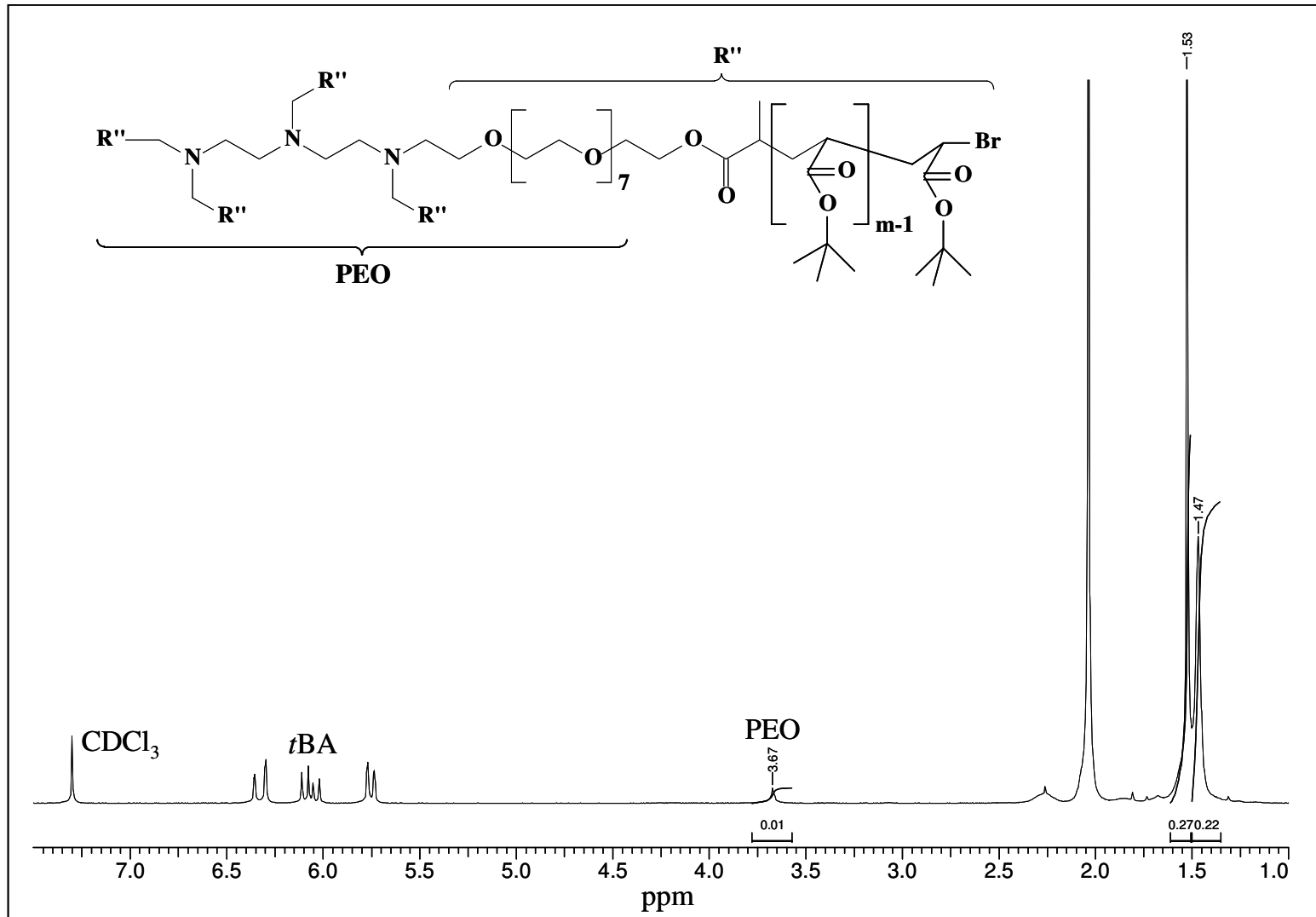
Ek Şekil 5. ATRP reaksiyon kinetiği için 5. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1)



Ek Şekil 6. ATRP reaksiyon kinetiği için 30. dakikada alınan numunenin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (P45, Ek Tablo 1)



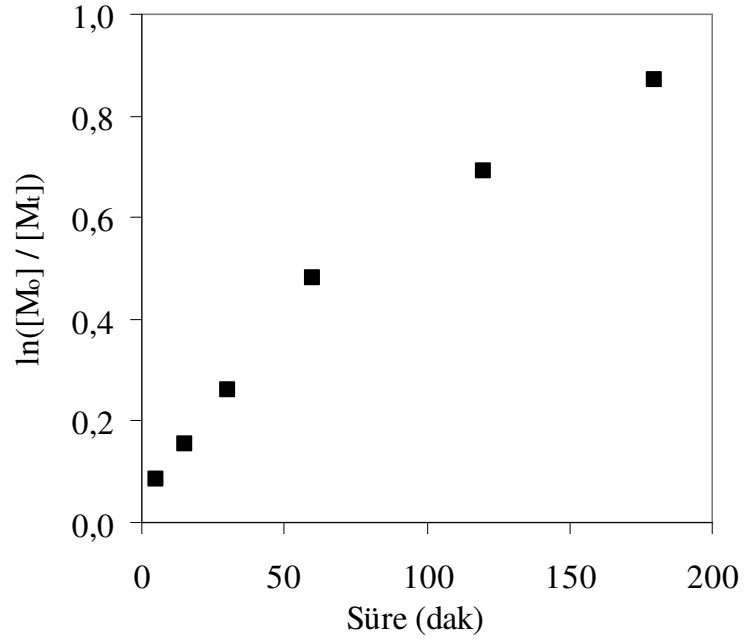
Ek Şekil 7. ATRP reaksiyon kinetiği için 120. dakikada alınan numunenin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (P45, Ek Tablo 1)



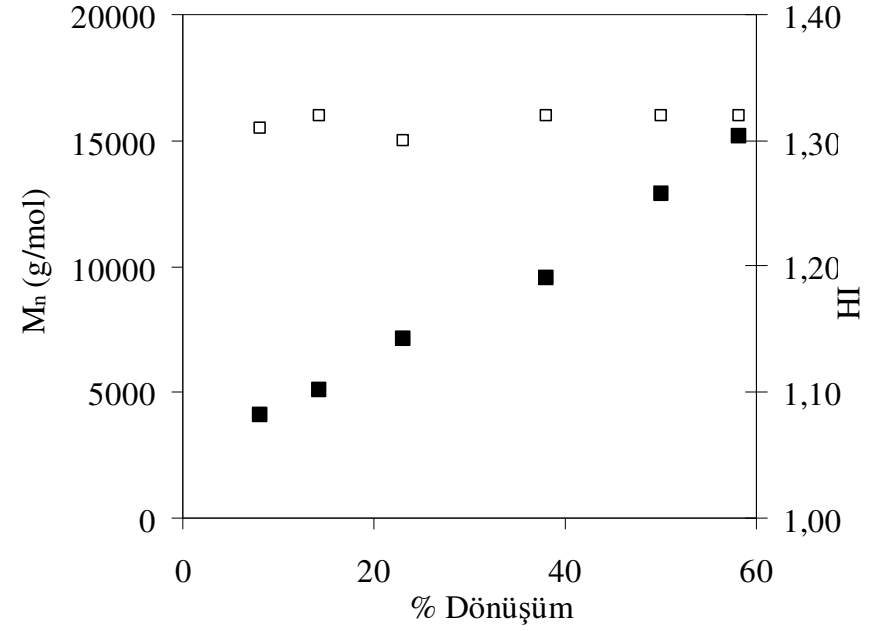
Ek Şekil 8. ATRP reaksiyon kinetiği için 240. dakikada alınan numunenin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (P45, Ek Tablo 1)



(A)

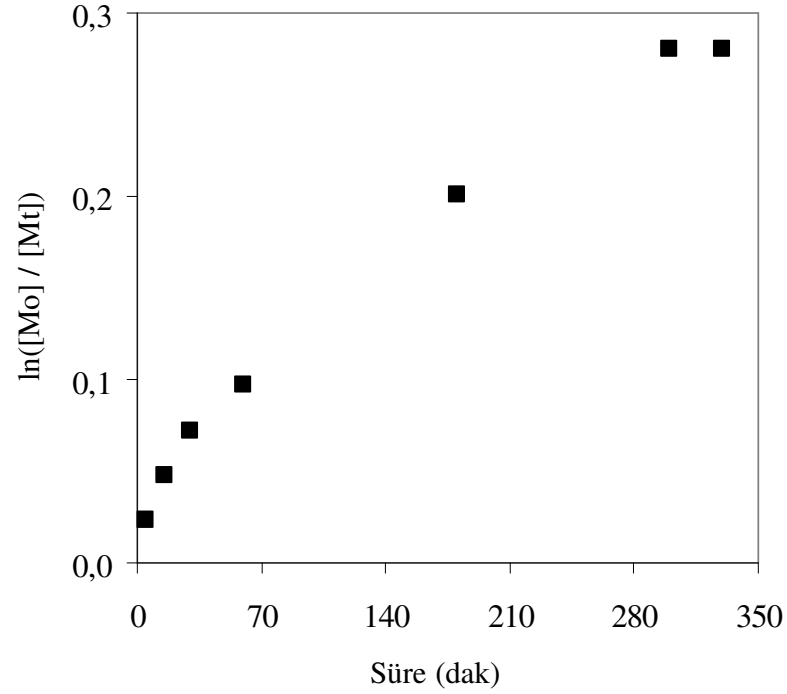


(B)

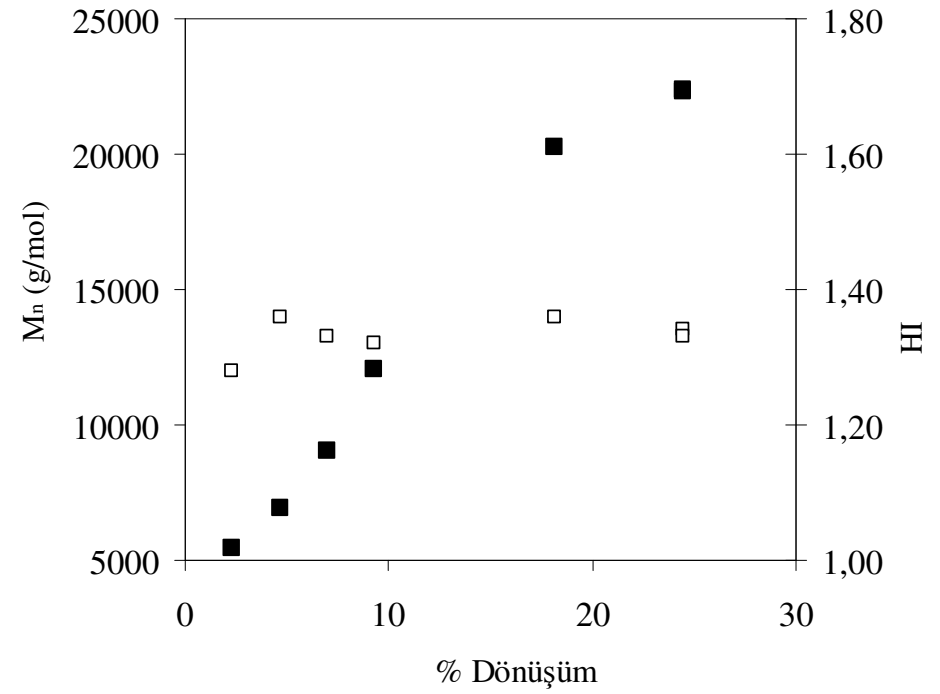


Ek Şekil 9. P35 (Ek Tablo 1) için, (A) *t*BA'nın ATRP reaksiyonunun birinci derece logaritmik kinetik grafiği ve (B) % dönüşüme karşı molekül ağırlığı ( $M_n$  : ■,  $^1\text{H-NMR}$  ile) ve heterojenlik (HI : □, GPC ile) grafiği

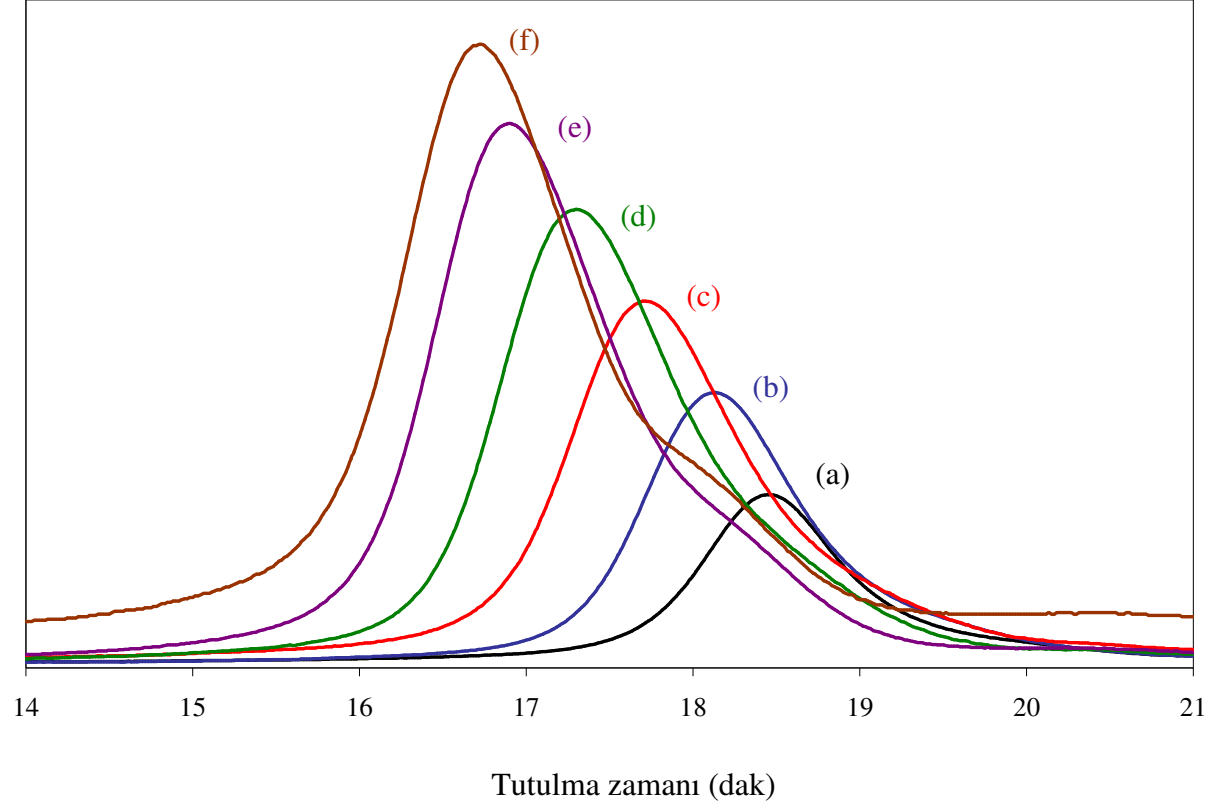
(A)



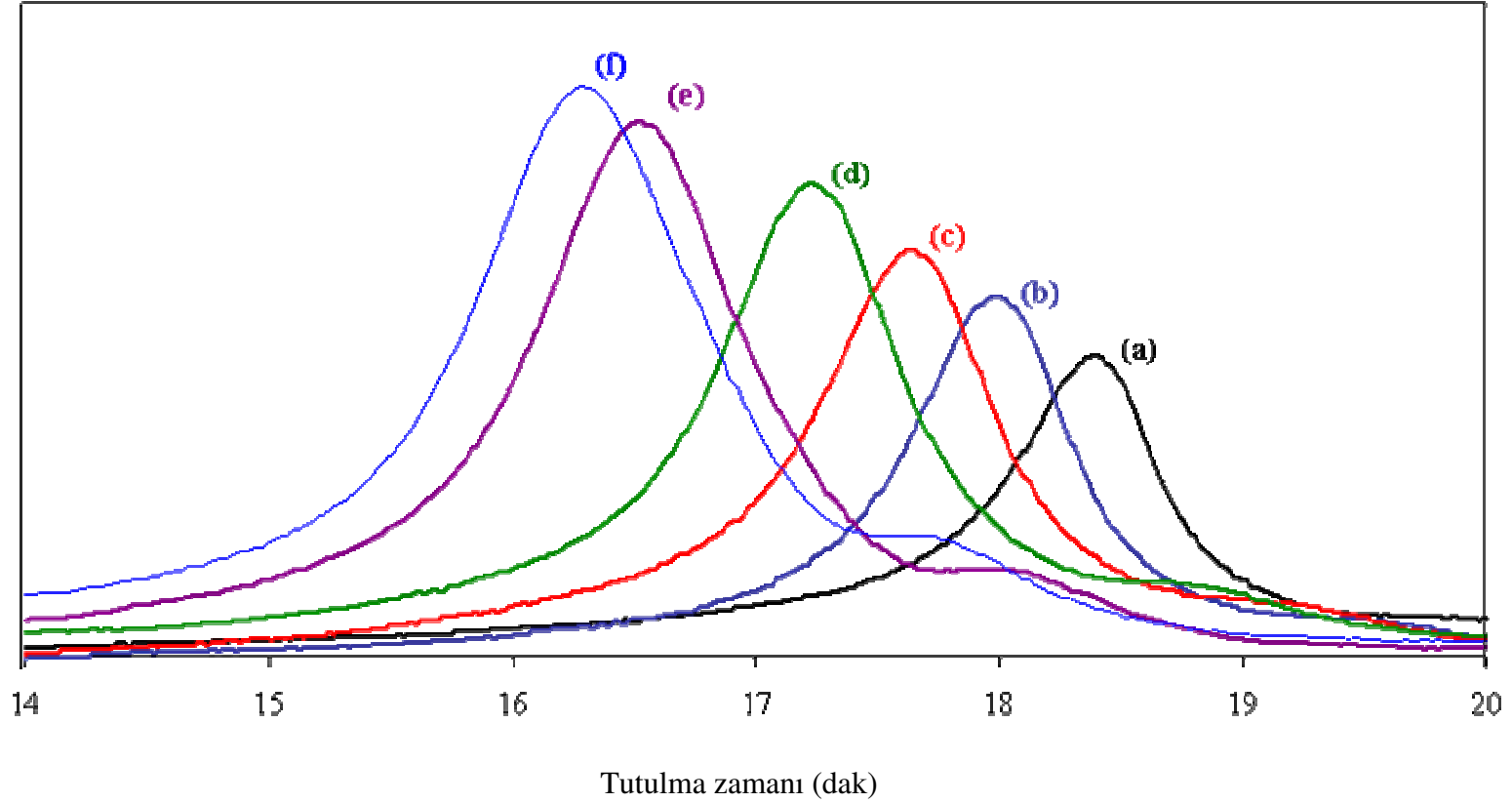
(B)



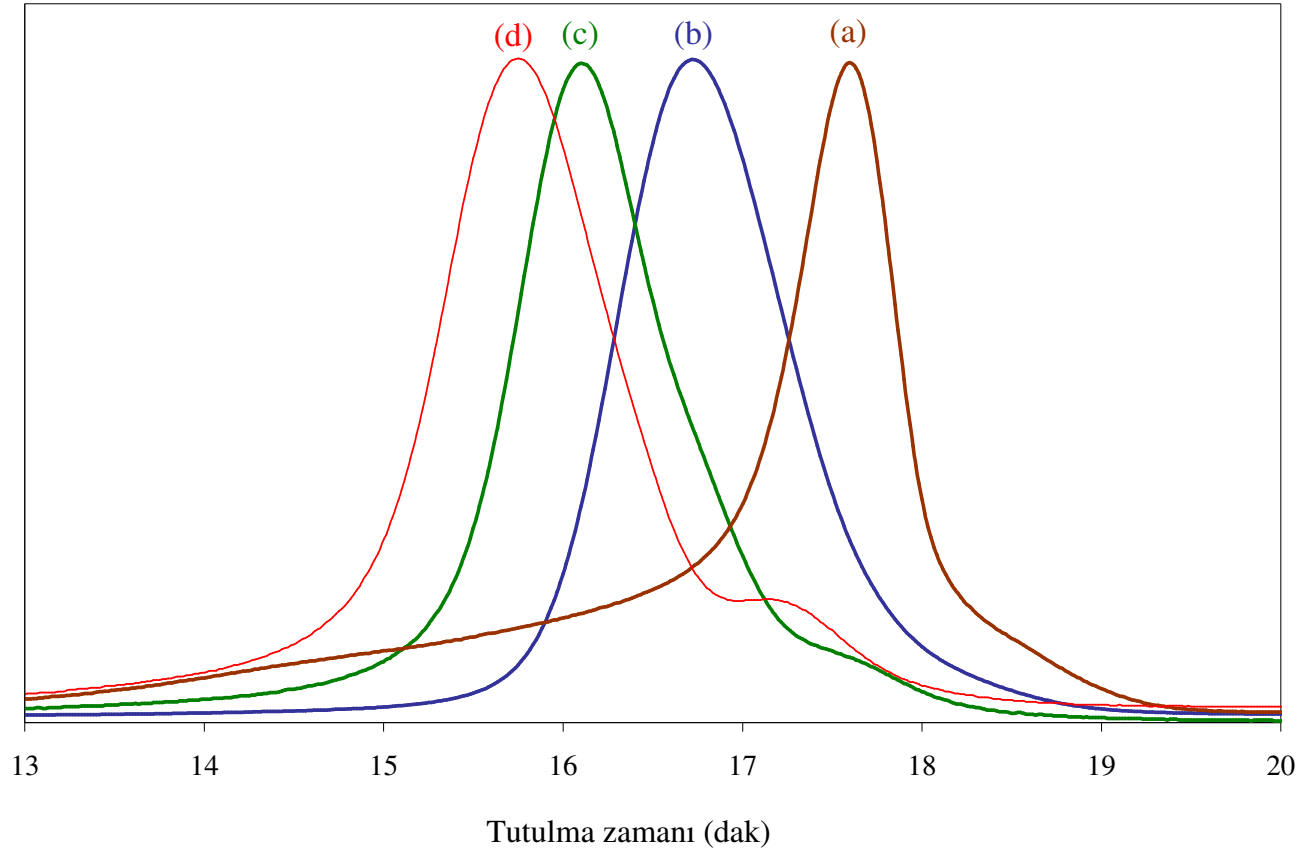
Ek Şekil 10. P24 (Ek Tablo 1) için, (A) *t*BA'ın ATRP reaksiyonunun birinci derece logaritmik kinetik grafiği ve (B) % dönüşüme karşı molekül ağırlığı ( $M_n$  : ■,  $^1H$ -NMR ile) ve heterojenlik (HI : □, GPC ile) grafiği



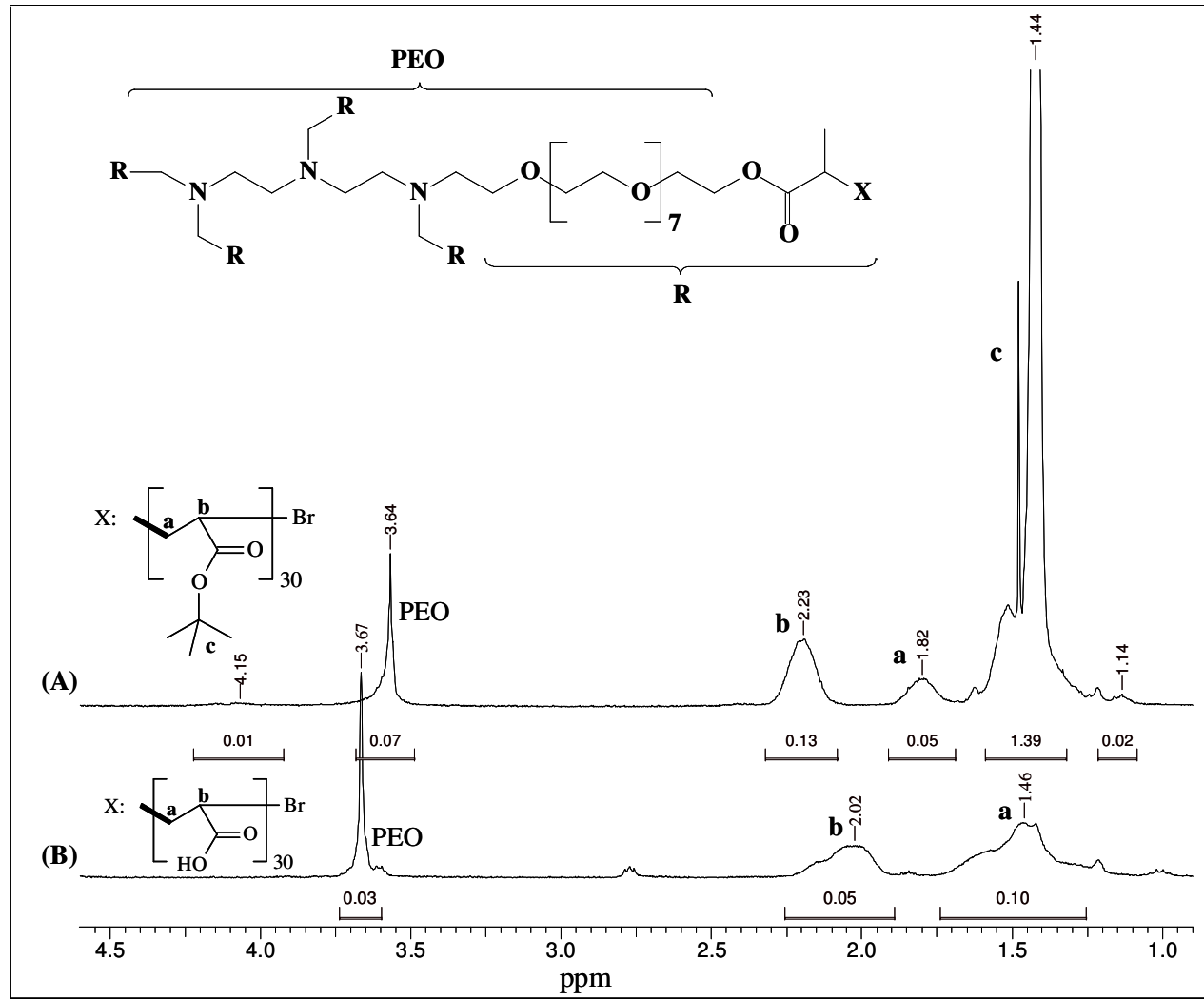
Ek Şekil 11. P35 (Ek Tablo 3) için GPC pikleri. (a) 5 dak,  $M_{n,NMR}= 5050 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (b) 15 dak,  $M_{n,NMR}= 7590 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (c) 30 dak,  $M_{n,NMR}= 10970 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (d) 60 dak,  $M_{n,NMR}= 16740 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (e) 120 dak,  $M_{n,NMR}= 21720 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (f) 180 dak,  $M_{n,NMR}= 24480 \text{ g.mol}^{-1}$



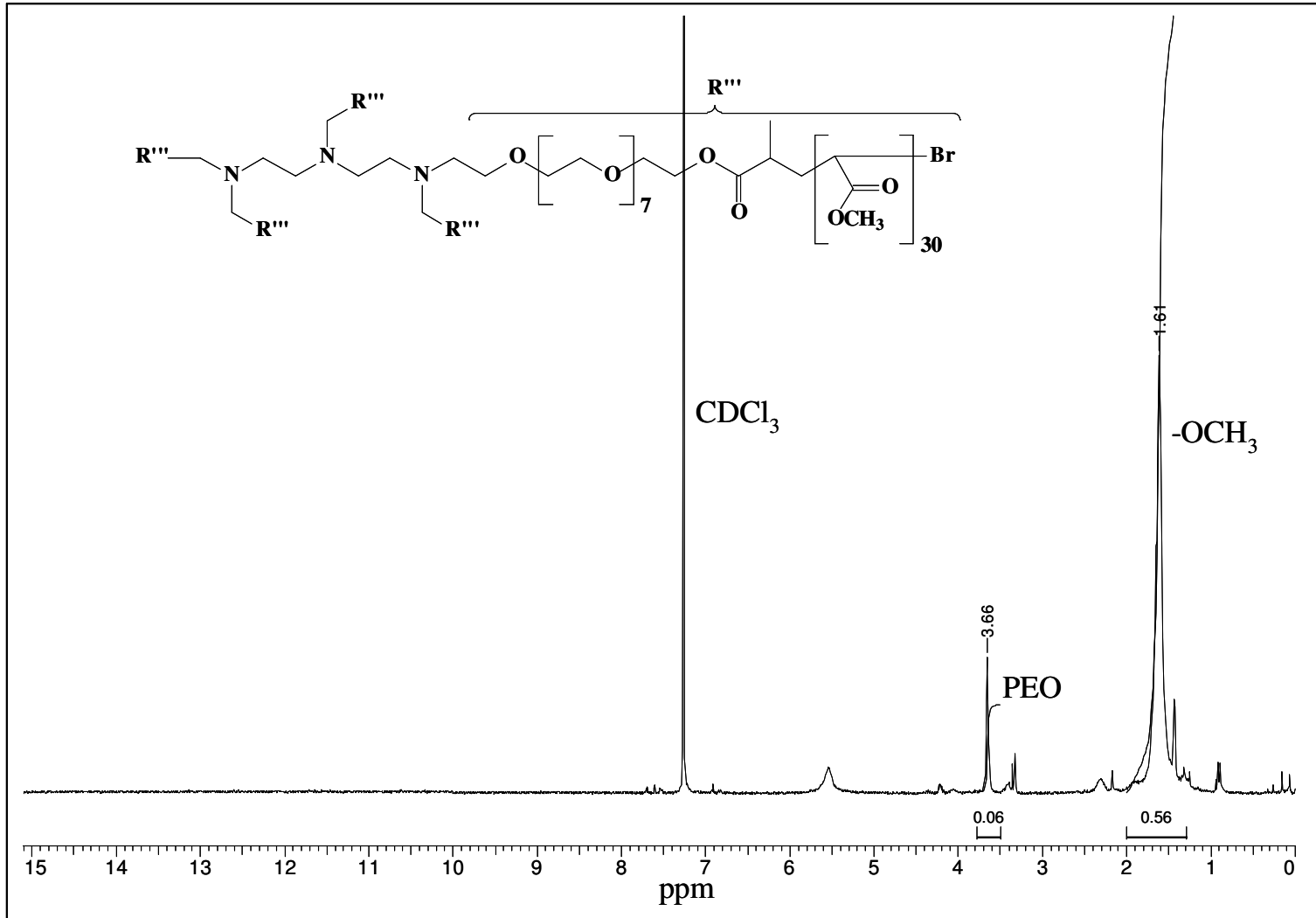
Ek Şekil 12. P24 (Ek Tablo 4) için GPC pikleri. (a) 5 dak,  $M_{n,NMR}= 3550 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (b) 15 dak,  $M_{n,NMR}= 5080 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (c) 30 dak,  $M_{n,NMR}= 6570 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (d) 60 dak,  $M_{n,NMR}= 8060 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (e) 180 dak,  $M_{n,NMR}= 13750 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (f) 300 dak,  $M_{n,NMR}= 17760 \text{ g.mol}^{-1}$



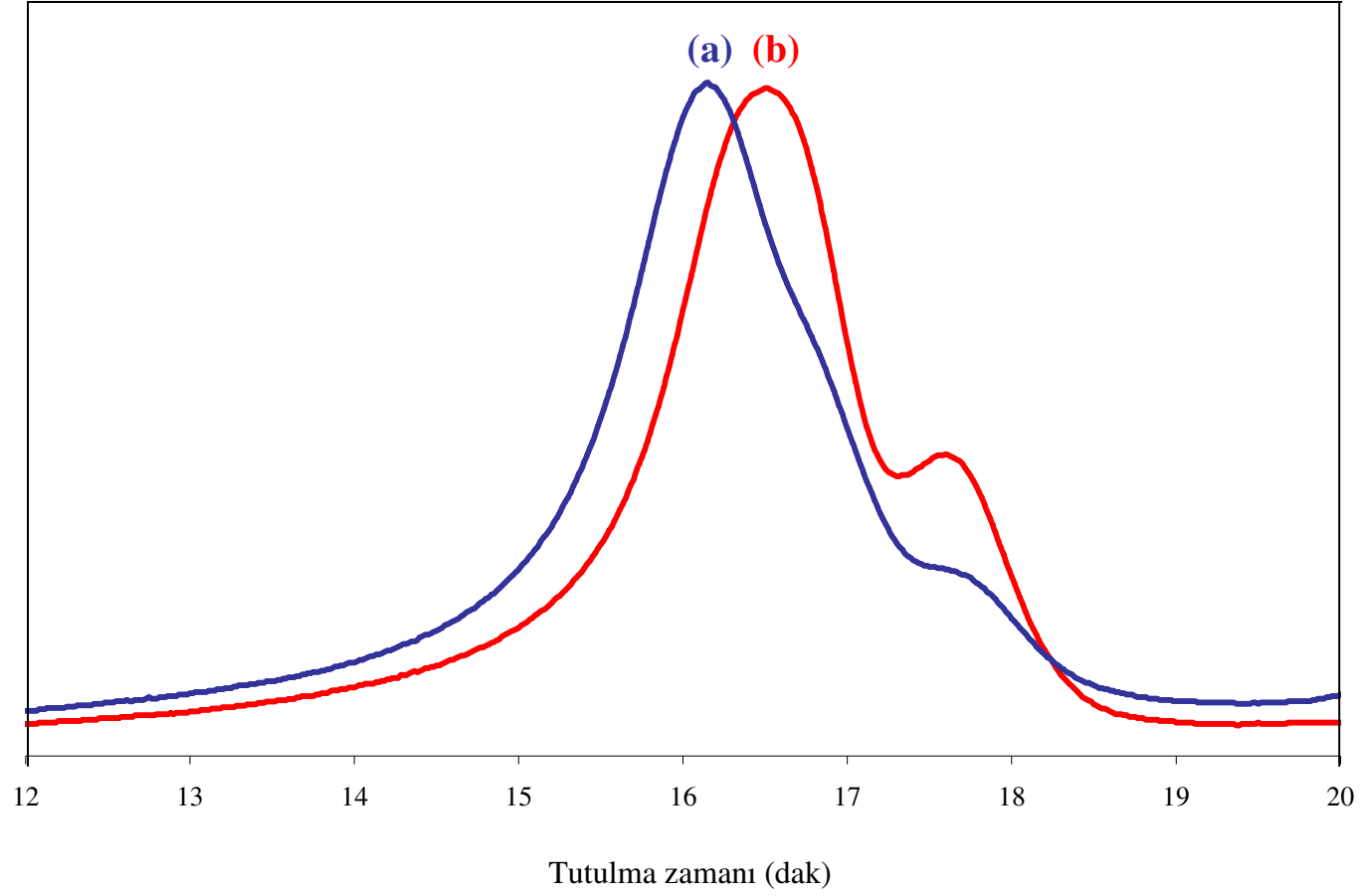
Ek Şekil 13. 5-kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin (Ek Tablo 1) GPC pikleri. (a) P07,  $M_{n,NMR}= 6400 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (b) P25,  $M_{n,NMR}= 18100 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (c) P30,  $M_{n,NMR}= 21600 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (d) P45,  $M_{n,NMR}= 30800 \text{ g.mol}^{-1}$



Ek Şekil 14. (A) P30'un (Ek Tablo 1)  $\text{CDCl}_3$  içindeki; (B) çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerinin  $\text{D}_2\text{O}$  içindeki (pH: 10–11)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

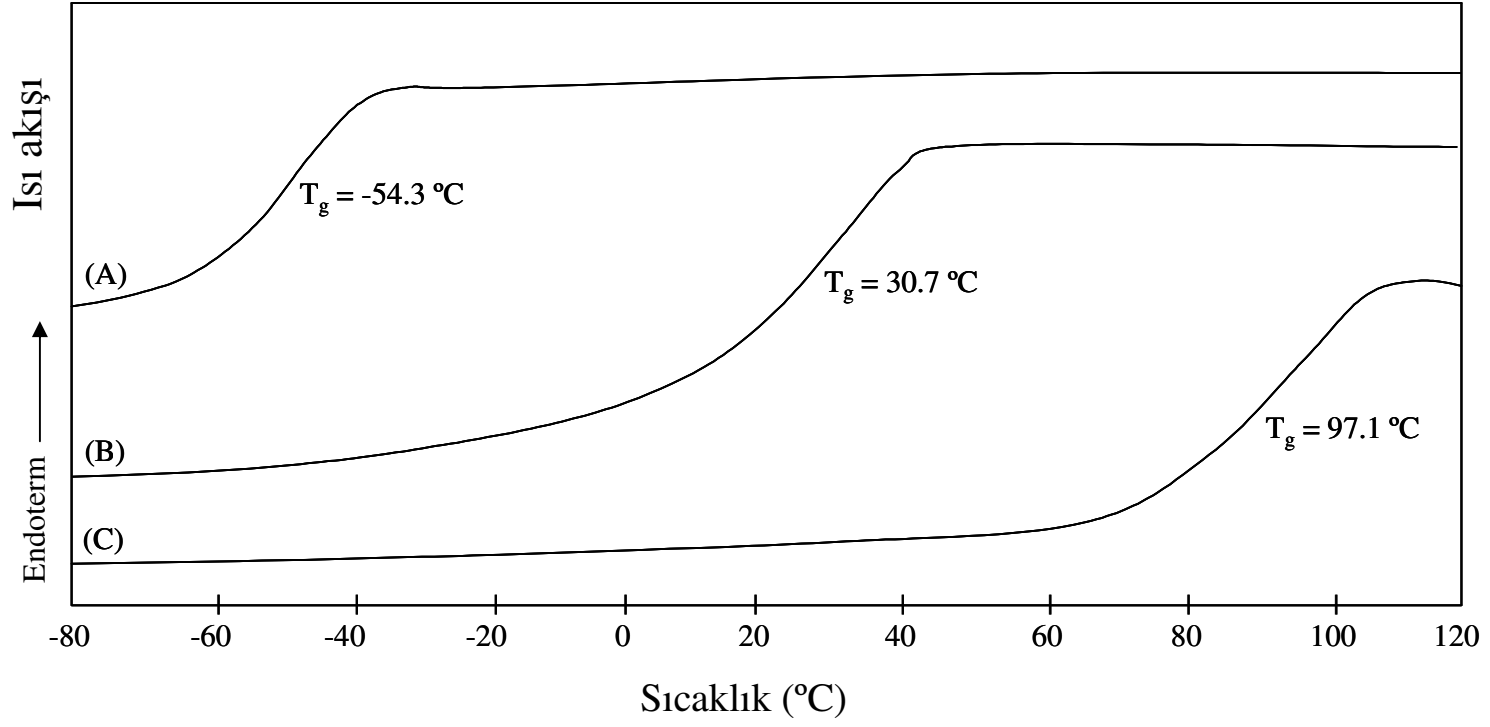


Ek Şekil 15. Çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerin (P30, Ek Tablo 1) metillendikten sonraki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$  içinde)

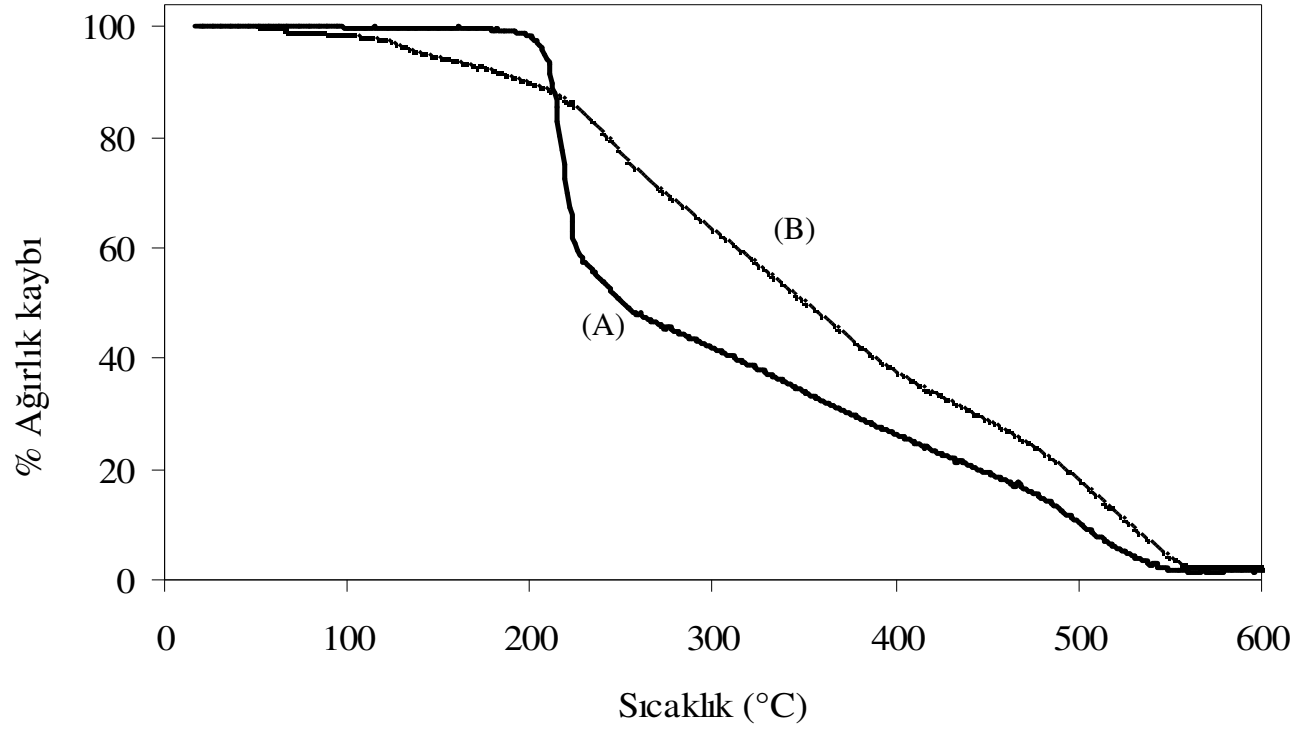


Ek Şekil 16. (a) P30'un (Ek Tablo 1) ve (b) P30'un hidroliziyle elde edilen PEO-*b*-PAA blok kopolimerin metillendikten sonraki GPC pikleri (CHCl<sub>3</sub> içinde)

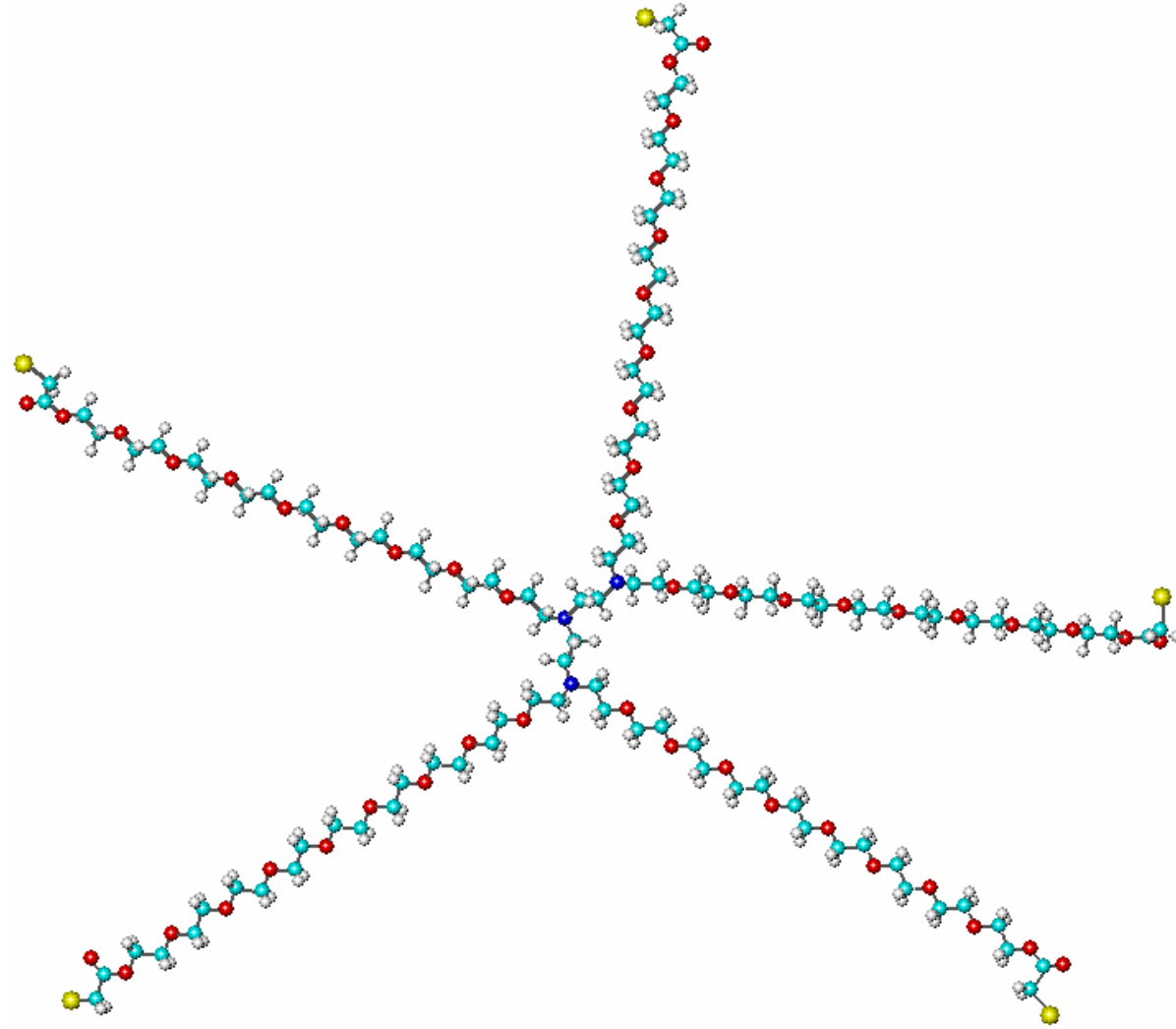




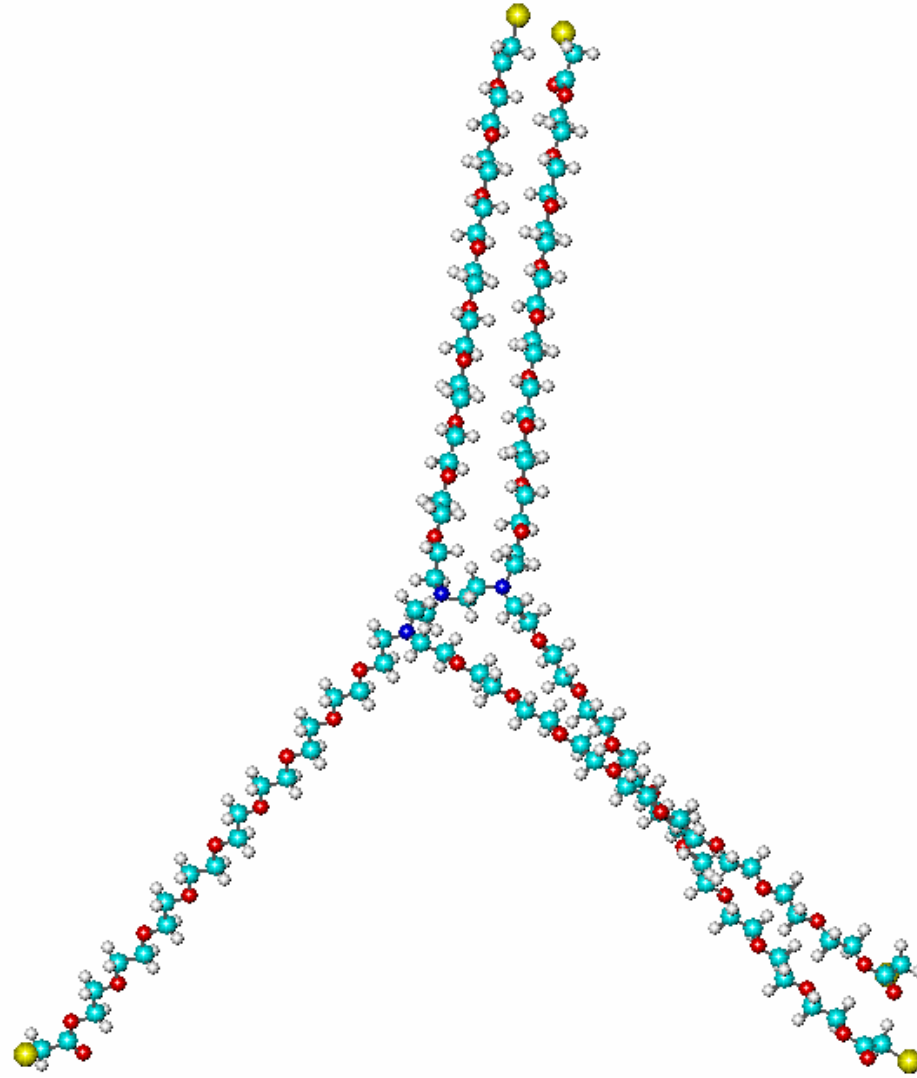
Ek Şekil 17. (A) 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br makrobaşılatıcının; (B) PEO-*b*-P $t$ BA blok kopolimerinin (P13, Ek Tablo 1) ve (C) PEO-*b*-PAA blok kopolimerinin DSC eğrileri



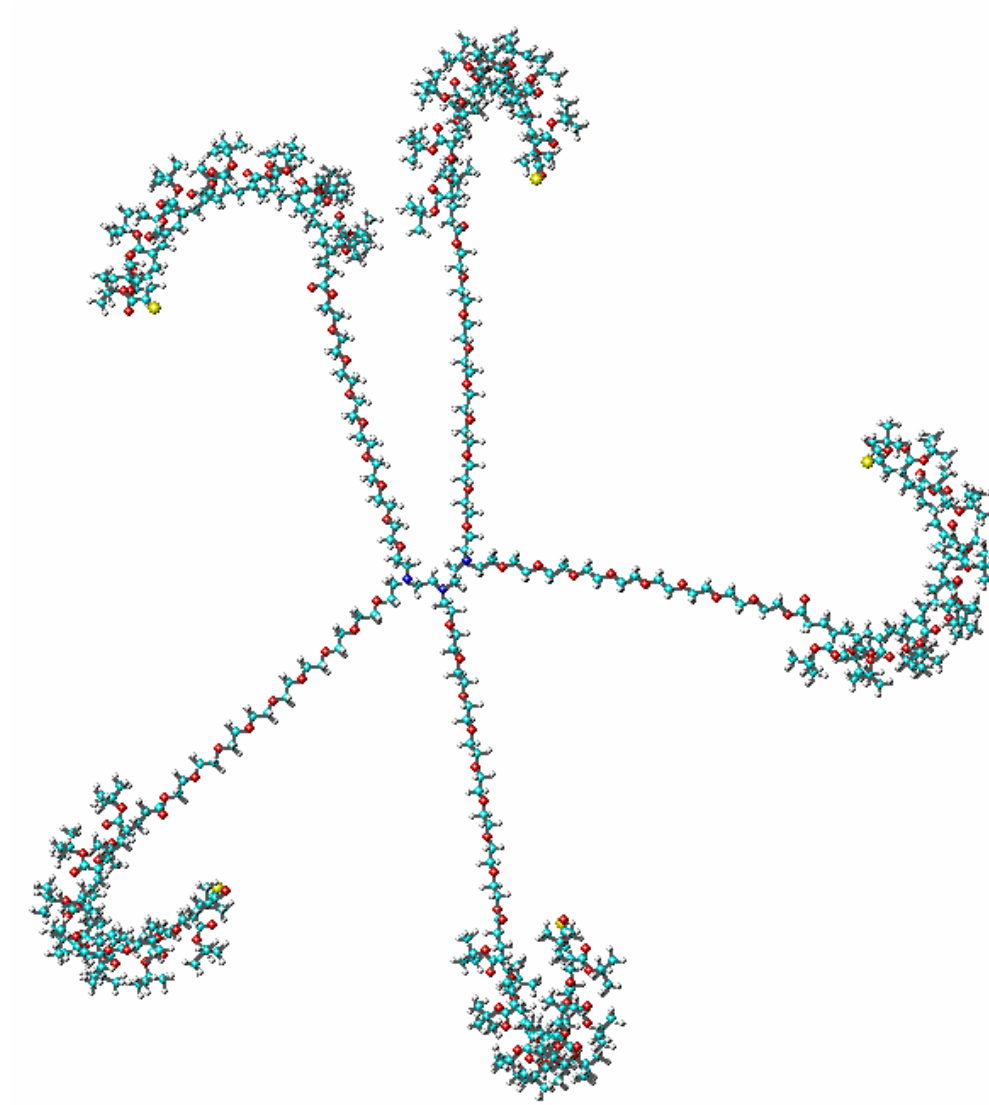
Ek Şekil 18. (A) P30'un (Ek Tablo 1) ve (B) P30'un çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerinin TGA termogramları



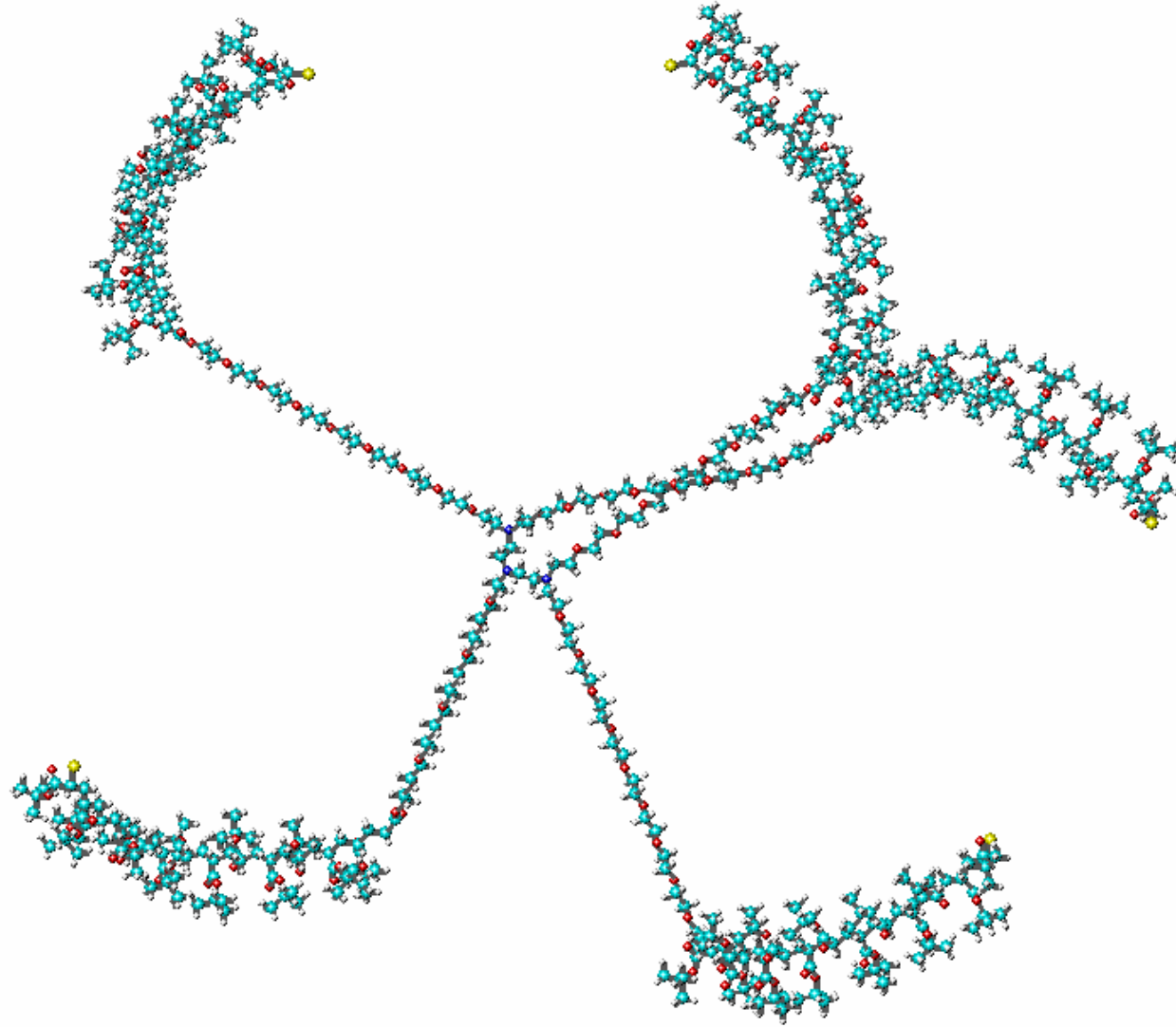
Ek Şekil 19. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br başlatıcının (n=9) optimize geometrisi (MM2 metodu)



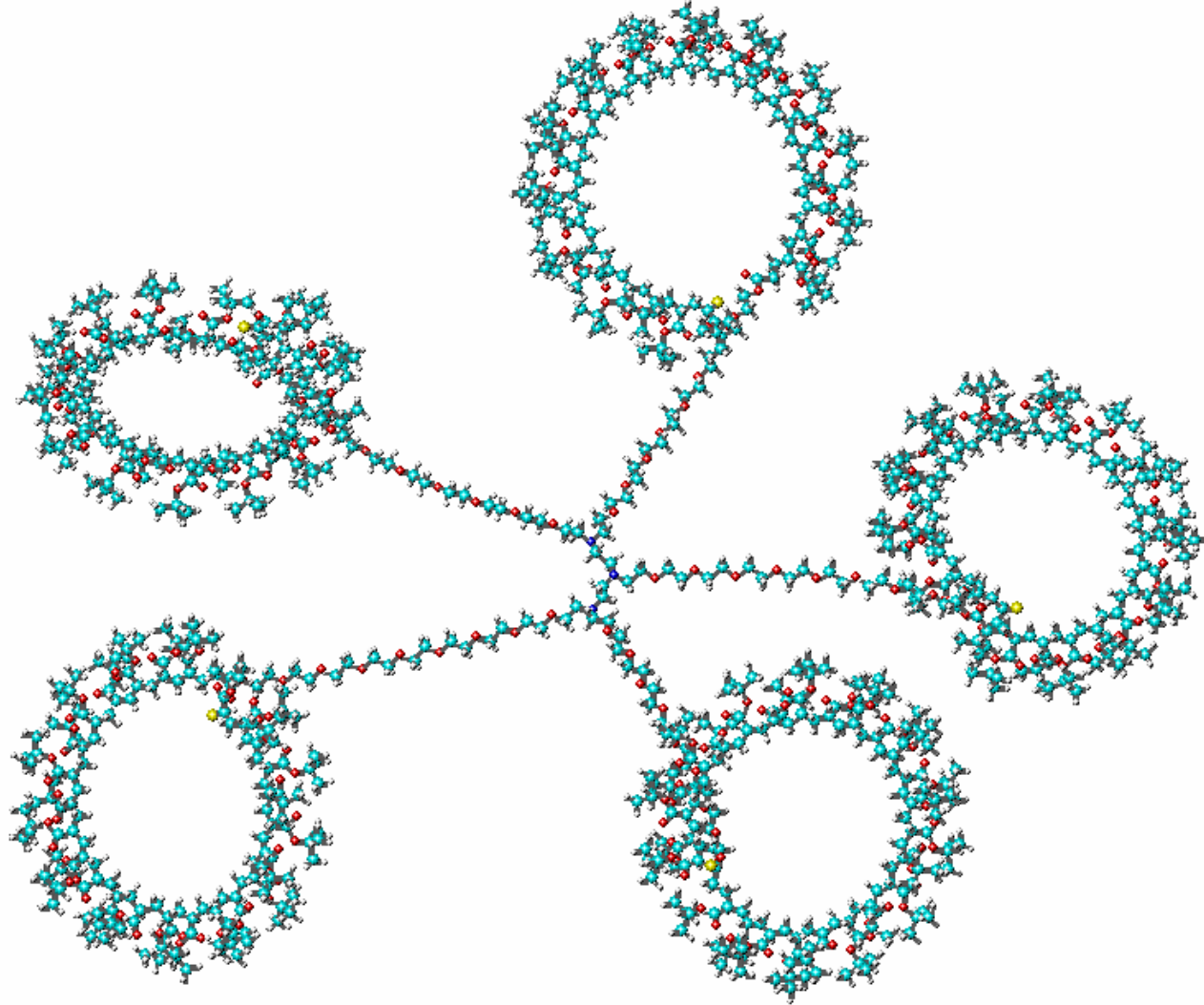
Ek Şekil 20. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br başlatıcının (n=9) optimize geometrisi (OPLS metodu)



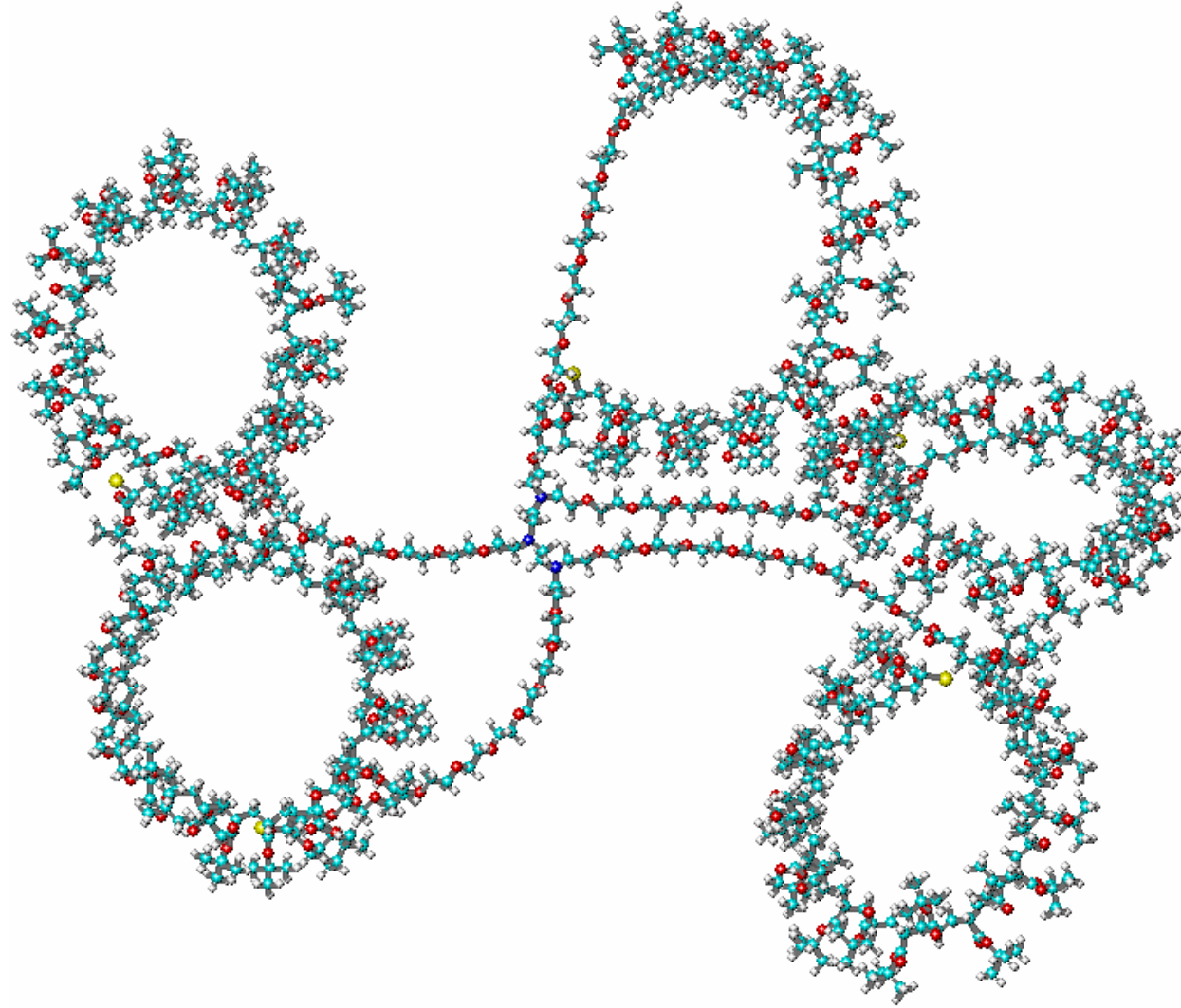
Ek Şekil 21. P13'ün (Ek Tablo 6,  $n=9$  ve  $m=13$ ) optimize geometrisi (MM2 metodu)



Ek Şekil 22. P13'ün (Ek Tablo 6, n=9 ve m=13) optimize geometrisi (OPLS metodu)

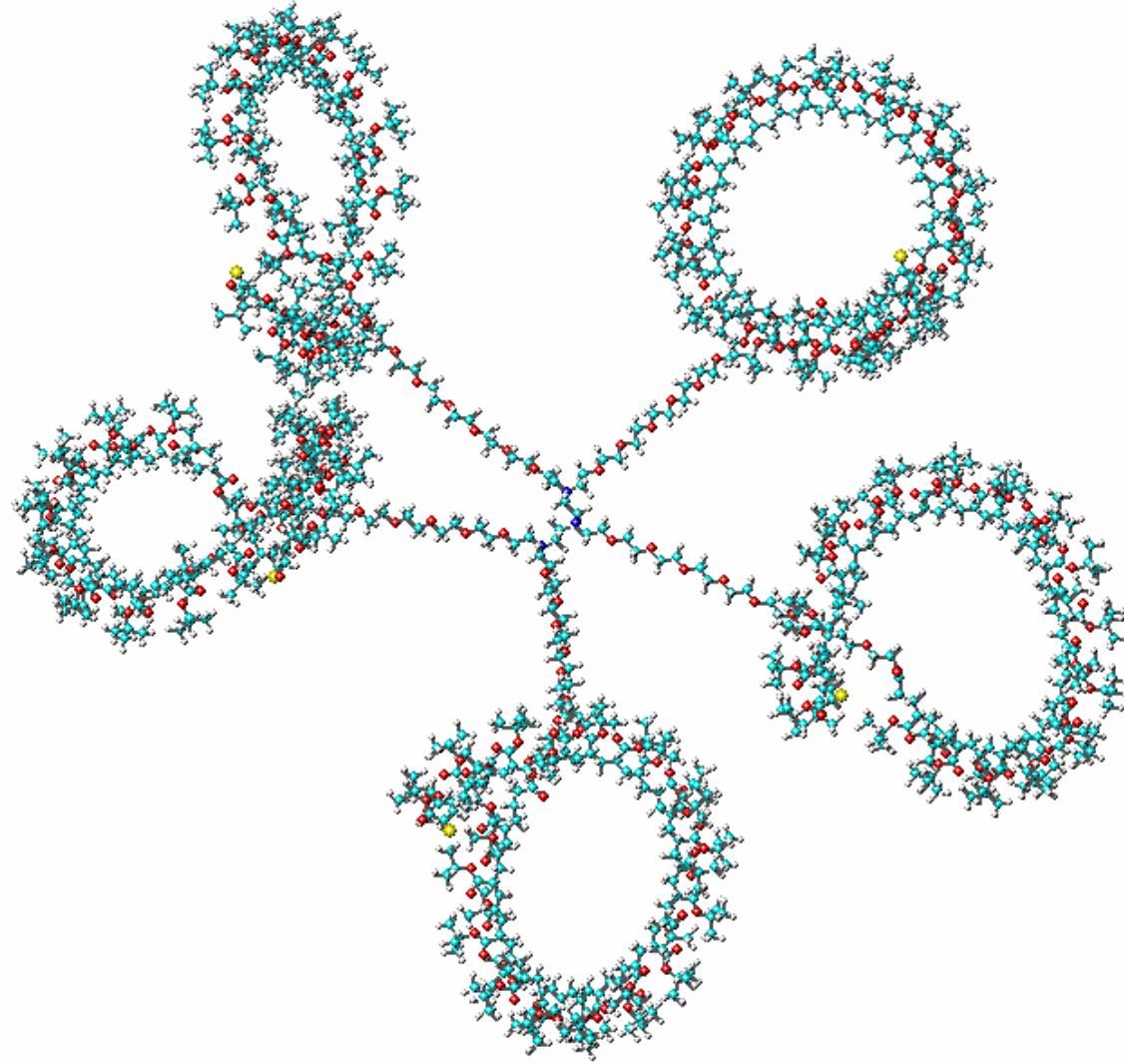


Ek Şekil 23. P25'in (Ek Tablo 6, n=9 ve m=25) optimize geometrisi (MM2 metodu)

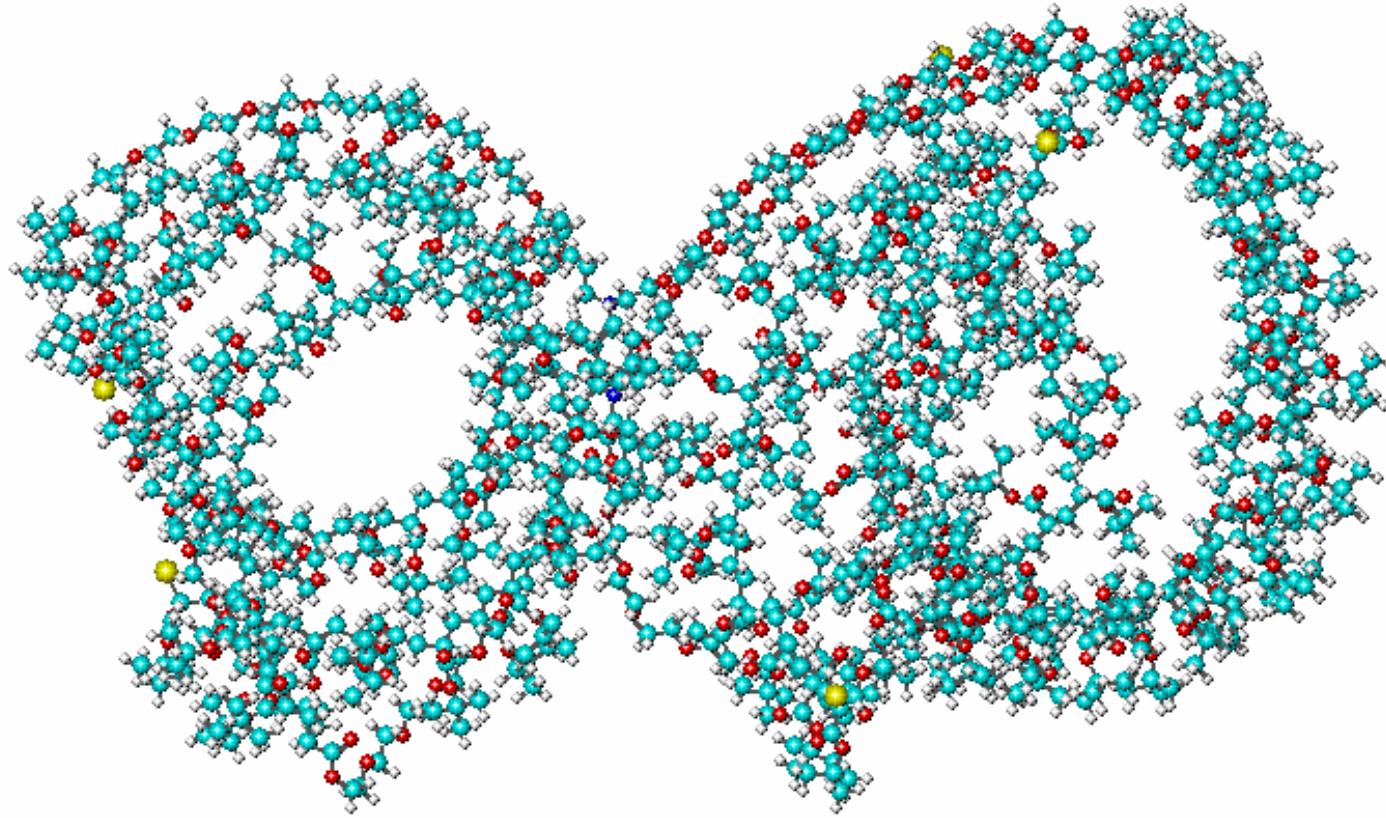


Ek Şekil 24. P25'in (Ek Tablo 6, n=9 ve m=25) optimize geometrisi (OPLS metodu)

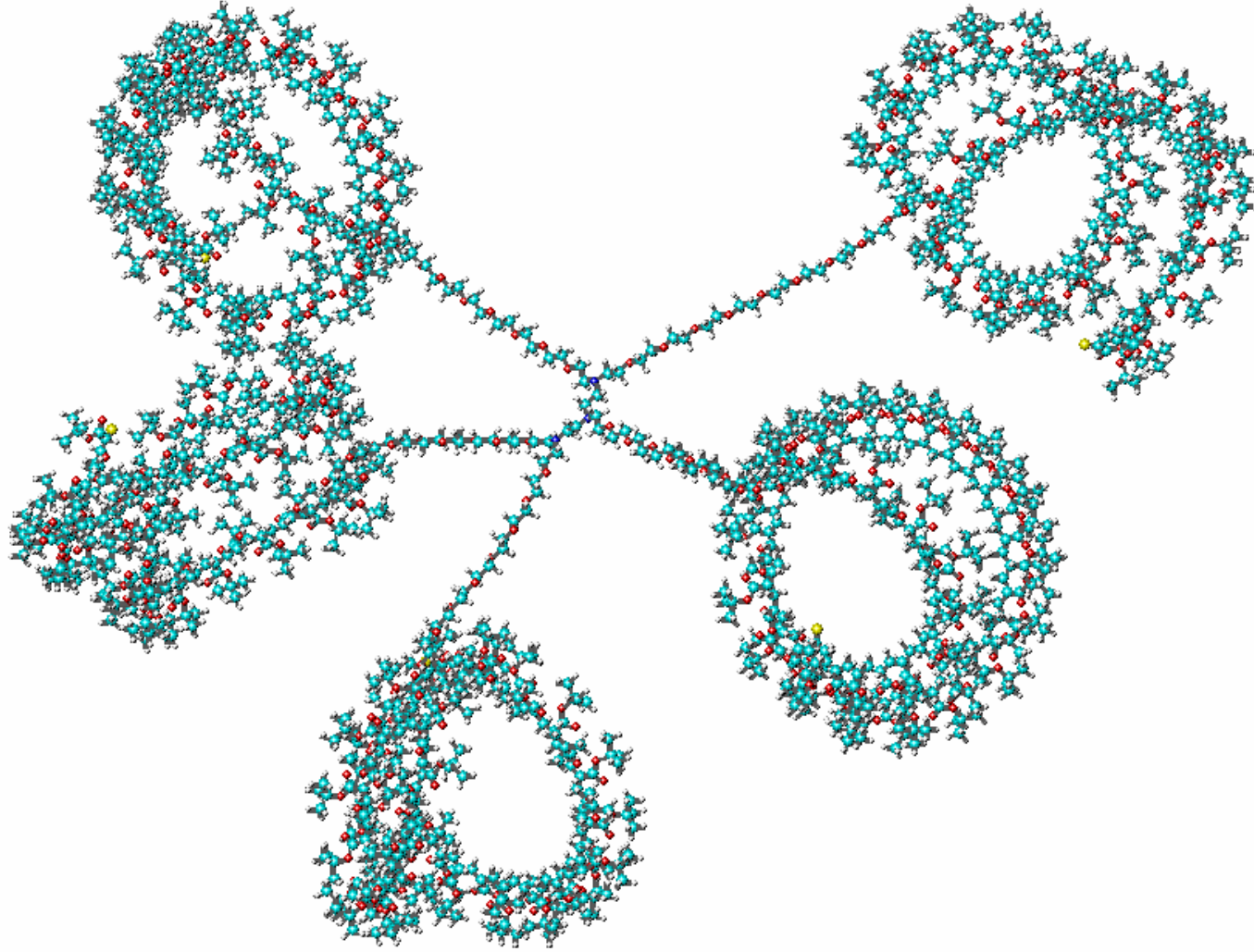




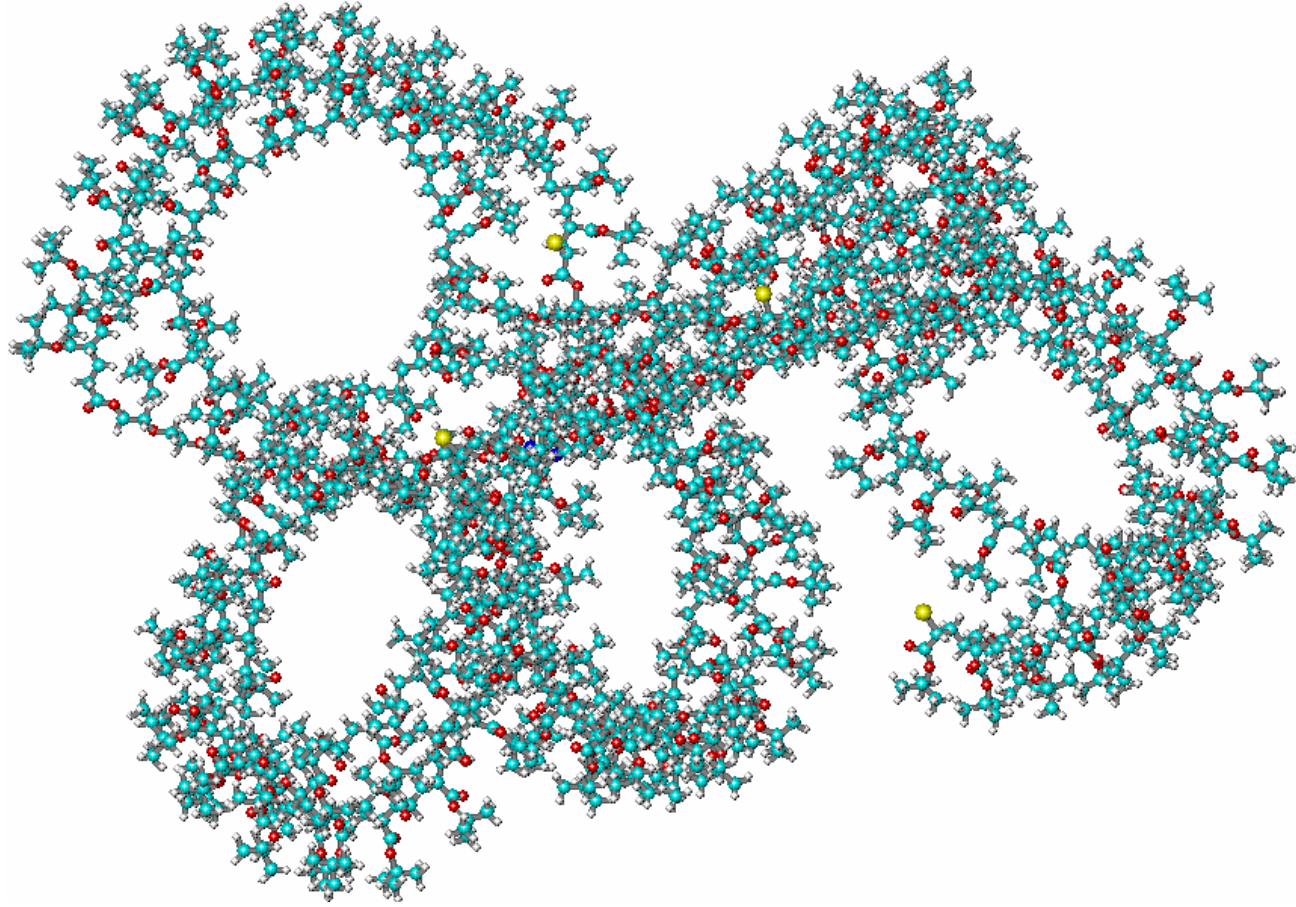
Ek Şekil 25. P30'un (Ek Tablo 6, n=9 ve m=30) optimize geometrisi (MM2 metodu)



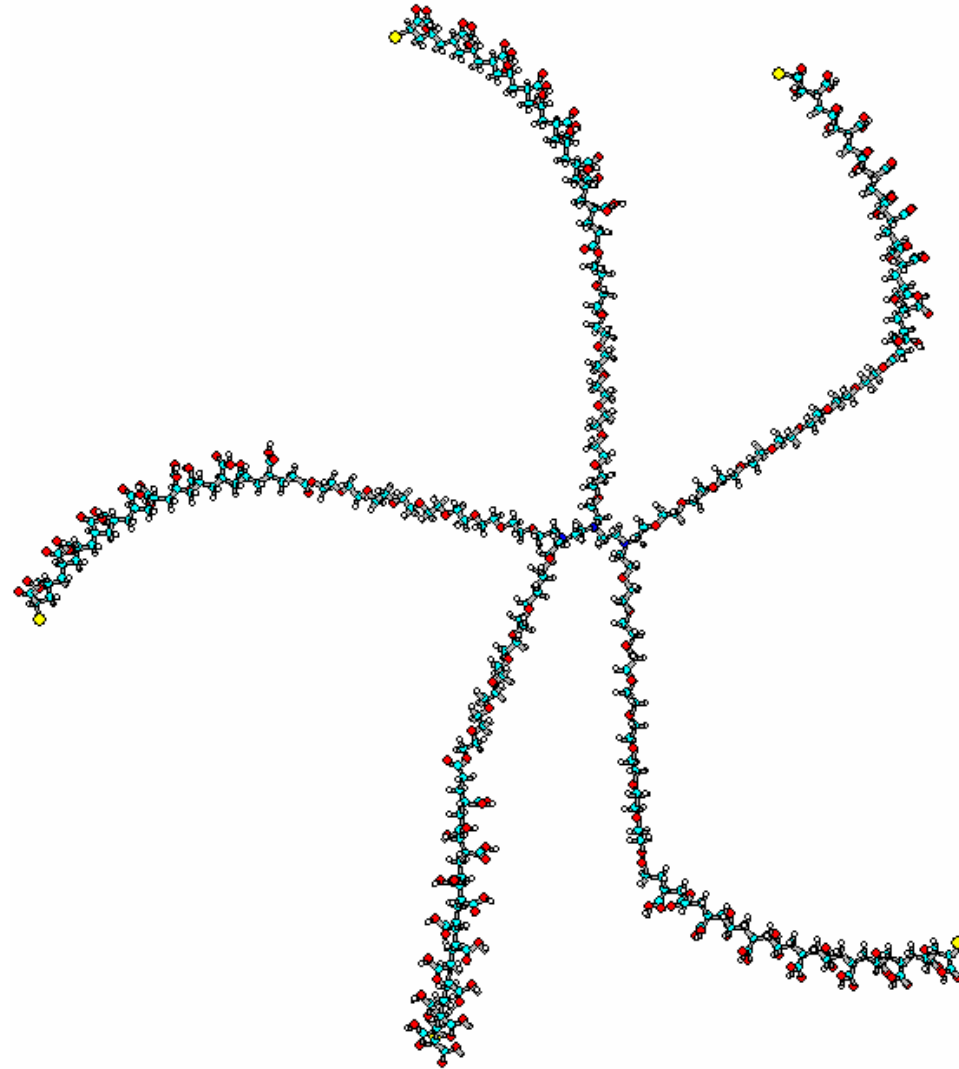
Ek Şekil 26. P30'un (Ek Tablo 6, n=9 ve m=30) optimize geometrisi (OPLS metodu)



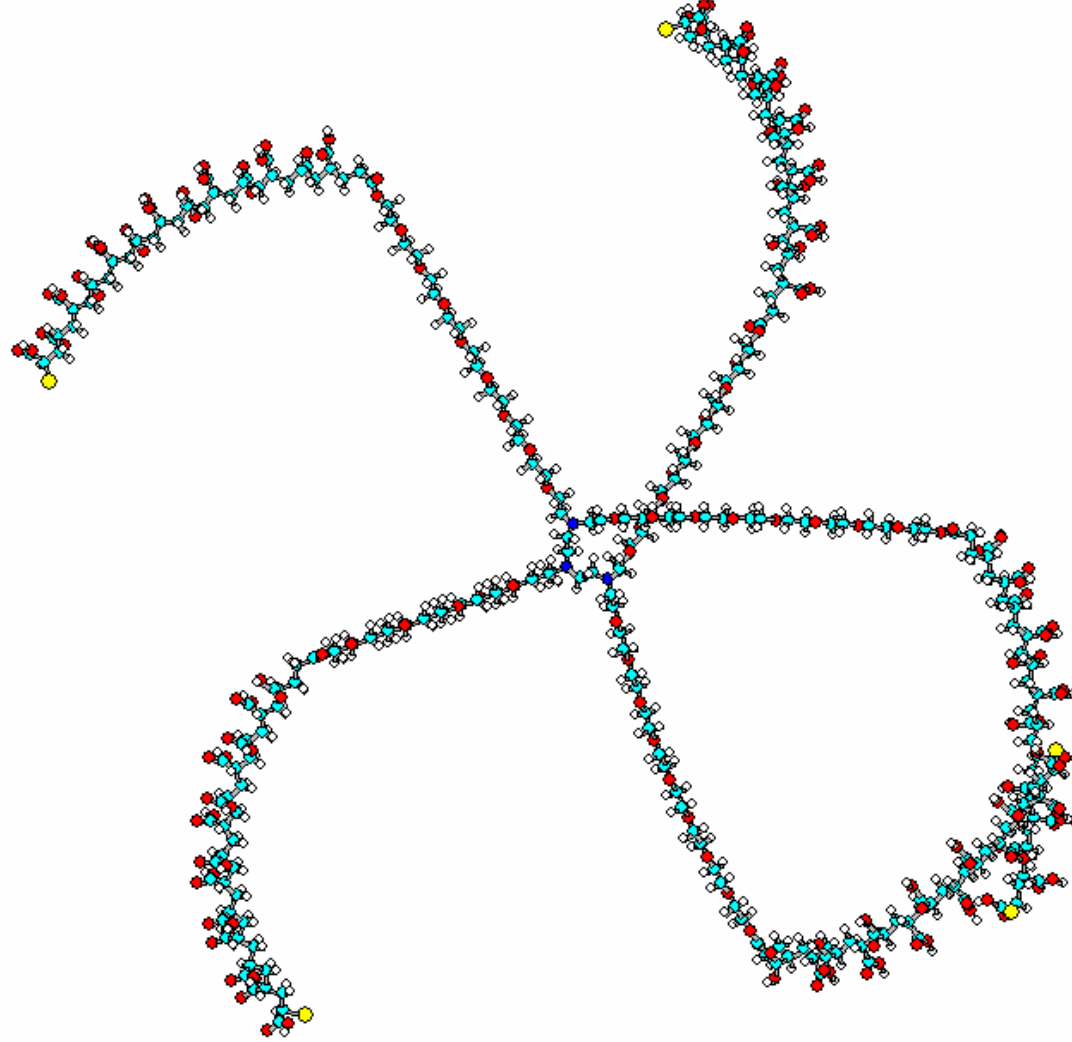
Ek Şekil 27. P50'nin (Ek Tablo 6,  $n=9$  ve  $m=50$ ) optimize geometrisi (MM2 metodu)



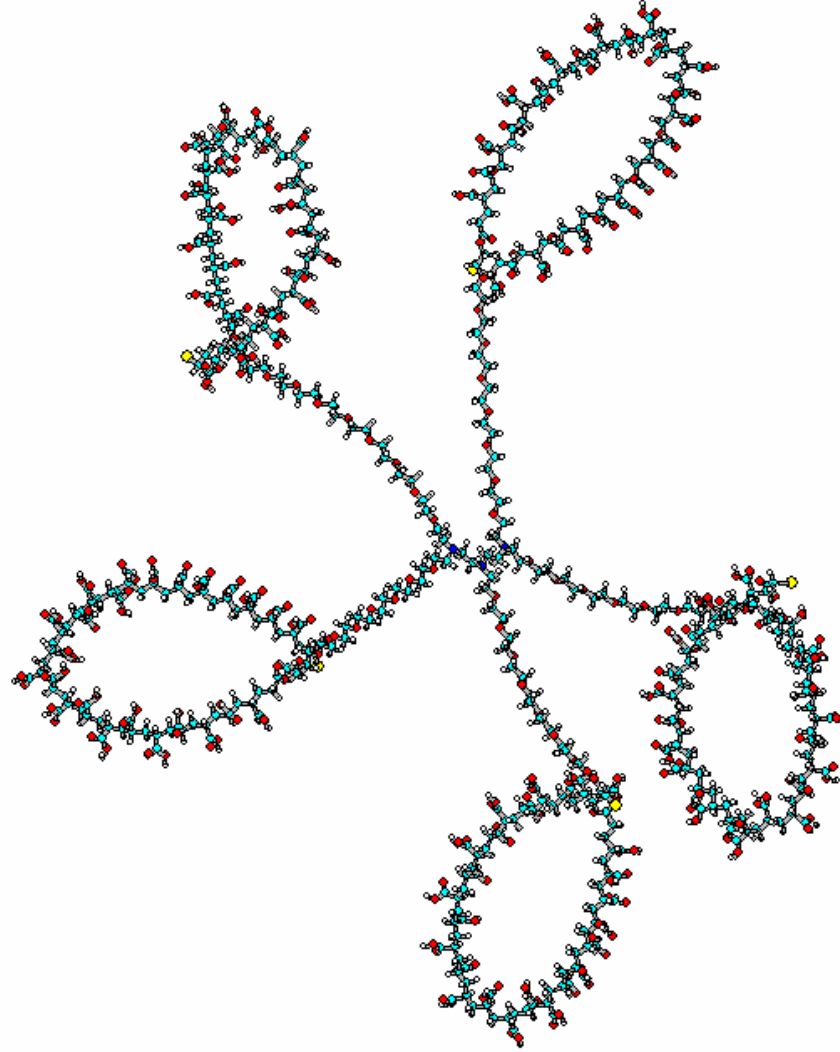
Ek Şekil 28. P50'nin (Ek Tablo 6,  $n=9$  ve  $m=50$ ) optimize geometrisi (OPLS metodu)



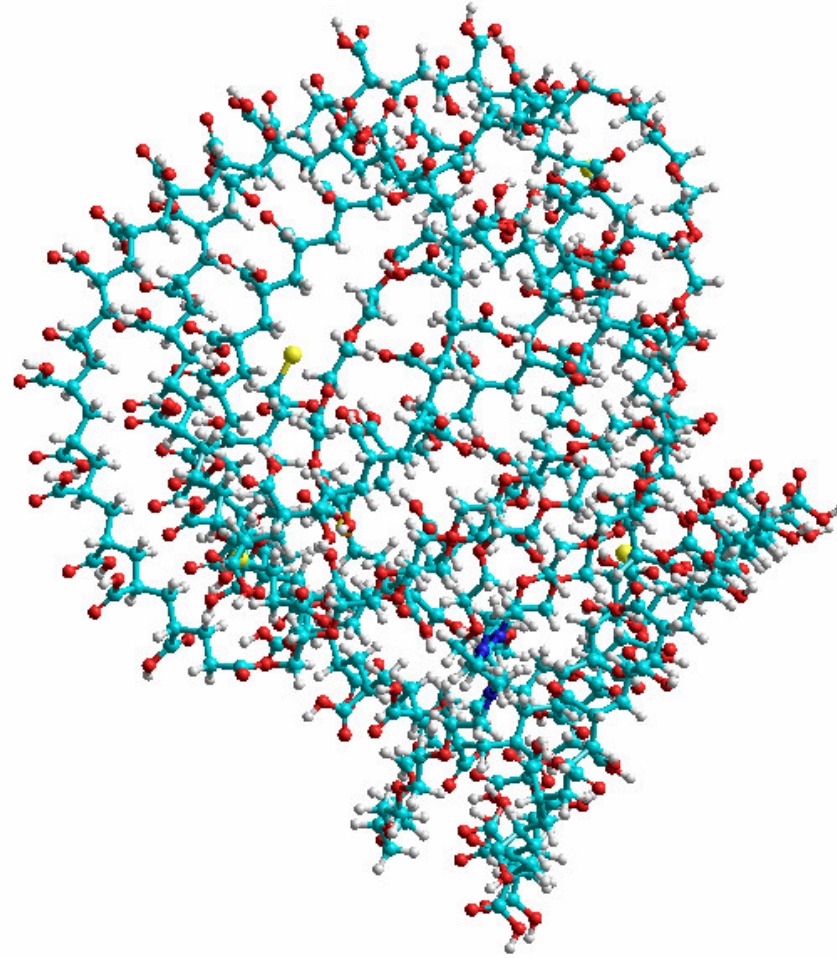
Ek Şekil 29. P13'ün (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'nin (n=9 ve m=13) optimize geometrisi (MM2 metodu)



Ek Şekil 30. P13'ün (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'in (n=9 ve m=13) optimize geometrisi (OPLS metodu)

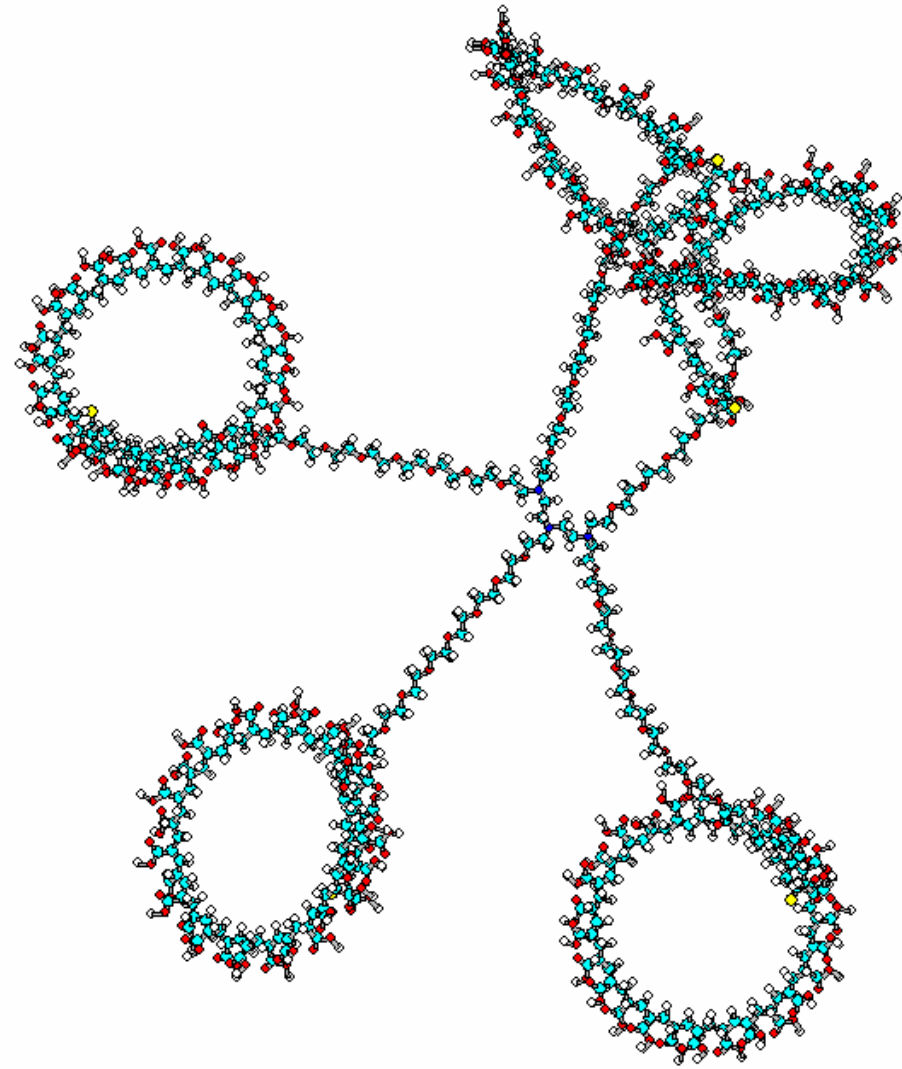


Ek Şekil 31. P25'in (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'in (n=9 ve m=25) optimize geometrisi (MM2 metodu)

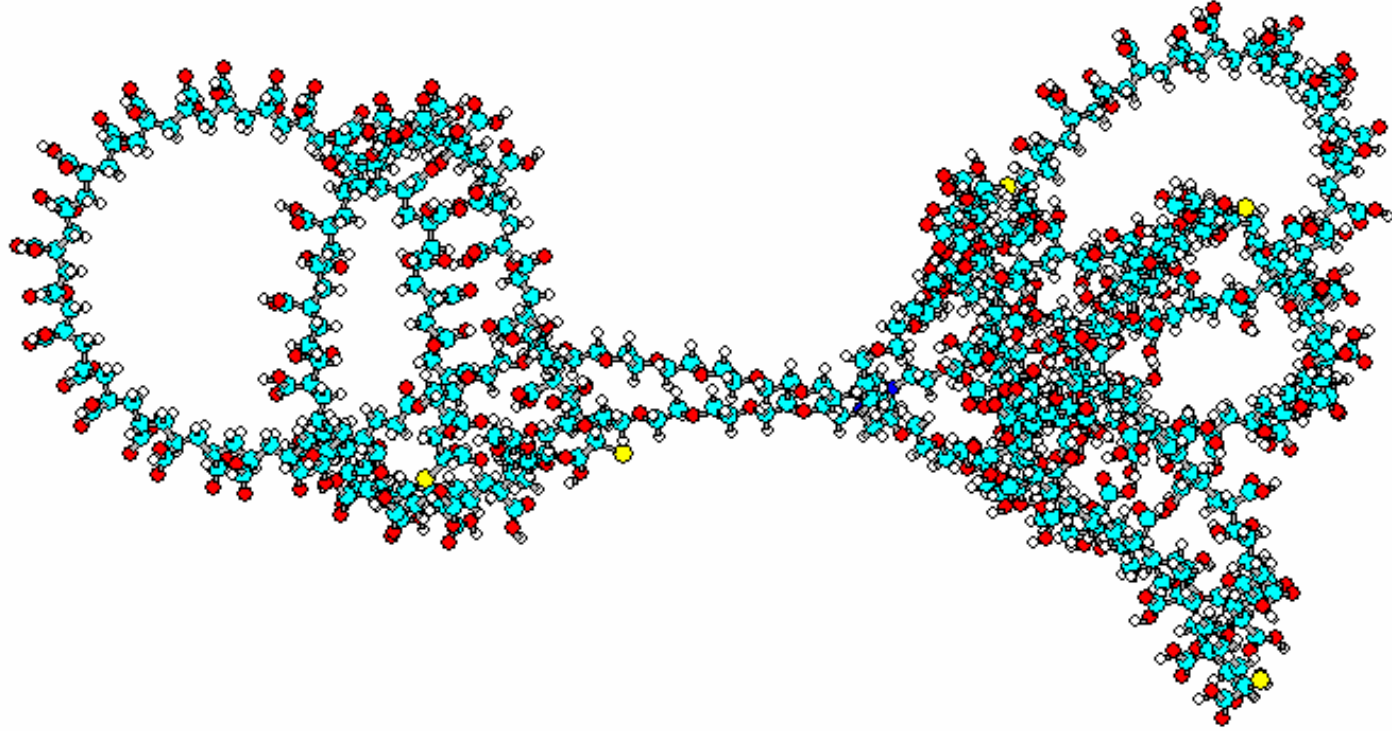


Ek Şekil 32. P25'in (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'in (n=9 ve m=25) optimize geometrisi (OPLS metodu)

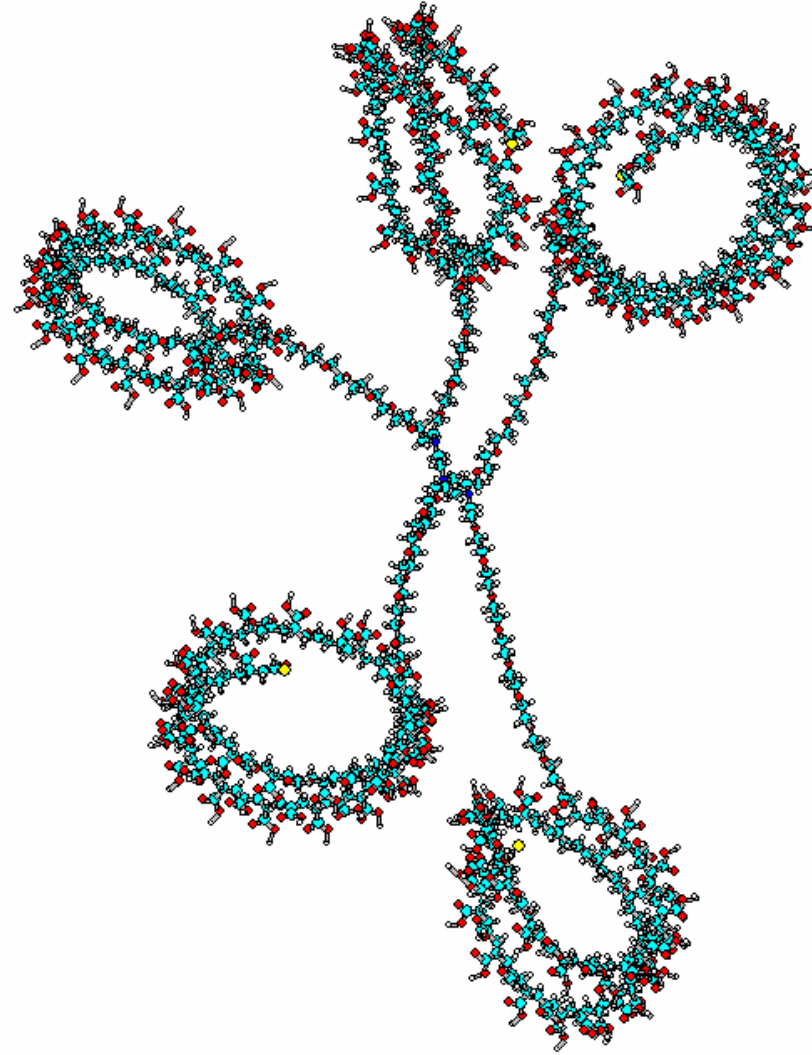




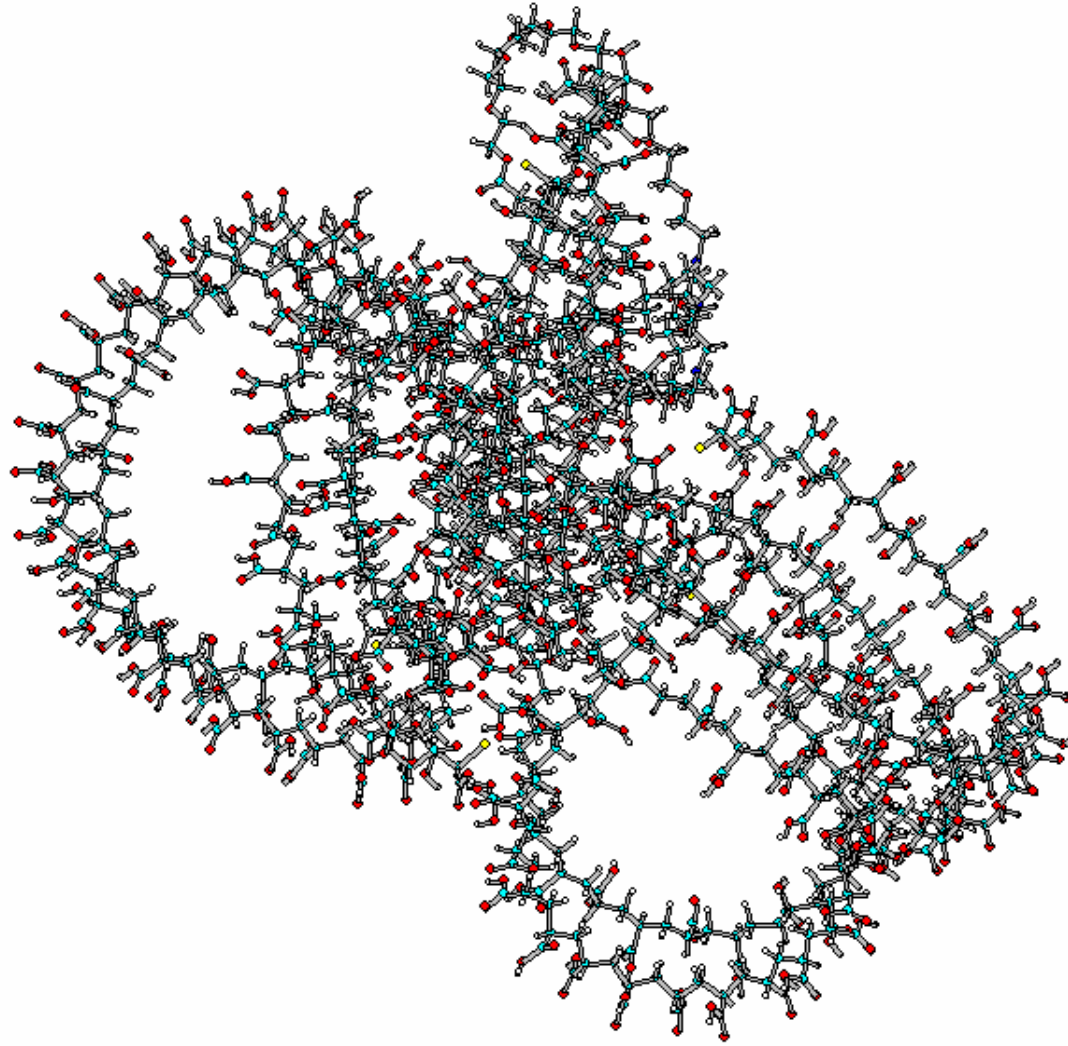
Ek Şekil 33. P30'un (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'nin (n=9 ve m=30) optimize geometrisi (MM2 metodu)



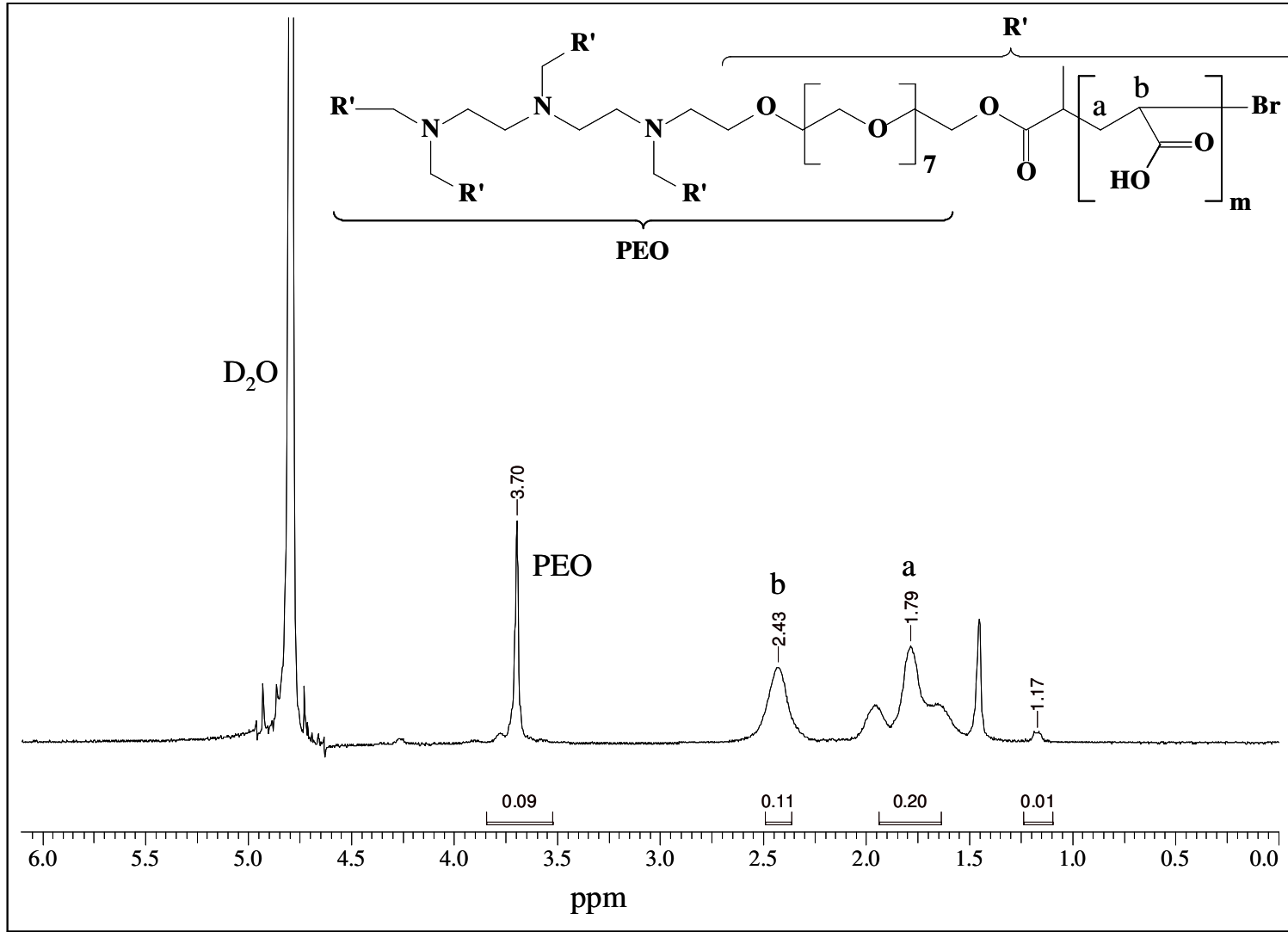
Ek Şekil 34. P30'un (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'in (n=9 ve m=30) optimize geometrisi (OPLS metodu)



Ek Şekil 35. P50'nin (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'nin (n=9 ve m=50) optimize geometrisi (MM2 metodu)

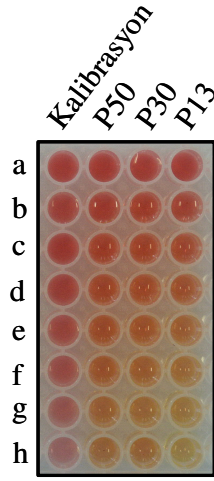


Ek Şekil 36. P50'nin (Ek Tablo 7) hidroliz ürünü PEO-*b*-PAA'nin (n=9 ve m=50) optimize geometrisi (OPLS metodu)

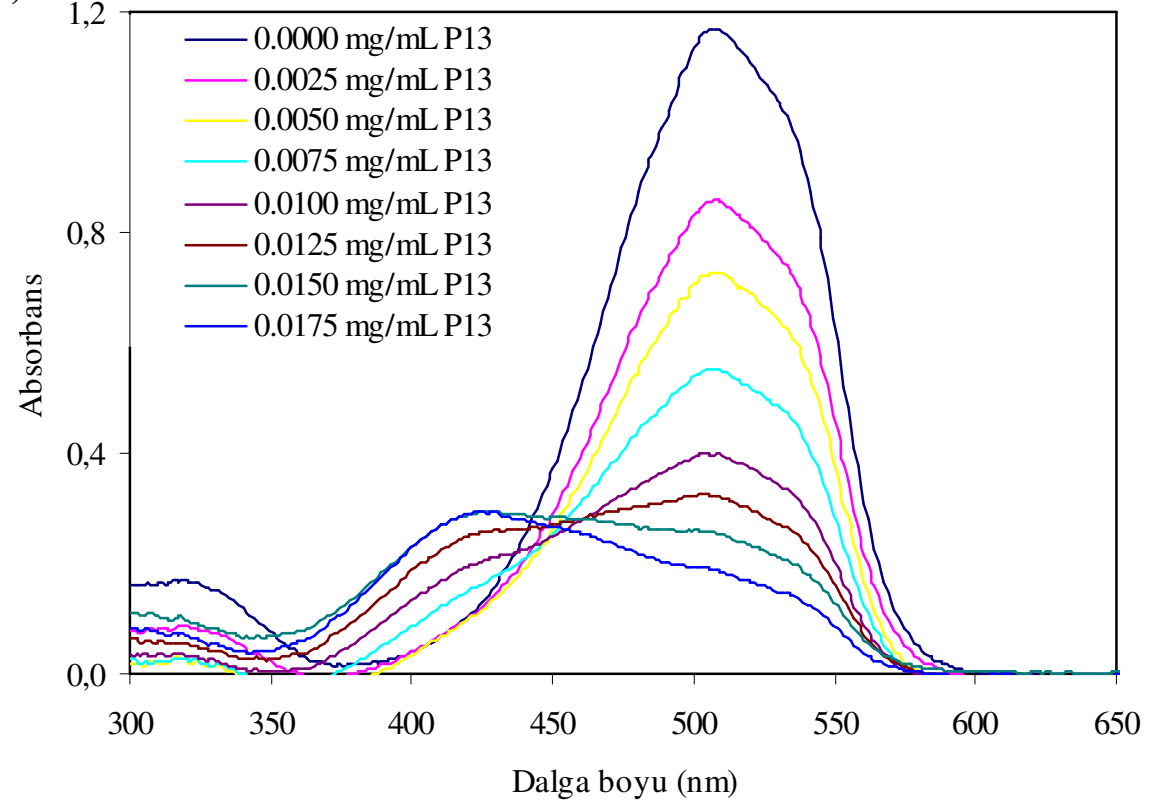


Ek Şekil 37. P30'un (Ek Tablo 1) çift-hidrofilik PEO-*b*-PAA blok kopolimerinin nötral  $\text{D}_2\text{O}$  içindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

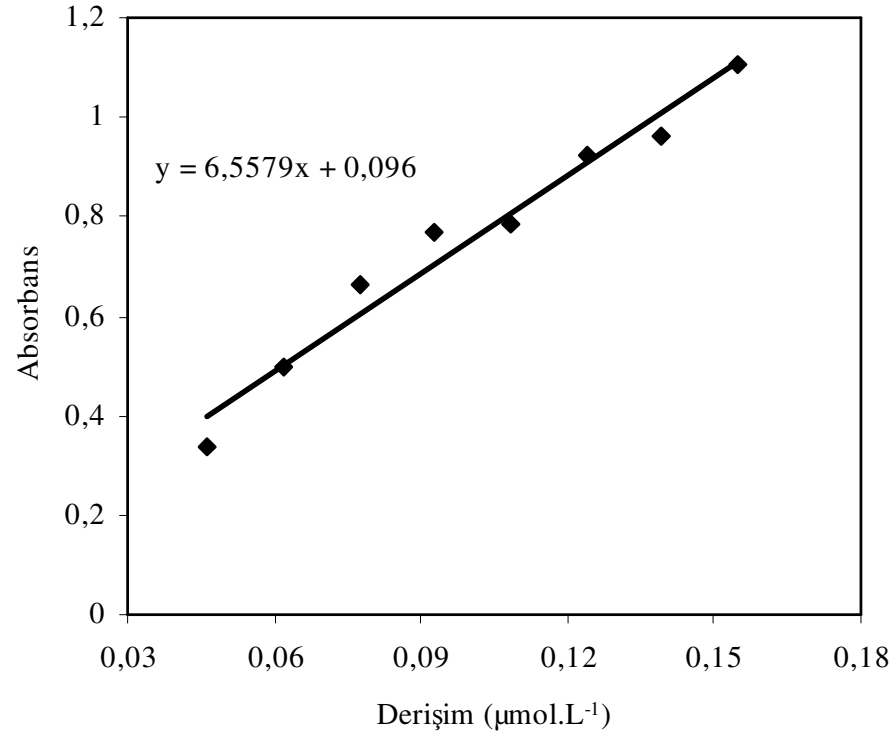
(A)



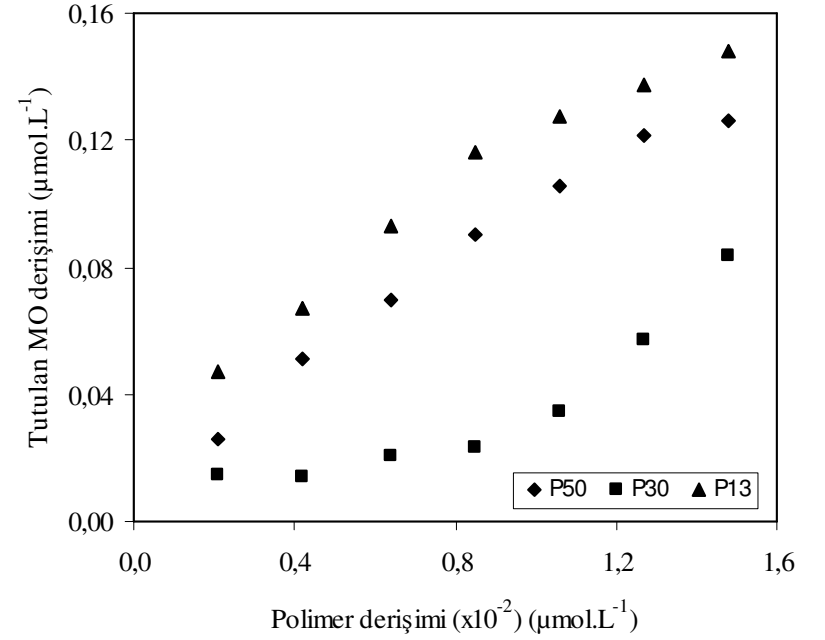
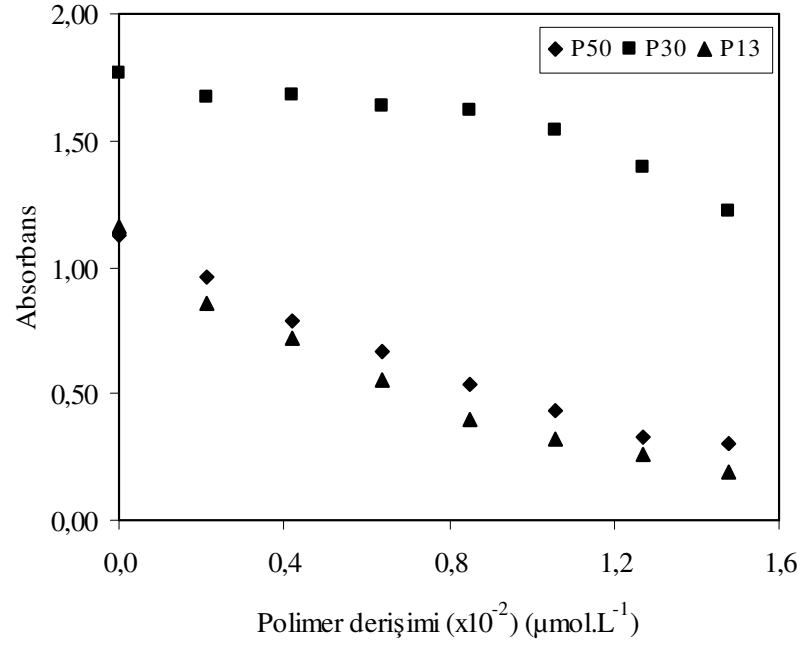
(B)



Ek Şekil 38. (A) Kloroform/su sisteminin ekstraksiyonunu gösteren mikrohücreli plaka (a→h hücreler: artan polimer derişimi); (B) P13 kolonunda görülen P13'ün (Ek Tablo 1) mikrohücreli plaka üzerinde elde edilen UV-Vis spektrumu

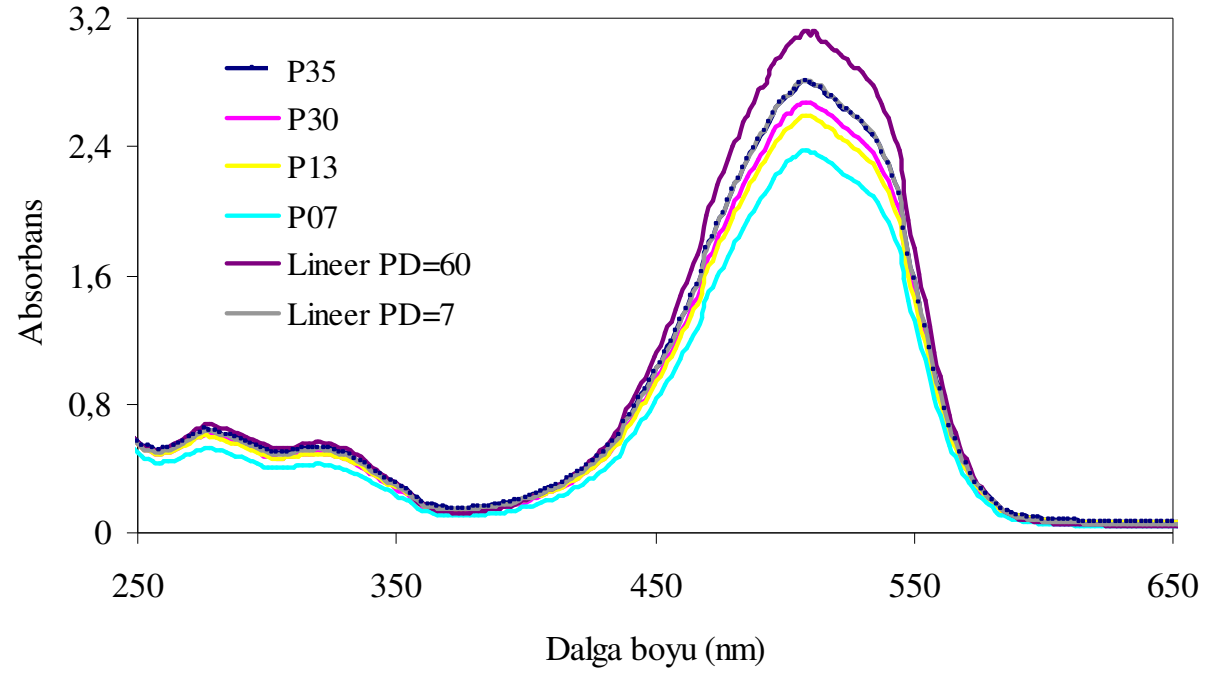


Ek Şekil 39. Derişim-absorbans deneyleri için çizilen kalibrasyon eğrisi (Kalibrasyon bloğu, Ek Şekil 38(A))

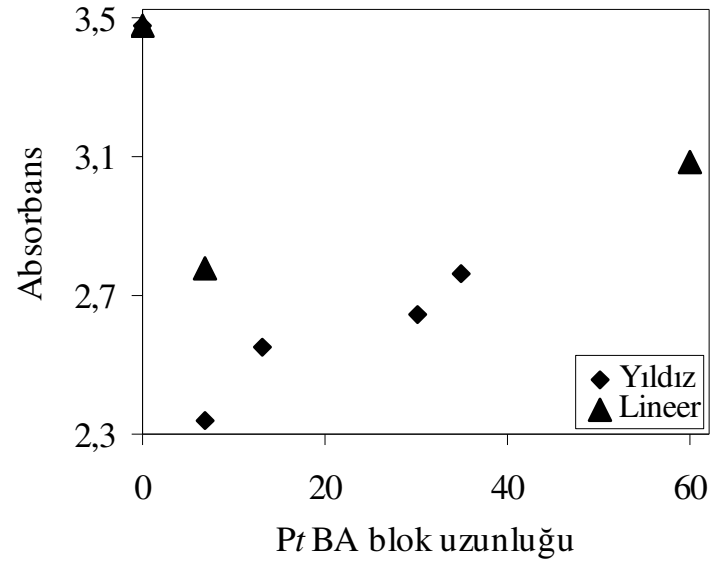


Ek Şekil 40. P50, P30 ve P13 (Ek Şekil 38(A), Ek Tablo 1) blok kopolimerleri için çizilen (A) polimer derişimi-absorbans ve (B) polimer derişimi-tutaran MO derişimi grafikleri

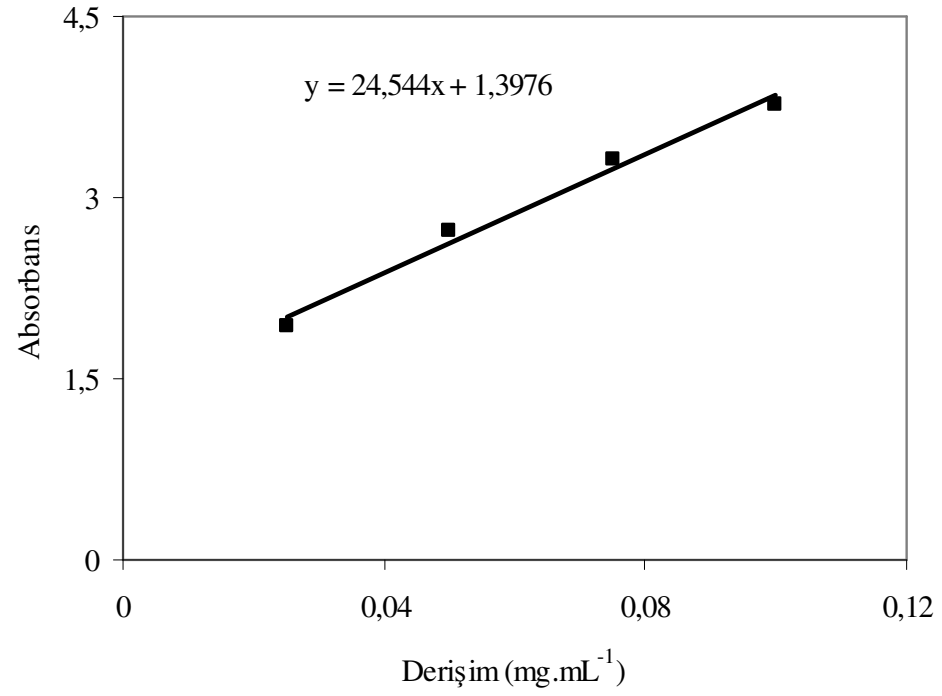




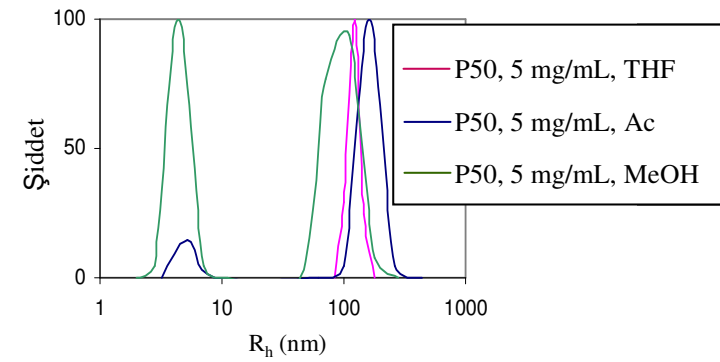
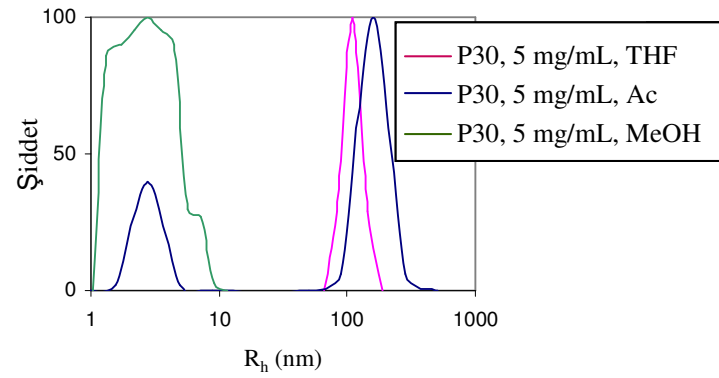
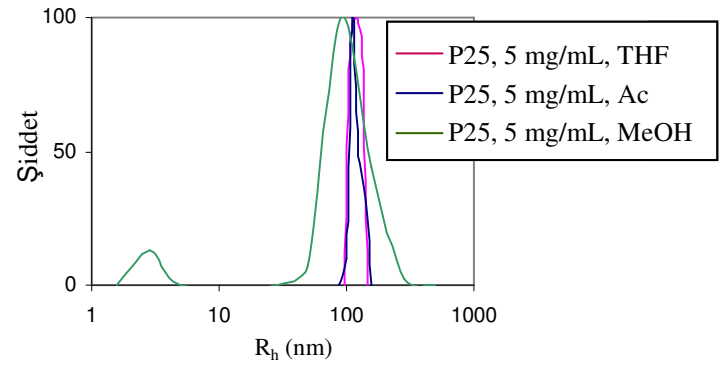
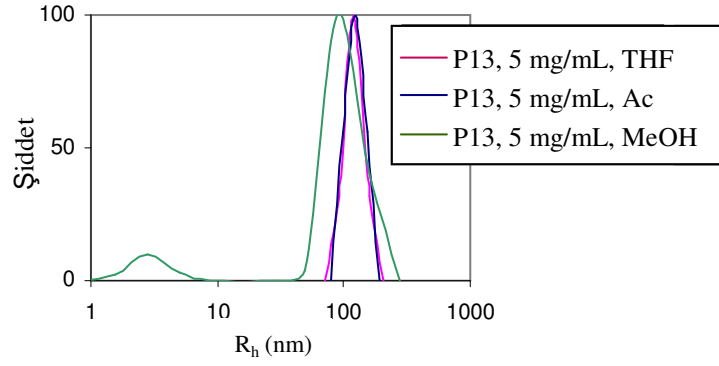
Ek Şekil 41. Kol uzunluğu-absorbans deneyi için aynı derişimde hazırlanan farklı kol uzunluklarına sahip yıldız-şekilli ve lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerler için elde edilen UV-Vis spektrumu (PD: PtBA bloğu için tekrarlayan birim sayısı)



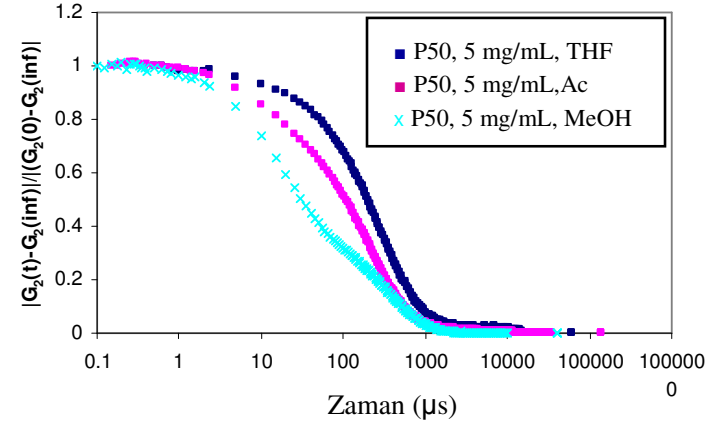
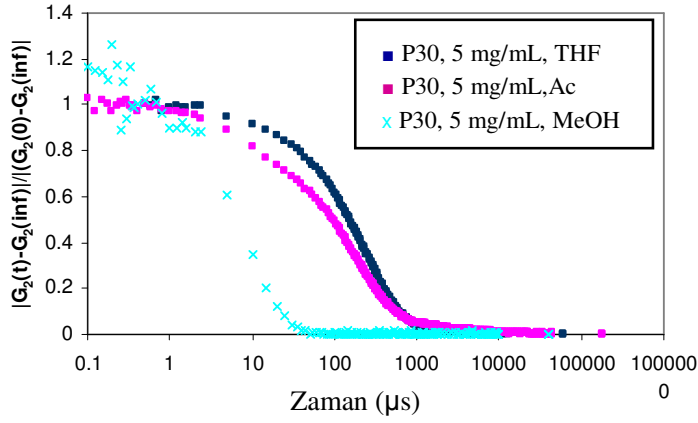
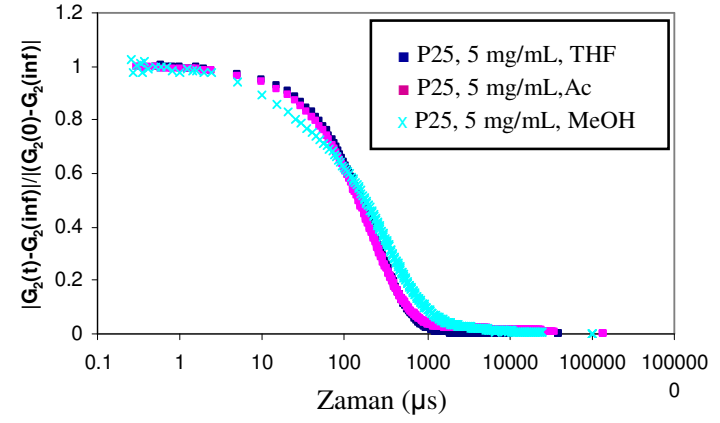
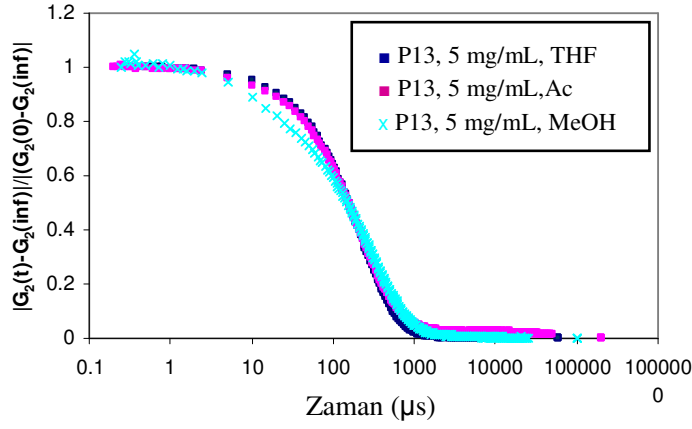
Ek Şekil 42. Farklı PtBA blok uzunluğuna sahip yıldız-şekli (Ek Tablo 1) ve lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin 504 nm'deki UV-Vis sonuçları



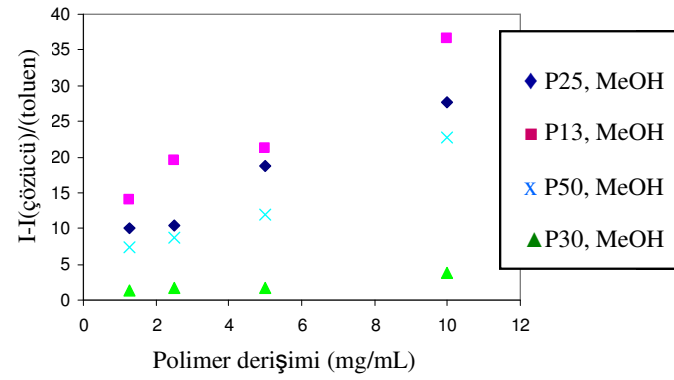
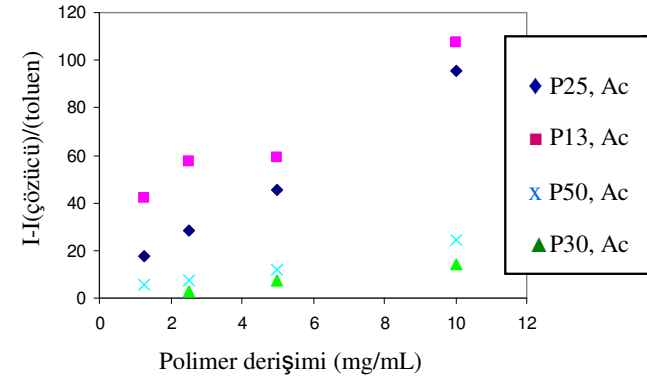
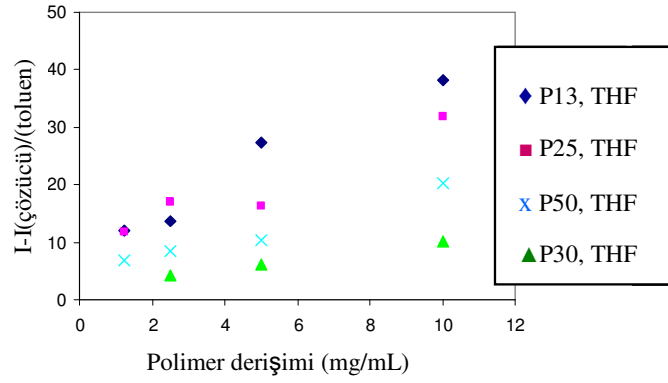
Ek Şekil 43. PtBA blok uzunluğu - absorbans deneyleri için çizilen kalibrasyon eğrisi



Ek Şekil 44. Farklı çözücüler içerisinde belli bir derişime sahip PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları

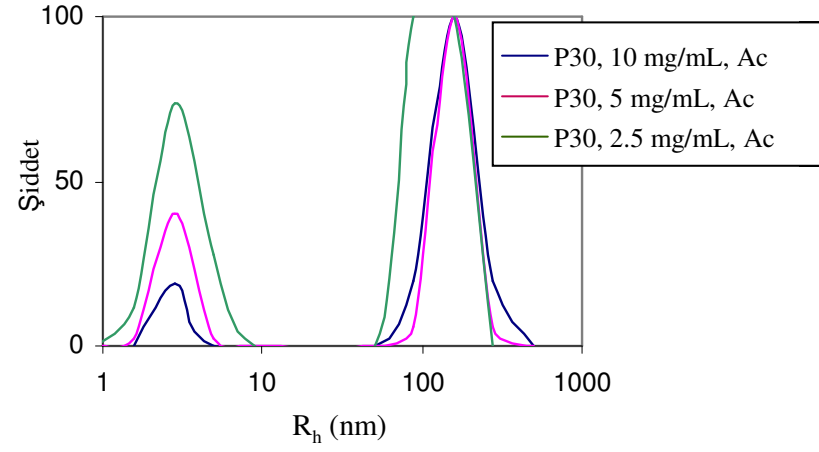


Ek Şekil 45. Farklı çözücüler içerisinde belli bir derişime sahip PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin korelasyon fonksiyonları (inf kısaltması  $\infty$  yerine kullanılmıştır)

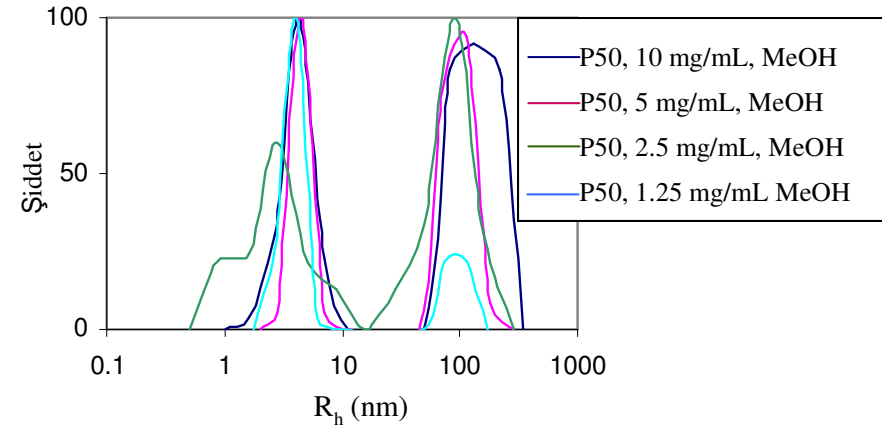


Ek Şekil 46. Farklı çözücülerde ve derişimlerde PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimer örneklerinin normalize saçılma şiddetleri

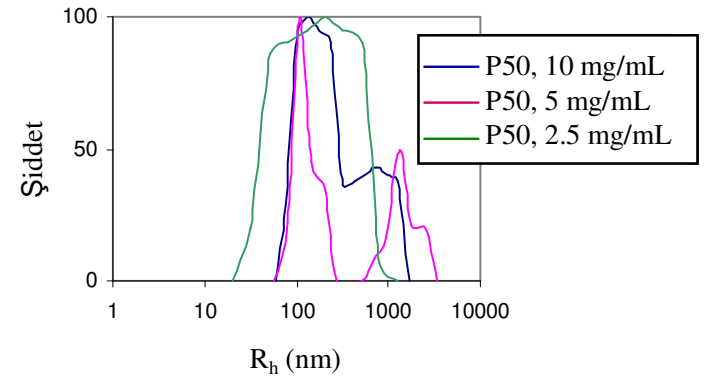
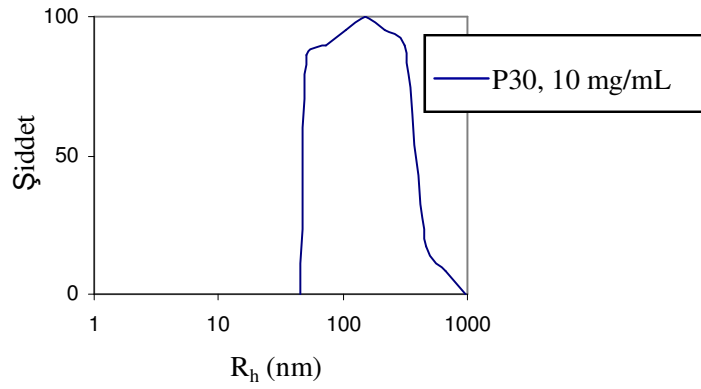
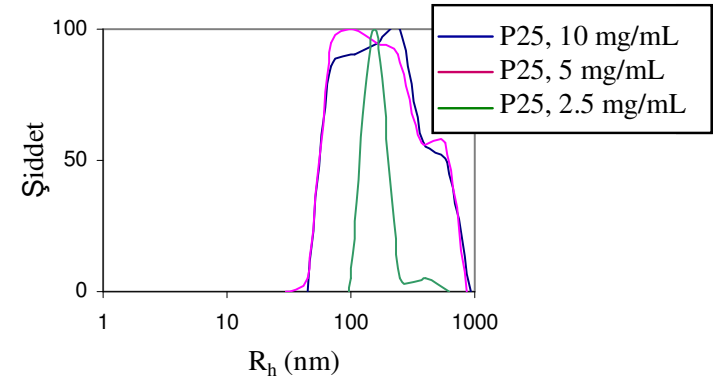
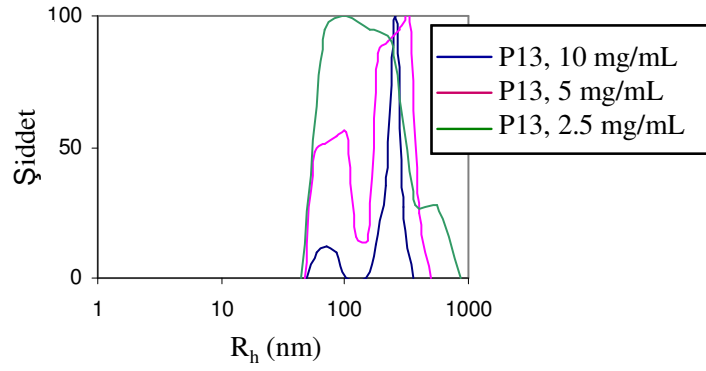
(A)



(B)

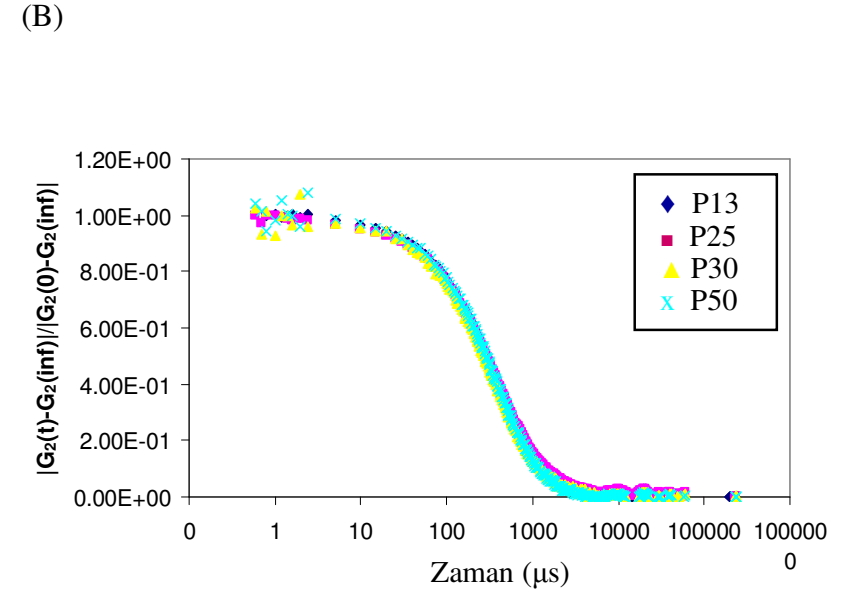
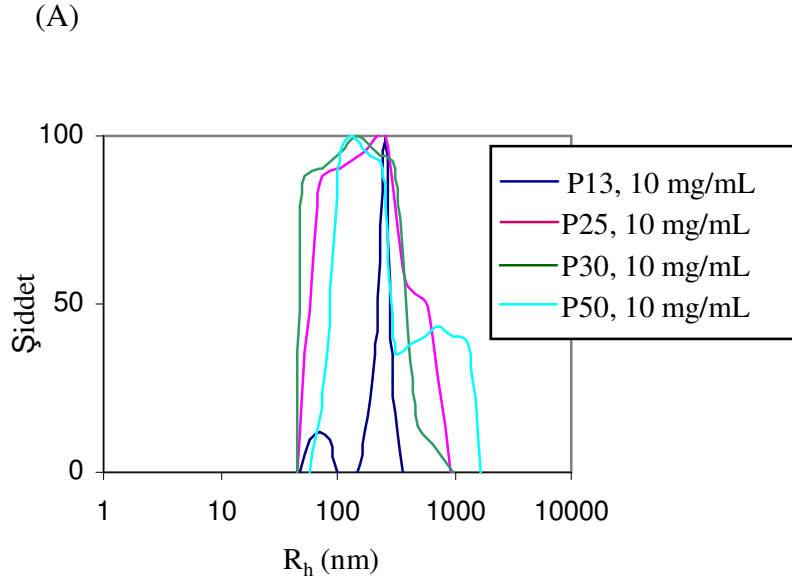


Ek Şekil 47. Farklı polimer derişimlerinde (A) aseton içerisindeki P30 ve (B) metanol içerisindeki P50'nin büyüklük dağılımları

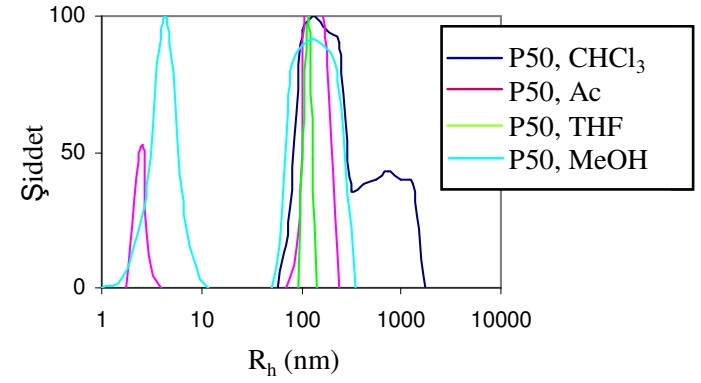
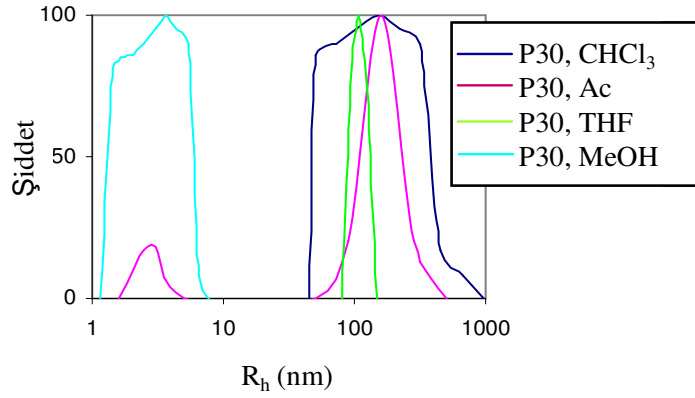
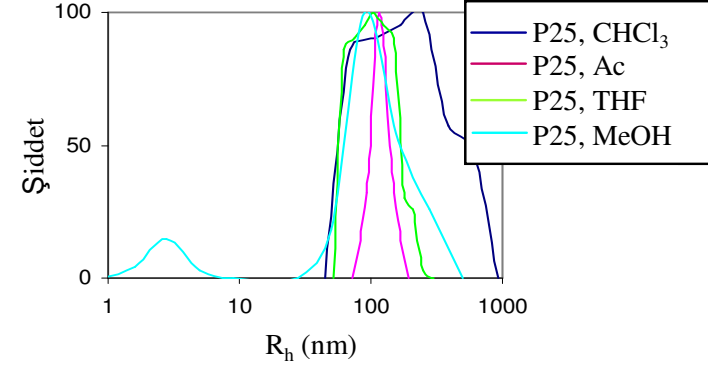
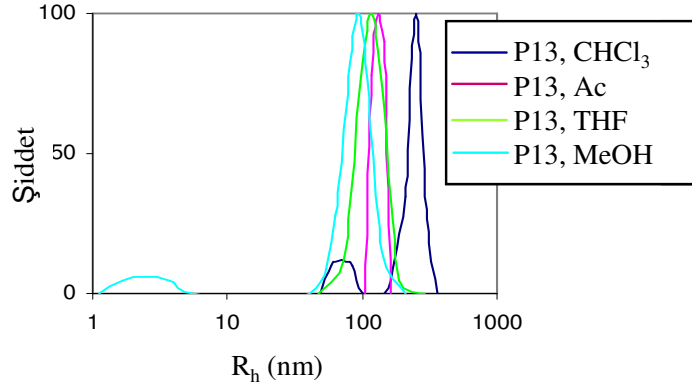


Ek Şekil 48. Farklı derişimlerde çalışılan PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerlerin kloroform içerisindeki büyüklük dağılımları



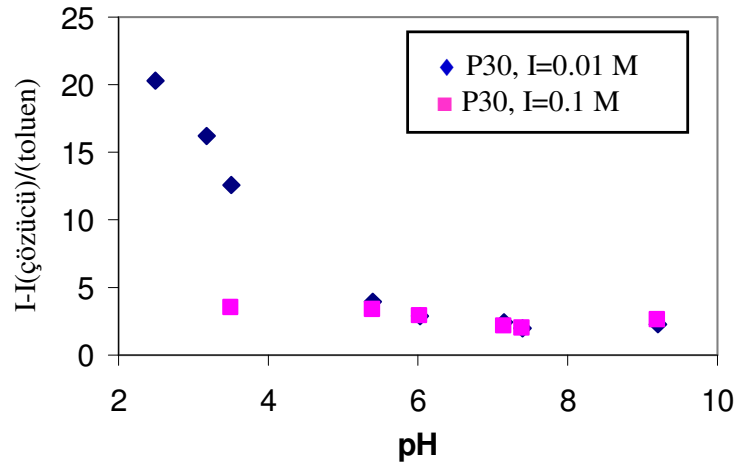


Ek Şekil 49. (A) Belli bir derişimde çalışılan PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları; (B) 10 mg/mL derişimdeki çalışılan polimerlerin korelasyon fonksiyonları (inf kısaltması  $\infty$  yerine kullanılmıştır)

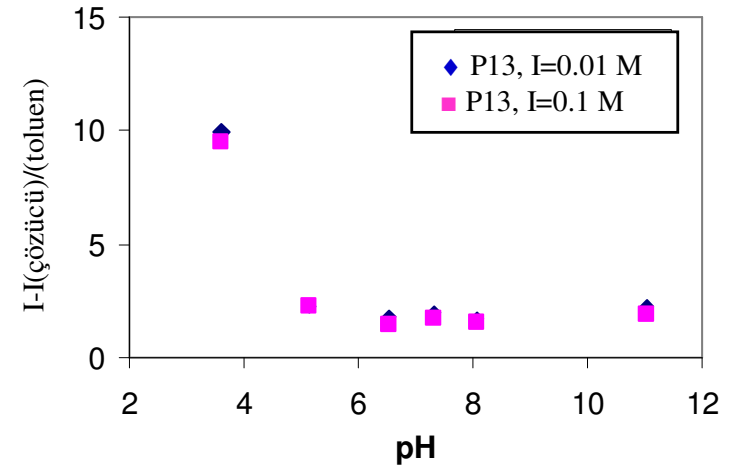


Ek Şekil 50. Farklı çözücüler içerisinde çalışılan PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin büyüklük dağılımları (polimer derişimi = 10 mg/mL)

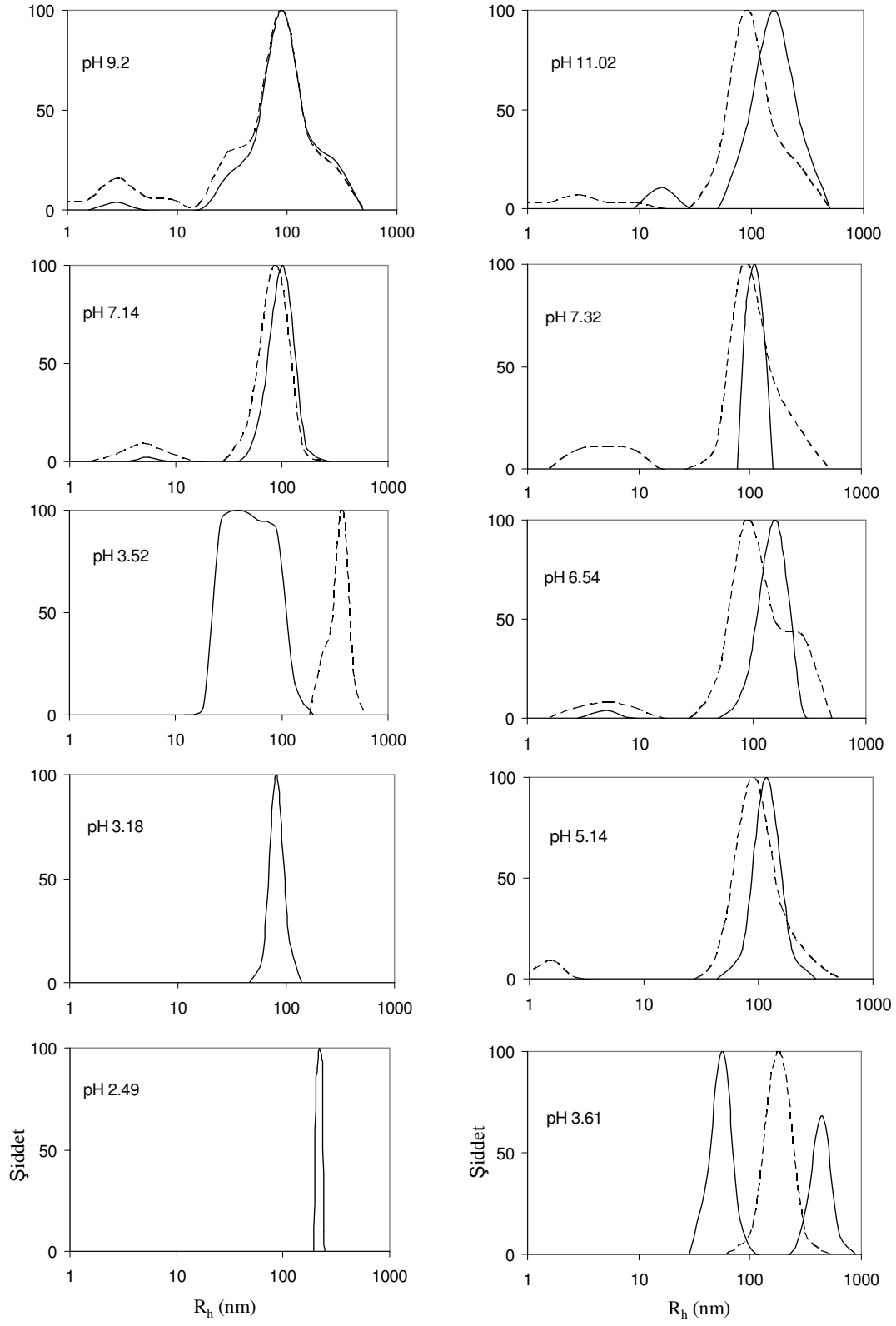
(A)



(B)

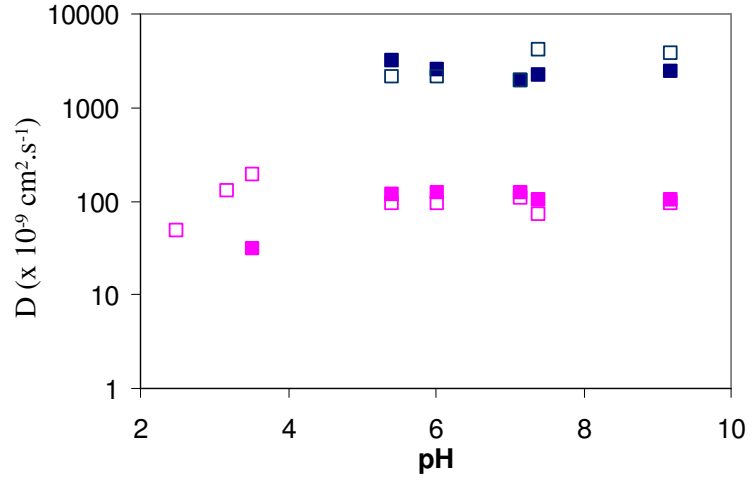


Ek Şekil 51. (A) P30'un ve (B) P13'ün (Ek Tablo 1) 1.0 mg/mL'lık çözeltilerinin I = 0.014 M (◆) ve I = 0.1 M (■)'daki normalize saçılma şiddetleri

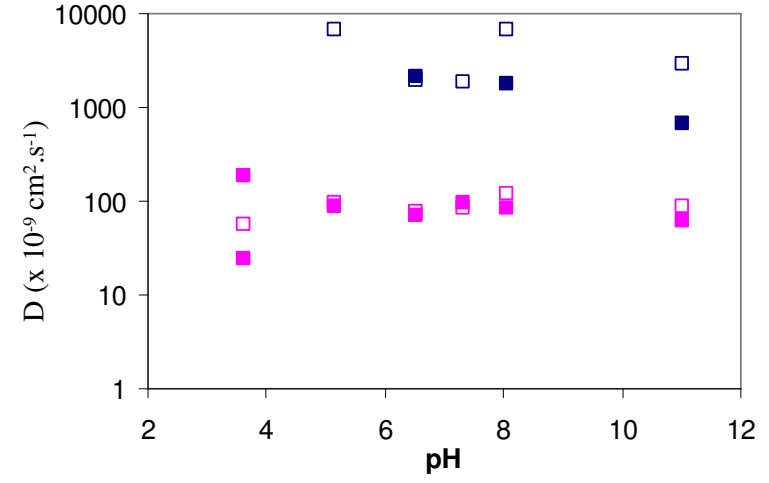


Ek Şekil 52. P30 (sol kolon) ve P13'ün (sağ kolon) farklı pH'lardaki büyüklük dağılımları (polimer derişimi: 1.0 mg/mL. Veriler  $I = 0.014$  M için düz çizgi ve  $I = 0.1$  M için kesikli çizgi ile verilmiştir)

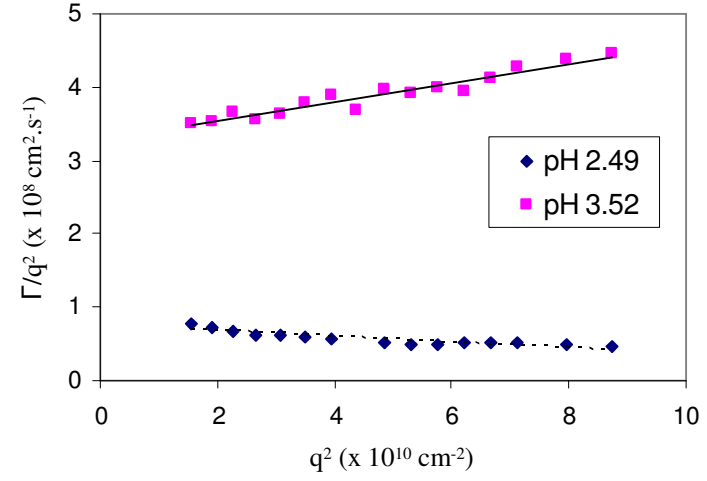
(A)



(B)

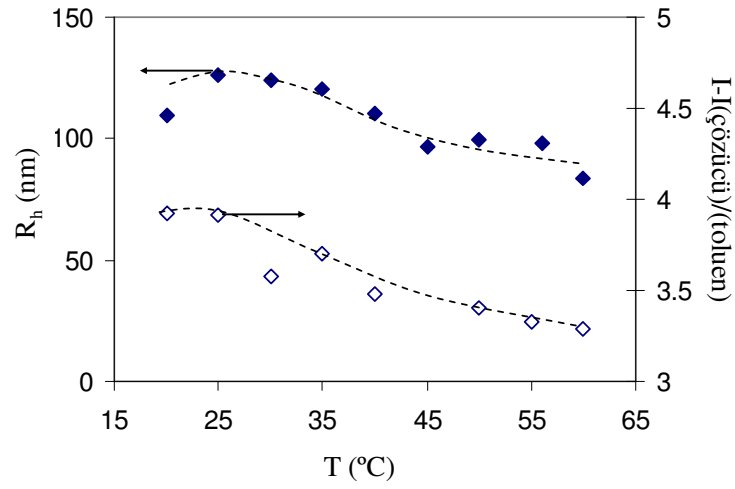


Ek Şekil 53. pH'nin fonksiyonu olarak (A) P30 ve (B) P13'ün difüzyon katsayıları (Yavaş difüzyon ■ ve hızlı difüzyon ■. İçi dolu semboller  $I = 0.014 \text{ M}$  ve içi boş semboller  $I = 0.1 \text{ M}$ 'ı göstermektedir)

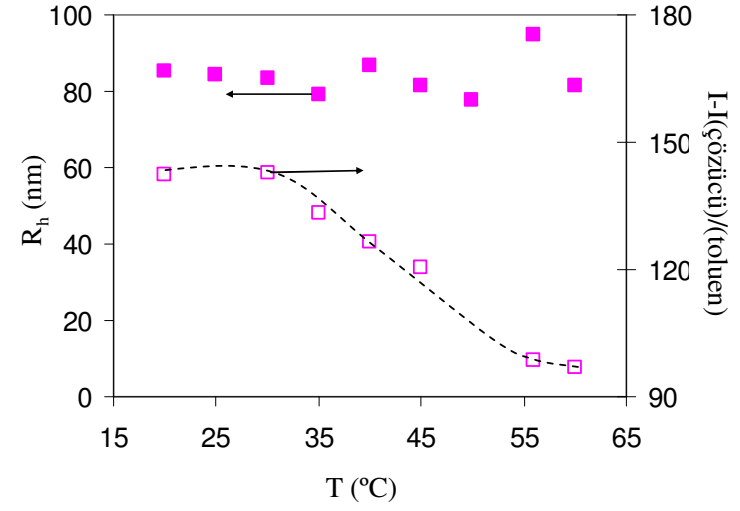


Ek Şekil 54. Farklı iki pH’da P30 için (1.0 mg/mL, I = 0.014 M)  $q^2$ ,nin fonksiyonu olarak  $\Gamma/q^2$  değerleri

(A)

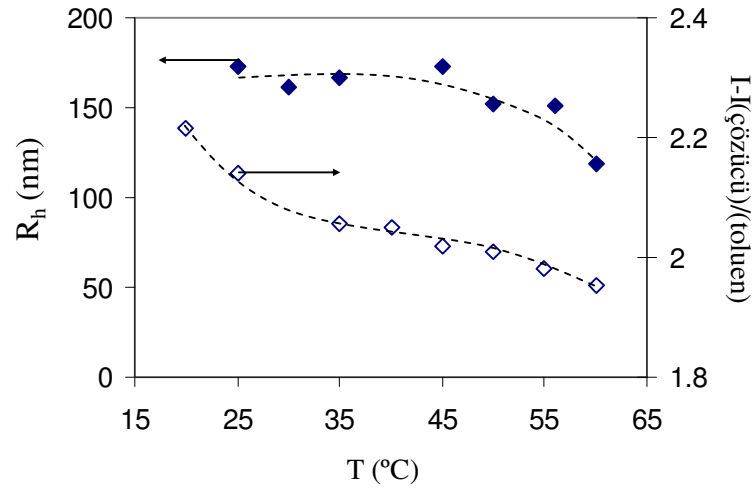


(B)

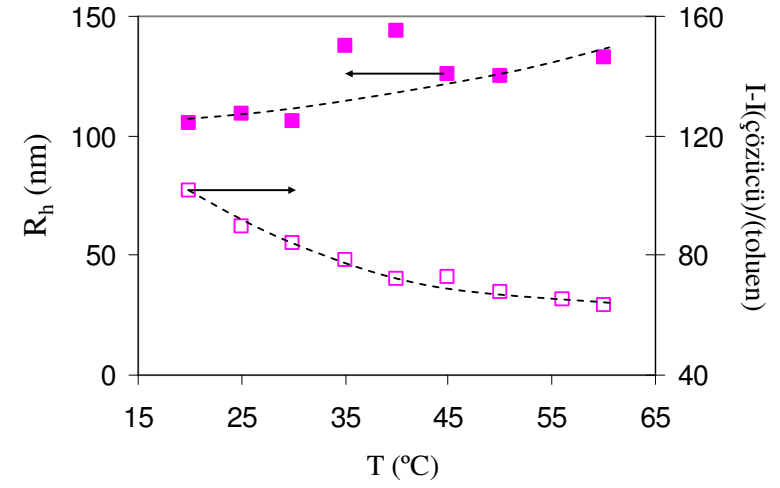


Ek Şekil 55. P30'un (1.0 mg/mL,  $I = 0.014$  M) (A) pH 5.4 ve (B) pH 3.52'deki hidrodinamik yarıçapı ve normalize saçılma şiddetleri

(A)



(B)



Ek Şekil 56. P13'ün (1.0 mg/mL,  $I = 0.014$  M) (A) pH 5.14 ve (B) pH 3.61'deki hidrodinamik yarıçapı ve normalize saçılma şiddetleri



Ek Tablo 1. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin 90 °C'deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları (L: PMDETA, M: *t*BA, I: PEO-Br makrobaşılatıcı)

Kod	[M] <sub>0</sub> : [CuBr] <sub>0</sub> : [L] <sub>0</sub> : [I] <sub>0</sub> (mol)	[CuBr <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	Süre (saat)	% Dönüşüm (NMR)	M <sub>n</sub> (NMR)	M <sub>n</sub> (GPC)	PEO' nun her bir dalı için PD* (NMR)	HI
P35	300:1:1:1	-	3	58.2	24400	24100	35	1.30
P25	500:3:3:1	0.3	2	25.0	18100	16500	25	1.25
P50	500:3:3:1	-	4	50.0	34100	28700	50	1.30
P30	500:3:3:1	0.3	5	30.4	21600	17400	30	1.29
P13	500:3:3:1	0.3	0.87	13.3	10700	10000	13	1.29
P07	500:3:3:1	0.3	0.65	6.7	6400	5100	7	1.17
P45	500:5:5:1	-	5	44.9	30800	27800	45	1.26
P24	500:5:5:1	0.5	5	24.4	17800	17600	24	1.30

\* P*t*BA bloğunun polimerizasyon derecesi (= tekrarlayan birim sayısı)

Ek Tablo 2. P45'in (Ek Tablo 1) ATRP reaksiyonu sırasında alınan numunelerin <sup>1</sup>H-NMR (Ek Şekil 5, 6, 7, 8) ve GPC sonuçları ile elde edilen kinetik çalışması

Polimerizasyon süresi (dak)	Monomer integrasyonu, 1.53 ppm	Polimer integrasyonu, 1.47 ppm	% Dönüşüm (NMR)	M <sub>n</sub> (NMR)	M <sub>n</sub> (GPC)	HI
5	0.38	0.04	9.8	8350	8220	1.14
30	0.37	0.10	21.3	16780	15260	1.17
120	0.31	0.17	35.4	24790	23670	1.21
240	0.27	0.22	44.9	30780	27980	1.26

Ek Tablo 3. P35 (Ek Tablo 1) için ATRP kinetiği (CuBr<sub>2</sub> kullanılmayan sistem)

Polimerizasyon süresi (dak)	% Dönüşüm (NMR)	M <sub>n</sub> (NMR)	M <sub>n</sub> (GPC)	HI	ln([M <sub>0</sub> ] / [M <sub>t</sub> ])
5	8.1	5050	4060	1.34	0.0840
15	14.3	7590	5060	1.32	0.1541
30	23.1	10970	7120	1.30	0.2623
60	38.1	16740	9530	1.32	0.4795
120	50.0	21720	12850	1.32	0.6931
180	58.2	24480	15150	1.32	0.8724

Ek Tablo 4. P24 (Ek Tablo 1) için ATRP kinetiği (CuBr<sub>2</sub> kullanılan sistem)

Polimerizasyon süresi (dak)	% Dönüşüm (NMR)	M <sub>n</sub> (NMR)	M <sub>n</sub> (GPC)	HI	ln([M <sub>0</sub> ] / [M <sub>t</sub> ])
5	2.3	3550	3480	1.28	0.0229
15	4.7	5080	5800	1.36	0.0476
30	7.0	6570	6250	1.33	0.0723
60	9.3	8060	7990	1.32	0.0976
180	18.2	13750	12800	1.36	0.2006
300	24.4	17760	16900	1.34	0.2803
330	24.4	17760	17000	1.33	0.2803

Ek Tablo 5. P25'in (Ek Tablo 1) CF<sub>3</sub>COOH ile hidroliz kinetiği

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Süre (saat)	PAA'e dönüşüm (%) ( <sup>1</sup> H-NMR, bazik D <sub>2</sub> O içinde)	Kalan PtBA bloğu (%) ( <sup>1</sup> H-NMR, CDCl <sub>3</sub> içinde)
0	1.0	2	98
0	2.5	11	89
20	5.5	40	59
20	8.0	72	30
20	18.0	78	22
20	24.0	95	5

Ek Tablo 6. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br ve PEO-*b*-PtBA blok kopolimer zincirlerinin konformasyonel analiz sonuçları

Polimer (Ek Tablo 1)	PtBA bloğunun her daldaki tekrarlayan birim sayısı, m	E <sub>str</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )		φ (°)		R (Å)	
		MM2	OPLS	MM2	OPLS	MM2	OPLS
PEO-Br makrobaşlatıcı	0	191.34	-2.59	179.86	179.52	71.96	60.45
P13	13	3716.76	-54.41	169.72	159.83	103.58	99.43
P25	25	6973.23	-184.46	166.32	157.20	104.43	93.44
P30	30	8490.89	-437.91	167.51	156.54	105.38	75.54
P50	50	14086.63	-643.20	168.59	155.78	115.62	96.56

Ek Tablo 7. 5-Kollu ve yıldız-şekilli PEO-Br ve PEO-*b*-PAA blok kopolimer zincirlerinin konformasyonel analiz sonuçları

Hidroliz edilen Ek Tablo 1'deki polimer	PAA bloğunun her daldaki tekrarlayan birim sayısı, m	$E_{str}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )		$\phi$ (°)		R (Å)	
		MM2	OPLS	MM2	OPLS	MM2	OPLS
PEO-Br makrobaşlatıcı	0	191.34	-2.59	179.86	179.52	71.96	60.45
P13	13	3493.61	-47.44	176.23	175.45	100.23	90.46
P25	25	6544.11	-161.65	172.99	173.42	101.09	58.10
P30	30	7975.95	-202.86	172.93	173.26	101.55	71.90
P50	50	13228.38	-250.70	166.28	174.54	102.44	89.58

Ek Tablo 8. Yıldız-şekilli ve lineer PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin metil oranj tutma kapasiteleri

Yıldız-şekilli blok kopolimer (Ek Tablo 1)	Muameleden sonra MO çözeltisinin absorbands değeri	Muameleden sonra MO çözeltisinin derişimi (mg.mL <sup>-1</sup> )	Tutulan MO derişimi (mg.mL <sup>-1</sup> )	Tutulan MO derişimi (mmol)	Her bir polimer molekülünün tuttuğu MO molekülü sayısı ( $\approx$ )
P35	2.7587	0.0554	0.0292	$8.92 \times 10^{-5}$	2
P30	2.6479	0.0509	0.0337	$1.02 \times 10^{-4}$	2
P13	2.5498	0.0469	0.0377	$1.15 \times 10^{-4}$	2
P07	2.3416	0.0384	0.0462	$1.41 \times 10^{-4}$	1
Lineer PD=60	3.0810	0.0685	0.0161	$4.92 \times 10^{-5}$	4
Lineer PD=7	2.7778	0.0562	0.0284	$8.60 \times 10^{-5}$	2

\*Her bir polimer çözeltisinin derişimi  $2 \times 10^{-4}$  mol/mL

\*Başlangıçtaki MO çözeltisinin derişimi  $0.0846$  mg.mL<sup>-1</sup>

\*MO'ın molekül ağırlığı  $327.34$  g.mol<sup>-1</sup>



Ek Tablo 9. Farklı çözücülerde PEO-*b*-P*t*BA blok kopolimerin ortalama R<sub>h</sub> değerleri

Kod (Ek Tablo 1)	PEO:P <i>t</i> BA blok oranı	R <sub>h</sub> (ort), nm <u>THF içinde</u>		R <sub>h</sub> (ort), nm <u>Aseton içinde</u>		R <sub>h</sub> (ort), nm <u>Metanol içinde</u>	
		Tek molekül	Miseller	Tek molekül	Miseller	Tek molekül	Miseller
P13	9:13	-	112	-	131	3.1	97
P25	9:25	-	116	-	116	2.8	117
P30	9:30	-	108	3.0	150	3.2	-
P50	9:50	-	116	4.2	144	3.9	105

Ek Tablo 10. PEO-*b*-PtBA blok kopolimerlerin Hyperchem ve DLS sonuçlarının karşılaştırılması

Polimer (Ek Tablo 1)	R (x 10 <sup>-10</sup> m) (Hyperchem, Ek Tablo 6)	2 x R <sub>h,ort</sub> (x 10 <sup>-9</sup> m) (DLS, Ek Tablo 9)	Misellerdeki ortalama polimer molekülü sayısı (≈)
P13	99.43	2 x 113	23
P25	93.44	2 x 116	25
P30	75.54	2 x 129	34
P50	96.56	2 x 122	25

## ÖZGEÇMİŞ

20.11.1976 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İskenderun'da, lise öğrenimini ise Trabzon'da tamamladıktan sonra 1993 yılında K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1997 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu. 1997–2000 yılları arasında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğrenimi gördü. 2000 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora başladı. 2005 yılında K.T.Ü. tarafından doktora çalışmalarını yürütmek üzere Belçika'nın Gent Üniversitesi'nde 1 yıl görevlendirildi. 1998–2005 yılları arasında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2006 yılında K.T.Ü. Kimya Anabilim Dalı'nda Okutman olarak göreve başladı. Yabancı dili İngilizcedir.